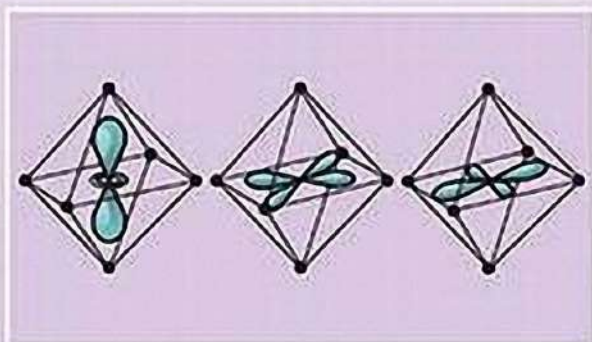
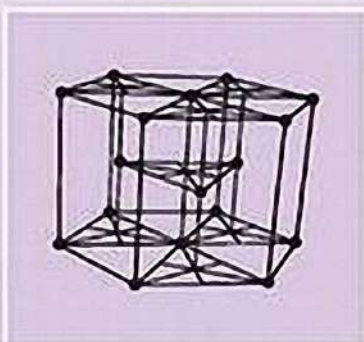


ХИМИЯ

Учебник для технических вузов



Наука есть тесное единство фактов с теорией

А.М. Бутлеров

Химия

издание 4-е, исправленное

Допущено Министерством образования
Российской Федерации
в качестве учебника для студентов
высших учебных заведений,
обучающихся по техническим направлениям
и специальностям



Москва

ИЗДАТЕЛЬСТВО
МГТУ им. Н. Э. Баумана

2017

УДК 54(075.8)

ББК 24.1

X465

А в т о р ы :

А.А. Гуров, Ф.З. Бадаев, Л.П. Овчаренко, В.Н. Шаповал

Р е ц е н з е н т ы :

д-р хим. наук, проф. *С.Н. Соловьев*;
кафедра химии Московского инженерно-физического института
(государственного университета),
зав. кафедрой д-р хим. наук, проф. *В.В. Сергиевский*

Химия : учебник для высших учебных заведений / [А. А. Гуров
и др.]. — 4-е изд., испр. — Москва : Издательство МГТУ им. Н. Э. Ба-
X465 умана, 2017. — 775, [1] с. : ил.

ISBN 978-5-7038-4728-2

Учебник является оригинальным изданием и не имеет аналогов среди литературы по химии, использующейся в учебном процессе технических университетов и вузов. По содержанию и структуре книга представляет собой совокупность учебника, задачника и практикума и состоит из девяти разделов. Первые восемь содержат теоретический материал и относящиеся к нему практические занятия. Последние представлены примерами решения разнообразных задач, задачами для самостоятельного решения различного уровня сложности, а также опытами лабораторных работ, требующих обязательной обработки полученных результатов и подтверждения их расчетами. В девятом разделе изложены основы лабораторного практикума.

Материал учебника изложен в доступной, но и в то же время достаточно строгой форме, с учетом современных физико-химических представлений. Некоторые темы освещены более глубоко, чем в существующих учебниках, и, главное, методически удачнее. В основном использованы номенклатура, терминология, обозначения и определения, рекомендованные Международным союзом теоретической и прикладной химии (IUPAC). Приведенная на первом форзаце современная полудлиннопериодная форма Периодической системы элементов Д.И. Менделеева насчитывает 118 открытых на момент выхода учебника элементов и отражает современное состояние проблемы синтеза новых элементов. Указана коррозионная стойкость большинства металлов, которая является одним из важнейших требований, предъявляемых к конструкционным металлическим материалам. Периодические системы с такой информацией в современных учебниках практически не приводились.

Учебник соответствует государственному образовательному стандарту по химии для технических направлений и специальностей и предназначен студентам 1–3-го курсов.



Все права защищены. Никакая часть данного издания не может быть воспроизведена в какой бы то ни было форме без письменного разрешения владельцев авторских прав. Правовую поддержку Издательства обеспечивает Адвокатское бюро «Сергей Москаленко и партнеры».

УДК 54(075.8)

ББК 24.1

ISBN 978-5-7038-4728-2

© Оформление. Издательство
МГТУ им. Н.Э. Баумана, 2017

Предисловие к 4-му изданию

Химия как одна из фундаментальных естественно-научных дисциплин играет важную роль в подготовке высококвалифицированных специалистов. Химия в технических вузах, как правило, преподается на первых годах обучения, а количество часов ограничено. Студенты младших курсов еще не имеют необходимой физико-математической подготовки для изучения современной химии, которая накопила большой объем информации и стала не описательной, а количественной наукой со сложным математическим аппаратом. Соответственно многие фундаментальные вопросы излагаются упрощенно, основные закономерности даются в виде готовых положений и формул без выводов и строгого обоснования. Поэтому перед преподавателем химии стоит задача доступного объяснения таких концептуально сложных и важных понятий, как волновая функция, химическая связь, термодинамические функции, и многих других, которые формируют общее научное и техническое мировоззрение студента.

Курс химии в высших учебных заведениях тесно связан с другими дисциплинами, например физикой, математикой, биологией, геологией, поэтому его преподавание в большинстве технических вузов подразделяют на два этапа. На первом, независимо от будущей специальности, профиля факультета, учебного заведения, излагается большая часть материала (до 80 %), которая является общетеоретической и включает такие разделы, как строение вещества, закономерности протекания химических процессов, свойства растворов, электрохимические явления и процессы и др. Второй этап связан с изучением химических свойств конкретных элементов (чаще всего металлов) и их соединений, а также рассмотрением прикладных химико-технологических вопросов и формируется уже с учетом профиля и специализации вуза.

Настоящий учебник охватывает полный объем материала первого общетеоретического этапа обучения, наиболее сложного для студентов. Теоретический материал в учебнике излагается кратко и доступно, с учетом современных физико-химических представлений и последних достижений физики и химии.

Аналогов этого учебника нет ни среди отечественной, ни среди переводной литературы. Весь материал разбит на девять разделов. Первый является связующим звеном между школьным и университетским курсами химии, второй – восьмой являются основными, и в них представлена большая часть университетского курса химии, в девятом изложены основы практиче-

ских занятий. Каждый из первых восьми разделов содержит теоретический материал и практические занятия, которые включают в себя примеры решения задач, задачи для самостоятельного решения и лабораторные работы. Такая структура является главным отличием учебника от ранее издававшихся и позволяет рассматривать его как совокупность учебника, практикума и задачника.

Большое внимание в учебнике уделяется практическим занятиям, которые позволяют лучше усвоить теоретический материал. Практические занятия включают в себя примеры решения задач, достаточное количество задач различного уровня сложности, лабораторные работы. Условия большинства задач содержат наборы из различных вариантов, что существенно расширяет объем фактологических знаний. Необходимый для решения задач и обработки результатов опытов обширный справочный материал представлен в разделе «Приложения».

Лабораторная работа — самая эффективная форма организации самостоятельной учебной и научной деятельности студента. В предлагаемом учебнике каждая лабораторная работа содержит опыты различного уровня сложности и технического обеспечения, охватывающие основные теоретические аспекты. Как правило, они просты в исполнении, наглядны, не требуют длительных затрат времени. После проведения опыта предлагается обработать его результаты, т.е. написать уравнения протекающих реакций, объяснить причину и сущность наблюдаемых явлений, рассчитать различные характеристики, а также сделать практические выводы. Такой подход к выполнению лабораторных работ помогает студенту внимательно изучить и проанализировать химические явления.

В учебнике используются, насколько это возможно, определения и обозначения, рекомендованные Международным союзом теоретической и прикладной химии, имеются обозначения, принятые в учебной и справочной литературе, а также (в исключительных случаях) старые устоявшиеся обозначения.

В конце книги приведены список рекомендуемой литературы, предметный и именной указатели. В предметный указатель входят все выделенные в тексте светлым курсивом термины с указанием страниц, на которых они определены или описаны. Аннотированный именной указатель содержит краткие сведения об упоминаемых в книге ученых.

Данный учебник предназначен студентам 1–3-го курсов технических университетов и вузов, изучающим химию. Может быть полезен аспирантам, преподавателям и специалистам в области химии.

В работе над учебником принимал участие коллектив авторов, подготовивших следующие материалы: предисловие, главы 10, 11, 12, 15, 18, 19, задачи к разделам V, VIII и лабораторные работы ЛР 8, ЛР 10, ЛР 12, ЛР 13 — А.А. Гуров; главы 1, 2, 4, 13, 14, задачи к разделу I и лабораторные

работы ЛР 1–ЛР 3, ЛР 9 — Л.П. Овчаренко; задачи к разделу VI и приложения — Л.П. Овчаренко и А.А. Гуров; главы 3, 7, 8, 9, задачи к разделам IV, VII и лабораторные работы ЛР 5–ЛР 7 — Ф.З. Бадаев, задачи к разделу II — Ф.З. Бадаев и Л.П. Овчаренко; главы 5, 6, 16, 17, 20–22, задачи к разделу III и лабораторные работы ЛР 4, ЛР 11 — В.Н. Шаповал.

Авторы полагают, что обширный теоретический материал, многообразие опытов и большое количество задач позволит преподавателю подходить к обучению дифференцированно, с учетом специализации вуза, объема часов программы, технического и материального обеспечения лабораторий, а также уровня подготовки студентов. Все это позволит сделать изучение химии интересным и полезным, а приобретенные при этом знания помогут студентам в их будущей профессии.

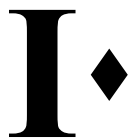
В заключение хотим поблагодарить всех, кто способствовал выходу учебника в свет.

Авторы выражают глубокую благодарность рецензентам — коллективу кафедры химии Московского инженерно-физического института и ее заведующему проф., д-ру хим. наук В.В. Сергиевскому, проф. кафедры общей и неорганической химии РХТУ им. Д.И. Менделеева, д-ру хим. наук С.Н. Соловьеву за обстоятельный анализ материалов рукописи, ценные замечания и полезные советы, а также различные методические рекомендации.

Помощь в подготовке рукописи оказали А.Н. Гончаров, М.С. Гречкин, А.З. Бадаев и А.А. Шарков.

Авторы с благодарностью примут отзывы по данному учебнику и будут признательны всем, кто в той или иной форме выскажет конструктивные критические замечания и пожелания, направленные на его улучшение и совершенствование.

Все замечания и пожелания просьба направлять по адресу: 105005, Москва, 2-я Бауманская ул., 5, Издательство МГТУ им. Н.Э. Баумана.



ВВЕДЕНИЕ В ХИМИЮ

- 1 ♦ **Понятия вещества и химической реакции**
- 2 ♦ **Стехиометрия. Закономерности изменения и способы определения количества вещества**

Химия — наука, изучающая вещества, их свойства, строение и взаимные превращения, — представляет собой обширную систему знаний о зависимости свойств веществ от их состава и строения, влиянии условий на возможность и скорость их взаимодействия, процессах, возникающих при прохождении электрического тока, под действием света и радиации, протекающих в неорганических, органических, коллоидных системах, живых организмах, в земной коре, космосе и др. Современная химия — это комплекс научных дисциплин: неорганической, органической, аналитической, физической, коллоидной, квантовой химии, электрохимии, геохимии, кристаллохимии, биохимии, фотохимии, космохимии, радиационной и радиохимии, лазерной химии и др.

Фундамент химической науки — общая химия исследует основные законы и формулирует понятия химических процессов и явлений, показывает логические связи между различными областями знаний о веществах и их превращениях, позволяет ориентироваться в многообразном мире современной химии. Понимание основных химических концепций необходимо во всех областях науки, техники и технологии, поскольку почти вся практическая деятельность человечества связана с применением тех или иных веществ.

Объектом изучения в химии является вещество — материальное образование, состоящее из элементарных частиц (протонов, нейтронов, электронов и др.). Индивидуальные вещества, характеризующиеся определенными свойствами, могут превращаться в другие соединения, состоящие из тех же частиц, посредством *химических реакций* (от лат. *ge* — приставка, обозначающая обратное действие, и *action* — действие), для осуществления которых часто требуются определенные условия — температура, давление, облучение, протекание электрического тока, наличие растворителя и др. Химические реакции могут сопровождаться выделением или поглощением теплоты, изменением агрегатного состояния веществ, световыми и шумовыми эффектами и т.п. Химическая активность веществ, т.е. их реакционная способность, зависит от природы соединений и условий протекания реакции. Чтобы ориентироваться в многообразии химических веществ и процессов, необходимо изучить основные понятия и законы химии.

1.1. Основные определения

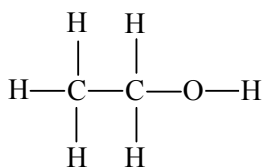
Молекула — наименьшая частица индивидуального вещества, обладающая его основными свойствами и способная к самостоятельному существованию. Она состоит из атомов — наименьших частиц вещества, которые нельзя разделить на составные части химическим путем. *Атом* представляет собой электронейтральную систему, состоящую из положительно заряженного ядра и движущихся вокруг него отрицательно заряженных электронов. Совокупность атомов с одинаковым зарядом ядра называют *химическим элементом*. Каждый известный химический элемент имеет в Периодической системе химических элементов Д.И. Менделеева свой символ и порядковый номер, соответствующий заряду его ядра. В свободном состоянии химические элементы находятся в виде простых веществ.

Простыми называют вещества, состоящие из атомов одного элемента. Их обозначают *химической формулой* A_n , где A — символ химического элемента; n — число атомов в молекуле. Среди простых веществ выделяют *металлы*, составляющие большинство известных элементов, и *неметаллы*. К неметаллам относятся простые вещества таких элементов, как водород H, бор B, углерод C, кремний Si, азот N, фосфор P, мышьяк As, кислород O, сера S, селен Se,

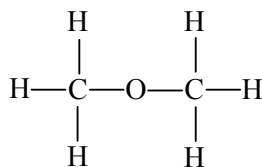
теллур Te, фтор F, хлор Cl, бром Br, йод I, астат At, гелий He, неон Ne, аргон Ar, криптон Kr, ксенон Xe, радон Rn. Химические элементы могут существовать в виде нескольких простых веществ, различающихся по количественному составу или кристаллическому строению. Например, кислород существует в виде диоксида O_2 (обычно называемого кислородом) и триоксида O_3 (называемого озоном), а углерод встречается в виде графита α -C, алмаза β -C, карбина $(C_2)_n$, фуллеренов C_{60} , C_{70} . Такое явление называют *аллотропией*, а различные виды одного и того же элемента — *аллотропными модификациями*.

Сложные вещества, или *химические соединения*, состоят из атомов двух или более элементов. Их химические формулы, записанные с помощью символов соответствующих элементов и числовых индексов, несут информацию о качественном и количественном составе соединения. Например, H_2O — формула воды, молекулы которой состоят из двух атомов водорода и одного атома кислорода, а H_2SO_4 — серной кислоты, поскольку ее молекулы образованы двумя атомами водорода, одним атомом серы и четырьмя атомами кислорода.

Химические формулы сложных веществ можно составить различными способами. Так, *эмпирическая формула*, рассчитанная на основании данных о массовых соотношениях элементов в соединении, отражает количественный состав молекулы, и, в частности, для этилового спирта может быть записана как C_2H_6O . Однако такая же эмпирическая формула может принадлежать и другому веществу, например C_2H_6O соответствует диметиловому эфиру. Поэтому на основании дополнительных сведений эмпирические формулы уточняют, т.е. выделяют реально существующие фрагменты молекулы и составляют *молекулярные формулы*. Для этилового спирта молекулярная формула записывается как C_2H_5OH , а для диметилового эфира — CH_3OCH_3 . Для того чтобы показать взаимное расположение атомов в молекуле, часто используют *графические (или структурные) формулы*, в которых черточкой обозначают ковалентную связь между атомами:



этиловый спирт



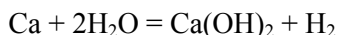
диметиловый эфир

С помощью химических формул в компактной форме можно описать *химические реакции* — процессы взаимодействия веществ, приводящие к образованию новых соединений. Вещества, подвергающиеся превращению (изменению химического состава), называют *реагентами* (исходными веществами),

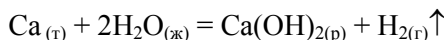
а образующиеся вещества — *продуктами реакции*. Запись химической реакции с использованием символов элементов и формул соединений называют *уравнением химической реакции*, или *химическим уравнением*. Химическое уравнение, в котором указано относительное количество реагентов и продуктов реакции, называют сбалансированным, или *стехиометрическим*. Например, взаимодействие кальция с водой приводит к образованию гидроксида кальция и выделению водорода. Эту реакцию можно записать в виде химического уравнения:



или стехиометрического уравнения, включающего *стехиометрические коэффициенты*, т.е. относительное количество участников реакции:



При этом часто буквенными индексами указывают физические состояния реагентов и продуктов: т — твердое, ж — жидкое, г — газообразное, р — растворенное, а вертикальными стрелками — выпадение осадков и выделение газов:



При составлении уравнений химических реакций требуется правильно и однозначно записывать молекулярные формулы реагирующих веществ и продуктов их взаимодействия, что позволяет точно отражать происходящие изменения и рассчитывать количественные соотношения участников реакции. Международным союзом теоретической и прикладной химии разработана *химическая номенклатура ИЮПАК (IUPAC)* — правила составления химических формул и способы наименования индивидуальных химических веществ. При кратком знакомстве с этими правилами ограничимся рассмотрением основных классов неорганических соединений, исключив органические соединения (т.е. большинство соединений углерода) вследствие сложности состава и строения большинства из них.

1.2. Классификация и номенклатура неорганических соединений

Неорганические соединения различают по составу (бинарные и многоэлементные) и функциональным признакам. К *бинарным соединениям* относят соединения элементов с кислородом (*оксиды*), галогенами (*галогениды* — фториды, хлориды, бромиды, иодиды), халькогенами (*халькогениды* — сульфиды, селениды, теллуриды), азотом (*нитриды*), фосфором (*фосфиды*), углеродом (*карбиды*), кремнием (*силициды*), а также соединения металлов друг с другом (*интерметаллиды*) и водородом (*гидриды*). Среди *многоэлементных* соединений выделяют *гидроксиды* (вещества, содержащие гидро-

кисидные группы –ОН), производные гидроксидов — *соли*, а также *комплексные соединения, гидраты и кристаллогидраты*.

Наименование любого вещества должно однозначно указывать на его состав, поэтому в основу систематических (т.е. составленных на основе системы ИЮПАК) названий неорганических веществ положены названия элементов, входящих в их состав.

Название бинарного соединения образуется из латинского корня наименования более электроотрицательного элемента с окончанием -ид и русского наименования менее электроотрицательного элемента в родительном падеже. При написании формулы вещества менее электроотрицательный элемент стоит левее, например, Al_2O_3 — оксид алюминия, AgI — иодид серебра, OF_2 — фторид кислорода (I). Для большинства элементов корни их русских названий совпадают с корнями латинских, за исключением элементов, представленных ниже:

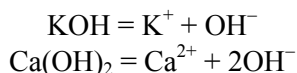
| | | | | | |
|----|----------|-------------------------|----|----------|-----------------------------|
| Ag | Серебро | <i>Аргент-</i> | N | Азот | <i>Нитр-</i> |
| As | Мышьяк | <i>Арс-, арсен-</i> | Ni | Никель | <i>Никкол-</i> |
| Au | Золото | <i>Аур-</i> | O | Кислород | <i>Окс-, оксиген-</i> |
| C | Углерод | <i>Карб-, карбон-</i> | Pb | Свинец | <i>Плюмб-</i> |
| Cu | Медь | <i>Купр-</i> | S | Сера | <i>Сульф-, тио-</i> |
| Fe | Железо | <i>Ферр-</i> | Sb | Сурьма | <i>Стиб-</i> |
| H | Водород | <i>Гидр-, гидроген-</i> | Si | Кремний | <i>Сил-, силиц-, силик-</i> |
| Hg | Ртуть | <i>Меркур-</i> | Sn | Олово | <i>Станн-</i> |
| Mn | Марганец | <i>Манган-</i> | | | |

Абсолютную величину степени окисления менее электроотрицательного элемента, имеющего различные степени окисления, указывают в скобках римскими цифрами, например, CO — оксид углерода (II), CO_2 — оксид углерода (IV). Для обозначения количественного состава используют греческие числительные в качестве приставки, например, Hg_2Cl_2 — дихлорид диртуты, CO — монооксид углерода, CO_2 — диоксид углерода, а именно:

| | | | | | |
|---|---------------|---|---------------|----|----------------|
| 1 | <i>Моно-</i> | 5 | <i>Пента-</i> | 9 | <i>Нона-</i> |
| 2 | <i>Ди-</i> | 6 | <i>Гекса-</i> | 10 | <i>Дека-</i> |
| 3 | <i>Три-</i> | 7 | <i>Гепта-</i> | 11 | <i>Ундека-</i> |
| 4 | <i>Тетра-</i> | 8 | <i>Окта-</i> | 12 | <i>Додока-</i> |

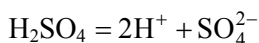
Название многоэлементного соединения обусловлено его функциональными признаками. Так, гидроксиды, которые можно рассматривать как соединение оксидов с водой, подразделяют на *основные*, проявляющие в химических реакциях свойства оснований, *кислотные* — проявляющие свойства кислот, и *амфотерные* — способные проявлять как кислотные, так и основные свойства.

К классу *оснований*, согласно теории электролитической диссоциации, относят вещества, способные в водном растворе диссоциировать с образованием одного вида анионов — *гидроксид-ионов* OH^- :



Наименование основного гидроксида (или основания) образовано из слова «гидроксид» и названия элемента в родительном падеже, после которого при необходимости указывают степень окисления элемента, например, NaOH — гидроксид натрия, Fe(OH)_2 — гидроксид железа (II), или дигидроксид железа. Общую формулу основания можно записать как M(OH)_m , где M — металл, m — число гидроксидных групп, или *кислотность основания*.

Вещества, способные диссоциировать в растворе с образованием одного вида катионов — *ионов водорода* H^+ , в соответствии с теорией электролитической диссоциации относятся к классу *кислот*. Среди них есть не только кислотные гидроксиды, такие как



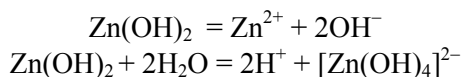
но и бинарные соединения неметаллов с водородом, например



Кислоты в зависимости от наличия или отсутствия в их составе кислорода подразделяют на *кислородсодержащие* (или *оксокислоты*) и *бескислородные*. К классу кислот также относятся и продукты замещения в молекулах оксокислот атомов кислорода на группу $-\text{O}-\text{O}-$ (*пероксокислоты*), например $\text{H}_2\text{SO}_3(\text{O}_2)$, или на атомы серы (*тиокислоты*), например $\text{H}_2\text{SO}_3\text{S}$. В общем виде формулу кислоты можно записать как H_nA , где A — кислотный остаток, n — число атомов водорода H в молекуле, или *основность кислоты*.

Систематическое название кислоты включает в себя наименования двух частей: электроположительной (атомы водорода) и электроотрицательной (кислотный остаток, или анион). В названии аниона вначале указывают атомы кислорода (-оксо-), затем кислотообразующего элемента с добавлением суффикса -ат, далее в скобках абсолютную величину степени окисления этого элемента, например, H_2CO_3 — триоксокарбонат (IV) водорода, H_2SO_4 — тетраоксосульфат (VI) водорода. При наличии в анионе других атомов название аниона составляют из латинских корней названий соответствующих элементов и соединительной гласной -о- в порядке их размещения в формуле справа налево, например, $\text{H}_2\text{SO}_3(\text{O}_2)$ — пероксотриоксосульфат (VI) водорода, $\text{H}_2\text{SO}_3\text{S}$ — тиотриоксосульфат (VI) водорода. Систематические и соответствующие им традиционные наименования наиболее употребительных кислот представлены в Приложениях, табл. П.1.1. Традиционное название также состоит из двух слов — прилагательного, производного от корня названия кислотообразующего элемента, и слова «кислота», например, H_2SO_4 — серная кислота, HNO_3 — азотная кислота.

Амфотерные гидроксиды способны диссоциировать в водных растворах как по типу оснований, так и по типу кислот, например,



При взаимодействии с кислотами они проявляют свойства оснований, а при взаимодействии с основаниями — свойства кислот. Их названия составляют по схеме, соответствующей основным гидроксидам.

Соли представляют собой продукты замещения атомов водорода кислоты на металл или гидроксидных групп основания на кислотный остаток. В зависимости от полноты замещения атомов водорода или гидроксидных групп соли подразделяют на *средние* (или *нормальные*), например K_2SO_4 , *кислые* (или *гидросоли*), например NaHCO_3 , и *основные* (или *гидроксосоли*), например FeOHCl . Различают также *двойные* соли, образованные двумя металлами и одним кислотным остатком ($\text{KAl(SO}_4)_2$), и *смешанные* соли, образованные одним металлом и двумя кислотными остатками (CaClOCl). Названия солей обусловлены систематическими названиями соответствующих кислот, например, K_2SO_4 — тетраоксосульфат (VI) калия, NaHCO_3 — триоксокарбонат (IV) водорода-натрия, FeOHCl или, точнее, FeClOH — гидроксид-хлорид железа (II).

При наличии числовых приставок (1, 2, ...) в названии вещества во избежание неверного понимания формулы применяют умножающие приставки (например, $\text{KAl}_3(\text{SO}_4)_2(\text{OH})_6$ — гексагидроксид-бис(сульфат) триалюминия-калия):

| | | | | | |
|---|-----------|---|-----------|----|------------|
| 1 | Монокис- | 5 | Пентакис- | 9 | Нонакис- |
| 2 | Бис- | 6 | Гексакис- | 10 | Декакис- |
| 3 | Трис- | 7 | Гептакис- | 11 | Ундекакис- |
| 4 | Тетракис- | 8 | Октакис- | 12 | Додекакис- |

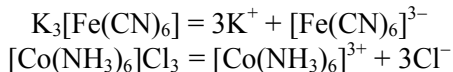
Традиционные наименования солей также содержат названия анионов в именительном падеже и названия катионов в родительном падеже (см. табл. П.1.2), например, K_2SO_4 — сульфат калия, NaHCO_3 — гидрокарбонат натрия, FeOHCl — гидроксохлорид железа (II).

Оксиды в зависимости от характерных функций, выполняемых в химических реакциях, подразделяют на *солеобразующие* (среди них выделяют основные, кислотные и амфотерные) и *несолеобразующие* (безразличные). Основные оксиды образуют соли при взаимодействии с кислотами или кислотными оксидами, им соответствуют основания, например CaO — Ca(OH)_2 . Кислотные оксиды образуют соли при взаимодействии с основаниями или основными оксидами, они могут быть получены путем отделения воды от соответствующей кислоты, поэтому их называют также *ангидридами* кис-

лот, например SO_3 — ангидрид H_2SO_4 . Амфотерные оксиды образуют соли как при взаимодействии с кислотами, так и при взаимодействии с основаниями, например, ZnO , Al_2O_3 и др.

Существуют соединения элементов с кислородом, по составу относящиеся к классу оксидов, но по своим свойствам принадлежащие к классу солей. Это *пероксиды* — соли пероксида водорода H_2O_2 , например Na_2O_2 или CaO_2 , характерная особенность которых — наличие в их структуре двух связанных между собой атомов кислорода $-\text{O}-\text{O}-$.

Комплексные соединения представляют собой сложные вещества, молекулы которых содержат центральный атом или ион (*комплексобразователь*), связанный с несколькими способными к самостоятельному существованию молекулами или ионами, называемыми *лигандами*. Согласно *координационной теории* Вернера (1893), различают *внутреннюю* и *внешнюю сферы* комплексного соединения. Более прочно связанные частицы внутренней сферы называют комплексным ионом или комплексом. При написании координационной формулы эту часть комплексного соединения записывают в квадратных скобках, например $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ или $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_3$. Комплекс является самостоятельной единицей в химических реакциях, процессах растворения, структуре кристалла. Частицы внешней сферы, связанные в соединении менее прочно, при диссоциации в растворе отделяются:



В качестве комплексобразователя может выступать любой элемент, но наиболее характерна эта роль для *d*- и *f*-металлов. Лигандами могут быть простые (Cl^- , I^- , Br^- и др.) и сложные (OH^- , CO_3^{2-} , NO_2^- и др.) ионы, а также электронейтральные молекулы, такие как H_2O , NH_3 , CO , $\text{C}_2\text{H}_5\text{NH}_2$ и др.

Число химических связей, которые образует лиганд с комплексобразователем, называют *дентатностью*. Так, однозарядные анионы (например, Cl^- , NO_2^-) относятся к числу *монодентатных* лигандов, двухзарядные анионы (например, $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$, $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$) — к числу *бидентатных*.

Число химических связей, которые комплексобразователь образует с лигандами, называют *координационным числом*. Если комплексобразователь связан с монодентатными лигандами, то координационное число равно числу лигандов. Значение координационного числа комплексобразователя зависит от его природы, степени окисления, природы лигандов и условий протекания реакции комплексобразования и может изменяться в пределах от 2 до 12. Наиболее распространенными являются координационные числа 6, 4 и 2, соответствующие симметричной геометрической конфигурации комплекса. Между значением координационного числа и степенью окисле-

ния комплексообразования существует определенная связь. Часто координационное число равно удвоенному значению степени окисления комплексообразователя: например, $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$, $[\text{Zn}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$, $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$. Нейтральные лиганды могут присоединяться к комплексообразователю в большем количестве: сравните $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ и $[\text{CoCl}_4]^{2-}$. Координационное число зависит и от размеров лиганда: $[\text{AlCl}_4]^-$ и $[\text{AlF}_6]^{3-}$ (радиус иона Cl^- больше радиуса иона F^-).

Известно, что комплексных соединений значительно больше, чем всех других неорганических соединений, их роль в природных и технологических процессах чрезвычайно велика. Единой классификации комплексных соединений вследствие их многообразия не существует. Помимо разделения по функциональным признакам (*комплексные кислоты*, например $\text{H}_2[\text{Pt}(\text{CN})_6]$, *комплексные основания*, например $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]\text{OH}$, *комплексные соли*, например $\text{K}_3[\text{Co}(\text{CN})_6]$), соединения классифицируют исходя из особенностей комплексов.

Так, в зависимости от знака заряда комплекса выделяют соединения, содержащие *катионные* комплексы, например $[\text{Zn}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$, *анионные* комплексы, например $[\text{AlH}_4]^-$, и *нейтральные* комплексы, например $[\text{Fe}(\text{CO})_5]$. По природе лигандов различают соединения, в состав которых входят *аквакомплексы* (лиганды — H_2O), например $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_4]^{2+}$, *аминокомплексы* (лиганды — NH_3), например $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$, *гидроксикомплексы* (лиганды — OH^-), например $[\text{Zn}(\text{OH})_4]^{2-}$, *ацидокомплексы* (лиганды — анионы кислот), например $[\text{Fe}(\text{NCS})_6]^{3-}$, комплексы *смешанного типа*, например $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})(\text{NH}_3)_4\text{Cl}]^{2+}$ и др. Комплексы классифицируют и по внутренней структуре: моно- и полиядерные, простые и циклические.

Номенклатура комплексных соединений утверждена комиссией ИЮПАК с учетом особенностей, принятых в русском языке: первым называют анион, затем катион; лиганды перечисляют в следующем порядке: анионные, нейтральные, катионные; нейтральные группы называют так же, как молекулы, за исключением аква- (H_2O) и аммин- (NH_3); число лигандов указывают соответствующей приставкой; степень окисления комплексообразователя обозначают в скобках после его названия; окончание названий комплексов зависит от их классификации по функциональному признаку: $[\text{Zn}(\text{NH}_3)_4]\text{Cl}_2$ — хлорид тетраамминцинка, $\text{Li}[\text{AlH}_4]$ — тетрагидридоалюминат лития, $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_4]\text{SO}_4$ — сульфат тетрааквамеди (II), $\text{H}_2[\text{Pt}(\text{CN})_6]$ — гексацианоплатинат (IV) водорода, или гексацианоплатиновая (IV) кислота, $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]\text{OH}$ — гидроксид диамминсеребра.

Гидраты и кристаллогидраты — соединения, содержащие в своем составе воду, например, $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$, $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$, $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$. Как систематические, так и традиционные названия таких соединений начинаются со слова «гидрат» с соответствующей приставкой: $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ — гидрат аммиа-

ка, $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ — полигидрат оксида железа (III), $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ — пентагидрат тетраоксосульфата меди (II), или пентагидрат сульфата меди (II).

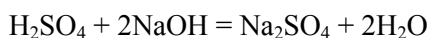
В технической литературе и лабораторно-заводской практике часто применяют тривиальные (технические) названия неорганических веществ, использование которых в номенклатуре ИЮПАК не рекомендуется (см. табл. П.1.2).

1.3. Окислительно-восстановительные реакции

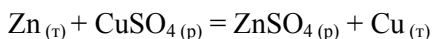
Основные понятия и определения. Классификация химических реакций построена на формальных признаках: термодинамических, кинетических, специфических. Так, по знаку теплового эффекта различают *эндотермические* и *экзотермические* реакции, по фазовому состоянию реакционной среды — *гомогенные* и *гетерогенные* реакции, по наличию катализатора — *каталитические* и *некаталитические* реакции, выделяют также *электрохимические*, *фотохимические* и другие виды реакций. Кроме того, различают реакции по типу частиц, участвующих в процессе (молекулярные, ионные, радикальные), по типу реагента (галогенирование, нитрование, гидрирование, гидратация), по изменению числа реагентов и продуктов реакции (реакции соединения, разложения, замещения).

Все многообразие типов химических реакций можно свести к двум классам, учитывая изменение степеней окисления элементов, которые входят в состав реагирующих веществ. Если в результате реакции степени окисления элементов не изменяются, такие реакции называют *обменными*, в противном случае — *окислительно-восстановительными* реакциями.

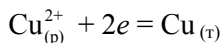
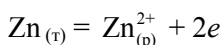
Протекание химических реакций обусловлено обменом частицами между реагирующими веществами. Например, в реакции нейтрализации происходит обмен между катионами и анионами кислоты и основания, в результате чего образуется слабый электролит — вода:



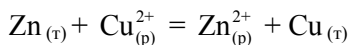
Часто обмен сопровождается переходом электронов от одной частицы к другой. Так, при вытеснении цинком меди в растворе сульфата меди (II)



электроны от атомов цинка переходят к ионам меди:

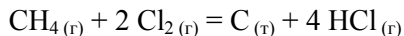


или



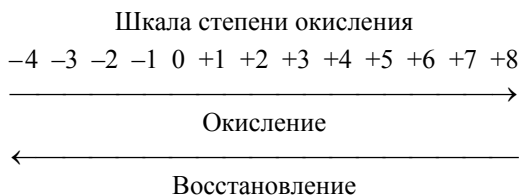
Процесс потери электронов частицей называют *окислением*, а процесс приобретения электронов — *восстановлением*. Окисление и восстановление протекают одновременно, поэтому взаимодействия, сопровождающиеся переходом электронов от одних частиц к другим, называют *окислительно-восстановительными реакциями*.

Передача электронов может быть и неполной. Например, в реакции



вместо малополярных связей C–H появляются сильнополярные связи H–Cl. Для удобства описания окислительно-восстановительных реакций используют понятие степени окисления, характеризующее состояние элемента в химическом соединении и его поведение в реакциях. *Степень окисления* — величина, численно равная формальному заряду, который можно приписать элементу, исходя из предположения, что все электроны каждой из его связей перешли к более электроотрицательному атому данного соединения.

Используя понятие степени окисления, можно дать более общее определение процессов окисления и восстановления. *Окислительно-восстановительными* называют химические реакции, которые сопровождаются изменением степеней окисления элементов участвующих в реакции веществ. При восстановлении степень окисления элемента уменьшается, при окислении — увеличивается. Вещество, в состав которого входит элемент, понижающий степень окисления, называют *окислителем*; вещество, в состав которого входит элемент, повышающий степень окисления, называют *восстановителем*.



Степень окисления элемента в соединении определяют в соответствии со следующими правилами:

- степень окисления элемента в простом веществе равна нулю;
- алгебраическая сумма всех степеней окисления атомов в молекуле равна нулю;
- алгебраическая сумма всех степеней окисления атомов в сложном ионе, а также степень окисления элемента в простом одноатомном ионе равна заряду иона;
- отрицательную степень окисления проявляют в соединении атомы элемента, имеющего наибольшую электроотрицательность;

максимально возможная положительная степень окисления элемента соответствует номеру группы, в которой расположен элемент в Периодической системе Д.И. Менделеева.

Степени окисления атомов элементов в соединении записывают над символом данного элемента, указывая вначале знак степени окисления, а затем ее численное значение, например $\overset{+1}{\text{K}}\overset{+7}{\text{Mn}}\overset{-2}{\text{O}_4}$.

Ряд элементов в соединениях проявляет постоянную степень окисления, что используют при определении степеней окисления других элементов:

фтор, имеющий наивысшую среди элементов электроотрицательность, имеет степень окисления -1 ;

водород проявляет степень окисления $+1$, кроме гидридов металлов (-1);

металлы IA подгруппы имеют степень окисления $+1$;

металлы IIA подгруппы, а также цинк и кадмий имеют степень окисления $+2$;

степень окисления алюминия $+3$;

степень окисления кислорода равна -2 , за исключением соединений, в которых кислород присутствует в виде молекулярных ионов: O_2^+ — катиона диоксигенила, O_2^- — надпероксидного аниона, O_2^{2-} — пероксидного аниона, O_3^- — озонидного аниона, а также фторидов кислорода O_xF_2 ($x = 1$ или 2).

Окислительно-восстановительные свойства атомов различных элементов проявляются в зависимости от многих факторов, важнейшие из которых — электронное строение элемента, его степень окисления в веществе, характер свойств других участников реакции. Соединения, в состав которых входят атомы элементов с максимальной положительной степенью окисления, например $\overset{+7}{\text{K}}\overset{+7}{\text{Mn}}\text{O}_4$, $\overset{+6}{\text{K}_2}\overset{+6}{\text{Cr}_2}\text{O}_7$, $\overset{+5}{\text{H}}\overset{+5}{\text{N}}\text{O}_3$, $\overset{+4}{\text{Pb}}\text{O}_2$, могут только восстанавливаться, выступая в качестве окислителей. Соединения, содержащие эле-

менты с минимальной степенью окисления, например $\overset{-3}{\text{N}}\text{H}_3$, $\overset{-2}{\text{H}_2}\text{S}$, $\overset{-1}{\text{H}}\text{I}$, могут только окисляться и выступать в качестве восстановителей. Вещества, содержащие элементы с промежуточными степенями окисления, например

$\overset{+3}{\text{H}}\text{NO}_2$, $\overset{-1}{\text{H}_2}\text{O}_2$, $\overset{0}{\text{S}}$, $\overset{0}{\text{I}_2}$, $\overset{+3}{\text{Cr}}\text{Cl}_3$, $\overset{+4}{\text{Mn}}\text{O}_2$, обладают *окислительно-восстановительной двойственностью*. В зависимости от партнера по реакции такие вещества способны и принимать (при взаимодействии с более сильными восстановителями), и отдавать (при взаимодействии с более сильными окислителями) электроны.

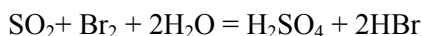
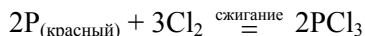
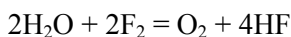
Состав продуктов восстановления и окисления также зависит от многих факторов, в том числе среды, в которой протекает химическая реакция,

концентрации реагентов, активности партнера по окислительно-восстановительному процессу.

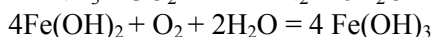
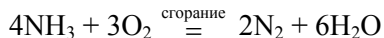
Чтобы записать уравнение окислительно-восстановительной реакции, необходимо знать, как изменяются степени окисления элементов и в какие другие соединения переходят окислитель и восстановитель. Рассмотрим краткие характеристики наиболее часто употребляющихся окислителей и восстановителей.

Важнейшие окислители. Среди простых веществ окислительные свойства характерны для типичных неметаллов: фтора F_2 , хлора Cl_2 , брома Br_2 , йода I_2 , кислорода O_2 .

Галогены, восстанавливаясь, приобретают степень окисления -1 , причем от фтора к йоду их окислительные свойства ослабевают (F_2 имеет ограниченное применение вследствие высокой агрессивности):

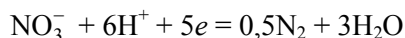
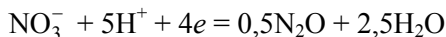
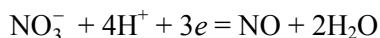
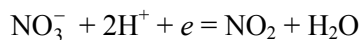


Кислород, восстанавливаясь, приобретает степень окисления -2 :

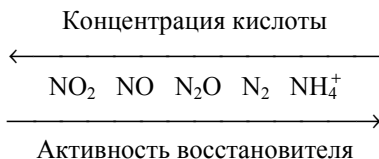


К наиболее важным окислителям среди кислородсодержащих кислот и их солей относятся азотная кислота HNO_3 и ее соли, концентрированная серная кислота H_2SO_4 , кислородсодержащие кислоты галогенов $HNaO_x$ и их соли, перманганат калия $KMnO_4$ и дихромат калия $K_2Cr_2O_7$.

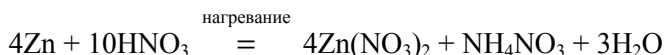
Азотная кислота проявляет окислительные свойства за счет азота в степени окисления $+5$. При этом возможно образование различных продуктов восстановления:



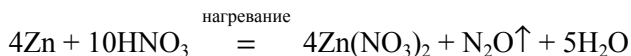
Глубина восстановления азота зависит от концентрации кислоты, а также от активности восстановителя, определяемой его окислительно-восстановительным потенциалом:



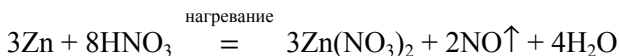
Например, окисление цинка (активный металл) азотной кислотой сопровождается образованием различных продуктов восстановления, но при концентрации HNO_3 примерно 2 % (масс.) преимущественно образуется NH_4NO_3 :



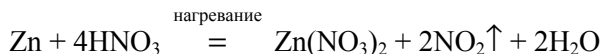
при концентрации HNO_3 приблизительно 5 % (масс.) — N_2O :



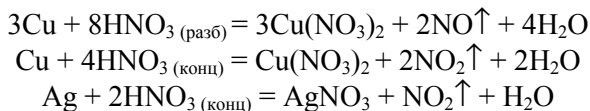
при концентрации HNO_3 около 30 % (масс.) — NO :



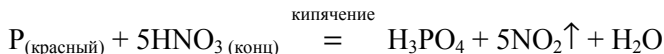
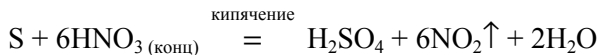
а при концентрации HNO_3 примерно 60 % (масс.) преимущественно образуется NO_2 :



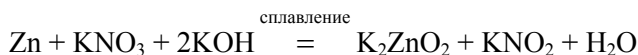
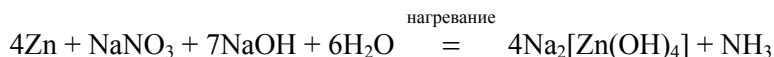
Окислительная активность азотной кислоты усиливается с ростом концентрации, поэтому концентрированная HNO_3 окисляет не только активные, но и малоактивные металлы, такие как медь и серебро, образуя преимущественно оксид азота (IV):



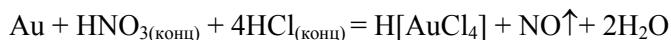
а также и неметаллы, такие как сера и фосфор, окисляя их до кислот, соответствующих высшим степеням окисления:



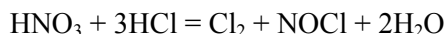
Соли азотной кислоты (*нитраты*) могут восстанавливаться в кислотной, а при взаимодействии с активными металлами и в щелочной средах, а также в расплавах:



Царская водка — смесь концентрированных азотной и соляной кислот, смешанных в соотношении 1 : 3 по объему. Название этой смеси связано с тем, что она растворяет даже такие благородные металлы, как золото и платина:

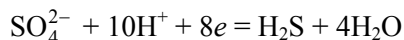
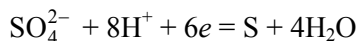
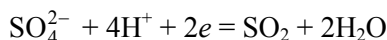


Протекание этой реакции обусловлено тем, что царская водка выделяет нитрозилхлорид NOCl и свободный хлор Cl₂:

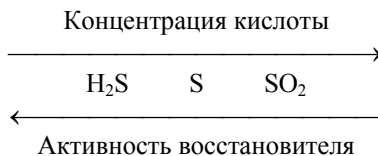


под действием которых металлы переходят в хлориды.

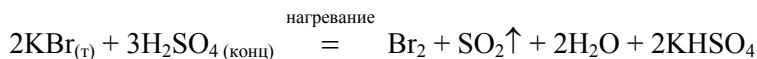
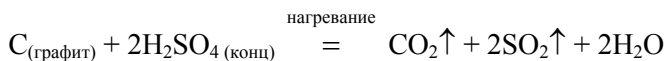
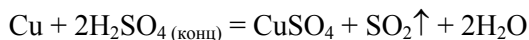
Серная кислота проявляет окислительные свойства в концентрированном растворе за счет серы в степени окисления +6:



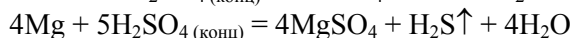
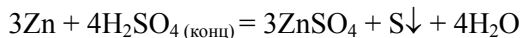
Состав продуктов восстановления определяется главным образом активностью восстановителя и концентрацией кислоты:



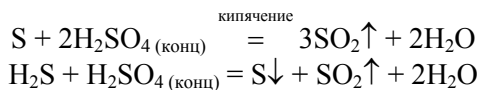
Так, взаимодействие концентрированной H₂SO₄ с малоактивными металлами, некоторыми неметаллами и их соединениями приводит к образованию оксида серы (IV):



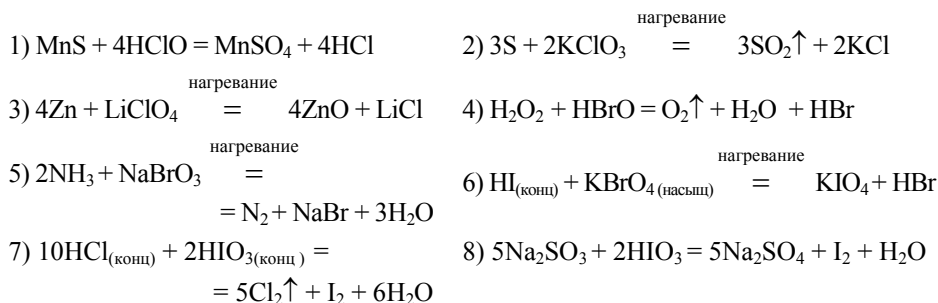
Активные металлы восстанавливают концентрированную серную кислоту до серы или сероводорода:



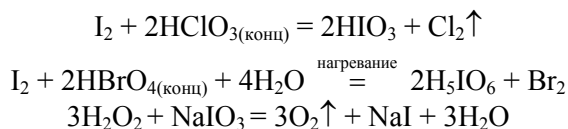
при этом одновременно образуются H_2S , S и SO_2 в различных соотношениях. Однако и в этом случае основным продуктом восстановления H_2SO_4 является SO_2 , так как выделяющиеся S и H_2S могут окисляться концентрированной серной кислотой:



Кислородсодержащие кислоты галогенов и их соли (см. табл. П.1.1) часто используют как окислители, хотя многие из них проявляют двойственный характер. Как правило, продукты восстановления этих соединений — хлориды и бромиды (степень окисления -1), а также йод (степень окисления 0):

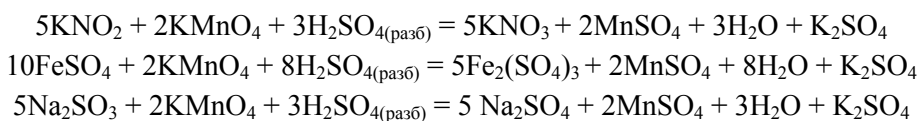


Однако и в этом случае состав продуктов восстановления зависит от условий протекания реакции, концентрации окислителя и активности восстановителя:

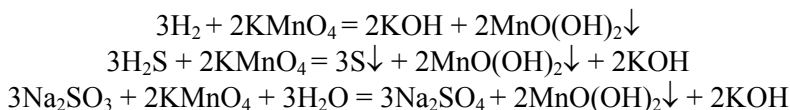


Перманганат калия проявляет окислительные свойства за счет марганца в степени окисления $+7$. В зависимости от среды, в которой протекает реакция, он восстанавливается до разных продуктов: в кислотной среде — до солей марганца (II), в нейтральной — до оксида марганца (IV) в гидратной форме $\text{MnO}(\text{OH})_2$, в щелочной — до манганат-иона MnO_4^{2-} :

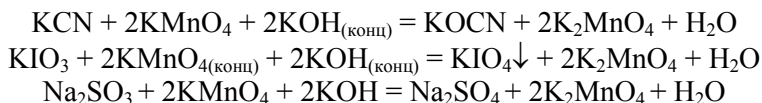
кислотная среда



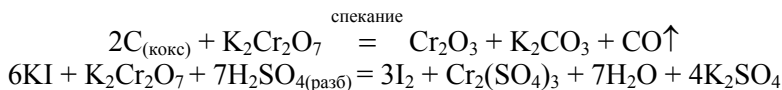
нейтральная среда



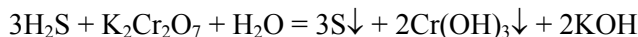
щелочная среда



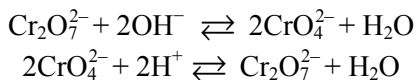
Дихромат калия, в состав молекулы которого входит хром в степени окисления +6, является сильным окислителем при спекании и в кислотном растворе



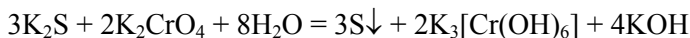
проявляет окислительные свойства и в нейтральной среде



В щелочной среде равновесие между хромат- и дихромат-ионами

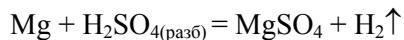


смещено в сторону образования CrO_4^{2-} , поэтому в щелочной среде окислителем является *хромат калия* K_2CrO_4 :

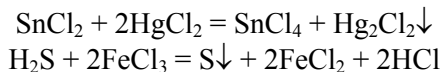


однако K_2CrO_4 более слабый окислитель по сравнению с $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$.

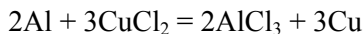
Среди ионов окислительные свойства проявляют ион водорода H^+ и ионы металлов в высшей степени окисления. *Ион водорода* H^+ выступает как окислитель при взаимодействии активных металлов с разбавленными растворами кислот (за исключением HNO_3)



Ионы металлов в относительно высокой степени окисления, такие как Fe^{3+} , Cu^{2+} , Hg^{2+} , восстанавливаясь, превращаются в ионы более низкой степени окисления

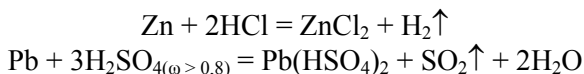


или выделяются из растворов их солей в виде металлов

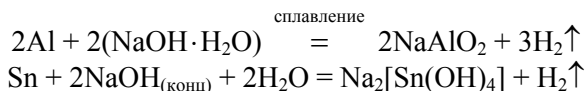


Важнейшие восстановители. К типичным восстановителям среди простых веществ относятся активные металлы, такие как щелочные и щелочно-земельные металлы, цинк, алюминий, железо и другие, а также некоторые неметаллы (водород, углерод, фосфор, кремний).

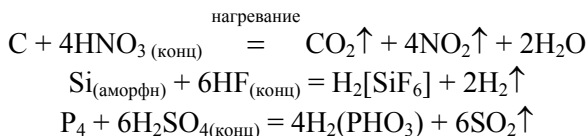
Металлы в кислотной среде окисляются до положительно заряженных ионов:



В щелочной среде окисляются металлы, оксиды которых амфотерны; при этом образуются отрицательно заряженные анионы или гидроксокомплексы:

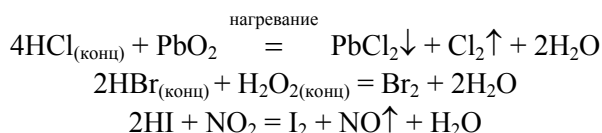


Неметаллы, окисляясь, образуют оксиды или соответствующие кислоты:



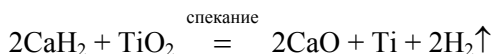
Восстановительными функциями обладают бескислородные анионы, например Cl^- , Br^- , I^- , S^{2-} , H^- и катионы металлов в низшей степени окисления.

В ряду *галогенид-ионов*, которые, окисляясь, обычно образуют галогены:

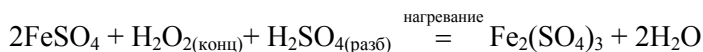


восстановительные свойства усиливаются от Cl^- к I^- .

Гидриды металлов проявляют восстановительные свойства за счет окисления связанного водорода (степень окисления -1) до свободного водорода:

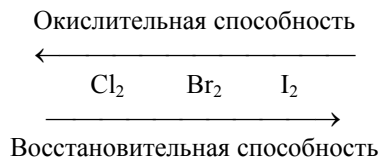


Катионам металлов в низшей степени окисления, таким как Sn^{2+} , Fe^{2+} , Cu^+ , Hg_2^{2+} и другим, при взаимодействии с окислителями свойственно повышение степени окисления:

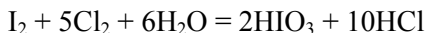


Окислительно-восстановительная двойственность. Среди простых веществ окислительно-восстановительная двойственность характерна для элементов-неметаллов VIIA, VIA и VA подгрупп, которые могут как повышать, так и понижать свою степень окисления.

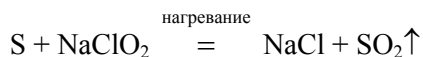
Часто используемые как окислители *галогены* под действием более сильных окислителей проявляют восстановительные свойства (за исключением фтора). Их окислительные способности уменьшаются, а восстановительные способности увеличиваются от Cl_2 к I_2 :



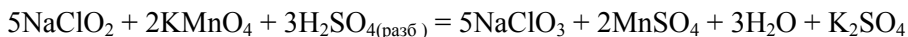
Эту особенность иллюстрирует реакция окисления йода хлором в водном растворе:



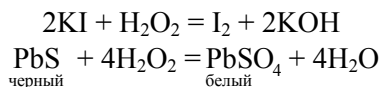
В состав кислородсодержащих соединений, проявляющих двойственность поведения в окислительно-восстановительных реакциях, также входят элементы в промежуточной степени окисления. *Кислородсодержащие кислоты галогенов* и их соли, в состав молекул которых входит галоген в промежуточной степени окисления, могут быть как окислителями



так и восстановителями

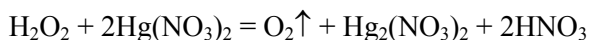


Пероксид водорода, содержащий кислород в степени окисления -1 , в присутствии типичных восстановителей проявляет окислительные свойства, так как степень окисления кислорода может понижаться до -2 :

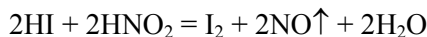


(Последнюю реакцию используют при реставрации картин старых мастеров, краски которых, содержащие свинцовые белила, чернеют из-за взаимодействия с сероводородом воздуха.)

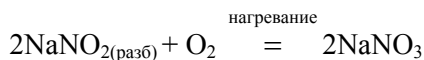
При взаимодействии с сильными окислителями степень окисления кислорода, входящего в состав пероксида водорода, повышается до 0, и H_2O_2 проявляет свойства восстановителя:



Азотистая кислота и *нитриты*, в состав которых входит азот в степени окисления +3, также могут выступать как в роли окислителей



так и в роли восстановителей



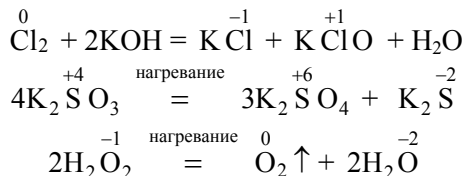
Классификация. Различают четыре типа окислительно-восстановительных реакций.

1. Если окислитель и восстановитель разные вещества, то такие реакции относятся к *межмолекулярным*. Примерами служат все рассмотренные ранее реакции.

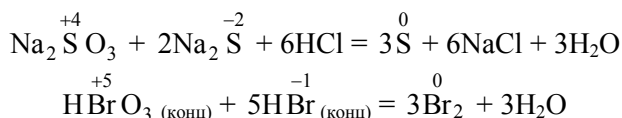
2. При термическом разложении сложных соединений, в состав которых входят окислитель и восстановитель в виде атомов разных элементов, происходят окислительно-восстановительные реакции, называемые *внутримолекулярными*:



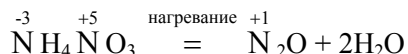
3. Реакции *диспропорционирования* (*дисмутации* или, согласно устаревшей терминологии, самоокисления—самовосстановления) могут происходить, если соединения, содержащие элементы в промежуточных степенях окисления, попадают в условия, где они оказываются неустойчивыми (например, при повышенной температуре). Степень окисления этого элемента и повышается, и понижается:



4. Реакции *контрпропорционирования* (*коммутации*) — это процессы взаимодействия окислителя и восстановителя, в состав которых входит один и тот же элемент с разными степенями окисления. В результате продуктом окисления и восстановления является вещество с промежуточной степенью окисления атомов данного элемента:



Существуют также реакции смешанного типа. Например, к внутримолекулярной реакции контрпропорционирования относится реакция разложения нитрата аммония



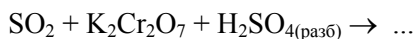
Составление уравнений. Уравнения окислительно-восстановительных реакций составляют, основываясь на принципах равенства числа одних и тех же атомов до и после реакции, а также учитывая равенство числа электронов, отдаваемых восстановителем, и числа электронов, принимаемых окислителем, т.е. электронейтральность молекул. Реакцию представляют в виде системы двух полуреакций — окисления и восстановления, суммирование которых с учетом указанных принципов приводит к составлению общего уравнения процесса.

Для составления уравнений окислительно-восстановительных реакций наиболее часто используют метод электронно-ионных полуреакций и метод электронного баланса.

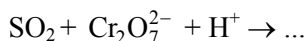
Метод электронно-ионных полуреакций применяют при составлении уравнений реакций, протекающих в водном растворе, а также реакций с участием веществ, степень окисления элементов которых трудно определить (например, KNCS , $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$).

Согласно этому методу, выделяют следующие главные этапы составления уравнения реакций.

а) записывают общую молекулярную схему процесса с указанием восстановителя, окислителя и среды, в которой протекает реакция (кислотная, нейтральная или щелочная). Например

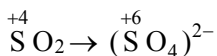


б) учитывая диссоциацию электролитов в водном растворе, данную схему представляют в виде молекулярно-ионного взаимодействия. Ионы, степени окисления атомов которых не изменяются, в схеме не указывают, за исключением ионов среды (H^+ , OH^-):

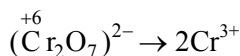


в) определяют степени окисления восстановителя и окислителя, а также продуктов их взаимодействия:

окисление восстановителя



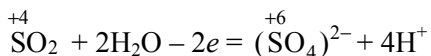
восстановление окислителя



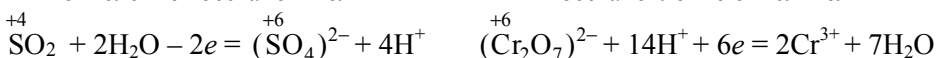
(Данный этап не является обязательным его можно пропустить, если определение степеней окисления затруднительно. Скобки при записи аниона обычно не используются, но в данном случае необходимы, чтобы избежать путаницы при определении степени окисления элемента и заряда аниона.)

г) записывают материальный баланс полуреакций окисления и восстановления:

окисление восстановителя

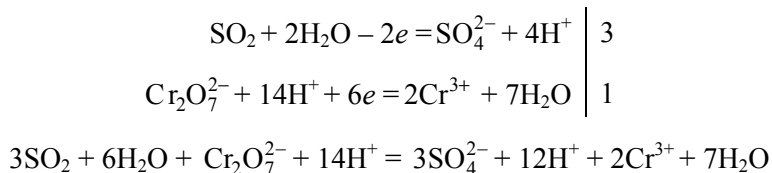


восстановление окислителя

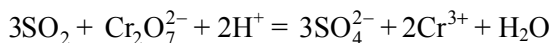


(Согласно правилам ИЮПАК, полуреакцию окисления восстановителя записывают следующим образом: $\text{SO}_2 + 2\text{H}_2\text{O} = \text{SO}_4^{2-} + 4\text{H}^+ + 2e$, однако, по мнению авторов настоящего учебника, используемая выше запись более наглядна.)

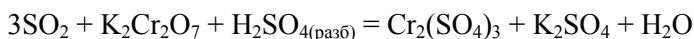
д) суммируют полуреакции, учитывая принцип равенства отданных и принятых электронов:



и, сокращая одноименные частицы, получают общее ионно-молекулярное уравнение



е) добавляют ионы, не участвовавшие в процессе окисления—восстановления, уравнивают их количество слева и справа и записывают молекулярное уравнение реакции



Наибольшие трудности возникают при составлении материального баланса полуреакций окисления и восстановления, когда изменяется число атомов кислорода, входящих в состав частиц окислителя и восстановителя.

Следует учитывать, что в водных растворах связывание или присоединение кислорода происходит с участием молекул воды и ионов среды.

В процессе окисления на один атом кислорода, присоединяющийся к частице восстановителя, в кислотной и нейтральной средах расходуется одна молекула воды и образуются два иона H^+ ; в щелочной среде расходуются два гидроксид-иона OH^- и образуется одна молекула воды (табл. 1.1).

Для связывания одного атома кислорода окислителя в кислотной среде в процессе восстановления расходуются два иона H^+ и образуется одна молекула воды; в нейтральной и щелочной средах расходуется одна молекула H_2O и образуются два иона OH^- (табл. 1.2).

Таблица 1.1

Присоединение атомов кислорода к восстановителю в процессе окисления

| Среда | Частицы, участвующие в присоединении одного атома кислорода | Образующиеся частицы | Примеры полуреакций окисления |
|------------------------|---|----------------------|--|
| Кислотная, нейтральная | H_2O | $2H^+$ | $SO_3^{2-} + H_2O - 2e = SO_4^{2-} + 2H^+$ $SO_2 + 2H_2O - 2e = SO_4^{2-} + 4H^+$ |
| Щелочная | $2OH^-$ | H_2O | $SO_3^{2-} + 2OH^- - 2e = SO_4^{2-} + H_2O$ $SO_2 + 4OH^- - 2e = SO_4^{2-} + 2H_2O$ |

Таблица 1.2

Связывание атомов кислорода окислителя в процессе восстановления

| Среда | Частицы, участвующие в связывании одного атома кислорода | Образующиеся частицы | Примеры полуреакций восстановления |
|-----------------------|--|----------------------|---|
| Кислотная | $2H^+$ | H_2O | $Cr_2O_7^{2-} + 14H^+ + 6e = 2Cr^{3+} + 7H_2O$ $MnO_4^- + 8H^+ + 5e = Mn^{2+} + 4H_2O$ |
| Нейтральная, щелочная | H_2O | $2OH^-$ | $CrO_4^{2-} + 4H_2O + 3e = [Cr(OH)_6]^{3-} + 2OH^-$ $MnO_4^- + 3H_2O + 3e = MnO(OH)_2 + 4OH^-$ |

Достоинства метода электронно-ионных полуреакций заключаются в том, что при составлении уравнений окислительно-восстановительных реакций учитываются реальные состояния частиц в растворе и роль среды в протекании процессов, нет необходимости использования формального понятия степени окисления.

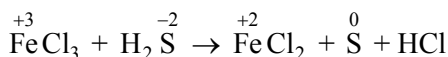
Метод электронного баланса, основанный на учете изменения степени окисления и принципе электронейтральности молекулы, является универсальным. Его обычно используют для составления уравнений окислительно-восстановительных реакций, протекающих между газами, твердыми веществами и в расплавах.

Последовательность операций, согласно этому методу, такая:

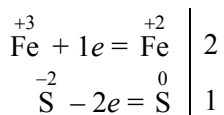
1) записывают формулы реагентов и продуктов реакции в молекулярном виде:



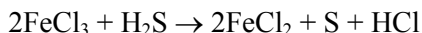
2) определяют степени окисления атомов, меняющих ее в процессе реакции:



3) по изменению степеней окисления устанавливают число электронов, отдаваемых восстановителем, и число электронов, принимаемых окислителем, и составляют электронный баланс с учетом принципа равенства числа отдаваемых и принимаемых электронов:



4) множители электронного баланса записывают в уравнение окислительно-восстановительной реакции как основные стехиометрические коэффициенты:

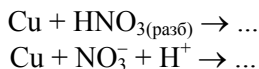


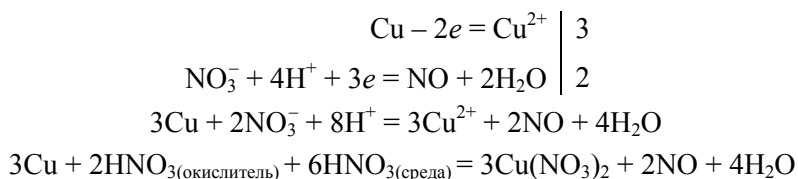
5) подбирают стехиометрические коэффициенты остальных участников реакции:



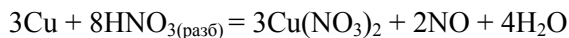
При составлении уравнений следует учитывать, что окислитель (или восстановитель) может расходоваться не только в основной окислительно-восстановительной реакции, но и при связывании образующихся продуктов реакции, т.е. выступать в роли среды и солеобразователя.

Примером, когда роль среды играет окислитель, служит реакция окисления металла в азотной кислоте, составленная методом электронно-ионных полуреакций:

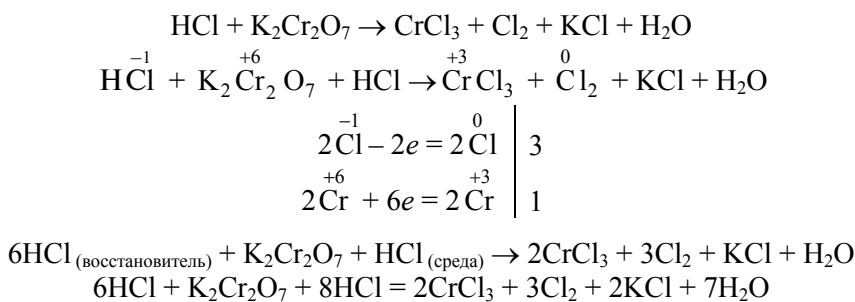




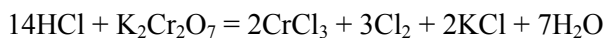
или



Примером, когда восстановитель является средой, в которой протекает реакция, служит реакция окисления соляной кислоты дихроматом калия, составленная методом электронного баланса:



или



При расчете количественных, массовых и объемных соотношений участников окислительно-восстановительных реакций используют основные стехиометрические законы химии и, в частности, закон эквивалентов. Для определения направления и полноты протекания окислительно-восстановительных процессов используют значения термодинамических параметров данных систем, а при протекании реакций в водных растворах — значения соответствующих электродных потенциалов.

Стехиометрия.

2 ♦ Закономерности изменения и способы определения количества вещества

Раздел химии, в котором рассматривают количественные (массовые, объемные) соотношения между реагентами и продуктами реакций, а также количественный состав веществ, называют *стехиометрией* (от греч. stoicheion — основа, элемент, metreo — измеряю). Она базируется на законах, обусловленных строением вещества. Именно определение массовых соотношений элементов в соединениях и веществ в химических реакциях привело к открытию Периодического закона химических элементов Д.И. Менделеева и созданию атомно-молекулярной теории строения вещества. Стехиометрия имеет фундаментальное значение, так как является основой количественного анализа, позволяет вычислить расход реагентов, выход продуктов и эффективность химических процессов.

2.1. Основные определения

В стехиометрии используют следующие понятия.

Формульная единица вещества — реально существующие частицы: атомы (S, C, Fe), молекулы (H_2O , CO_2), ионы (Ca^{2+} , CO_3^{2-}), радикалы (OH , NO_2) и другие частицы вещества.

Моль — количество вещества, содержащее столько формульных единиц, сколько атомов содержится в 0,012 кг изотопа углерода $^{12}_6\text{C}$.

Постоянная Авогадро N_A — число частиц в 1 моль любого вещества; $N_A \approx 6,022 \cdot 10^{23} \text{ моль}^{-1}$.

Молярная масса M — масса 1 моль вещества. Молярная масса численно совпадает с массами атомов и молекул, выраженными в атомных единицах массы, и измеряется в граммах на моль (г/моль).

Молярный объем V_M — объем 1 моль газа, измеряется в литрах на моль (л/моль).

Химический эквивалент \mathcal{E} — реальная или условная частица, которая может присоединять, высвобождать или быть каким-либо другим способом равноценна одному атому (иону) водорода в обменных (кисотно-основных) реакциях или одному электрону в окислительно-восстановительных реакциях.

Число эквивалентности (эквивалентное число) $z_{\text{экв}}$ показывает, сколько химических эквивалентов содержит одна формульная единица вещества.

Фактор эквивалентности $f_{\text{эКВ}}$ — величина, обратная числу эквивалентности; показывает, какая доля формульной единицы вещества приходится на один химический эквивалент $f_{\text{эКВ}} = 1/z_{\text{эКВ}}$.

Молярная масса химического эквивалента $M_{\text{эКВ}}$ *вещества* — масса 1 моль химического эквивалента вещества; выражается в граммах на моль (по правилам ИЮПАК указание на эквивалент при записи размерности $M_{\text{эКВ}}$ опускается) и связана с молярной массой вещества соотношением:

$$M_{\text{эКВ}} = \frac{M}{z_{\text{эКВ}}} = M f_{\text{эКВ}}. \quad (2.1)$$

Молярный объем химического эквивалента (эквивалентный объем) $V_{\text{эКВ}}$ *газа* — объем 1 моль химического эквивалента газа; выражается в литрах на моль и связан с молярным объемом соотношением:

$$V_{\text{эКВ}} = \frac{V_M}{z_{\text{эКВ}}} = V_M f_{\text{эКВ}}. \quad (2.2)$$

2.2. Количественные законы протекания химических реакций

Теоретической базой количественных расчетов химических реакций являются *стехиометрические законы*.

Закон сохранения массы (М.В. Ломоносов, 1756; А. Лавуазье, 1777). Общая масса веществ, вступивших в химическую реакцию, равна общей массе продуктов реакции.

Закон постоянства состава (Ж. Пруст, 1797). Всякое чистое вещество независимо от способа его получения, имеет постоянный качественный и количественный состав.

Закон кратных отношений (Дж. Дальтон, 1803). Если два элемента образуют между собой несколько молекулярных соединений, то массовые количества одного элемента, приходящиеся на одно и то же массовое количество другого, соотносятся между собой как небольшие целые числа.

Закон объемных отношений (Ж. Гей-Люссак, 1808). Объемы вступающих в химическую реакцию газов и газообразных продуктов реакции относятся друг к другу как небольшие целые числа.

Закон эквивалентов (И. Рихтер, 1792). Химические элементы входят в состав соединений в строго определенных отношениях масс, поэтому вещества реагируют и образуются в эквивалентных количествах.

При расчетах реакций, протекающих с участием газообразных веществ, опираются на основные газовые законы.

Закон Авогадро (А. Авогадро, 1811). В равных объемах идеальных газов при одинаковых давлении и температуре содержится одинаковое число молекул. Согласно этому закону, 1 моль идеального газа при нормальных условиях (н.у.), $T_0 = 273,15$ К; $p_0 = 101,3$ кПа, занимает объем $V_M = 22,414$ л/моль.

Закон Бойля—Мариотта (Р. Бойль, 1662; Э. Мариотт, 1676). При постоянной температуре объем данного количества газа обратно пропорционален давлению, под которым он находится:

$$p_1 V_1 = p_2 V_2.$$

Закон Гей-Люссака (Ж. Гей-Люссак, 1802). При постоянном давлении изменение объема газа прямо пропорционально температуре:

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

Последние два закона часто выражают формулой *объединенного газового закона*:

$$\frac{p_1 V_1}{T_1} = \frac{p_2 V_2}{T_2}. \quad (2.3)$$

Здесь p , V и T — давление, объем и температура данного количества газа в состояниях 1 и 2 соответственно. Если в (2.3) подставить значения p , V и T , соответствующие 1 моль идеального газа при фиксированных условиях, то соотношение $\frac{pV}{T}$ будет постоянным. Его обозначают R и называют *универсальной газовой постоянной* ($R = 8,314$ Дж/(моль · К)). С учетом этого обозначения объединенный газовый закон для 1 моль газа записывают в виде

$$pV = RT \quad (2.4)$$

и называют *уравнением состояния идеального газа*. Если количество газа отлично от 1 моль, то (2.4) принимает вид

$$pV = nRT, \quad (2.5)$$

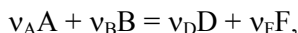
где n — число молей данного газа, которое может быть определено по отношению массы m данного вещества к его молярной массе M $\left(n = \frac{m}{M}\right)$. Соотношение (2.5) называют еще *уравнением Клапейрона—Менделеева*.

Закон парциальных давлений или *закон Дальтона* (Дж. Дальтон, 1801). Общее давление смеси газов, химически не взаимодействующих между собой, равно сумме их парциальных давлений:

$$p = \sum_i p_i.$$

Парциальное давление p_i — давление i -го газа, входящего в состав смеси, которое создавал бы этот газ, если бы он один при той же температуре занимал объем, равный объему всей смеси.

На основе стехиометрических и газовых законов по известному количеству одного из веществ рассчитывают значения масс и объемов остальных участников реакции. Наиболее часто при количественных расчетах используют закон эквивалентов, который позволяет во многих случаях обойтись без составления уравнения химической реакции. С учетом современного понятия химического эквивалента, закон эквивалентов можно сформулировать следующим образом: один химический эквивалент одного вещества всегда взаимодействует с одним химическим эквивалентом другого. Поэтому для условной реакции



где $\nu_A, \nu_B, \nu_D, \nu_F$ — соответствующие стехиометрические коэффициенты; A, B, D, F — участники реакции; числа молей химических эквивалентов $n_{\text{экв}}$ участников реакции одинаковы:

$$n_{\text{экв A}} = n_{\text{экв B}} = n_{\text{экв D}} = n_{\text{экв F}}.$$

Для расчета массовых соотношений участников химической реакции удобно использовать другую формулировку закона эквивалентов: массы реагирующих между собой веществ, а также массы продуктов реакции пропорциональны молярным массам химических эквивалентов этих веществ.

Обозначая массу вещества через m , для условной химической реакции можно записать

$$\frac{m_A}{m_B} = \frac{M_{\text{экв A}}}{M_{\text{экв B}}}, \quad \frac{m_A}{m_D} = \frac{M_{\text{экв A}}}{M_{\text{экв D}}}, \quad \frac{m_A}{m_F} = \frac{M_{\text{экв A}}}{M_{\text{экв F}}} \text{ и т.п.} \quad (2.6)$$

Если реакция протекает в газовой фазе, то можно использовать соответствующие объемные соотношения:

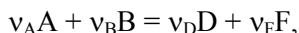
$$\frac{V_A}{V_B} = \frac{V_{\text{экв A}}}{V_{\text{экв B}}}, \quad \frac{V_A}{V_D} = \frac{V_{\text{экв A}}}{V_{\text{экв D}}}, \quad \frac{V_A}{V_F} = \frac{V_{\text{экв A}}}{V_{\text{экв F}}} \text{ и т.п.} \quad (2.7)$$

В случае, когда A — твердое вещество, а B — газ, справедливо выражение

$$\frac{m_A}{V_B} = \frac{M_{\text{экв A}}}{V_{\text{экв B}}}. \quad (2.8)$$

Отметим, что объемы газов, а также молярные объемы их химических эквивалентов следует привести к одинаковым условиям (как правило, к нормальным условиям), используя (2.3) или (2.5).

В стехиометрических расчетах, основанных на законе эквивалентов, главным является установление чисел эквивалентности $z_{\text{экв}}$ участников реакции. В *обменных реакциях* число эквивалентности вещества определяется стехиометрическим уравнением реакции. Если известно число эквивалентности $z_{\text{экв A}}$ вещества А в реакции



то число эквивалентности $z_{\text{экв B}}$ вещества В можно найти из соотношения:

$$z_{\text{экв B}} = z_{\text{экв A}} \frac{v_A}{v_B}. \quad (2.9)$$

Эмпирическим путем было установлено, что числа эквивалентности многих веществ при протекании реакций, происходящих без изменения степеней окисления элементов, можно рассчитать, используя состав формульной единицы вещества (табл. 2.1). Очевидно, что только одноосновные кислоты, однокислотные основания и их соли и оксиды имеют постоянное значение числа эквивалентности ($z_{\text{экв}} = 1$) в обменных реакциях. Для многоосновных кислот, многокислотных оснований, их солей и оксидов значение числа эквивалентности зависит от стехиометрического уравнения и условий протекания реакции.

В *окислительно-восстановительных реакциях* число эквивалентности окислителя равно числу электронов, которые принимает одна формульная единица окислителя, а число эквивалентности восстановителя равно числу электронов, которые отдает одна формульная единица восстановителя. Например, в зависимости от среды окислительно-восстановительные реакции с участием перманганат-иона протекают по-разному, соответственно изменяется и число эквивалентности этого окислителя (табл. 2.2). Числа эквивалентности остальных участников окислительно-восстановительных реакций определяются стехиометрией реакции (2.9).

Стехиометрические законы справедливы только для соединений с молекулярной структурой, так называемых *дальтони́дов*, химический состав которых постоянен и не зависит от способа их получения. Соединения с немолекулярной структурой (*бертолли́ды*) часто имеют переменный состав, зависящий от способа их получения. Примерами таких веществ служат соединения металлов между собой (интерметаллиды), а также многочисленные оксиды, сульфиды, селениды, теллуриды, нитриды, карбиды, фосфиды, силициды и др. Следовательно, для таких соединений применять законы постоянства состава, кратных отношений и эквивалентов некорректно.

Таблица 2.1

Определение числа эквивалентности $z_{\text{ЭКВ}}$ по составу формульной единицы вещества

| Класс неорганических соединений | $z_{\text{ЭКВ}}$ | Примеры |
|--|---|--|
| Кислоты H_nA : одноосновные, $n = 1$ многоосновные, $n > 1$ | $z_{\text{ЭКВ КИСЛ}} = 1$ $z_{\text{ЭКВ}} = n$ $z_{\text{ЭКВ}} \leq n$ | Для HCl $z_{\text{ЭКВ}} = 1$ Для H_2SO_4 $z_{\text{ЭКВ}} = 2$ в реакции образования средней соли $H_2SO_4 + 2NaOH = Na_2SO_4 + 2H_2O$ и $z_{\text{ЭКВ}} = 1$ в реакции образования кислой соли $H_2SO_4 + NaOH = NaHSO_4 + H_2O$ |
| Основания $M(OH)_m$: однокислотные, $m = 1$ многокислотные, $m > 1$ | $z_{\text{ЭКВ ОСН}} = 1$ $z_{\text{ЭКВ}} = m$ $z_{\text{ЭКВ}} \leq m$ | Для $NaOH$ $z_{\text{ЭКВ}} = 1$ Для $Cu(OH)_2$ $z_{\text{ЭКВ}} = 2$ в реакции образования средней соли $Cu(OH)_2 + 2HCl = CuCl_2 + 2H_2O$ и $z_{\text{ЭКВ}} = 1$ в реакции образования основной соли $Cu(OH)_2 + HCl = Cu(OH)Cl + H_2O$ |
| Кислотные оксиды $Э_xO_y$ (соответствующие кислоте H_nA) | $z_{\text{ЭКВ}} = \frac{n}{x}$ $= xz_{\text{ЭКВ КИСЛ}}$ | Для N_2O_5 $z_{\text{ЭКВ}} = 2$, так как для HNO_3 $z_{\text{ЭКВ}} = 1$: $N_2O_5 + 2NaOH = 2NaNO_3 + H_2O$ Для CO_2 $z_{\text{ЭКВ}} = 2$ в реакции образования средней соли $CO_2 + 2NaOH = Na_2CO_3 + H_2O$ и $z_{\text{ЭКВ}} = 1$ в реакции образования кислой соли $CO_2 + NaOH = NaHCO_3$ |
| Основные оксиды $Э_xO_y$ (соответствующие основанию $M(OH)_m$) | $z_{\text{ЭКВ}} = \frac{m}{x}$ $= xz_{\text{ЭКВ ОСН}}$ | Для Na_2O $z_{\text{ЭКВ}} = 2$, так как для $NaOH$ $z_{\text{ЭКВ}} = 1$: $Na_2O + H_2O = 2NaOH$ Для MgO $z_{\text{ЭКВ}} = 2$ в реакции образования средней соли $MgO + 2HCl = MgCl_2 + H_2O$ и $z_{\text{ЭКВ}} = 1$ в реакции образования основной соли $2MgO + H_2O + CO_2 = Mg_2(OH)_2CO_3$ |
| Вода H_2O | $z_{\text{ЭКВ}} = 1$ | В кислотно-основных реакциях: нейтрализации $NaOH + HCl = NaCl + H_2O$ гидролиза $Na_2CO_3 + H_2O = NaHCO_3 + NaOH$ |
| Соли M_xA_y | $z_{\text{ЭКВ}} = 2$ $z_{\text{ЭКВ}} = \frac{y}{x}$ $= xz_{\text{ЭКВ ОСН}}$ | В других обменных реакциях Для $Al_2(SO_4)_3$ $z_{\text{ЭКВ}} = 6$, так как для $Al(OH)_3$ $z_{\text{ЭКВ}} = 3$ Для $Cu(OH)Cl$ $z_{\text{ЭКВ}} = 1$, так как для $Cu(OH)_2$ $z_{\text{ЭКВ}} = 1$ Для $NaHCO_3$ $z_{\text{ЭКВ}} = 1$, так как для $NaOH$ $z_{\text{ЭКВ}} = 1$ |

Таблица 2.2

Число эквивалентности перманганат-иона

| Среда | Уравнение полуреакции восстановления перманганат-иона | Значение $z_{\text{экв}}$ |
|-------------|--|---------------------------|
| Кислотная | $\text{MnO}_4^- + 8\text{H}^+ + 5e = \text{Mn}^{2+} + 4\text{H}_2\text{O}$ | 5 |
| Нейтральная | $\text{MnO}_4^- + 3\text{H}_2\text{O} + 3e = \text{MnO}(\text{OH})_2\downarrow + 4\text{OH}^-$ | 3 |
| Основная | $\text{MnO}_4^- + 1e = \text{MnO}_4^{2-}$ | 1 |

Законы идеального газа и, в частности закон Авогадро, объединенный газовый закон, уравнение Клапейрона—Менделеева для реальных молекулярных газов выполняются достаточно точно при нормальных температуре и давлении. Ассоциированные газы, например пары органических кислот, не подчиняются этим законам даже при очень низком давлении.

Закон сохранения массы, будучи универсальным, верен лишь в практическом смысле. Согласно уравнению Эйнштейна ($E = mc^2$), энергия и масса эквивалентны, поэтому при любом химическом взаимодействии, сопровождающемся изменением энергии системы, изменяется и масса системы. Однако энергетические эффекты химических реакций незначительны, поэтому изменения массы столь малы, что не могут быть измерены современными инструментальными методами.

2.3. Растворы. Общие понятия

Многие химические реакции протекают в растворах. *Растворы* — это однородные (состоящие из одной фазы) многокомпонентные смеси переменного состава. Растворы могут быть газообразными, жидкими и твердыми. Среди соединений, образующих раствор, условно выделяют растворенные вещества и растворитель. *Растворителем* принято считать компонент, который в чистом виде существует в том же агрегатном состоянии, что и образовавшийся раствор, или компонент, содержание которого в растворе выше содержания остальных компонентов, называемых *растворенными веществами*. Наибольшее практическое значение имеют жидкие растворы, в частности водные, в которых растворителем является вода.

Количественной характеристикой раствора является *концентрация*. Для выражения состава раствора и содержания растворенного вещества применяют различные виды концентраций:

1. *Массовая доля* компонента ω_i — отношение массы i -го компонента m_i к массе раствора Σm_i :

$$\omega_i = \frac{m_i}{\sum m_i}, \quad (2.10)$$

где ω_i — безразмерная величина, принимающая значения от 0 до 1 или от 0 до 100 % (в последнем случае говорят о *процентной концентрации*).

2. *Молярная (мольная) доля* компонента X_i — отношение числа молей i -го компонента n_i к сумме молей $\sum n_i$ всех компонентов, образующих раствор, безразмерная величина:

$$X_i = \frac{n_i}{\sum n_i}. \quad (2.11)$$

3. *Молярная концентрация*, или *молярность*, C_{m_i} — число молей n_i растворенного вещества, приходящихся на 1 кг растворителя, моль/кг:

$$C_{m_i} = \frac{n_i}{m_s} = \frac{m_i}{M_i m_s}, \quad (2.12)$$

где m_i — масса растворенного вещества, г; m_s — масса растворителя, кг; M_i — молярная масса растворенного вещества, г/моль.

4. *Молярная концентрация*, или *молярность*, C_i — число молей n_i растворенного вещества в 1 л раствора, моль/л, или сокращенно М:

$$C_i = \frac{n_i}{V} = \frac{m_i}{M_i V}, \quad (2.13)$$

где V — объем раствора, л; m_i — масса растворенного вещества, г; M_i — молярная масса растворенного вещества, г/моль.

5. *Молярная концентрация химических эквивалентов*, или *нормальная концентрация*, или *нормальность*, $C_{\text{экви}}$ — число молей химических эквивалентов $n_{\text{экви}}$ растворенного вещества в 1 л раствора, моль экв/л, или сокращенно н.:

$$C_{\text{экви}} = \frac{n_{\text{экви}}}{V} = \frac{m_i}{M_{\text{экви}} V} = \frac{m_i z_{\text{экви}}}{M_i V}, \quad (2.14)$$

где m_i — масса растворенного вещества, г; $z_{\text{экви}}$ — число эквивалентности растворенного вещества; V — объем раствора, л; $M_{\text{экви}}$ — молярная масса химического эквивалента растворенного вещества, г/моль экв; M_i — молярная масса растворенного вещества, г/моль.

6. *Массовая концентрация*, $C_{\text{масс}_i}$ — масса растворенного вещества m_i в 1 л раствора, г/л:

$$C_{\text{масс}_i} = \frac{m_i}{V}, \quad (2.15)$$

где V — объем раствора, л.

Можно применять и другие способы выражения состава раствора. Например, в справочниках растворимость данного вещества, т.е. состав насыщенного раствора, выражают как отношение массы растворенного вещества к массе растворителя.

При проведении химических реакций часто требуется использовать растворы определенной концентрации. Для приготовления раствора заданной концентрации взвешивают необходимую массу (отмеряют необходимый объем) чистых компонентов раствора или используют более концентрированные растворы известной концентрации, в частности, *фиксаналы* — растворы, помещенные в герметичные ампулы заводского производства, содержащие строго определенное (обычно 0,1 моль) количество химического соединения.

При расчете массы (объема) компонентов раствора учитывают соотношения между различными способами выражения его состава, например, представленные в табл. 2.3 соотношения концентраций бинарного раствора, т.е. раствора, состоящего из двух компонентов — растворителя и растворенного вещества.

Таблица 2.3

Соотношения между различными способами выражения
состава бинарного раствора

| Величина | ω | C | $C_{\text{экв}}$ | C_m | $C_{\text{масс}}$ |
|-------------------|---|---|---|---|---|
| ω | — | $C = \frac{\omega \rho}{M}$ | $C_{\text{экв}} = \frac{\omega \rho z_{\text{экв}}}{M}$ | $C_m = \frac{1000\omega}{M(1-\omega)}$ | $C_{\text{масс}} = \omega \rho$ |
| C | $\omega = \frac{CM}{\rho}$ | — | $C_{\text{экв}} = Cz_{\text{экв}}$ | $C_m = \frac{1000C}{\rho - CM}$ | $C_{\text{масс}} = CM$ |
| $C_{\text{экв}}$ | $\omega = \frac{C_{\text{экв}} M}{\rho z_{\text{экв}}}$ | $C = \frac{C_{\text{экв}}}{z_{\text{экв}}}$ | — | $C_m = \frac{1000C_{\text{экв}}}{z_{\text{экв}} \rho - C_{\text{экв}} M}$ | $C_{\text{масс}} = C_{\text{экв}} \frac{M}{z_{\text{экв}}}$ |
| C_m | $\omega = \frac{C_m M}{C_m M + 1000}$ | $C = \frac{C_m \rho}{C_m M + 1000}$ | $C_{\text{экв}} = \frac{C_m \rho z_{\text{экв}}}{C_m M + 1000}$ | — | $C_{\text{масс}} = \frac{C_m M \rho}{C_m M + 1000}$ |
| $C_{\text{масс}}$ | $\omega = \frac{C_{\text{масс}}}{\rho}$ | $C = \frac{C_{\text{масс}}}{M}$ | $C_{\text{экв}} = \frac{z_{\text{экв}} C_{\text{масс}}}{M}$ | $C_m = \frac{1000C_{\text{масс}}}{M(\rho - C_{\text{масс}})}$ | — |

Примечание. ρ — плотность раствора данного состава, г/л.

Установление состава раствора — одна из задач аналитической химии. *Количественный анализ* выполняют физическими, химическими и физико-химическими методами. К наиболее простым среди них относятся денсиметрия и титриметрия.

Денсиметрия — метод количественного анализа, основанный на измерении плотности исследуемого раствора и сравнении полученной величины с табличными данными (значениями градуировочной функции $\rho = f(\omega)$). Для приближенного определения плотности раствора применяют ареометр — прибор, принцип действия которого основан на законе Архимеда. Жидкость наливают в стеклянный цилиндр и подбирают такой ареометр, который свободно плавает в растворе, не касаясь дна и стенок цилиндра. Плотность определяют по делению шкалы ареометра, до которого он погружается в раствор. Для более точного определения плотности раствора используют пикнометр — небольшой стеклянный сосуд, объем и масса которого точно известны. Плотность находят путем взвешивания на аналитических весах пикнометра, заполненного исследуемым раствором. Значения плотности растворов большинства широко используемых кислот, щелочей, солей в зависимости от концентрации раствора и температуры табулированы (табл. П.4.4).

Титриметрия — аналитический метод, основанный на измерении объема раствора реагента, взаимодействующего с определяемым веществом. Растворы реагентов известной концентрации, используемые в титриметрии, называют *титрованными* (стандартными) растворами, или *титрантами*.

Принцип титрования заключается в следующем: к раствору анализируемого вещества неизвестной концентрации (*пробе*) добавляют небольшими порциями раствор титранта до тех пор, пока не будет получен сигнал *индикатора*, свидетельствующий о прекращении реакции (достижении конечной точки титрования). Момент окончания титрования можно установить при помощи химической реакции или по изменению некоторого физического свойства. Часто используют органические красители, окраска которых изменяется по достижении конечной точки титрования. Такие индикаторы должны проявлять свойства, положенные в основу соответствующей титриметрической реакции. Индикацию растворов можно проводить как визуально, так и с использованием инструментальных методов. Если проба или титрант окрашены, специальные индикаторы могут и не потребоваться.

Концентрацию исследуемого раствора в соответствии с законом эквивалентов рассчитывают по формуле

$$C_{\text{экв } 1} V_1 = C_{\text{экв } 2} V_2, \quad (2.16)$$

где $C_{\text{экв } 1}$ и $C_{\text{экв } 2}$ — молярные концентрации химических эквивалентов пробы и титранта соответственно; V_1 — отмеренный объем пробы; V_2 — объем титранта, израсходованный на титрование.

Экспериментально установленная конечная точка титрования вследствие погрешностей измерений и наблюдений отличается от *истинной точки эквивалентности*, соответствующей стехиометрическим соотношениям реагирующих веществ. Погрешность измерения зависит от многих факторов: класса точности применяемых приборов, методики измерения, индивидуальных особенностей наблюдателя и др. Погрешность измерения, которая при повторных измерениях остается постоянной или закономерно изменяется, называют *систематической погрешностью*. В титриметрии главную роль играет погрешность измерения объема, определяемая точностью считывания показаний шкалы бюретки, которая обычно составляет 0,2–0,3 %. Точность определения концентрации титранта также является условием высокой точности определения концентрации пробы.

Концентрацию кислот и оснований вычисляют, используя *метод кислотно-основного титрования*, в основе которого лежит реакция нейтрализации



В кислотной среде концентрация ионов водорода H^+ превышает концентрацию гидроксид-ионов OH^- , а в щелочной среде наоборот. Для удобства оценки характера (реакции, кислотности) среды вводят понятие *водородного показателя* pH, численно равного отрицательному десятичному логарифму молярной концентрации ионов водорода в растворе

$$\text{pH} = -\lg C_{\text{H}^+} \quad (2.17)$$

В водных растворах произведение молярных концентраций ионов водорода и гидроксид-ионов

$$C_{\text{H}^+} C_{\text{OH}^-} = K_{\text{H}_2\text{O}} \quad (2.18)$$

называемое *ионным произведением воды*, — постоянная величина и при $T = 298 \text{ K}$ $K_{\text{H}_2\text{O}} = 10^{-14}$, поэтому в нейтральной среде $\text{pH} = 7$, в кислотной $\text{pH} < 7$, в щелочной $\text{pH} > 7$.

Истинная точка эквивалентности кислотно-основного титрования соответствует равенству молярных концентраций ионов водорода H^+ и гидроксид-ионов OH^- :

$$C_{\text{H}^+} = C_{\text{OH}^-}$$

Реакция нейтрализации не сопровождается видимыми изменениями, например переменной окраски раствора. Поэтому для фиксирования точки

эквивалентности используют органические красители, структура и окраска которых зависит от величины водородного показателя pH. Изменение окраски кислотно-основных индикаторов происходит внутри определенного узкого интервала значений pH растворов (табл. 2.4). Этот интервал зависит только от свойств данного индикатора, следовательно, перемена окраски индикатора происходит, как правило, не строго в точке эквивалентности, а с некоторым отклонением от нее. Значение pH, при котором заканчивается титрование с данным индикатором, называют *показателем титрования* и обозначают рТ. Значение рТ соответствует pH индикатора промежуточной окраски и находится внутри области перехода.

Таблица 2.4

Области перехода окраски некоторых pH-индикаторов

| Индикатор | Окраска кислотной формы | Окраска щелочной формы | Область перехода, pH | Показатель титрования, рТ |
|------------------------|-------------------------|------------------------|----------------------|---------------------------|
| Фенолфталеин | Бесцветная | Красная | 8,0–10,0 | 9,0 |
| Лакмус | Красная | Синяя | 5,0–8,0 | 7,0 |
| Метиловый оранжевый | Розовая | Желтая | 3,1–4,4 | 4,0 |
| Метиловый красный | Красная | Желтая | 4,2–6,2 | 5,5 |

Очевидно, что от выбора индикатора зависит *индикаторная ошибка титрования* (систематическая погрешность), значение которой может колебаться в широких пределах в зависимости от того, какой взят индикатор и какие кислота и основание реагируют между собой. Так, в случае титрования кислоты основанием при $pT < 7$ имеет место недотитрованность, а при $pT > 7$ — перетитрованность.

Для сильных кислот и оснований относительная систематическая погрешность кислотно-основного титрования равна

$$\eta_c = \left| \frac{C_{\text{OH}^-} - C_{\text{H}^+}}{C_0} \right| \cdot 100 \%, \quad (2.19)$$

где C_{OH^-} , C_{H^+} и C_0 — молярные концентрации ионов OH^- , H^+ и титруемого вещества соответственно. Например, при титровании 0,01 М раствора сильной кислоты раствором сильного основания в присутствии фенолфталеина

$$(pT = 9) \quad \eta_c = \left| \frac{10^{-5} - 10^{-9}}{10^{-2}} \right| \cdot 100 \% = 0,1 \ \%.$$



Практические занятия

Фундаментальные понятия и законы химии

Примеры решения задач

Задача 1. Определить, какой металл массой $m_M = 3,24$ г образует оксид массой $m_{M_xO_y} = 3,48$ г.

Решение. Процесс взаимодействия металла M с кислородом O_2 можно выразить следующим уравнением:



Масса O_2 , израсходованного на образование оксида, согласно закону сохранения массы, $m_{O_2} = m_{M_xO_y} - m_M = 3,48 - 3,24 = 0,24$ г.

В соответствии с (2.6) молярная масса эквивалентов металла

$$M_{\text{экв } M} = \frac{m_M}{m_{O_2}} M_{\text{экв } O_2}$$

Число эквивалентности O_2 $z_{\text{экв}} = 4$, так как в реакциях окисления металлов степень окисления кислорода изменяется от 0 до -2 , т.е. O_2 принимает четыре электрона. Молярная масса эквивалентов O_2 согласно (2.1)

$$M_{\text{экв } O_2} = \frac{M_{O_2}}{z_{\text{экв}}} = \frac{32}{4} = 8 \text{ г/моль экв.}^*$$

Следовательно,

$$M_{\text{экв } M} = \frac{3,24}{0,24} \cdot 8 = 108 \text{ г/моль экв.}$$

Молярная масса металла $M_M = z_{\text{экв}} M_{\text{экв } M}$. Полагая $z_{\text{экв}} = 1$ (другие значения не подходят), по Периодической таблице элементов Менделеева определяют искомый металл Ag ($M_{\text{Ag}} = 107,9$ г/моль).

Задача 2. При растворении металла массой $m_M = 0,32$ г в кислоте выделился водород H_2 , который при температуре $T = 294$ К и давлении $p = 745$ Торр (мм рт.ст.) занимает объем $V_{H_2} = 120,4$ мл. Определить молярную массу эквивалентов металла, установить металл.

* Авторы используют обозначение «моль экв» вопреки правилам ИЮПАК в учебных целях.

Решение. Процесс растворения металла в кислоте можно выразить уравнением



Согласно (2.8), молярная масса эквивалентов металла

$$M_{\text{экв } M} = \frac{m_M}{V_{\text{экв } H_2}} \cdot V_{\text{экв } H_2}.$$

Число эквивалентности H_2 $z_{\text{экв}} = 2$, так как степень окисления водорода изменяется от +1 до 0, следовательно, молярный объем химических эквивалентов H_2 при нормальных условиях в соответствии с законом Авогадро и уравнением (2.2) равен

$$V_{\text{экв } H_2} = \frac{22,4}{2} = 11,2 \text{ л/моль экв.}$$

Объем выделившегося водорода приводят к нормальным условиям (н.у.), используя уравнение (2.3),

$$V_{OH_2} = \frac{pVT_0}{p_0T} = \frac{745 \cdot 120,4 \cdot 273}{760 \cdot 294} = 109,6 \text{ мл.}$$

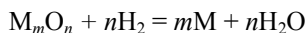
Следовательно,

$$M_{\text{экв } M} = \frac{0,32}{109,6} \cdot 11200 = 32,7 \text{ г/моль экв.}$$

Молярная масса атомов металла $M_{AM} = z_{\text{экв}} M_{\text{экв } M}$. Полагая $z_{\text{экв}} = 2$ (другие значения не подходят), по таблице элементов определяют искомый металл: Zn ($M_{AZn} = 65,4 \text{ г/моль}$).

Задача 3. Какой объем водорода (н.у.) потребуется для восстановления оксида массой $m_{M_mO_n} = 159 \text{ г}$, содержащего 79,87 % (масс.) металла. Определить молярную массу эквивалентов металла, установить металл.

Решение. Процесс восстановления оксида металла можно выразить уравнением:



Согласно (2.6), молярная масса эквивалентов металла

$$M_{\text{экв } M} = \frac{m_M}{m_{O_2}} M_{\text{экв } O_2} = \frac{79,87}{100 - 79,87} \cdot 8 = 31,76 \text{ г/моль экв.}$$

Молярная масса атомов металла $M_{AM} = z_{\text{экв}} M_{\text{экв } M}$. Полагая $z_{\text{экв}} = 2$ (другие значения не подходят), по таблице элементов Менделеева определяют искомый металл: Cu ($M_{ACu} = 63,55 \text{ г/моль}$).

Объем водорода (н.у.), необходимый для восстановления оксида, находят, используя (2.8). Поскольку масса металла в оксиде $m_M = 159 \cdot 0,7987 = 127 \text{ г}$, необходимый объем водорода

$$V_{H_2} = \frac{m_M}{M_{\text{экв } M}} V_{\text{экв } H_2} = \frac{127}{31,76} \cdot 11,2 = 44,8 \text{ л (н.у.).}$$

Задача 4. Измеренная с помощью ареометра плотность водного раствора хлорида натрия NaCl $\rho = 1095,0$ г/л. Определить массовую долю соли в растворе, рассчитать молярную концентрацию, молярную концентрацию эквивалента, моляльную концентрацию и массовую концентрацию раствора.

Решение. Заданное значение плотности раствора NaCl в табл. П4.4 отсутствует, поэтому для определения массовой доли соли в растворе применяют *метод интерполяции*. Выписывают ближайшие меньшее и большее значения плотности и соответствующие им массовые доли раствора данной соли. Считая в указанных пределах зависимость между плотностью и массовой долей раствора линейной, рассчитывают массовую долю ω растворенного вещества в приготовленном растворе по пропорции:

$$\frac{\rho_{\text{б}} - \rho_{\text{м}}}{\omega_{\text{б}} - \omega_{\text{м}}} = \frac{\rho_{\text{б}} - \rho}{\omega_{\text{б}} - \omega},$$

где индекс «б» означает большее, «м» — меньшее.

По табл. П.4.4 находят $\rho_{\text{б}} = 1100,9$ г/л; $\omega_{\text{б}} = 0,14$; $\rho_{\text{м}} = 1085,7$ г/л; $\omega_{\text{м}} = 0,12$. Тогда

$$\frac{1100,9 - 1085,7}{0,14 - 0,12} = \frac{1100,9 - 1095,0}{0,14 - \omega}.$$

Решая уравнение, получают $\omega = 0,132$ (или 13,2 %). Используя табл. 3.1 и учитывая, что молярная масса NaCl $M = 58,5$ г/моль, а число эквивалентности NaCl $z_{\text{ЭКВ}} = 1$, рассчитывают:

молярную концентрацию (см. (2.13)) $C = \frac{\omega \rho}{M} = \frac{0,132 \cdot 1095,5}{58,5} = 2,48$ моль/л;

молярную концентрацию эквивалентов (см. (2.14)) $C_{\text{ЭКВ}} = z_{\text{ЭКВ}} C = 1 \cdot 2,48 = 2,48$ моль экв/л;

моляльную концентрацию (см. (2.12)) $C_m = \frac{1000\omega}{M(1-\omega)} = \frac{1000 \cdot 0,132}{58,5 \cdot (1-0,132)} = 2,60$ моль/кг;

массовую концентрацию (см. (2.15)) $C_{\text{масс}} = \omega \rho = 0,132 \cdot 1095,0 = 144,54$ г/л.

Задача 5. Какой объем 0,1н. раствора серной кислоты H_2SO_4 необходимо отмерить для приготовления 100 мл 0,02н. раствора?

Решение. Количество молей эквивалентов H_2SO_4 в исходном и приготовленном растворе одинаково, поэтому в соответствии с (2.16) объем исходного раствора

$$V_1 = \frac{C_{\text{ЭКВ } 2} V_2}{C_{\text{ЭКВ } 1}} = \frac{0,02 \cdot 100}{0,1} = 20 \text{ мл.}$$

Задача 6. Какой объем 12%-ного раствора серной кислоты H_2SO_4 потребуется для приготовления 1 л 0,1н. раствора этой кислоты?

Решение. Масса H_2SO_4 , согласно (2.14), равна:

$$m_{\text{H}_2\text{SO}_4} = M_{\text{ЭКВ H}_2\text{SO}_4} C_{\text{ЭКВ}} V = 49 \cdot 0,1 \cdot 1 = 4,9 \text{ г.}$$

Такая масса H_2SO_4 содержится в 40,83 г 12%-ного раствора в соответствии с (2.10):

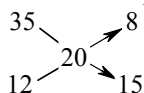
$$m_p = \frac{m_{\text{H}_2\text{SO}_4}}{\omega} = \frac{4,9}{0,12} = 40,83 \text{ г.}$$

Плотность исходного раствора (см. табл. П.4.4) $\rho = 1080,0$ г/л. Следовательно, для приготовления 1 л 0,1н. раствора H_2SO_4 потребуется

$$V = \frac{m_p}{\rho} = \frac{40,83}{1080} = 0,0378 \text{ л или } 37,8 \text{ мл } 12\text{-ного раствора.}$$

Задача 7. Какой объем 12%-ного раствора серной кислоты H_2SO_4 необходимо добавить к 100 мл 35%-ного раствора H_2SO_4 , чтобы получить ее 20%-ный раствор?

Решение. Для вычисления массовых соотношений между смешиваемыми растворами используют графический прием, называемый правилом смешения:



При составлении схемы слева записывают одну под другой процентные концентрации исходных растворов, а в центре — конечную концентрацию получаемой смеси. Справа по противоположным концам диагоналей помещают разности между каждой из начальных концентраций и конечной, причем из большего числа вычитают меньшее. Отношения полученных разностей соответствуют отношениям масс растворов, процентная концентрация которых написана на той же горизонтальной строке:

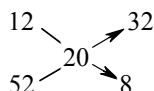
$$\frac{m_{35\%}}{m_{12\%}} = \frac{8}{15}.$$

Плотность 35%-ного раствора H_2SO_4 (см. табл. П.4.4) $\rho = 1260,0$ г/л, поэтому масса 100 мл данного раствора $m_{35\%} = 1260,0 \cdot 0,1 = 126$ г. Следовательно, масса 12%-ного раствора той же кислоты $m_{12\%} = 126 \cdot \frac{15}{8} = 236,25$ г.

Плотность 12%-ного раствора H_2SO_4 (см. табл. П.4.4) $\rho = 1080,0$ г/л, поэтому необходимый объем этого раствора $V_{12\%} = \frac{236,25}{1080} = 0,219 \text{ л} = 219 \text{ мл.}$

Задача 8. Рассчитать объемы 12%-ного и 52%-ного растворов уксусной кислоты CH_3COOH , необходимые для приготовления 1 л ее 20%-ного раствора.

Решение. В соответствии с правилом смешения



получают соотношение масс исходных растворов $\frac{m_{12\%}}{m_{52\%}} = \frac{32}{8} = 4.$

Масса 1 л 20%-ного раствора CH_3COOH (см. табл. П.4.4) $m_{20\%} = 1026,1$ г. Массу 12%-ного раствора обозначают $m_{12\%} = x$, тогда масса 52%-ного раствора $m_{52\%} = 1026,1 - x$. Решая уравнение $x = 4(1026,1 - x)$, находят $x = 820,88$.

Используя значения плотностей заданных растворов (см. табл. П.4.4), получают необходимые объемы исходных растворов:

$$V_{12\%} = \frac{m_{12\%}}{\rho_{12\%}} = \frac{820,88}{1015,4} = 0,808 \text{ л (808 мл)};$$

$$V_{52\%} = \frac{m_{52\%}}{\rho_{52\%}} = \frac{1026,1 - 820,88}{1059,0} = 0,194 \text{ л (194 мл)}.$$

Задача 9. Для нейтрализации 1 л 12%-ного раствора кислоты, плотность которого $\rho = 1080,0$ г/л, потребовался 191 мл 39%-ного раствора едкого натра NaOH , плотность которого $\rho = 1420,0$ г/л. Рассчитать молярную массу эквивалентов кислоты и определить кислоту.

Решение. Масса кислоты в 1 л данного раствора: $m_k = V_k \rho_k \omega_k = 1 \cdot 1080,0 \cdot 0,12 = 129,6$ г.

Масса едкого натра, израсходованного на нейтрализацию кислоты, $m_{\text{NaOH}} = V_{\text{NaOH}} \rho_{\text{NaOH}} \omega_{\text{NaOH}} = 0,191 \cdot 1420,0 \cdot 0,39 = 105,8$ г.

$$\text{Молярная масса эквивалентов NaOH } M_{\text{экв NaOH}} = \frac{M_{\text{NaOH}}}{z} = \frac{40}{1} = 40 \text{ г/моль экв.}$$

Согласно (2.6), молярная масса эквивалентов кислоты

$$M_{\text{экв к}} = \frac{M_{\text{экв NaOH}}}{m_{\text{NaOH}}} m_k = \frac{40}{105,8} 129,6 = 49,0 \text{ г/моль экв.}$$

Тогда кислота — H_2SO_4 ($z_{\text{экв}} = 2$), так как $M_{\text{H}_2\text{SO}_4} = M_{\text{экв}} z_{\text{экв}} = 49 \cdot 2 = 98$ г/моль.

Задача 10. Рассчитать объем 0,5н. раствора соляной кислоты, необходимый для растворения гидроксида железа (III) $\text{Fe}(\text{OH})_3$ массой $m_{\text{Fe}(\text{OH})_3} = 15$ г.

Решение. В соответствии с законом эквивалентов число молей эквивалентов HCl и $\text{Fe}(\text{OH})_3$: $n_{\text{экв HCl}} = n_{\text{экв Fe}(\text{OH})_3}$.

Поскольку

$$n_{\text{экв Fe}(\text{OH})_3} = \frac{m_{\text{Fe}(\text{OH})_3}}{M_{\text{экв Fe}(\text{OH})_3}} = \frac{z_{\text{экв Fe}(\text{OH})_3} m_{\text{Fe}(\text{OH})_3}}{M_{\text{Fe}(\text{OH})_3}} = \frac{3 \cdot 15}{107} = 0,42 \text{ моль экв};$$

$$n_{\text{экв HCl}} = V_{\text{HCl}} C_{\text{экв HCl}},$$

объем 0,5н. раствора HCl

$$V_{\text{HCl}} = \frac{n_{\text{экв Fe}(\text{OH})_3}}{C_{\text{экв HCl}}} = \frac{0,42}{0,5} = 0,841 \text{ л.}$$

Задача 11. Рассчитать объем 0,1н. раствора едкого натра NaOH, необходимый для нейтрализации 10 мл 0,1М раствора серной кислоты H_2SO_4 . Будет ли нейтрализован раствор H_2SO_4 при титровании раствором NaOH, если показатель титрования с индикатором метиловым оранжевым $pT = 4$? Какова относительная систематическая погрешность (индикаторная ошибка) титрования данного раствора H_2SO_4 с этим индикатором?

Решение. Так как $C_{\text{экв } H_2SO_4} = z_{\text{экв } H_2SO_4} C_{H_2SO_4} = 2 \cdot 0,1 = 0,2$ моль экв/л, объем 0,1н. раствора NaOH, необходимый для нейтрализации данного объема H_2SO_4 , согласно (2.16)

$$V_{\text{NaOH}} = \frac{V_{H_2SO_4} C_{\text{экв } H_2SO_4}}{C_{\text{экв NaOH}}} = \frac{10 \cdot 0,2}{0,1} = 20 \text{ мл.}$$

При нейтрализации водородный показатель конечного раствора $pH = 7$. Очевидно, что при титровании с метиловым оранжевым среда остается кислотной, так как показатель титрования $pT < 7$. В конечной точке титрования $pH = -\lg C_{H^+} =$

$= pT = 4$, следовательно, $C_{H^+} = 10^{-4}$ моль/л, а $C_{OH^-} = \frac{10^{-14}}{C_{H^+}} = 10^{-10}$ моль/л в соот-

ветствии с (2.18).

Систематическая погрешность титрования, согласно (2.19),

$$\eta_c = \left| \frac{C_{OH^-} - C_{H^+}}{C_0} \right| \cdot 100 = \left| \frac{10^{-10} - 10^{-4}}{0,1} \right| \cdot 100 = 0,1 \text{ \%}.$$

Задача 12. Вычислить массу йода I_2 , выделившегося при взаимодействии йодида калия KI массой $m_{KI} = 16,6$ г с 0,5М раствором дихромата калия $K_2Cr_2O_7$ объемом $V = 100$ мл, подкисленного серной кислотой H_2SO_4 .

Решение. Рассчитывают количество молей эквивалентов окислителя, учитывая, что число эквивалентности окислителя равно числу электронов, принятых одной его формульной единицей ($Cr_2O_7^{2-} + 14H^+ + 6e = 2Cr^{3+} + 7H_2O$):

$$n_{\text{экв } K_2Cr_2O_7} = VC z_{\text{экв } K_2Cr_2O_7} = 0,1 \cdot 0,5 \cdot 6 = 0,3 \text{ моль экв}$$

и восстановителя, учитывая, что число эквивалентности восстановителя равно числу электронов, отданных одной его формульной единицей ($I^- - e = 0,5I_2$):

$$n_{\text{экв KI}} = \frac{m_{KI}}{M_{KI}} z_{\text{экв KI}} = \frac{16,6}{166} 1 = 0,1 \text{ моль экв.}$$

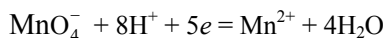
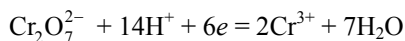
Поскольку окислитель взят в избытке, массу выделившегося I_2 рассчитывают по восстановителю. Согласно (2.6),

$$m_{I_2} = \frac{m_{KI}}{M_{\text{экв KI}}} M_{\text{экв } I_2} = n_{\text{экв KI}} \frac{M_{I_2}}{z_{\text{экв } I_2}} = 0,1 \frac{253,8}{2} = 12,7 \text{ г.}$$

Задача 13. Рассчитать массу перманганата калия $KMnO_4$, необходимую для замены дихромата калия $K_2Cr_2O_7$ массой $m_{K_2Cr_2O_7} = 10$ г в окислительно-восстановительной реакции в кислотной среде.

Решение. Для замены одного окислителя другим необходимо взять KMnO_4 в таком количестве, чтобы числа молей эквивалентов взаимозаменяемых окислителей были равны: $n_{\text{экв KMnO}_4} = n_{\text{экв K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7}$.

Процесс восстановления данных окислителей в кислотной среде протекает следующим образом:



поэтому молярные массы эквивалентов этих окислителей равны соответственно:

$$M_{\text{экв KMnO}_4} = \frac{M_{\text{KMnO}_4}}{z_{\text{экв KMnO}_4}} = \frac{158}{5} = 31,6 \text{ г/моль экв};$$

$$M_{\text{экв K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7} = \frac{M_{\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7}}{z_{\text{экв K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7}} = \frac{294}{6} = 49,0 \text{ г/моль экв.}$$

Используя (2.6), находят массу KMnO_4 :

$$m_{\text{KMnO}_4} = \frac{m_{\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7}}{M_{\text{экв K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7}} M_{\text{экв KMnO}_4} = \frac{10}{49} 31,6 = 6,5 \text{ г.}$$

Задачи для самостоятельного решения

1–10. Рассчитайте молярную массу эквивалентов металла и с помощью Периодической системы элементов, определите металл, при взаимодействии 1 г которого с разбавленной соляной кислотой выделяется водород объемом V , измеренным при давлении p и температуре T .

| № | V , л | p , мм рт. ст. | T , °C | № | V , л | p , мм рт. ст. | T , °C |
|---|---------|------------------|----------|----|---------|------------------|----------|
| 1 | 1,364 | 744 | 20 | 6 | 0,436 | 742 | 17 |
| 2 | 2,689 | 750 | 18 | 7 | 0,376 | 752 | 23 |
| 3 | 1,020 | 735 | 19 | 8 | 0,520 | 756 | 20 |
| 4 | 0,220 | 740 | 21 | 9 | 0,414 | 477 | 19 |
| 5 | 0,469 | 755 | 22 | 10 | 0,419 | 738 | 18 |

11–20. Рассчитайте объем водорода (н.у.), который потребуется для восстановления 100 г оксида, массовая доля металла в котором ω . Вычислите молярную массу эквивалентов металла и с помощью Периодической системы элементов определите металл.

| № | ω , % | № | ω , % |
|----|--------------|----|--------------|
| 11 | 74,39 | 16 | 83,48 |
| 12 | 82,71 | 17 | 89,70 |
| 13 | 69,41 | 18 | 88,83 |
| 14 | 78,77 | 19 | 79,90 |
| 15 | 92,83 | 20 | 93,10 |

21–30. Для нейтрализации 100 г 20%-ного по массе раствора одноосновной кислоты необходим раствор едкого натра массой m , в котором его массовая доля составляет ω . Рассчитайте молярную массу эквивалентов кислоты и определите ее формулу.

| № | m , г | ω , % | № | m , г | ω , % |
|----|---------|--------------|----|---------|--------------|
| 21 | 160,0 | 25 | 26 | 29,6 | 32 |
| 22 | 55,0 | 40 | 27 | 28,4 | 28 |
| 23 | 62,5 | 10 | 28 | 20,7 | 22 |
| 24 | 65,8 | 15 | 29 | 127,0 | 12 |
| 25 | 70,5 | 18 | 30 | 23,5 | 35 |

31–40. Рассчитайте объем 0,1н. раствора серной кислоты, необходимый для растворения гидроксида металла массой m .

| № | Гидроксид | m , г | № | Гидроксид | m , г |
|----|--------------------------|---------|----|--------------------------|---------|
| 31 | $\text{Mg}(\text{OH})_2$ | 10 | 36 | $\text{Fe}(\text{OH})_2$ | 35 |
| 32 | $\text{Al}(\text{OH})_3$ | 15 | 37 | $\text{Co}(\text{OH})_3$ | 40 |
| 33 | $\text{Mn}(\text{OH})_2$ | 20 | 38 | $\text{Sn}(\text{OH})_2$ | 45 |
| 34 | $\text{Zn}(\text{OH})_2$ | 25 | 39 | $\text{Pb}(\text{OH})_2$ | 50 |
| 35 | $\text{Cr}(\text{OH})_2$ | 30 | 40 | $\text{Cu}(\text{OH})_2$ | 55 |

41–60. Рассчитайте молярную концентрацию, молярную концентрацию эквивалентов, молярную концентрацию и массовую концентрацию раствора данного вещества, используя значение плотности данного раствора (см. табл. П.4.4).

| № | Раствор NaCl ρ , г/л | № | Раствор H_2SO_4 ρ , г/л | № | Раствор HCl ρ , г/л | № | Раствор CH_3COOH ρ , г/л |
|----|------------------------------|----|---|----|-----------------------------|----|--|
| 41 | 1010,0 | 46 | 1030,0 | 51 | 1015,0 | 56 | 1006,0 |
| 42 | 1050,0 | 47 | 1050,0 | 52 | 1035,0 | 57 | 1010,0 |
| 43 | 1080,0 | 48 | 1090,0 | 53 | 1055,0 | 58 | 1018,0 |
| 44 | 1120,0 | 49 | 1190,0 | 54 | 1080,0 | 59 | 1025,0 |
| 45 | 1170,0 | 50 | 1250,0 | 55 | 1125,0 | 60 | 1032,0 |

61–75. Рассчитайте массу соли и объем воды, необходимые для приготовления 1 л раствора NaCl заданного состава ω (см. табл. П.4.4).

| № | ω | № | ω | № | ω |
|----|----------|----|----------|----|----------|
| 61 | 0,01 | 66 | 0,08 | 71 | 0,18 |
| 62 | 0,02 | 67 | 0,10 | 72 | 0,20 |
| 63 | 0,03 | 68 | 0,12 | 73 | 0,22 |
| 64 | 0,04 | 69 | 0,14 | 74 | 0,24 |
| 65 | 0,06 | 70 | 0,16 | 75 | 0,26 |

76–95. Используя данные табл. П.4.4, рассчитайте объем раствора данной массовой доли ω , необходимый для приготовления 1 л 0,1н. раствора кислоты.

| H_2SO_4 | | | | HCl | | | |
|-----------|----------|----|----------|-------|----------|----|----------|
| № | ω | № | ω | № | ω | № | ω |
| 76 | 0,350 | 81 | 0,227 | 86 | 0,262 | 91 | 0,165 |
| 77 | 0,326 | 82 | 0,201 | 87 | 0,243 | 92 | 0,145 |
| 78 | 0,302 | 83 | 0,174 | 88 | 0,223 | 93 | 0,125 |
| 79 | 0,277 | 84 | 0,147 | 89 | 0,204 | 94 | 0,105 |
| 80 | 0,252 | 84 | 0,091 | 90 | 0,184 | 95 | 0,085 |

96–115. Рассчитайте объемы исходных растворов, которые необходимо смешать для приготовления 1 л раствора заданной концентрации (см. табл. П.4.4).

| № | Водные растворы HCl | | | № | Водные растворы CH_3COOH | | |
|-----|------------------------|------------|----------|-----|----------------------------|------------|----------|
| | исходные | | конечный | | исходные | | конечный |
| | ω_1 | ω_2 | ω | | ω_1 | ω_2 | ω |
| 96 | 0,262 | 0,064 | 0,184 | 101 | 0,56 | 0,08 | 0,40 |
| 97 | 0,223 | 0,044 | 0,165 | 102 | 0,52 | 0,04 | 0,28 |
| 98 | 0,243 | 0,085 | 0,204 | 103 | 0,48 | 0,12 | 0,36 |
| 99 | 0,145 | 0,004 | 0,105 | 104 | 0,44 | 0,16 | 0,20 |
| 100 | 0,204 | 0,024 | 0,125 | 105 | 0,40 | 0,04 | 0,32 |
| № | Водные растворы $NaCl$ | | | № | Водные растворы H_2SO_4 | | |
| | исходные | | конечный | | исходные | | конечный |
| | ω_1 | ω_2 | ω | | ω_1 | ω_2 | ω |
| 106 | 0,26 | 0,10 | 0,18 | 111 | 0,350 | 0,091 | 0,227 |
| 107 | 0,22 | 0,01 | 0,12 | 112 | 0,326 | 0,120 | 0,252 |
| 108 | 0,24 | 0,02 | 0,08 | 113 | 0,302 | 0,032 | 0,174 |
| 109 | 0,20 | 0,04 | 0,16 | 114 | 0,277 | 0,147 | 0,201 |
| 110 | 0,18 | 0,06 | 0,14 | 115 | 0,302 | 0,062 | 0,147 |

116–125. Составьте уравнение окислительно-восстановительной реакции и рассчитайте массу восстановителя, необходимую для взаимодействия с окислителем, объем V и концентрация C раствора которого заданы:

| № | Восстановитель | Окислитель | V , мл | C , моль/л | Среда |
|-----|----------------|------------|----------|--------------|-----------|
| 116 | KI | $KMnO_4$ | 100 | 0,80 | HCl |
| 117 | KI | $KMnO_4$ | 150 | 0,75 | H_2O |
| 118 | KI | KIO_3 | 200 | 0,65 | H_2SO_4 |
| 119 | $FeSO_4$ | $KMnO_4$ | 250 | 0,50 | KOH |
| 120 | $FeSO_4$ | K_2MnO_4 | 300 | 0,40 | KOH |
| 121 | $FeSO_4$ | $KClO_3$ | 350 | 0,30 | H_2SO_4 |

| № | Восстановитель | Окислитель | V , мл | C , моль/л | Среда |
|-----|--------------------------|-----------------------------------|----------|--------------|-------------------------|
| 122 | Na_2S | KIO_3 | 400 | 0,25 | H_2SO_4 |
| 123 | Na_2S | $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ | 450 | 0,20 | H_2SO_4 |
| 124 | Na_2SO_3 | $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ | 500 | 0,15 | H_2SO_4 |
| 125 | Zn | $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ | 550 | 0,10 | HCl |

126–135. Рассчитайте массу дихромата калия $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, которая потребуется для замены заданного окислителя массой m в окислительно-восстановительной реакции, протекающей в кислотной среде.

| № | Окислитель | m , г | № | Окислитель | m , г |
|-----|--------------------------|---------|-----|------------------------|---------|
| 126 | KMnO_4 | 10 | 131 | KClO_3 | 35 |
| 127 | K_2MnO_4 | 15 | 132 | KIO_3 | 40 |
| 128 | MnO_2 | 20 | 133 | NaClO | 45 |
| 129 | PbO_2 | 25 | 134 | KBrO | 50 |
| 130 | FeCl_3 | 30 | 135 | H_2O_2 | 55 |

136–145. Составьте уравнение окислительно-восстановительной реакции и рассчитайте массы продуктов окисления и восстановления, если восстановитель массой 10 г взаимодействует с окислителем, объем V , массовая доля ω и плотность ρ раствора которого заданы.

| № | Восстановитель | Окислитель | V , мл | ω | ρ , г/л |
|-----|--------------------------|-------------------------------------|----------|----------|--------------|
| 136 | H_2S | AgNO_3 | 250 | 0,20 | 1194,2 |
| 137 | Cu | FeCl_3 | 150 | 0,30 | 1291,0 |
| 138 | Fe | $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ | 200 | 0,25 | 1241,0 |
| 139 | KI | H_2O_2 | 100 | 0,28 | 1104,0 |
| 140 | S | KClO_4 | 2000 | 0,01 | 1005,4 |
| 141 | H_2O_2 | $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7^*$ | 300 | 0,10 | 1070,3 |
| 142 | K_2S | KIO_3^* | 100 | 0,06 | 1051,5 |
| 143 | FeSO_4 | KMnO_4^* | 35 | 0,06 | 1041,4 |
| 144 | HI | HIO_3 | 10 | 0,30 | 1321,8 |
| 145 | Na_2SO_3 | NaBrO_3 | 40 | 0,24 | 1219,3 |

* В кислотной среде (H_2SO_4).

ЛР 1. Окислительно-восстановительные реакции

Цель работы — ознакомление с основными закономерностями процессов окисления и восстановления, освоение методик составления уравнений окислительно-восстановительных реакций, изучение окислительно-восстановительных свойств металлов, неметаллов и их соединений.

Опыты в работе сгруппированы в соответствии с классификацией окислительно-восстановительных реакций (см. гл. 1): межмолекулярные — опыты 1–5; внутримолекулярные — опыт 6; реакции диспропорционирования — опыт 7; реакции контрпропорционирования — опыт 8.

Опыт 1. Сравнение восстановительных свойств металлов. Предлагается исследовать процессы окисления металлов разбавленными растворами кислот. В качестве окислителя используется разбавленная соляная (или серная) кислота, в качестве восстановителей — магний, цинк, алюминий, железо, свинец, медь (по указанию преподавателя).

Последовательность проведения:

- 1) в шесть пробирок, стоящих в штативе, налейте по 2–3 мл 1М раствора соляной HCl или серной H₂SO₄ кислот;
- 2) внесите в первую пробирку кусочек магния, во вторую — цинка, в третью — алюминия, в четвертую — железа, в пятую — свинца, в шестую — меди;
- 3) наблюдайте выделение пузырьков газа. Если газ не образуется или образуется медленно, слегка нагрейте пробирку в пламени горелки.

Обработка результатов:

- 1) исходные данные, наблюдения, уравнения протекающих реакций и выводы занесите в табл. Л.1.1;

Таблица Л.1.1

Результаты эксперимента

| Исходные данные | | Наблюдения | | Выводы | |
|-----------------------|---|----------------------------|---------------|--|---|
| № пробирки | Металл, реагирующий с раствором кислоты | Выделение пузырьков газа | | Ряд восстановительной способности металлов | Электрохимический ряд напряжений металлов |
| | | без нагревания | с нагреванием | | |
| 1 | Магний Mg | | | | |
| 2 | Цинк Zn | | | | |
| 3 | Алюминий Al | | | | |
| 4 | Железо Fe | | | | |
| 5 | Свинец Pb | | | | |
| 6 | Медь Cu | | | | |
| Уравнение | | | | | |
| полуреакции окисления | | полуреакции восстановления | | суммарной окислительно-восстановительной реакции | |
| | | | | Mg + HCl → Zn + HCl → Al + HCl → Fe + HCl → Pb + HCl → Cu + HCl → | |

- 2) определите, какой газ образуется в результате взаимодействия металлов с растворами кислот. Сравните интенсивность выделения пузырьков газа в пробирках. Сделайте выводы об активности металлов как восстановителей;
- 3) напишите уравнения протекающих окислительно-восстановительных реакций, используя метод электронного баланса;
- 4) на основании сделанных выводов расположите металлы в порядке убывания их восстановительной способности (активности). Сравните составленный ряд активностей металлов с электрохимическим рядом напряжений металлов (табл. П.6.1).

Опыт 2. Вытеснение металлов из растворов их солей. Известно, что более активные металлы способны восстанавливать менее активные металлы из растворов их солей. На основании выводов опыта 1 предположите, какие металлы могут восстановить медь из растворов ее солей. Проверьте свои предположения.

Последовательность проведения:

- 1) налейте в пробирки по 2–3 мл 1М раствора хлорида меди (II) CuCl_2 и внесите в каждую кусочек одного из выбранных вами металлов;
- 2) наблюдайте выделение меди по образованию осадка красно-коричневого цвета. Если медь не выделяется, слегка нагрейте пробирку.

Обработка результатов:

- 1) исходные данные, наблюдения, уравнения протекающих реакций и выводы занесите в табл. Л.1.2;
- 2) сравните интенсивность выделения меди в пробирках и сделайте выводы о восстановительной активности металлов;
- 3) напишите уравнения протекающих окислительно-восстановительных реакций, используя метод электронного баланса;
- 4) расположите металлы в порядке убывания их активности в реакции с хлоридом меди (II) и сравните составленный вами ряд с рядом электрохимических напряжений металлов (см. табл. П.6.1);
- 5) на основании табл. Л.1.1 предположите, какие другие металлы могут быть вытеснены из растворов их солей. Напишите уравнения соответствующих окислительно-восстановительных реакций. Проверьте свои предположения, выбрав соответствующие реагенты: металл и раствор соли (п. 5 выполняется по указанию преподавателя).

Таблица Л.1.2

Результаты эксперимента

| Исходные данные | | Наблюдения | | Выводы | |
|-----------------------|---|----------------------------|---------------|---|---|
| № пробирки | Металл, реагирующий с раствором соли меди | Выделение осадка меди | | Ряд восстановительной способности металлов | Электрохимический ряд напряжений металлов |
| | | без нагревания | с нагреванием | | |
| 1 | Магний Mg | | | | |
| 2 | Цинк Zn | | | | |
| 3 | Алюминий Al | | | | |
| 4 | Железо Fe | | | | |
| 5 | Свинец Pb | | | | |
| Уравнение | | | | | |
| полуреакции окисления | | полуреакции восстановления | | суммарной окислительно-восстановительной реакции | |
| | | | | $\text{Mg} + \text{CuCl}_2 \rightarrow$ $\text{Zn} + \text{CuCl}_2 \rightarrow$ $\text{Al} + \text{CuCl}_2 \rightarrow$ $\text{Fe} + \text{CuCl}_2 \rightarrow$ $\text{Pb} + \text{CuCl}_2 \rightarrow$ | |

Опыт 3. Сравнение окислительной активности галогенов. В данном опыте предлагается сравнить окислительную активность галогенов, используя реакции взаимодействия галогенов с соответствующими галогенидами.

Внимание! Опыт выполняется в вытяжном шкафу

Последовательность проведения:

- 1) налейте в одну пробирку 2–3 мл раствора йодида калия KI, а в другую — 2–3 мл бромид калия KBr;
- 2) добавьте в пробирки с помощью капельной пипетки несколько капель хлорной воды ($\text{Cl}_2 \text{ aqua}$). Наблюдайте изменение окраски растворов;
- 3) добавьте в каждую из пробирок по 2–3 мл бензола;
- 4) закройте пробирки пробками и энергично встряхните их. Дайте слоям жидкости в пробирках разделиться. Сравните их окраску. Подтвердите присутствие свободных йода и брома, добавив в пробирки по 2–3 капли крахмального клейстера или полоску крахмальной бумаги. Бром образует с крахмалом оранжево-красный продукт, а йод — продукт темно-синего цвета;
- 5) повторите пп. 1–4, заменив KBr на KCl, а хлорную воду бромной водой ($\text{Br}_2 \text{ aqua}$);
- 6) повторите пп. 1–4, заменив KI на KCl, а хлорную воду раствором йода в растворе KI.

Обработка результатов:

- 1) исходные данные, наблюдения, уравнения протекающих реакций и выводы занесите в табл. Л.1.3;

Таблица Л.1.3

Результаты эксперимента

| Исходные данные | | | | Наблюдения | | |
|--------------------------------------|----------------------------|--|--------------------------|---|---|---------------------------|
| Реагирующие вещества | | | | Окраска водного раствора после взаимодействия реагентов | Окраска бензольного раствора после расслоения жидкостей | Окраска крахмальной пробы |
| Галогенид | | Галоген | | | | |
| Формула | Окраска водного раствора | Формула | Окраска водного раствора | | | |
| KI KBr KI KCl KBr KCl | | Cl ₂ Cl ₂ Br ₂ Br ₂ I ₂ I ₂ | | | | |
| Уравнение | | | | Вывод | | |
| полуреакции окисления | полуреакции восстановления | суммарной окислительно-восстановительной реакции | | Ряд окислительной активности галогенов | | |
| | | KI + Cl ₂ → KBr + Cl ₂ → KI + Br ₂ → KCl + Br ₂ → KBr + I ₂ → KCl + I ₂ → | | | | |

- 2) объясните наблюдаемые изменения окраски водных растворов и растворов в бензоле после взаимодействия с соответствующими солями. По результатам крахмальной пробы отметьте присутствие в растворе йода и брома;
- 3) сделайте выводы об окислительной активности галогенов;
- 4) напишите уравнения протекающих окислительно-восстановительных реакций, используя метод электронного баланса;
- 5) на основании выводов расположите галогены в порядке убывания их окислительной активности;
- 6) укажите, какое место в ряду окислительной активности галогенов занимает фтор и почему в данном эксперименте он не исследуется.

Опыт 4. Восстановление перманганата калия KMnO_4 в различных средах.

Состав продуктов восстановления перманганат-иона MnO_4^- зависит от реакции среды (кислотная, нейтральная, щелочная), в которой протекают окислительно-восстановительные процессы. В данном опыте предлагается исследовать влияние среды на реакцию взаимодействия сульфита натрия Na_2SO_3 и перманганата калия KMnO_4 . Следует учитывать, что водные растворы, содержащие ионы MnO_4^- , окрашены в фиолетовый цвет; содержащие ионы MnO_4^{2-} — в зеленый; содержащие ионы Mn^{2+} — практически бесцветны, точнее, при большой концентрации имеют слабо-розовую окраску, которую растворам придают аквакомплексы $[\text{Mn}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$; а осадок $\text{MnO}(\text{OH})_2$ — бурого цвета.

Последовательность проведения:

- 1) налейте в три пробирки по 2–3 мл 0,1М раствора перманганата калия KMnO_4 ;
- 2) в первую пробирку добавьте 1–2 мл 1М раствора серной кислоты H_2SO_4 , во вторую — 1–2 мл дистиллированной воды, в третью — 1–2 мл 2М раствора едкого кали KOH . Отметьте окраску раствора в пробирках;

Таблица Л.1.4

Результаты эксперимента

| Исходные данные | | | | | Наблюдения | Выводы | |
|-----------------------|--------------------------|---------------------------------|--------------------------|---|---|-----------------------------------|-----------------------------------|
| Окислитель | | Восстановитель | | Среда | Окраска водного раствора после взаимодействия | Продукт восстановления окислителя | Глубина восстановления окислителя |
| Формула | Окраска водного раствора | Формула | Окраска водного раствора | | | | |
| KMnO ₄ | | Na ₂ SO ₃ | | H ₂ SO ₄ H ₂ O KOH | | | |
| Уравнение | | | | | | | |
| полуреакции окисления | | полуреакции восстановления | | суммарной окислительно-восстановительной реакции | | | |
| | | | | Na ₂ SO ₃ + KMnO ₄ + H ₂ SO ₄ → Na ₂ SO ₃ + KMnO ₄ + H ₂ O → Na ₂ SO ₃ + KMnO ₄ + KOH → | | | |

3) в каждую пробирку добавьте по 2–3 мл 0,2М раствора сульфита натрия Na_2SO_3 . Отметьте происходящие изменения (изменения окраски, образование осадка и др.).

Обработка результатов:

- 1) исходные данные, наблюдения, уравнения протекающих реакций и выводы занесите в табл. Л.1.4;
- 2) объясните наблюдаемые изменения окраски растворов, сопоставляя с известными окрасками осадка и растворов соответствующих ионов;
- 3) напишите уравнения протекающих окислительно-восстановительных реакций, используя метод электронно-ионных полуреакций;
- 4) сделайте вывод, при какой реакции среды глубина восстановления перманганат-иона больше.

Опыт 5. Окислительно-восстановительные свойства пероксида водорода и нитрит-иона. Пероксид водорода H_2O_2 и нитрит-ион NO_2^- в окислительно-восстановительных реакциях проявляют двойственный характер: при взаимодействии с окислителями выступают в роли восстановителя, а реагируя с восстановителями — в роли окислителя. Предлагается исследовать двойственность поведения H_2O_2 и NO_2^- в реакциях взаимодействия с KMnO_4 и KI в кислотной среде.

Последовательность проведения:

- 1) приготовьте две пробирки. В первую налейте 2–3 мл 0,1М раствора йодида калия KI и 1–2 мл 1М раствора серной кислоты H_2SO_4 , во вторую — 2–3 мл 0,1М раствора перманганата калия KMnO_4 и 1–2 мл 1М раствора H_2SO_4 . Отметьте окраску растворов;
- 2) в каждую пробирку прилейте по 2–3 мл концентрированного раствора H_2O_2 . Отметьте наблюдаемые изменения окраски растворов. Обратите внимание на выделение пузырьков газа во второй пробирке;
- 3) докажите образование в первой пробирке свободного йода I_2 , добавив в пробирку несколько капель крахмального клейстера или воспользовавшись полоской крахмальной бумаги. Йод образует с крахмалом продукт темно-синего цвета;
- 4) повторите пп. 1–3, заменив раствор H_2O_2 0,1М раствором нитрита натрия NaNO_2 .

Обработка результатов:

- 1) исходные данные, наблюдения, уравнения протекающих реакций и выводы занесите в табл. Л.1.5;
- 2) объясните происходящие изменения окраски растворов и результат крахмальной пробы. Укажите, какие газы выделяются при взаимодействии H_2O_2 и NaNO_2 с KMnO_4 ;
- 3) напишите уравнения протекающих окислительно-восстановительных реакций, используя метод электронно-ионных полуреакций;
- 4) сделайте вывод, в каких реакциях H_2O_2 и NaNO_2 являются окислителями, а в каких — восстановителями.

Таблица Л.1.5

Результаты эксперимента

| Исходные данные | | | | Наблюдения | Выводы | | |
|-------------------------------|--------------------------|----------------------------|--------------------------|--|---|------------------|---|
| Реагирующие вещества | | | | Среда | Окраска водного раствора после взаимодействия | Продукты реакции | Роль H ₂ O ₂ (NaNO ₂) в реакции |
| Формула | Окраска водного раствора | Формула | Окраска водного раствора | | | | |
| H ₂ O ₂ | | KMnO ₄ | | H ₂ SO ₄ | | | |
| NaNO ₂ | | KI | | H ₂ SO ₄ | | | |
| | | KMnO ₄ | | H ₂ SO ₄ | | | |
| | | KI | | H ₂ SO ₄ | | | |
| Уравнение | | | | | | | |
| полуреакции окисления | | полуреакции восстановления | | суммарной окислительно-восстановительной реакции | | | |
| | | | | H ₂ O ₂ + KMnO ₄ + H ₂ SO ₄ → H ₂ O ₂ + KI + H ₂ SO ₄ → NaNO ₂ + KMnO ₄ + H ₂ SO ₄ → NaNO ₂ + KI + H ₂ SO ₄ → | | | |

Опыт 6. Разложение дихромата аммония. Дихромат аммония $(\text{NH}_4)_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ является неустойчивым соединением и при нагревании разлагается: $(\text{NH}_4)_2\text{Cr}_2\text{O}_7 \xrightarrow{t^\circ} \text{Cr}_2\text{O}_3 + \text{N}_2 + \text{H}_2\text{O}$. Процесс разложения сопровождается изменением степеней окисления элементов, составляющих соединение. Предлагается исследовать данную внутримолекулярную окислительно-восстановительную реакцию.

Внимание! Опыт выполняется в вытяжном шкафу

Последовательность проведения:

- 1) в пробирку положите 2–3 г соли $(\text{NH}_4)_2\text{Cr}_2\text{O}_7$;
- 2) осторожно нагрейте пробирку в небольшом пламени горелки. Наблюдая процесс термического разложения соли, обратите внимание на изменение окраски реактива и выделение газов;
- 3) поднесите к открытому концу пробирки, не закрывая ее, часовое стекло. Обратите внимание на появление на нем капель воды;
- 4) поднесите к открытому концу пробирки тлеющую лучину. Обратите внимание на затухание лучины.

Обработка результатов:

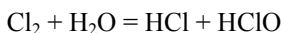
- 1) исходные данные, наблюдения, уравнения протекающих реакций и выводы занесите в табл. Л.1.6;
- 2) объясните наблюдаемые явления, учитывая образование продуктов разложения соли;
- 3) составьте уравнение реакции разложения термического дихромата аммония, используя метод электронного баланса;
- 4) сделайте вывод, какие атомы в данном соединении выступают в роли окислителя или восстановителя при протекании внутримолекулярной окислительно-восстановительной реакции.

Таблица Л.1.6

Результаты эксперимента

| Исходные данные | | | Наблюдения | Вывод |
|--|----------------------------|--|------------------------------|-------|
| Реагент | | Условия проведения эксперимента | Изменение окраски кристаллов | |
| Формула | Цвет кристаллов | | | |
| (NH ₄) ₂ Cr ₂ O ₇ | | | | |
| Уравнение | | | | |
| полуреакции окисления | полуреакции восстановления | суммарной окислительно-восстановительной реакции | | |
| | | (NH ₄) ₂ Cr ₂ O ₇ $\xrightarrow{t^{\circ}}$ | | |

Опыт 7. Самоокисление—самовосстановление галогенов. Степень окисления галогенов в простых веществах является промежуточной, что обуславливает их неустойчивость и склонность к реакциям диспропорционирования (дисмутации). Например, реакция дисмутация хлора в воде протекает по уравнению:



Как и окислительная активность, склонность галогенов к самоокислению — самовосстановлению зависит от положения элемента в Периодической системе элементов.

Предлагается исследовать реакции диспропорционирования галогенов. Наличие продуктов дисмутации галогена можно установить по изменению окраски универсальной индикаторной бумаги, так как продукты данной реакции — кислоты. Универсальный индикатор относится к группе кислотно-основных индикаторов, изменяющих окраску в зависимости от характера среды (см. § 2.2). Чем больше в водном растворе галогена продуктов дисмутации, тем больше окраска универсального индикатора смещена к красной области спектра.

По количеству капель щелочи, необходимых для нейтрализации растворов, также можно судить о степени дисмутации галогенов (табл. Л.1.7а).

Таблица Л.1.7а

Цвет универсального индикатора (раствора или бумаги)

| Среда | | | | |
|--|--------------------------------|-----------------|---------------------------------------|------------------------------------|
| кислотная | | нейтральная | щелочная | |
| Направление усиления кислотности среды | Цвет индикатора | Цвет индикатора | Направление усиления щелочности среды | Цвет индикатора |
| ↑ | Красный Оранжевый Желтый | Зеленый | ↓ | Бирюзовый Голубой Фиолетовый |

Внимание! Опыт выполняется в вытяжном шкафу

Последовательность проведения:

- 1) в три пробирки налейте по 2 мл водных растворов галогенов: в первую — Cl_2 , во вторую — Br_2 , в третью — I_2 (водный раствор в растворе KI);
- 2) определите реакцию среды каждого раствора, используя указатель окраски универсального индикатора. Для этого пипеткой нанесите каплю раствора на полоску индикаторной бумаги;
- 3) по каплям с помощью пипетки в каждую пробирку приливайте 1М раствор едкого кали KOH (или едкого натра NaOH). Необходимое количество капель раствора KOH контролируйте по цвету универсальной индикаторной бумаги для нейтральной среды, а также по исчезновению характерного запаха или окраски водного раствора галогена.

Обработка результатов:

- 1) исходные данные, наблюдения, уравнения протекающих реакций и выводы занесите в табл. Л.1.76;

Таблица Л.1.76

Результаты эксперимента

| Исходные данные | Наблюдения | | | Вывод |
|--|---|---|---|--|
| Водный раствор галогена | Цвет универсального индикатора в водном растворе галогена | Характер среды в водном растворе галогена | Количество капель 1М раствора KOH , необходимое для нейтрализации раствора | Ряд галогенов по увеличению интенсивности реакции дисмутации |
| Cl_2 Br_2 I_2 | | | | |
| Уравнения | | | | |
| полуреакций окисления | полуреакций восстановления | суммарной окислительно-восстановительной реакции | | реакции нейтрализации |
| | | $\text{Cl}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow$ $\text{Br}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow$ $\text{I}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow$ | | |

- 2) укажите реакцию среды в растворах галогенов и количество капель щелочи, необходимое для нейтрализации раствора;
- 3) сделайте вывод, какой из галогенов в большей степени подвергается диспропорционированию. Расположите галогены в порядке увеличения степени дисмутации;
- 4) сравните ряд интенсивности реакций самоокисления — самовосстановления галогенов с рядом их окислительной активности, составленным по результатам опыта 3;

- 5) составьте уравнения реакций диспропорционирования галогенов в воде, используя метод электронно-ионных полуреакций;
- 6) составьте уравнения реакций нейтрализации водных растворов галогенов;
- 7) поясните, почему в данном опыте не исследуется водный раствор фтора F_2 . Подвергается ли этот галоген дисмутации?

Опыт 8. Взаимодействие соединений йода. При взаимодействии соединений, содержащих один и тот же элемент с различными степенями окисления, возможно протекание реакций, которые сопровождаются образованием продукта, содержащего данный элемент в промежуточной степени окисления. Предлагается исследовать реакции контрпропорционирования на примере взаимодействия йодида калия KI и йодата калия KIO_3 .

Внимание! Опыт выполняется в вытяжном шкафу

Последовательность проведения:

- 1) в пробирку налейте 1–2 мл 0,1М раствора KI . Добавьте 2–3 капли 1М раствора H_2SO_4 . Обратите внимание на окраску исходного раствора;
- 2) прилейте в пробирку 1–2 мл 0,1М раствора KIO_3 . Отметьте происходящие изменения окраски раствора;
- 3) прилейте в ту же пробирку 1–2 мл бензола. Закройте пробирку пробкой и энергично встряхните. Дайте слоям жидкости в пробирке разделиться. Отметьте окраску бензольного слоя, сравните ее с аналогичной окраской бензольного раствора йода, установленной вами в опыте 3 (см. табл. Л.1.3);
- 4) подтвердите образование свободного йода I_2 с помощью крахмальной пробы, как указано в опыте 3.

Обработка результатов:

- 1) исходные данные, наблюдения, уравнения протекающих реакций и выводы занесите в табл. Л.1.8;

Таблица Л.1.8

Результаты эксперимента

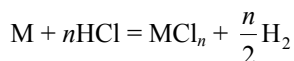
| Исходные данные | | | | Наблюдения | | |
|-----------------------|----------------------------|--|--------------------------|---|---|---------------------------|
| Реагирующие вещества | | | | Окраска водного раствора после взаимодействия реагентов | Окраска бензольного раствора после расслоения жидкостей | Окраска крахмальной пробы |
| Йодид | | Йодат | | | | |
| Формула | Окраска водного раствора | Формула | Окраска водного раствора | | | |
| KI | | KIO ₃ | | | | |
| Уравнение | | | | | Вывод | |
| полуреакции окисления | полуреакции восстановления | суммарной окислительно-восстановительной реакции | | | Характер реагентов | |
| | | KI + KIO ₃ + H ₂ SO ₄ → | | | Окислитель Восстановитель | |

- 2) объясните наблюдаемые изменения окраски раствора и результат крахмальной пробы;
- 3) составьте уравнение реакции контрпропорционирования соединений йода, используя метод электронно-ионных полуреакций;
- 4) сделайте вывод, какое соединение йода выступает в качестве окислителя или восстановителя.

ЛР 2. Химический эквивалент

Цель работы — ознакомление с понятием химического эквивалента вещества с помощью простых методов определения молярной массы химических эквивалентов и расчетов на основе закона эквивалентов.

Опыт 1. Определение молярной массы химических эквивалентов металла. Предлагается определить молярную массу химических эквивалентов металла косвенным методом, основанным на измерении объема водорода, выделяющегося в результате взаимодействия избытка соляной кислоты с металлом известной массы:



Используемый для этой цели прибор — эвдиометр (рис. Л.2.1) представляет собой две укрепленные на штативе и соединенные резиновой трубкой бюретки емкостью 50 мл, одна (1) из которых плотно соединена с реакционным сосудом, а другая (2) открыта. В эвдиометр наливают воду приблизительно до половины высоты бюреток. Система сообщающихся сосудов позволяет выравниванием уровней воды в бюретках создать в приборе атмосферное давление. Объем выделившегося H_2 определяют по разности уровней воды в одной из бюреток до и после проведения опыта при давлении в закрытой бюретке, равном атмосферному. В качестве реакционного сосуда используют пробирку с боковой трубкой (3).

Молярная масса химических эквивалентов металла $M_{\text{экв М}}$ согласно (2.8)

$$M_{\text{экв М}} = \frac{m_{\text{М}}}{V_{\text{H}_2}} V_{\text{экв H}_2}$$

где $m_{\text{М}}$ — масса металла; V_{H_2} — измеренный объем H_2 ; $V_{\text{экв H}_2}$ — молярный объем

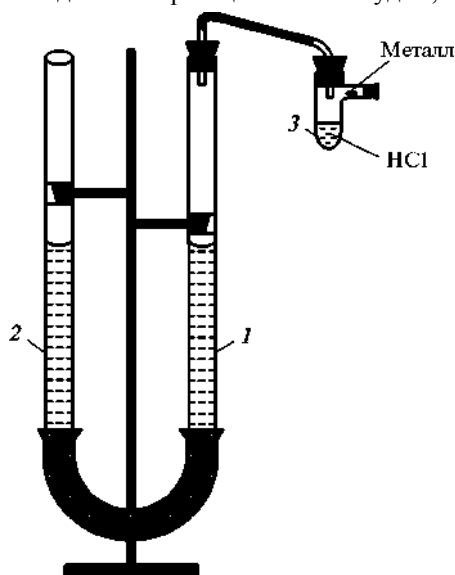


Рис. Л.2.1. Эвдиометр:

1, 2 — бюретки; 3 — реакционный сосуд

химических эквивалентов водорода при условиях опыта.

В соответствии с (2.3)

$$V_{\text{экв H}_2} = \frac{T}{T_0} \frac{p_0}{p_{\text{H}_2}} V_{0 \text{ экв H}_2},$$

где T — температура, при которой проводится эксперимент; p_{H_2} — парциальное давление H_2 в закрытой бюретке; $V_{0 \text{ экв H}_2}$ — молярный объем химических эквивалентов водорода при нормальных условиях ($T_0 = 273,15 \text{ K}$; $p_0 = 101,3 \text{ кПа} = 760 \text{ мм рт. ст.}$). Поскольку число эквивалентности водорода $z_{\text{экв}} = 2$, то в силу (2.2) $V_{0 \text{ экв H}_2} = \frac{22,414}{2} = 11,207 \text{ л/моль}$.

В результате выравнивания уровней воды в эвдиометре общее давление в закрытой бюретке равно атмосферному, поэтому парциальное давление водорода p_{H_2} равно разности атмосферного давления $p_{\text{атм}}$ и давления насыщенного водяного пара $p_{\text{H}_2\text{O}}$ при температуре опыта (даже при комнатной температуре давление пара над поверхностью воды значительное и им нельзя пренебрегать):

$$p_{\text{H}_2} = p_{\text{атм}} - p_{\text{H}_2\text{O}}$$

Следовательно, расчетная формула молярной массы химических эквивалентов металла имеет вид

$$M_{\text{экв M}} = \frac{m_{\text{M}}}{V_{\text{H}_2}} \frac{Tp_0 V_{0 \text{ экв H}_2}}{T_0 (p_{\text{атм}} - p_{\text{H}_2\text{O}})}.$$

Последовательность проведения:

- 1) в реакционный сосуд налейте до одной четверти его объема 20...30%-ный раствор соляной кислоты, а в боковую трубку, досуха вытертую фильтровальной бумагой, поместите полученную у лаборанта навеску металла. Запишите массу металла;
- 2) отверстия реакционного сосуда тщательно закройте пробками и присоедините сосуд к прибору;
- 3) проверьте герметичность эвдиометра. Для этого поднимите или опустите открытую бюретку на 10...15 см. Если при этом уровень воды в закрытой бюретке практически не изменяется, прибор герметичен. Если уровни в бюретках выравниваются, следует плотнее вставить пробки в бюретке и пробирке;
- 4) убедившись в герметичности эвдиометра, давление в приборе приведите к атмосферному, установив уровни воды в бюретках на одной высоте. Запишите положение нижнего края мениска в закрытой бюретке до начала реакции $h_{\text{нач}}$;
- 5) поверните реакционный сосуд так, чтобы металл оказался в растворе кислоты;
- 6) водород, выделяющийся в результате реакции, вытесняет воду из закрытой бюретки. Чтобы давление внутри прибора было близко к атмосферному, при прохож-

дении реакции перемещайте открытую бюретку вниз, поддерживая уровни воды в бюретках на одной высоте;

7) после окончания реакции и охлаждения реакционного сосуда до комнатной температуры вновь тщательно установите одинаковые уровни воды в бюретках, перемещая бюретку 2. Запишите положение нижнего края мениска в бюретке 1 после окончания реакции $h_{\text{кон}}$;

8) откройте пробку реакционного сосуда и установите бюретки в исходное положение;

9) для получения более точных результатов опыт повторите еще раз.

Обработка результатов:

1) исходные данные, условия проведения опыта, результаты измерений и расчетов занесите в табл. Л.2.1;

Таблица Л.2.1

Результаты эксперимента

| № опыта | Условия проведения опыта | | | Результаты измерений | | |
|---------|---------------------------------|---------------------------------|---|--|------------------------------------|-----------------------------|
| | T, K | $p_{\text{атм}},$ мм рт. ст. | $p_{\text{H}_2\text{O}},$ мм рт. ст. | $m_M, \text{г}$ | $h_{\text{нач}}, \text{мл}$ | $h_{\text{кон}}, \text{мл}$ |
| 1 | | | | | | |
| 2 | | | | | | |
| № опыта | Результаты расчетов | | | | | |
| | $p_{\text{H}_2},$ мм рт. ст. | $V_{\text{H}_2},$ мл | $M_{\text{экв М эксп}},$ г/моль | $\bar{M}_{\text{экв М эксп}},$ г/моль | $M_{\text{экв М теор}},$ г/моль | η |
| 1 | | | | | | |
| 2 | | | | | | |

2) рассчитайте объем выделившегося водорода по разности конечного и начального уровней воды в закрытой бюретке $V_{\text{H}_2} = h_{\text{кон}} - h_{\text{нач}}$;

3) определите парциальное давление $p_{\text{H}_2\text{O}}$ водяного пара при температуре опыта (табл. П.4.1);

4) по результатам опыта рассчитайте молярную массу химических эквивалентов металла $M_{\text{экв М эксп}}$;

5) вычислите среднее значение молярной массы химических эквивалентов $\bar{M}_{\text{экв М эксп}}$, если результаты имеют расхождение в пределах 1 г/моль. Если разность значений молярной массы химических эквивалентов имеет большее значение, следует опыт повторить вновь;

6) используя Периодическую систему элементов, рассчитайте теоретические значения молярной массы химических эквивалентов $M_{\text{экв М теор}}$ магния, алюминия и цинка по формуле (2.1);

7) сравнивая результат эксперимента с теоретическими значениями молярной массы химических эквивалентов металлов, определите, какой из металлов (Mg, Al или Zn) был взят для исследования;

8) проверьте точность результатов опыта, вычислив относительную ошибку эксперимента по формуле

$$\eta = \left| \frac{M_{\text{экв М теор}} - \bar{M}_{\text{экв М эксп}}}{M_{\text{экв М теор}}} \right| \cdot 100 \%;$$

9) укажите, какие операции эксперимента вносят наибольшие погрешности в значение молярной массы химических эквивалентов металла;

10) напишите уравнение проведенной реакции.

Опыт 2. Определение молярного объема химических эквивалентов и числа эквивалентности углекислого газа. Предлагается определить молярный объем химических эквивалентов углекислого газа CO_2 , а также рассчитать число эквивалентности.

Масса одного из реагирующих веществ (Na_2CO_3) известна. Определив объем выделившегося в результате реакции



газа, можно рассчитать молярный объем химических эквивалентов CO_2 в условиях опыта

$$V_{\text{экв CO}_2} = \frac{M_{\text{экв Na}_2\text{CO}_3}}{m_{\text{Na}_2\text{CO}_3}} V_{\text{CO}_2},$$

где $M_{\text{экв Na}_2\text{CO}_3}$ — молярная масса химических эквивалентов Na_2CO_3 ; $m_{\text{Na}_2\text{CO}_3}$ — масса прореагировавшего карбоната натрия; V_{CO_2} — объем образовавшегося в результате реакции CO_2 .

Молярный объем химических эквивалентов CO_2 следует привести к нормальным условиям в соответствии с (2.3)

$$V_{0 \text{ экв CO}_2} = \frac{T_0}{T} \frac{p_{\text{CO}_2}}{p_0} V_{\text{экв CO}_2},$$

где $V_{0 \text{ экв CO}_2}$ — молярный объем химических эквивалентов CO_2 при нормальных условиях; T — температура проведения опыта; p_{CO_2} — парциальное давление CO_2 . Зная молярный объем идеального газа $V_{0 \text{ M}} = 22,414$ л/моль (н.у.), можно рассчитать число эквивалентности CO_2 по (2.2):

$$z_{\text{экв}} = \frac{V_{0 \text{ M}}}{V_{0 \text{ экв CO}_2}}.$$

Для определения объема CO_2 используют тот же прибор, что и в предыдущем опыте (см. рис. Л.2.1). В качестве жидкости, заливаемой в сообщающиеся сосуды, в данном опыте применяют насыщенный водный раствор NaHCO_3 . Реакционным сосудом в этом опыте является двухколенная пробирка Оствальда (рис. Л.2.2), в одно колено которой наливают заданный объем (от 5 до 10 мл) 0,2М раствора соды Na_2CO_3 ,

а в другое — 5 мл 10...15%-ного раствора H_2SO_4 . Для проведения химической реакции раствор кислоты переливают в раствор соды поворотом пробирки.

Объем выделившегося углекислого газа V_{CO_2} определяют по разности уровней жидкости в одной из бюреток до и после проведения опыта при давлении в закрытой бюретке, равном атмосферному.

Парциальное давление углекислого газа p_{CO_2} равно разности между атмосферным давлением $p_{\text{атм}}$ и давлением насыщенного водяного пара $p_{\text{H}_2\text{O}}$ над насыщенным водным раствором NaHCO_3 в закрытой бюретке:

$$p_{\text{CO}_2} = p_{\text{атм}} - p_{\text{H}_2\text{O}}$$

Давление насыщенного водяного пара при температуре опыта можно определить по табл. П.4.1.

Учитывая, что серную кислоту берут в избытке, массу прореагировавшего карбоната натрия определяют по формуле:

$$m_{\text{Na}_2\text{CO}_3} = CVM_{\text{Na}_2\text{CO}_3}$$

где C — молярная концентрация раствора соды, моль/л (в данном опыте $C = 0,2$ моль/л); V — объем раствора соды, л; $M_{\text{Na}_2\text{CO}_3}$ — молярная масса Na_2CO_3 , г/моль.

Последовательность проведения:

- 1) отмерьте с помощью мерного цилиндра 5 мл 10...15%-ного раствора H_2SO_4 и перелейте в одно из колен пробирки Оствальда;
- 2) отмерьте указанный преподавателем (5, 7 или 10 мл) объем 0,2М раствора соды Na_2CO_3 и осторожно перелейте в другое колено пробирки Оствальда;
- 3) присоедините пробирку Оствальда к эвдиометру;
- 4) проверьте герметичность прибора. Для этого поднимите или опустите бюретку 2 на 10...15 см. Если при этом уровень жидкости в бюретке 1 практически не изменяется, прибор герметичен. Если уровни в бюретках выравниваются, следует плотнее вставить пробки в бюретке и пробирке;
- 5) убедившись в герметичности эвдиометра, приведите давление в приборе к атмосферному, установив уровни жидкости в бюретках на одной высоте. Запишите положение нижнего края мениска в бюретке 1 до начала реакции $h_{\text{нач}}$;
- 6) поворотом пробирки осторожно перелейте раствор серной кислоты в раствор соды (Почему нельзя раствор соды переливать в раствор серной кислоты?);
- 7) по мере выделения CO_2 поддерживайте уровни жидкости в открытой и закрытой бюретках в одной горизонтальной плоскости;
- 8) после окончания реакции и охлаждения реакционного сосуда до комнатной температуры вновь тщательно установите одинаковые уровни жидкости в бюретках, перемещая бюретку 2. Запишите положение нижнего края мениска $h_{\text{кон}}$ в бюретке 1 после окончания реакции;
- 9) отсоедините пробирку, установите бюретки в исходное положение;
- 10) для получения более точных результатов опыт повторите еще раз.

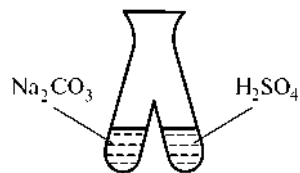


Рис. Л.2.2. Пробирка Оствальда

Обработка результатов:

1) исходные данные, условия проведения опыта, результаты измерений и расчетов занесите в табл. Л.2.2;

Таблица Л.2.2

Результаты эксперимента

| № опыта | Условия проведения опыта | | | | | Результаты измерений | |
|--------------------------------------|---------------------------------------|---|--------------------------------|-------------------------------|---------------------------------------|-----------------------|-----------------------|
| | $C_{\text{Na}_2\text{CO}_3}$, моль/л | $V_{\text{Na}_2\text{CO}_3}$, л | T , К | $p_{\text{атм}}$, мм рт. ст. | $p_{\text{H}_2\text{O}}$, мм рт. ст. | $h_{\text{нач}}$, мл | $h_{\text{кон}}$, мл |
| 1 | | | | | | | |
| 2 | | | | | | | |
| № опыта | Результаты расчетов | | | | | | |
| | $m_{\text{Na}_2\text{CO}_3}$, г | $M_{\text{экв Na}_2\text{CO}_3}$, г/моль | p_{CO_2} , мм рт. ст. | V_{CO_2} , л | $V_{\text{экв CO}_2}$, л/моль | | |
| 1 | | | | | | | |
| 2 | | | | | | | |
| Результаты расчетов | | | | | | | |
| $\bar{V}_{\text{экв CO}_2}$, л/моль | | $V_{0 \text{ экв CO}_2}$, л/моль | $z_{\text{экв эксп}}$ | $z_{\text{экв расч}}$ | η | | |
| | | | | | | | |

2) рассчитайте объем выделившегося CO_2 по разности конечного и начального уровней воды в бюретке l : $V_{\text{CO}_2} = h_{\text{кон}} - h_{\text{нач}}$;

3) рассчитайте массу соды $m_{\text{Na}_2\text{CO}_3}$, участвовавшей в реакции, и молярную массу химических эквивалентов соды $M_{\text{экв Na}_2\text{CO}_3}$ (см. (2.1) и табл. 2.1);

4) рассчитайте молярный объем химических эквивалентов углекислого газа $V_{\text{экв CO}_2}$;

5) сравните результаты расчета для двух опытов и, если они отличаются не более чем на 1 л/моль, определите среднее значение $\bar{V}_{\text{экв CO}_2}$;

6) по табл. П.4.1 определите парциальное давление $p_{\text{H}_2\text{O}}$ водяного пара при температуре опыта и рассчитайте парциальное давление p_{CO_2} углекислого газа;

7) используя среднее значение $\bar{V}_{\text{экв CO}_2}$, рассчитайте молярный объем химических эквивалентов углекислого газа $V_{0 \text{ экв CO}_2}$ при нормальных условиях;

8) рассчитайте экспериментальное значение числа эквивалентности $\text{CO}_2 z_{\text{экв эксп}}$;

9) по составу формульной единицы вещества (см. табл. 2.1) или в соответствии с формулой (2.9) вычислите число эквивалентности $\text{CO}_2 z_{\text{экв расч}}$ и сравните с $z_{\text{экв эксп}}$;

10) проверьте точность результатов опыта, вычислив относительную ошибку эксперимента по формуле: $\eta = \left| \frac{z_{\text{экв расч}} - z_{\text{экв эксп}}}{z_{\text{экв расч}}} \right| \cdot 100 \%$;

11) укажите, какие операции эксперимента и допущения вносят наибольшие погрешности при определении молярного объема химических эквивалентов и числа эквивалентности углекислого газа.

ЛР 3. Приготовление раствора и определение его концентрации

Цель работы — ознакомление с понятием «растворы» и способами выражения содержания растворенного вещества, приобретение навыков приготовления растворов различных концентраций, определение концентраций растворов денсиметрическим и титриметрическим методами.

Опыт 1. Приготовление водного раствора соли заданного состава и определение его концентрации методом денсиметрии. В данном опыте отрабатываются навыки приготовления раствора из чистых компонентов и определения его концентрации с помощью ареометра. Качественный и количественный состав раствора соли задается преподавателем.

Последовательность проведения:

- 1) рассчитайте массу соли и объем воды, необходимые для приготовления раствора заданного состава;
- 2) взвесьте на лабораторных весах чистый сухой стакан, запишите массу стакана. Рассчитайте массу стакана вместе с необходимой массой соли; шпателем насыпьте в стакан соль. Контролируйте массу соли взвешиванием на лабораторных весах;
- 3) мерным цилиндром отмерьте необходимый объем дистиллированной воды; перелейте воду в стакан. Растворите соль, помешивая ее стеклянной палочкой;
- 4) ознакомьтесь с устройством ареометра (рис. Л.3.1). Каждый ареометр предназначен для измерения плотностей в определенных пределах. Для выбора ареометра установите приблизительно плотность раствора заданной массовой доли соли по табл. П.4.4;
- 5) перелейте раствор соли в мерный цилиндр; осторожно опустите в раствор выбранный ареометр так, чтобы он не касался стенок цилиндра. Отметьте по шкале ареометра его показания;
- 6) раствор вылейте обратно в стакан. Ареометр вымойте.

Обработка результатов:

- 1) исходные данные, результаты измерений и расчетов занесите в табл. Л.3.1;

Таблица Л.3.1

Результаты эксперимента

| Исходные данные | Результаты измерений | Результаты расчетов | | | | | |
|-----------------|----------------------------|---------------------|------------|--------------|-------------------------------|--------------------------------------|-------------------------|
| | | ω | η , % | C , моль/л | $C_{\text{экв}}$, моль экв/л | C_m , моль/кг H_2O | $C_{\text{масс}}$, г/л |
| ω_3 | ρ , г/см ³ | | | | | | |
| | | | | | | | |

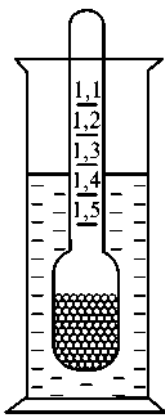


Рис. Л.3.1. Ареометр

2) с помощью табл. П.4.4. определите массовую долю растворенного вещества ω в приготовленном растворе по значению измеренной плотности ρ раствора;

3) если показания ареометра не совпадают с табличными данными, то массовую долю определите методом интерполяции (см. задачу 4);

4) определите погрешность η приготовления раствора соли, сравнив заданное значение массовой доли ω_3 соли в растворе и значение массовой доли ω соли в приготовленном растворе:

$$\eta = \left| \frac{\omega_3 - \omega}{\omega_3} \right| \cdot 100 \%;$$

5) рассчитайте массовую, моляльную, молярную концентрации и молярную концентрацию эквивалентов приготовленного раствора соли, используя табл. 2.3.

Опыт 2. Приготовление раствора кислоты из более концентрированного раствора и определение его концентрации методом титрования. В данном опыте приготовление раствора проводят из более концентрированного раствора той же кислоты (H_2SO_4 , HCl или CH_3COOH). Молярную концентрацию эквивалентов (или плотность) исходного раствора кислоты, а также концентрацию и объем (50 или 100 мл) конечного раствора указывает преподаватель.

Концентрация определяется методом титрования стандартным (титрованным) раствором щелочи (NaOH или KOH). Титриметрической реакцией является реакция нейтрализации раствора кислоты раствором щелочи. Конечную точку титрования устанавливают по изменению окраски какого-либо кислотно-основного индикатора (фенолфталеина, метилового оранжевого, лакмуса или универсального индикатора).

Последовательность проведения:

1) рассчитайте объем исходного раствора кислоты известной концентрации, необходимый для приготовления данного объема раствора кислоты заданной концентрации (см. задачу 5). Если указана только плотность исходного раствора кислоты, определите массовую долю кислоты в растворе (см. опыт 1, пп. 1, 2). Для перерасчета массовой доли в молярную концентрацию эквивалентов используйте соотношения, представленные в табл. 2.3;

2) приготовьте мерную посуду: колбы, цилиндры, пипетки, бюретки; налейте в мерную колбу (емкостью 50 или 100 мл) примерно половину необходимого количества дистиллированной воды;

3) отмерьте необходимый объем исходного раствора кислоты с помощью мерного цилиндра или мерной пипетки;

4) налейте в мерную колбу с водой отмеренный объем кислоты. После охлаждения раствора долейте в колбу дистиллированную воду до метки;

5) закройте колбу пробкой и перемешайте раствор, переворачивая колбу вверх дном;

6) в две конические колбы емкостью 100 мл с помощью мерной пипетки перенесите по 10 мл приготовленного раствора;

- 7) приливая дистиллированную воду, доведите объем раствора в каждой колбе до 100 мл;
- 8) добавьте по 2–3 капли индикатора фенолфталеина. Отметьте окраску растворов;
- 9) мерную бюретку, закрепленную в штативе, заполните стандартным (титрованным) раствором щелочи так, чтобы в носике бюретки не было пузырьков воздуха. Запишите молярную концентрацию эквивалентов раствора щелочи $C_{\text{экв щ}}$;
- 10) определите уровень титранта в бюретке с точностью до 0,1 мл. При этом глаз наблюдателя и нижний край мениска жидкости должны находиться на одной горизонтальной плоскости (рис. Л.3.2). Запишите начальный уровень $h_{\text{нач}}$ титранта;
- 11) проведите титрование раствора кислоты, добавляя небольшими порциями раствор щелочи в одну из конических колб (см. рис. Л.3.2). Раствор кислоты при этом непрерывно перемешивайте, вращая колбу;
- 12) конец титрования определите по появлению едва заметной, не исчезающей в течение 30 с, малиновой окраски фенолфталеина. Окраску раствора удобнее наблюдать на белом фоне, поэтому подложите под колбу лист белой бумаги. Отметьте и запишите конечный уровень $h_{\text{кон}}$ титранта в бюретке;
- 13) добавьте еще одну каплю раствора щелочи. Если окраска раствора стала более заметной, значит, конечная точка титрования определена правильно;
- 14) проведите титрование кислоты, находящейся во второй колбе, выполняя пп. 10–13;
- 15) повторите пп. 6–11, заменив фенолфталеин другим индикатором, например метиловым оранжевым. Конец титрования определите по изменению окраски индикатора (см. табл. 2.4).

Обработка результатов:

- 1) исходные данные, результаты измерений и расчетов занесите в табл. Л.3.2;

Таблица Л.3.2

Результаты эксперимента

| Исходные данные | | | Заданные значения | | | |
|---------------------------------|-----------------------|------------------------------------|---------------------|----------------------------------|----------------------------------|--------|
| Проба | Титрант | Уравнение титриметрической реакции | $V_{\text{к}}$, мл | $C_{\text{ЭКВ К}}$ моль экв/л | $C_{\text{ЭКВ Щ}}$ моль экв/л | |
| | | | | | | |
| Результаты измерений и расчетов | | | | | | |
| Индикатор — фенолфталеин | | | | | | |
| № опыта | $h_{\text{нач}}$, мл | $h_{\text{кон}}$, мл | $V_{\text{щ}}$, мл | $\bar{V}_{\text{щ}}$, мл | $C_{\text{ЭКВ К}}$ моль экв/л | η |
| 1 | | | | | | |
| 2 | | | | | | |
| Индикатор — метиловый оранжевый | | | | | | |
| № опыта | $h_{\text{нач}}$, мл | $h_{\text{кон}}$, мл | $V_{\text{щ}}$, мл | $\bar{V}_{\text{щ}}$, мл | $C_{\text{ЭКВ К}}$ моль экв/л | η |
| 1 | | | | | | |
| 2 | | | | | | |



Рис. Л.3.2. Титрование раствора кислоты стандартным раствором щелочи

2) по разности конечного $h_{\text{кон}}$ и начального $h_{\text{нач}}$ уровней жидкости в бюретке рассчитайте объем $V_{\text{щ}}$ титранта, израсходованного на титрование. Сравните два значения этой величины, полученные при титровании с использованием в качестве индикатора фенолфталеина, и при расхождении более чем на 0,2 мл, повторите титрование;

3) вычислите среднее значение $\bar{V}_{\text{щ}}$ и рассчитайте молярную концентрацию эквивалента приготовленного раствора кислоты $C_{\text{экв к}}$ по формуле:

$$C_{\text{экв к}} = \frac{C_{\text{экв щ}} \bar{V}_{\text{щ}}}{V_{\text{к}}}, \quad V_{\text{к}} = 10 \text{ мл};$$

4) сравните заданное значение концентрации раствора $C_{\text{экв к}}^*$ кислоты и определенное методом титрования значение концентраций $C_{\text{экв к}}$ приготовленного раствора:

$$\eta = \left| \frac{C_{\text{экв к}}^* - C_{\text{экв к}}}{C_{\text{экв к}}^*} \right| \cdot 100 \%;$$

5) рассчитайте концентрации раствора кислоты при титровании с другим индикатором, например метиловым оранжевым, повторив пп. 1–4;

6) объясните, чем обусловлено расхождение значений концентрации одного и того же раствора, оттитрованного в присутствии разных индикаторов? Укажите, при каких значениях pH раствора происходит изменение окраски использованных индикаторов и какова относительная систематическая погрешность титрования;

7) напишите уравнение титриметрической реакции в молекулярной форме.

II ♦

СТРОЕНИЕ ВЕЩЕСТВА

3 ♦ Строение атомов

4 ♦ Химическая связь и строение вещества

Для изучения процессов химических превращений и их кинетических закономерностей необходимо понимать природу элементарных химических реакций, в ходе которых разрушаются и создаются молекулы. В основе этого лежит теория строения атомов, молекул и химической связи. Сведения о структуре молекул позволяют получать определенные представления о механизмах химических реакций и соответственно управлять скоростью химического процесса. Знание основ теории строения вещества необходимо при проведении работ по созданию новых материалов: сверхпроводников, полупроводников, конструкционных сплавов, керамических и полимерных материалов.

В настоящее время для изучения веществ и их превращений применяют различные физические методы (спектральные и радиоспектральные, рентгеноструктурный анализ, электронография, электронная микроскопия и др.). Чтобы правильно понимать результаты исследований и уметь интерпретировать их при использовании на практике, также требуется знать законы, описывающие движение элементарных частиц в атомах и молекулах. Таким образом, изучение теории строения вещества — важный этап в подготовке современных исследователей и инженеров.

3 ♦ Строение атомов

Современная теория строения атомов и молекул базируется на законах движения микрочастиц, т.е. объектов, обладающих очень малой массой. Эти законы были сформулированы в 1923–1927 гг. и привели к созданию новой науки — *квантовой механики*. Установлено, что поведение микрочастиц принципиально отличается от поведения макрообъектов, изучаемых классической физикой.

Применение законов квантовой механики к химическим явлениям привело к созданию квантовой химии, которая является основой современной теории строения вещества и химической связи.

3.1. Основные положения квантовой механики

Квантовая механика базируется на трех основных положениях: энергетические изменения, происходящие в микросистемах, носят дискретный характер (принцип квантования энергии);

поведение микрочастиц (в том числе и электронов) определяется двойственностью их природы (корпускулярно-волновой дуализм);

законы микромира обусловлены статистическим (вероятностным) характером.

Квантование энергии. Для объяснения особенностей излучения нагретых тел М. Планк в 1900 г. выдвинул предположение, что энергия излучается и поглощается не непрерывно, а дискретно отдельными порциями — квантами. Энергия E кванта зависит от частоты электромагнитного излучения ν :

$$E = h\nu, \quad (3.1)$$

где h — постоянная Планка; $\nu = c/\lambda$ (λ — длина волны излучения; c — скорость света). Идея о квантовании энергии позволила объяснить фотоэлектрический эффект (А. Эйнштейн, 1905) и линейчатую структуру атомных спектров (Н. Бор, 1913).

Корпускулярно-волновой дуализм характеризует способность любого объекта проявлять одновременно волновые и материальные свойства. Двойственная природа микромира была впервые установлена для излучения. С одной стороны, для излучения характерны такие явления, как интерференция и дифракция, которые характеризуют его волновую природу. С другой стороны, излучение проявляет свойства частиц, о чем свидетельствует явление фотоэффекта. А. Эйнштейн предположил, что излучение испускается в виде частиц,

названных фотонами или квантами. Каждый фотон обладает энергией, определяемой (3.1).

В силу корпускулярной природы излучения фотоны должны обладать определенной массой. Масса покоя фотона равна нулю, а при движении фотон приобретает динамическую массу. Для вычисления этой массы А. Эйнштейн обосновал применение уравнения эквивалентности массы и энергии:

$$E = mc^2.$$

В то же время $E = h\nu = h(c/\lambda)$. Отсюда следует

$$\lambda = \frac{h}{mc} = \frac{h}{p_\Phi}. \quad (3.2)$$

Здесь $p_\Phi = mc$ — импульс фотона. Французский физик Л. де Бройль в 1923 г. предположил, что двойственной природой обладает не только свет, но и любой материальный объект (в частности, электрон). Длина волны любого движущегося объекта

$$\lambda = \frac{h}{m\nu}, \quad (3.3)$$

где λ — длина волны объекта, называемая *длиной волны де Бройля*; m — масса частицы; ν — скорость движения частицы; . Из этого выражения следует, что чем меньше масса частицы, тем больше длина ее волны и тем значительнее проявляются ее волновые свойства.

Уравнение де Бройля (3.3) в 1927 г. было подтверждено экспериментально. Американские физики Дж. Дэвиссон и А. Джермер обнаружили дифракцию электронов на монокристаллах никеля Ni. Позднее способность к дифракции была обнаружена у других микрообъектов (атомов гелия He, молекул водорода H₂, нейтронов).

В макромире волновые свойства не проявляются — перемещение тел хорошо описывается как движение частиц. Причина заключается в том, что постоянная Планка очень мала (см. Приложения), поэтому длины волн оказываются соизмеримыми с размерами частиц только в микромире.

Принцип неопределенности. Волновые свойства микрочастиц выражаются также в ограниченности применения к ним некоторых понятий классической механики, а именно координаты и импульса. Например, один из способов наблюдения за объектом — воздействие на него электромагнитного излучения (свет, радиоволны) и регистрация отраженного сигнала, что широко используется в радиолокации, эхолокации. Причем чем сильнее воздействие на наблюдаемый объект, тем сильнее отраженный сигнал. Если ведется наблюдение за макрообъектами, то действие на них электромагнитного излучения не изменяет ни их положения, ни их скорости. В случае

наблюдения за объектами микромира (например, электронами) ситуация выглядит иначе. При действии кванта света (фотона) на микрочастицу ее скорость не остается без изменения. Зная положение микрочастицы в какой-то момент времени, нельзя в это же мгновение определить ее скорость, поскольку она уже изменилась.

В. Гейзенберг в 1927 г. предложил соотношения, которые получили название *принципа неопределенности*. Согласно этому принципу, невозможно одновременно точно определить координаты частицы и ее импульс.

Математически принцип неопределенности формулируется следующим образом:

$$\Delta x \Delta p_x \geq \frac{h}{4\pi}, \quad \Delta y \Delta p_y \geq \frac{h}{4\pi}, \quad \Delta z \Delta p_z \geq \frac{h}{4\pi},$$

где Δx , Δy , Δz — погрешность определения координат x , y , z соответственно; Δp_x , Δp_y , Δp_z — погрешность определения проекций импульса на оси координат. Из этих соотношений следует, что чем точнее определены координаты электрона, тем с меньшей точностью будет найден его импульс, и наоборот. Другими словами, говорить о траектории движения электрона не имеет смысла, так как для ее описания необходимо точно знать координаты электрона и его импульс в каждый момент времени. Из соотношений неопределенностей следует, что точно описать движение такой микрочастицы, как электрон, невозможно. Движение электрона можно описать, используя вероятностный подход, причем есть лишь определенная вероятность нахождения электрона в заданной области пространства.

Движущейся частице можно поставить в соответствие волновой процесс с длиной волны (3.3), тогда этот процесс будет характеризоваться частотой ν и волновой функцией Ψ — величиной, определяющей волнообразно распространяющееся возмущение. Аналогом служит смещение частицы от положения равновесия при распространении волны, которое периодически изменяется во времени по гармоническому закону, т.е. по закону синуса или косинуса. В этом случае для волн де Бройля функция Ψ является гармонической функцией времени и имеет вид:

$$\Psi(x, y, z, t) = \psi(x, y, z) \sin 2\pi \nu t \quad \text{или} \quad \Psi(x, y, z, t) = \psi(x, y, z) \cos 2\pi \nu t.$$

Здесь $\psi(x, y, z)$ — амплитуда волн де Бройля или координатная волновая функция, зависящая только от пространственных координат. Одним из постулатов квантовой механики является вероятностное толкование волны де Бройля. Как показал М. Борн, волны де Бройля — это волны вероятности. Они не материальны, т.е. не связаны с переносом энергии. Волнообразно распространяется лишь вероятность нахождения частицы, которая пропорциональна $|\psi|^2$.

3.2. Стационарное уравнение Шрёдингера

Квантово-механическая модель атома не обладает наглядностью. Математический аппарат квантовой механики довольно сложен. Поэтому основные положения квантово-механической модели строения атома рассмотрены качественно, без использования математического аппарата. Многое из того, что изложено в этом и следующих параграфах, придется принять «на веру», без доказательств.

Законы движения частиц в квантовой механике выражаются уравнением Шрёдингера, которое играет в ней ту же роль, что и законы Ньютона в классической механике. Уравнение Шрёдингера представляет собой дифференциальное уравнение в частных производных. Э. Шрёдингер в 1926 г. предложил использовать волновое уравнение в качестве модели для описания поведения электрона в атоме — уравнение, связывающее энергию системы с ее волновым движением. Стационарное уравнение Шрёдингера для одной частицы можно записать в следующей форме:

$$-\frac{h^2}{8\pi^2m}\left(\frac{\partial^2\psi}{\partial x^2} + \frac{\partial^2\psi}{\partial y^2} + \frac{\partial^2\psi}{\partial z^2}\right) + U\psi = E\psi, \quad (3.4)$$

где x, y, z — декартовы координаты; U — потенциальная энергия частицы; E — ее полная энергия. Входящую в (3.4) переменную величину ψ называют *волновой функцией*. Эта функция описывает все свойства системы в стационарном состоянии — состоянии, которое не изменяется во времени. Функция ψ зависит от координат частиц и может зависеть от времени. Каждая частица (или набор частиц) характеризуется квантово-механической волновой функцией, которая описывает состояние данной системы. Функцию ψ можно рассматривать как амплитуду волнового процесса, следовательно, она может быть больше и меньше нуля, а также мнимой величиной. Квадрат ее абсолютной величины $|\psi|^2$ характеризует вероятность нахождения частицы в данном месте пространства. Величина $|\psi|^2 dV$ равна вероятности нахождения рассматриваемой частицы в элементе объема $dV = dx dy dz$.

В соответствии с физическим смыслом волновая функция конечная, непрерывная и однозначная, а также обращается в нуль там, где частица не может находиться. Например, при рассмотрении движения электрона в атоме ψ становится равной нулю на бесконечно большом расстоянии от ядра. Конечность означает, что нигде ψ и ее квадрат $|\psi|^2$ не могут стать бесконечно большими. Однозначность соответствует тому, что вероятность нахождения частицы в данном единичном объеме всегда строго определенная. Непрерывность функции означает, что нет такого элемента объема, где нельзя определить вероятность нахождения частицы.

Рассмотрим, как можно получить уравнение Шрёдингера. Поскольку атом представляет собой замкнутую систему, то за модель поведения электрона в атоме Э. Шрёдингер предложил использовать уравнение стоячей волны. Из теории колебаний и волн известно, что для одномерной стоячей волны дифференциальное уравнение имеет вид

$$\frac{d^2 f}{dx^2} + \frac{4\pi^2}{\lambda^2} f = 0,$$

где f — смещение волны в точке x . Поскольку атомная система трехмерная, волновое движение в трехмерном пространстве описывается уравнением сферической стоячей волны:

$$\frac{\partial^2 \psi}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 \psi}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 \psi}{\partial z^2} + \frac{4\pi^2}{\lambda^2} \psi = 0.$$

Здесь $\psi(x, y, z)$ — трехмерный аналог величины $f(x)$. В оптике и акустике это уравнение определяет стоячие волны и показывает пространственное распределение амплитуд, если процесс ограничен в пространстве. Примером могут быть волны в жидкости, заполнившей целиком сферическую емкость. Если в это уравнение подставить величину λ из (3.3), то можно получить

$$\frac{\partial^2 \psi}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 \psi}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 \psi}{\partial z^2} + \frac{4\pi^2 m^2 v^2}{h^2} \psi = 0. \quad (3.5)$$

Полная энергия системы равна сумме потенциальной U и кинетической T энергий:

$$E = U + T = U + \frac{mv^2}{2}.$$

Отсюда

$$v^2 = \frac{2(E - U)}{m}.$$

Подставим это выражение в (3.5) и получим

$$\frac{\partial^2 \psi}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 \psi}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 \psi}{\partial z^2} + \frac{8\pi^2 m}{h^2} (E - U) \psi = 0. \quad (3.6)$$

Уравнение (3.6) и есть стационарное уравнение Шрёдингера для одной частицы. Очевидно, что его легко привести к виду (3.4). Используя оператор Лапласа

$$\Delta = \frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2},$$

уравнение (3.4) можно представить в виде

$$-\frac{h^2}{8\pi^2 m} \Delta \psi + U \psi = E \psi.$$

Уравнение Шрёдингера часто записывают в операторной форме:

$$H \psi = E \psi,$$

где H — оператор Гамильтона:

$$H = -\frac{h^2}{8\pi^2 m} \left(\frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2} \right) + U.$$

Квантово-механическое решение задач в теории атома и молекулы сводится к нахождению удовлетворяющих уравнению Шрёдингера волновых функций, обладающих указанными свойствами, и значений энергии. Вообще говоря, может быть несколько различных функций $\psi_1, \psi_2, \psi_3, \dots, \psi_n$, которые являются решениями уравнения Шрёдингера, причем каждой соответствует свое значение энергии E_1, E_2, \dots, E_n .

Волновые функции, для которых уравнение Шрёдингера имеет решение, называют *собственными функциями*; значения энергии, вычисленные из таких решений — собственными значениями.

Таким образом, согласно представлениям квантовой механики, вероятность пребывания электрона в различных областях пространства неодинакова. Современным представлениям отвечает понятие об электронном облаке, плотность которого в различных точках определяется $|\psi|^2$. В научной литературе используют понятие «орбиталь», которое характеризует совокупность положений электрона в атоме. Каждой орбитали соответствует определенная волновая функция.

3.3. Уравнение Шрёдингера для атома водорода

Уравнение Шрёдингера можно решить точно только для очень простых систем. Одна из таких систем — атом водорода. Решение уравнения Шрёдингера для него позволило определить стационарные состояния атома, рассчитать его спектр и объяснить на основе этого его химическое поведение.

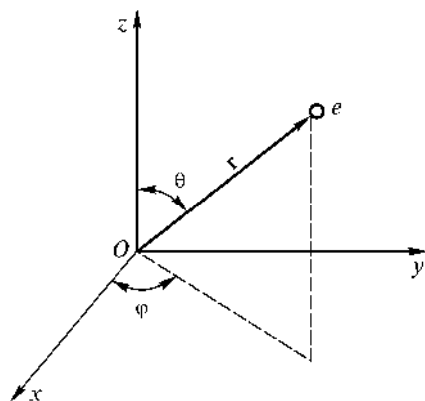


Рис. 3.1. Электрон в сферической системе координат

Поскольку поле ядра обладает сферической симметрией, для удобства переходят от декартовых координат к сферическим, r ; θ ; φ , (рис. 3.1). Соотношения между декартовыми и сферическими координатами следующие:

$$x = r \sin \theta \cos \varphi, \quad y = r \sin \theta \sin \varphi, \quad z = r \cos \theta.$$

Уравнение (3.6) в сферических координатах приобретает вид

$$\frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \frac{\partial \psi}{\partial r} \right) + \frac{1}{r^2 \sin \theta} \frac{\partial}{\partial \theta} \left(\sin \theta \frac{\partial \psi}{\partial \theta} \right) + \frac{1}{r^2 \sin^2 \theta} \frac{\partial^2 \psi}{\partial \varphi^2} + \frac{8\pi^2 m}{h^2} \left(E + \frac{e^2}{4\pi \epsilon_0 r} \right) = 0.$$

Решая это уравнение, получают

$$\psi_{n,l,m_l} = R(r)_{n,l} \Theta(\theta)_{l,m_l} \Phi(\varphi)_{m_l}, \quad (3.7)$$

где $R(r)$ — радиальная составляющая волновой функции; $\Theta(\theta)$ и $\Phi(\varphi)$ — угловые составляющие волновой функции (получаемые решения в явном виде не приводятся). Следовательно, волновые функции в (3.7) зависят от трех целочисленных параметров n , l и m_l , которые называют *квантовыми числами*. Волновую функцию (3.7), описывающую состояние электрона, называют *атомной орбиталью* (АО).

3.4. Квантовые числа

В квантовой механике каждая АО определяется тремя квантовыми числами.

Главное квантовое число n . Может принимать целочисленные значения от 1 до ∞ . Главное квантовое число определяет:

ние. Обобщение полученных выводов позволило понять физическую сущность периодического закона и объяснить химические свойства элементов.

Атом водорода состоит из ядра с зарядом $(+e)$ и одного электрона с зарядом $(-e)$.

Потенциальная энергия электрона в поле ядра

$$U = -\frac{e^2}{4\pi \epsilon_0 r},$$

где ϵ_0 — электрическая постоянная; r — расстояние от электрона до ядра.

номер энергетического уровня;
 интервал энергий электронов, находящихся на данном уровне;
 размеры орбиталей;
 число подуровней данного энергетического уровня (первый уровень состоит из одного подуровня, второй — из двух, третий — из трех и т.д.);
 в Периодической системе элементов максимальному значению главного квантового числа соответствует номер периода.

Иногда используют буквенные обозначения главного квантового числа, т.е. каждое численное значение n обозначают соответствующей буквой латинского алфавита:

| | | | | | |
|----------------------------------|-----|-----|-----|-----|-----|
| Численные значения n | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 |
| Буквенное обозначение | K | L | M | N | O |

Главное квантовое число определяет также узловые свойства АО, у которой имеются узловые поверхности. *Узловая поверхность* — геометрическое место точек, для которых $\psi = 0$ и $|\psi|^2 = 0$ соответственно. На такой поверхности волновая функция меняет фазу, подобно изменению фазы при колебаниях струны. Число узловых поверхностей равно значению главного квантового числа n , причем одна из этих поверхностей соответствует граничному условию для бесконечного расстояния r . Поэтому n принимает значения чисел натурального ряда.

Орбитальное квантовое число l . Определяет орбитальный момент количества движения (импульс) электрона, точное значение его энергии и форму орбиталей. Может принимать значения $0, 1, 2, 3, \dots, (n - 1)$.

Уточним понятие «орбиталь», которое имеет совершенно иной смысл, чем термин «орбита», используемый в классической механике. *Атомная орбиталь* (АО) — геометрический образ одноэлектронной волновой функции ψ , представляющий собой область наиболее вероятного пребывания электрона в атоме. Она ограничивает область пространства, в которой вероятность нахождения электрона имеет определенное значение (90...99 %). Иногда орбиталью называют граничную поверхность этой области, а на рисунках, как правило, изображают сечение этой области плоскостью, проходящей через начало координат и лежащей в плоскости рисунка. В начало координат помещают центр ядра атома. Понятие «орбиталь», в отличие от «орбита», не подразумевает знания точных координат электрона.

Значения орбитального квантового числа также связаны с узловыми поверхностями. Они показывают, сколько существует узловых поверхностей, зависящих от углов и проходящих через ядро. Поскольку всего имеется n узловых поверхностей, то должно быть еще $(n - l)$ узловых поверхностей без угловой зависимости, т.е. сферически симметричных. Поэтому l всегда должно быть меньше n , по крайней мере на 1, т.е. $l = 0, 1, 2, \dots, (n - 1)$.

Например, если $n = 2$, то l может быть равно либо 0, либо 1. При значении $l = 0$ зависящих от угла, узловых поверхностей не будет, а обе радиальные узловые поверхности сферы. Одна из этих поверхностей характеризуется $r = \infty$. При $l = 1$ одна из узловых поверхностей зависит от угла — это плоскость. Другая узловая поверхность ($n - l = 2 - 1 = 1$) представляет собой сферу, которая также уходит в бесконечность. Таким образом, орбитальное квантовое число определяет форму атомной орбитали. При $l = 0$ это сфера, при $l = 1$ — объемная восьмерка (гантель), при $l = 2$ — четырехлепестковая розетка и др.

Каждому значению главного квантового числа соответствует n значений орбитального квантового числа l (см. табл. 3.1). Например, если $n = 1$, то l принимает только одно значение ($l = 0$), при $n = 2$ — два значения: 0 и 1 и т.д. Каждому численному значению l соответствует определенная геометрическая форма орбиталей и приписывается буквенное обозначение. Первые четыре буквы обозначения имеют историческое происхождение и связаны с характером спектральных линий. s, p, d, f — первые буквы английских слов, использованных для названия спектральных линий: sharp (резкий), principal (главный), diffuse (диффузный), fundamental (основной). Обозначения других орбиталей приведены в алфавитном порядке: g, h, \dots

Таблица 3.1

Значения главного и орбитального квантовых чисел

| Орбитальное квантовое число l | Главное квантовое число n | | | | | | | | | | | | | | |
|---------------------------------|-----------------------------|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|
| | 1 | 2 | | 3 | | | 4 | | | | 5 | | | | |
| Значение | 0 | 0 | 1 | 0 | 1 | 2 | 0 | 1 | 2 | 3 | 0 | 1 | 2 | 3 | 4 |
| Буквенное обозначение | s | s | p | s | p | d | s | p | d | f | s | p | d | f | g |

Отметим также, что орбитальный момент количества движения \mathbf{L} — вектор, в квантовой механике его абсолютная величина принимает строго определенные (квантованные) значения:

$$|\mathbf{L}| = \sqrt{l(l+1)} \frac{h}{2\pi}.$$

Обозначение любого подуровня определяется двумя квантовыми числами — главным (при записи указывается численное значение) и орбитальным (при записи указывается буквенное обозначение). Например, энергетический подуровень, для которого $n = 2$ и $l = 1$, следует обозначить так: $2p$ -подуровень. Все орбитали с одинаковым значением l имеют одинаковую

геометрическую форму и в зависимости от значений главного квантового числа различаются размерами. Например, все орбитали, для которых $l = 0$ (s -орбитали) являются сферически симметричными, различаются размерами в зависимости от значения главного квантового числа. Чем выше значение n , тем больше размеры орбиталей.

Магнитное квантовое число m_l . Определяет возможные значения проекции орбитального момента количества движения электрона на фиксированное направление в пространстве (например, на ось z). Движение электрона вокруг ядра можно сравнить с движением тока по замкнутому контуру. При этом возникает магнитное поле, вектор напряженности \mathbf{H} которого направлен перпендикулярно плоскости движения электрона. Если атом находится во внешнем магнитном поле, то, согласно квантово-механическим представлениям, его электроны должны располагаться так, чтобы проекции их магнитных моментов на направление этого поля были целочисленными (рис. 3.2). При этом они могут принимать как отрицательные, так и положительные значения, включая нулевое.

Проекция орбитального момента количества движения в квантовой механике определяется соотношением

$$L_z = m_l \frac{h}{2\pi}.$$

Численное значение проекции магнитного момента L_z и представляет собой магнитное квантовое число. Оно принимает отрицательные и положительные значения l , включая нуль. Общее число значений равно $2l + 1$:

$$m_l = -l, -(l-1), \dots, -1, 0, +1, \dots, (l-1), l.$$

От значения магнитного квантового числа зависит взаимодействие магнитного поля, создаваемого электроном, с внешним магнитным полем. Если нет внешнего магнитного поля, то энергия электрона в атоме не зависит от m_l . В этом случае электроны с одинаковыми значениями n и l , но с разными значениями m_l обладают одинаковой энергией. Если существует внешнее

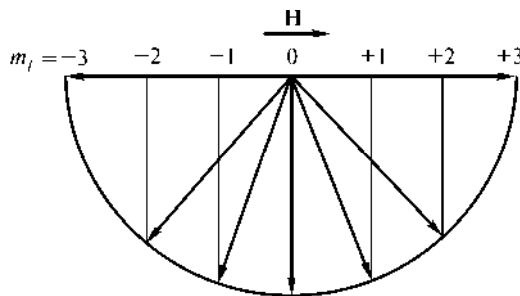


Рис. 3.2. К пояснению физического смысла магнитного квантового числа

магнитное поле — энергия электронов с разными m_l различается (разное взаимодействие с полем). Поэтому в магнитном поле происходит расщепление некоторых атомных спектральных линий (эффект Зеемана).

В общем случае магнитное квантовое число характеризует ориентацию АО в пространстве относительно внешней силы. Магнитное квантовое число определяет ориентацию орбитального углового момента относительно некоторого фиксированного направления.

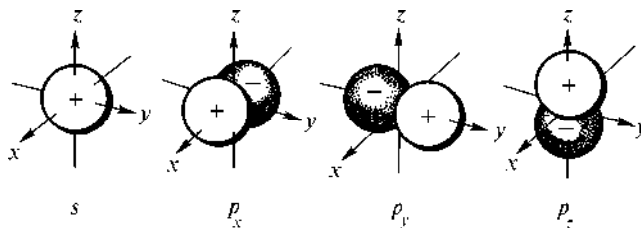
Общее число возможных значений m_l соответствует числу способов расположения орбиталей данного подуровня в пространстве, т.е. общему числу орбиталей на данном подуровне (табл. 3.2).

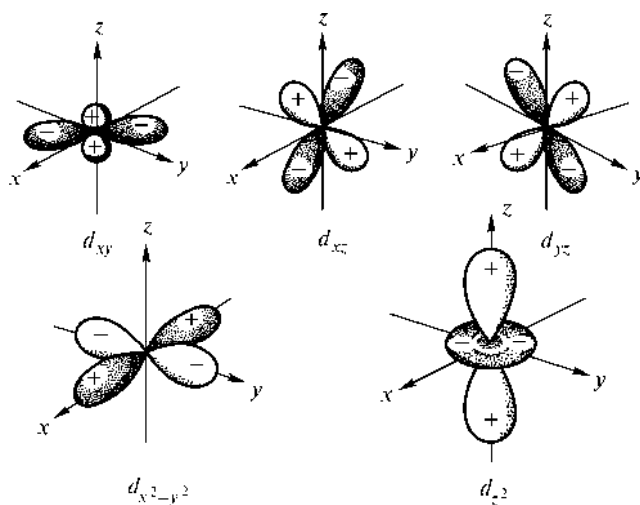
Таблица 3.2

Число орбиталей на подуровне

| Главное квантовое число n | Число значений m_l | Квантовое число | |
|-----------------------------|----------------------|-----------------|-------------------|
| | | l | m_l |
| 1 | 1 | 0 (s) | 0 |
| 2 | 1 | 0 (s) | 0 |
| | 3 | 1 (p) | -1, 0, +1 |
| 3 | 1 | 0 (s) | 0 |
| | 3 | 1 (p) | -1, 0, +1 |
| | 5 | 2 (d) | -2, -1, 0, +1, +2 |

Орбитальному квантовому числу $l = 0$ отвечает единственное значение магнитного квантового числа $m_l = 0$. Эти значения l и m_l характеризуют все s -орбитали, которые имеют форму сферы. Так как в этом случае магнитное квантовое число принимает только одно значение, то каждый s -подуровень состоит только из одной орбитали. Рассмотрим любой p -подуровень. При $l = 1$ орбитали имеют форму гантелей (объемные восьмерки), магнитное квантовое число принимает следующие значения: $m_l = -1, 0, +1$. Следовательно, p -подуровень состоит из трех АО, которые располагаются вдоль осей координат, их обозначают p_x, p_y, p_z соответственно (рис. 3.3). Для d -подуровня $l = 2$, $m_l = -2, -1, 0, +1, +2$ (5 значений), и любой d -подуровень состоит из пяти орби-

Рис. 3.3. Пространственная форма s - и p -атомных орбиталей

Рис. 3.4. Пространственная форма d -орбиталей

талей, которые определенным образом расположены в пространстве (рис. 3.4), и обозначаются d_{xy} , d_{xz} , d_{yz} , $d_{x^2-y^2}$, d_{z^2} соответственно. Четыре из пяти d -орбиталей имеют форму четырехлепестковых розеток, каждая из которых образована двумя гантелями, пятая АО представляет собой гантель с тором в экваториальной плоскости (d_{z^2} -орбиталь) и расположена вдоль оси z . Лепестки орбитали $d_{x^2-y^2}$ расположены вдоль осей x и y . Лепестки орбиталей d_{xy} , d_{xz} , d_{yz} расположены симметрично между соответствующими осями.

Четвертый энергетический уровень состоит из четырех подуровней — s , p , d и f . Первые три из них аналогичны описанным выше, а четвертый f -подуровень состоит из семи АО, пространственная форма которых достаточно сложна и в данном разделе не рассматривается.

С. Гаудсмит и Дж. Уленбек для объяснения некоторых тонких эффектов в спектре атома водорода в 1925 г. выдвинули гипотезу о наличии собственного момента импульса электрона, который назвали *спином*. Спин нельзя выразить через координаты и импульсы, у него нет аналога в классической механике. Спин электрона может принимать только одно значение, равное $\frac{1}{2}$. Проекция вектора спина на определенное направление внешнего поля (например, на ось z) называется *спиновым квантовым числом* и может принимать только два значения: $m_s = \pm \frac{1}{2}$ (рис. 3.5).

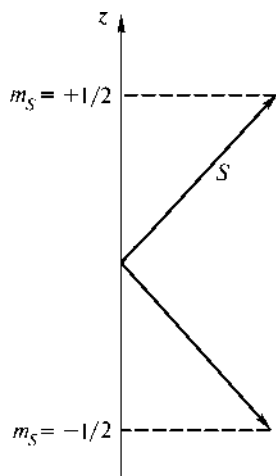


Рис. 3.5. Квантование спина электрона

Понятие «спин» введено для характеристики специфического квантового свойства электрона. Наличие спина не следует из уравнения Шрёдингера, в котором не учитываются требования теории относительности. Согласно релятивистской квантовой теории Дирака, у электрона существуют собственный момент импульса, а следовательно, и собственный магнитный момент. Можно сказать, что спин — это проявление релятивистских эффектов на микрокосмическом уровне.

Электрон имеет четыре степени свободы; переменные x , y , z изменяются непрерывно, спиновое квантовое число принимает только дискретные значения: $+\frac{1}{2}$ или $-\frac{1}{2}$. Таким образом, состояние

электрона в атоме определяется набором значений четырех квантовых чисел: n , l , m_l и m_s .

Обозначение и структура электронных энергетических уровней.

Определим некоторые термины, которые используются для разъяснения физического смысла квантовых чисел. Группа орбиталей, имеющих одинаковые значения главного n и орбитального l квантовых чисел, образует *энергетический подуровень*. Совокупность всех орбиталей с одинаковым значением главного квантового числа образует *энергетический уровень*.

Структуру атомных электронных уровней можно изобразить двояко: в виде электронных формул и электронографических диаграмм. При написании электронных формул используют два квантовых числа n и l : первый уровень — $1s$; второй уровень — $2s$, $2p$; третий — $3s$, $3p$, $3d$; четвертый — $4s$, $4p$, $4d$, $4f$ и т.д. (табл. 3.3).

Таблица 3.3

Структура электронных энергетических уровней атома

| Главное квантовое число n | Обозначение подуровня | Квантовое число | |
|-----------------------------|-----------------------|-----------------|---------------------------|
| | | l | m_l |
| 1 | $1s$ | 0 | 0 |
| | $2s$ | 0 | 0 |
| 2 | $2p$ | 1 | -1, 0, +1 |
| | $3s$ | 0 | 0 |
| 3 | $3p$ | 1 | -1, 0, +1 |
| | $3d$ | 2 | -2, -1, 0, +1, +2 |
| 4 | $4s$ | 0 | 0 |
| | $4p$ | 1 | -1, 0, +1 |
| | $4d$ | 2 | -2, -1, 0, +1, +2 |
| | $4f$ | 3 | -3, -2, -1, 0, +1, +2, +3 |

Более полно строение электронных уровней описывается с использованием трех квантовых чисел: n , l , m_l . Каждая АО условно изображается в виде квантовой ячейки, около которой ставится номер уровня и символ подуровня.

3.5. Атомные орбитали водорода

Рассмотрим основные особенности решения уравнения Шрёдингера для атома водорода и обсудим их физический смысл. Атомную орбиталь Ψ_{n,l,m_l} удобно представить в виде произведения двух функций — радиальной ($R_{n,l}$) и угловой ($Y_{l,m_l} = \Theta_{l,m_l} \Phi_{m_l}$):

$$\Psi_{n,l,m_l} = R_{n,l}(r)Y_{l,m_l}(\theta, \varphi).$$

Решая уравнение Шрёдингера для атома водорода, получают следующее выражение для энергии электрона:

$$E_n = -\frac{me^4}{8\varepsilon_0^2 h^2} \left(\frac{1}{n^2} \right).$$

Важная особенность атома водорода состоит в том, что энергия электрона в нем зависит только от главного квантового числа. Это означает, что энергия s -, p -, d -орбиталей, относящихся к одному и тому же энергетическому уровню, одинакова и не зависит от значений орбитального квантового числа. Атомные орбитали с равными значениями энергии называют *вырожденными*. Энергия атома отрицательна, поскольку за нулевой уровень выбрана энергия электрона, расположенного на бесконечно большом расстоянии от ядра. Энергия электрона принимает наименьшее значение при $n = 1$ и возрастает до 0 с увеличением n . Энергетическая диаграмма атома водорода представлена на рис. 3.6.

Атомная орбиталь для основного состояния атома водорода $1s$ ($n = 1$, $l = 0$, $m_l = 0$) имеет наименьшую энергию:

$$\Psi_{100} = R_{10}(r)Y_{00}(\theta, \varphi).$$

Радиальная и угловая функции равны:

$$R_{10} = 2 \left(\frac{1}{a_0} \right)^{3/2} \exp \left(-\frac{r}{a_0} \right); \quad Y_{00} = \frac{1}{2\sqrt{\pi}},$$

где $a_0 = \frac{\varepsilon_0 h^2}{\pi m e^2} = 0,0529$ нм — величина, соответствующая радиусу первой

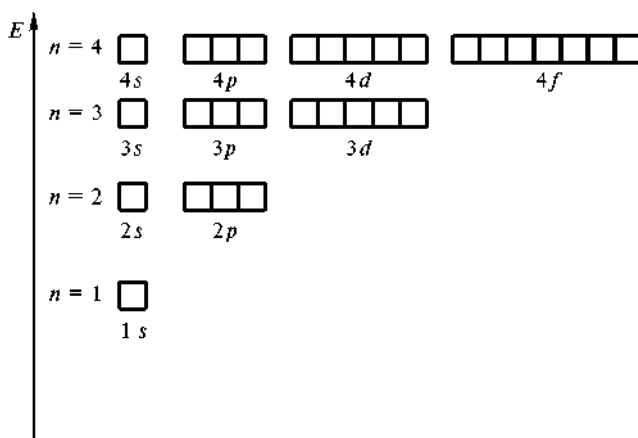
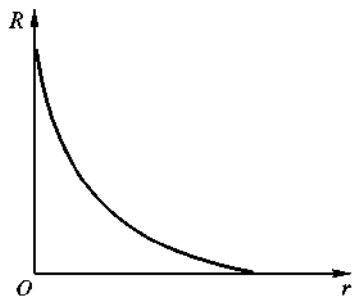


Рис. 3.6. Энергетическая диаграмма атома водорода

орбиты в предложенной ранее Н. Бором модели атома водорода. Ясно, что угловая функция Y_{00} и квадрат ее модуля $|Y_{00}|^2$ для состояния s ($l = 0$, $m_l = 0$) не зависят от углов θ и φ , т.е. обладают сферической симметрией. Это означает, что вероятность обнаружения электрона на всех направлениях одинаковая (см. рис. 3.2).

Функции R_{10} и $|R_{10}|^2$ экспоненциально уменьшаются с удалением от ядра (рис. 3.7). Поэтому уже на расстоянии $r = 0,3$ нм от ядра вероятность обнаружения электрона очень мала. Если вокруг ядра очертить такую сферу, что за ее границами значение квадрата модуля волновой функции $|\psi|^2$ не превысит, например, одной сотой максимального значения, то получим граничную поверхность для $1s$ -АО, внутри которой вероятность нахождения электрона составит 99 %. Радиус такой сферы для $1s$ -АО атома водорода будет приблизительно равен 0,24 нм.

Один из способов наглядного представления АО заключается в построении графика функции радиального распределения вероятности. Вероятность нахождения электрона в элементарном объеме dV равна $|\psi|^2 dV$. Если за элементарный объем принять объем шарового слоя толщиной dr , где r — расстояние от ядра атома до шарового слоя, то $dV = 4\pi r^2 dr$. Тогда вероятность нахождения электрона в шаровом слое на расстоянии от r до $r + dr$ в любом направлении равна

Рис. 3.7. График радиальной составляющей волновой функции $1s$ -АО

$$P(r) = 4\pi r^2 |\psi|^2 dr.$$

Функцию $P(r)$ называют *функцией радиального распределения вероятности* нахождения электрона в атоме (рис. 3.8). Из рисунка следует, что $1s$ -АО имеет один максимум, соответствующий наиболее вероятному расстоянию r_m электрона от ядра. Для атома водорода $r_{m(10)} = a_0$.

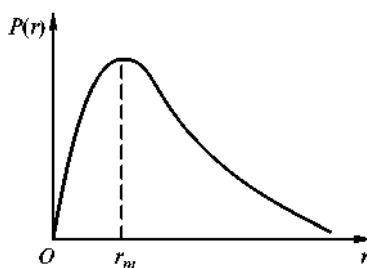


Рис. 3.8. График функции радиального распределения вероятности для $1s$ -АО

Как и все s -АО, $2s$ -АО обладает сферической симметрией (рис. 3.9). При $r = 2a_0$ она проходит через нуль, вследствие чего внутри электронного облака образуется узловая поверхность, на которой $\psi_{200} = 0$ и вероятность обнаружения электрона равна нулю. Поэтому радиальная функция распределения P_{20} имеет два максимума: малый, очень близко расположенный от ядра и большой на расстоянии $5,24a_0$ от ядра (рис. 3.10). В общем случае число максимумов равно $(n - l)$.

График функции радиального распределения для $2p$ -АО имеет такой же вид, как и для $1s$ -АО, но более протяженный. Угловая функция $2p$ -АО определяется квантовыми числами $l = 1$, $m_l = -1, 0, +1$. Трем значениям квантового числа m_l соответствуют три орбитали. Они обладают одинаковой энергией, определяемой главным квантовым числом n , т.е. p -состояние трижды вырождено, $2p$ -АО обладают осевой симметрией и имеют вид объемных восьмерок, ориентированных по осям x, y, z (см. рис. 3.3). Через начало координат проходит узловая плоскость, поэтому одна из долей восьмерки имеет знак «+», а другая знак «-». Так как угловая функция Y не зависит от n , то симметрия любых np -АО аналогична $2p$ -АО, а различаются они только энергией и размером.

На третьем энергетическом уровне появляются пять $3d$ -орбиталей ($l = 2$), соответствующих пяти значениям квантового числа $m_l = -2, -1, 0, +1, +2$.

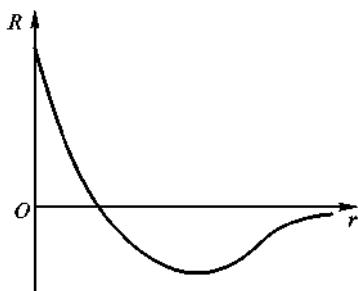


Рис. 3.9. График радиальной составляющей волновой функции для $2s$ -АО

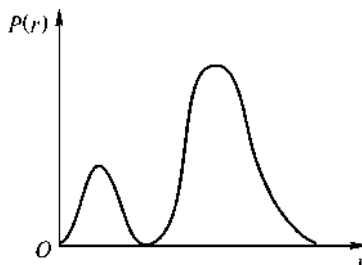


Рис. 3.10. График функции радиального распределения вероятности для $2s$ -АО

Атомные орбитали $3d$ также не имеют радиальных узловых поверхностей, соответствующих конечному значению r . При этом у функции $P(r)$ только один максимум, так как $(n - l) = 1$. Угловая составляющая, как и ее квадрат, имеет вид объемных лепестков (см. рис. 3.4). Знак волновой функции ψ меняется при переходе из одного квадранта в другой. Обозначения этих орбиталей обусловлены видом соответствующих формул для волновых функций.

3.6. Принципы построения электронной структуры многоэлектронных атомов элементов

В многоэлектронных атомах, как и в атоме водорода, состояние каждого электрона можно характеризовать квантовыми числами n , l , m_l , m_s . Межэлектронное отталкивание приводит к тому, что энергия электронов, имеющих одно и то же значение n , но разные значения l , становится различной. Последовательность заполнения электронами подуровней в многоэлектронных атомах определяется принципом наименьшей энергии, принципом Паули и правилом Хунда.

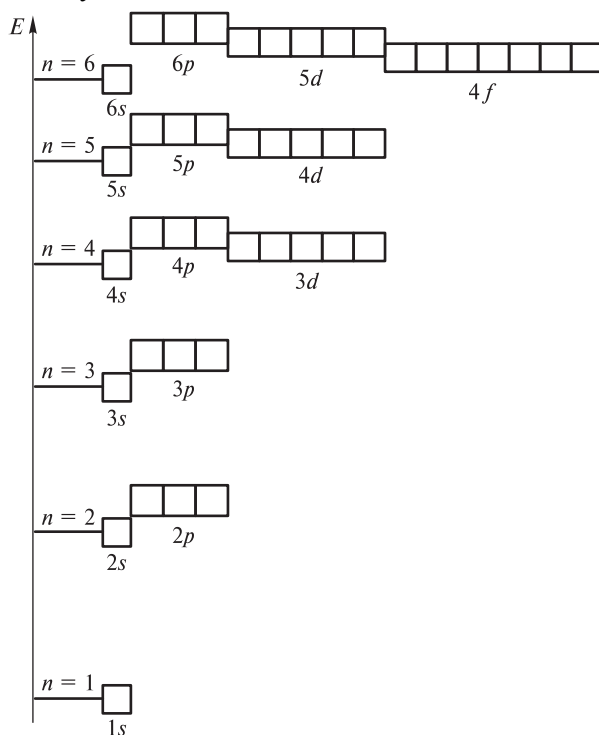


Рис. 3.11. Качественная энергетическая диаграмма АО для многоэлектронных атомов

Принцип наименьшей энергии гласит: заполнение электронами АО происходит в порядке возрастания их энергии. На основании изучения спектров атомов и квантово-механических расчетов установлена энергетическая диаграмма (рис. 3.11) для различных АО в многоэлектронных нейтральных атомах, находящихся в основном состоянии (состоянии с наименьшей энергией).

Последовательность АО в порядке возрастания их энергии имеет вид

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

Порядок возрастания энергии АО в сложных атомах описывается *правилом* ($n + l$) (или *правилом Клечковского*): энергия АО возрастает в соответствии с увеличением суммы $n + l$ главного и орбитального квантовых чисел. При одинаковом значении суммы энергия меньше у АО с меньшим значением главного квантового числа (табл. 3.4).

Таблица 3.4

Сумма значений главного и орбитального квантовых чисел

| Энергетический уровень n | Энергетический подуровень | | $n + l$ |
|----------------------------|---------------------------|-----------------------|---------|
| | l | обозначение подуровня | |
| 1 | 0 | 1s | 1 |
| 2 | 0 | 2s | 2 |
| | 1 | 2p | 3 |
| 3 | 0 | 3s | 3 |
| | 1 | 3p | 4 |
| | 2 | 3d | 5 |
| 4 | 0 | 4s | 4 |
| | 1 | 4p | 5 |
| | 2 | 4d | 6 |
| | 3 | 4f | 7 |
| 5 | 0 | 5s | 5 |
| | 1 | 5p | 6 |
| | 2 | 5d | 7 |
| | 3 | 5f | 8 |
| | 4 | 5g | 9 |

Согласно *принципу Паули*, в атоме не может быть двух электронов с одинаковым набором четырех квантовых чисел. Каждый электрон в атоме имеет свой набор четырех квантовых чисел, который полностью определяет энергетическое состояние электрона. Так, для АО-1s существует два набора квантовых чисел: $n = 1$, $l = 0$, $m_l = 0$, $m_s = +\frac{1}{2}$; $n = 1$, $l = 0$, $m_l = 0$, $m_s = -\frac{1}{2}$.

Следовательно, на s -АО может находиться только два электрона с различными значениями спинового квантового числа.

Для каждой из трех $2p$ -АО также возможно только два набора квантовых чисел. Например, для одной из $2p$ -АО: $n = 2$, $l = 1$, $m_l = 0$, $m_s = +\frac{1}{2}$;
 $n = 2$, $l = 1$, $m_l = 0$, $m_s = -\frac{1}{2}$.

Значит, на p -подуровне любого уровня может находиться шесть электронов.

Таким образом, на одной орбитали могут находиться только два электрона с противоположными по знаку значениями спинового квантового числа. Два электрона, находящиеся на одной орбитали, т.е. имеющие одинаковые значения квантовых чисел n , l , m_l , но различные значения спинового квантового числа m_s , называют *спаренными*. Принцип определения максимального числа электронов, которые могут находиться на уровне с главным квантовым числом, показан в табл. 3.5.

Таблица 3.5

Максимальное число электронов на первых четырех энергетических уровнях

| Энергетический уровень n | l | m_l | m_s | Число электронов | |
|----------------------------|------|------------------------|-----------|------------------|-----------|
| | | | | на подуровне | на уровне |
| 1 | 0(s) | 0 | $\pm 1/2$ | 2 | 2 |
| 2 | 0(s) | 0 | $\pm 1/2$ | 2 | 8 |
| | 1(p) | -1, 0, 1 | $\pm 1/2$ | 6 | |
| 3 | 0(s) | 0 | $\pm 1/2$ | 2 | 18 |
| | 1(p) | -1, 0, 1 | $\pm 1/2$ | 6 | |
| | 2(d) | -2, -1, 0, 1, 2 | $\pm 1/2$ | 10 | |
| | 0(s) | 0 | $\pm 1/2$ | 2 | |
| 4 | 1(p) | -1, 0, 1 | $\pm 1/2$ | 6 | 32 |
| | 2(d) | -2, -1, 0, 1, 2 | $\pm 1/2$ | 10 | |
| | 3(f) | -3, -2, -1, 0, 1, 2, 3 | $\pm 1/2$ | 14 | |

Общее число орбиталей на энергетическом уровне со значением главного квантового числа n равно n^2 . Так как на одной орбитали может находиться лишь два электрона, получаем, что максимальная электронная емкость энергетического уровня составляет $2n^2$.

Правило Хунда определяет последовательность заполнения АО электронами в пределах одного подуровня и формулируется следующим образом: при

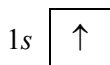
данном значении квантового числа l (т.е. в пределах одного подуровня) в основном состоянии электроны располагаются таким образом, что значение суммарного спина атома максимально. Это означает, что на подуровне должно быть максимально возможное число неспаренных электронов.

3.7. Электронные конфигурации атомов элементов Периодической системы

Распределение электронов по различным АО называют *электронной конфигурацией атома*. Электронная конфигурация с наименьшей энергией соответствует *основному состоянию* атома, остальные конфигурации относятся к *возбужденным состояниям*.

Электронную конфигурацию атома изображают двумя способами — в виде электронных формул и электронографических диаграмм. При написании первых используют главное и орбитальное квантовые числа. Подуровень обозначают с помощью главного квантового числа (цифрой) и орбитального квантового числа (соответствующей буквой). Число электронов на подуровне характеризует верхний индекс. Например, для основного состояния атома водорода электронная формула: $1s^1$.

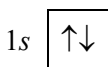
Более полно строение электронных уровней можно описать с помощью электронографических диаграмм, где распределение электронов по подуровням представляют в виде квантовых ячеек. Орбиталь в этом случае принято условно изображать квадратом, около которого проставлено обозначение подуровня. Подуровни на каждом уровне должны быть немного смещены по высоте, так как их энергия несколько различается. Электроны обозначают стрелками \uparrow или \downarrow в зависимости от знака спинового квантового числа. Электронографическая диаграмма атома водорода:



Принцип построения электронных конфигураций многоэлектронных атомов состоит в добавлении протонов и электронов к атому водорода. Распределение электронов по энергетическим уровням и подуровням подчиняется рассмотренным ранее правилам: принципу наименьшей энергии, принципу Паули и правилу Хунда.

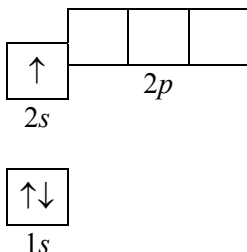
С учетом структуры электронных конфигураций атомов все известные элементы в соответствии со значением орбитального квантового числа последнего заполняемого подуровня можно разбить на четыре группы: *s*-элементы, *p*-элементы, *d*-элементы, *f*-элементы.

В атоме гелия He ($Z = 2$) второй электрон занимает $1s$ -орбиталь, его электронная формула: $1s^2$. Электронографическая диаграмма:



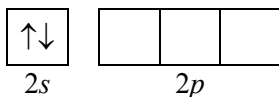
Гелием заканчивается первый самый короткий период Периодической системы элементов. Электронную конфигурацию гелия обозначают [He].

Второй период открывает литий Li ($Z = 3$), его электронная формула: [He] $2s^1$ (или $K2s^1$). Электронографическая диаграмма:

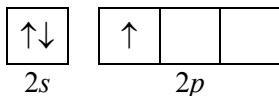


Далее приведены упрощенные электронографические диаграммы атомов элементов, орбитали одного энергетического уровня которых расположены на одной высоте. Внутренние, полностью заполненные подуровни, не показаны.

После лития следует бериллий Be ($Z = 4$), в котором дополнительный электрон заселяет $2s$ -орбиталь. Электронная формула Be: [He] $2s^2$

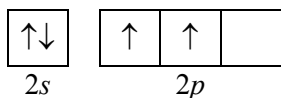


В основном состоянии следующий электрон бора B ($Z = 5$) занимает $2p$ -орбиталь, B: $1s^2 2s^2 2p^1$; его электронографическая диаграмма:

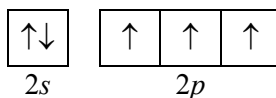


Следующие пять элементов имеют электронные конфигурации:

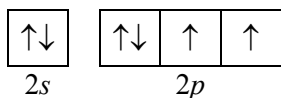
C ($Z = 6$): [He] $2s^2 2p^2$



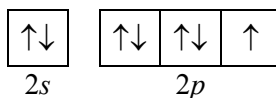
N ($Z = 7$): [He] $2s^2 2p^3$



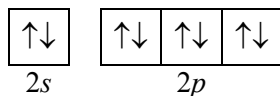
O ($Z = 8$): [He] $2s^2 2p^4$



F ($Z = 9$): [He] $2s^2 2p^5$



Ne ($Z = 10$): $[\text{He}] 2s^2 2p^6$

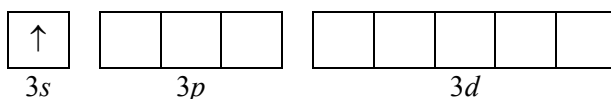


Приведенные электронные конфигурации определяются правилом Хунда.

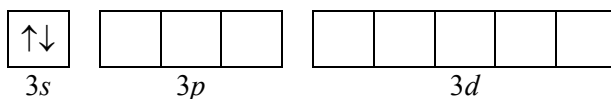
Первый и второй энергетические уровни неона полностью заполнены. Обозначим его электронную конфигурацию $[\text{Ne}]$ и будем использовать в дальнейшем для краткости записи электронных формул атомов элементов.

Натрий Na ($Z = 11$) и Mg ($Z = 12$) открывают третий период. Внешние электроны занимают $3s$ -орбиталь:

Na ($Z = 11$): $[\text{Ne}] 3s^1$

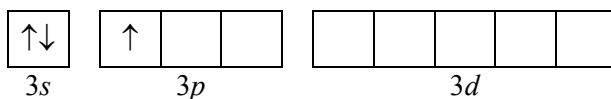


Mg ($Z = 12$): $[\text{Ne}] 3s^2$

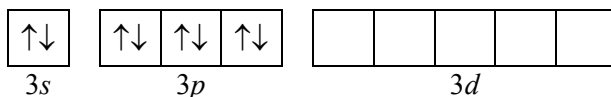


Затем, начиная с алюминия ($Z = 13$), заполняется $3p$ -подуровень. Третий период заканчивается аргоном Ar ($Z = 18$):

Al ($Z = 13$): $[\text{Ne}] 3s^2 3p^1$

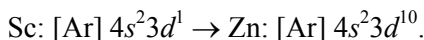


Ar ($Z = 18$): $[\text{Ne}] 3s^2 3p^6$



Элементы третьего периода отличаются от элементов второго тем, что у них имеются свободные $3d$ -орбитали, которые могут участвовать в образовании химической связи. Это объясняет проявляемые элементами валентные состояния.

В четвертом периоде, в соответствии с правилом $(n + l)$, у калия К ($Z = 19$) и кальция Са ($Z = 20$) электроны занимают $4s$ -подуровень, а не $3d$. Начиная со скандия Sc ($Z = 21$) и кончая цинком Zn ($Z = 30$), происходит заполнение $3d$ -подуровня:



Электронные формулы d -элементов можно представить в ином виде: подуровни перечисляются в порядке возрастания главного квантового числа, а при постоянном n — в порядке увеличения орбитального квантового числа. Например, для Zn такая запись будет выглядеть так: $[\text{Ar}] 3d^{10} 4s^2$. Обе эти записи эквивалентны, но приведенные ранее электронная формула цинка правильно отражает порядок заполнения подуровней.

В ряду $3d$ -элементов у хрома Cr ($Z = 24$) наблюдается отклонение от правила $(n + l)$. В соответствии с этим правилом электронная конфигурация Cr должна выглядеть так: $[\text{Ar}] 3d^4 4s^2$. Установлено, что его реальная конфигурация — $[\text{Ar}] 3d^5 4s^1$. Иногда этот эффект называют «провалом» электрона. Подобные эффекты объясняют повышенной устойчивостью наполовину (p^3 , d^5 , f^7) и полностью (p^6 , d^{10} , f^{14}) заполненных подуровней.

Отклонения от правила $(n + l)$ наблюдаются и у других элементов (табл. 3.6). Это связано с тем, что с увеличением главного квантового числа различия между энергиями подуровней уменьшаются.

Таблица 3.6

Исключения из $(n + l)$ — правила для первых 86 элементов

| Элемент | Электронная конфигурация | |
|-----------------|---------------------------------|------------------------|
| | по правилу $(n + l)$ | фактическая |
| Cr ($Z = 24$) | $[\text{Ar}] 4s^2 3d^4$ | $4s^1 3d^5$ |
| Cu ($Z = 29$) | $[\text{Ar}] 4s^2 3d^9$ | $4s^1 3d^{10}$ |
| Nb ($Z = 41$) | $[\text{Kr}] 5s^2 4d^3$ | $5s^1 4d^4$ |
| Mo ($Z = 42$) | $[\text{Kr}] 5s^2 4d^4$ | $5s^1 4d^5$ |
| Tc ($Z = 43$) | $[\text{Kr}] 5s^2 4d^5$ | $5s^1 4d^6$ |
| Ru ($Z = 44$) | $[\text{Kr}] 5s^2 4d^6$ | $5s^1 4d^7$ |
| Rh ($Z = 45$) | $[\text{Kr}] 5s^2 4d^7$ | $5s^1 4d^8$ |
| Pd ($Z = 46$) | $[\text{Kr}] 5s^2 4d^8$ | $5s^0 4d^{10}$ |
| Ag ($Z = 47$) | $[\text{Kr}] 5s^2 4d^9$ | $5s^1 4d^{10}$ |
| La ($Z = 57$) | $[\text{Xe}] 6s^2 4f^1 5d^0$ | $6s^2 4f^0 5d^1$ |
| Ce ($Z = 58$) | $[\text{Xe}] 6s^2 4f^2 5d^0$ | $6s^2 4f^1 5d^1$ |
| Gd ($Z = 64$) | $[\text{Xe}] 6s^2 4f^8 5d^0$ | $6s^2 4f^7 5d^1$ |
| Ir ($Z = 77$) | $[\text{Xe}] 6s^2 4f^{14} 5d^7$ | $6s^0 4f^{14} 5d^9$ |
| Pt ($Z = 78$) | $[\text{Xe}] 6s^2 4f^{14} 5d^8$ | $6s^1 4f^{14} 5d^9$ |
| Au ($Z = 79$) | $[\text{Xe}] 6s^2 4f^{14} 5d^9$ | $6s^1 4f^{14} 5d^{10}$ |

Далее происходит заполнение $4p$ -подуровня (Ga—Kr). В четвертом периоде содержится всего 18 элементов. Аналогично происходит заполнение $5s$ -, $4d$ - и $5p$ -подуровней у 18-ти элементов пятого периода. Отметим, что энергии $5s$ - и $4d$ -подуровней очень близки, и электрон с $5s$ -подуровня может легко переходить на $4d$ -подуровень. На $5s$ -подуровне у Nb, Mo, Tc, Ru, Rh, Ag находится только один электрон. В основном состоянии $5s$ -подуровень Pd не заполнен. Наблюдается «провал» двух электронов.

В шестом периоде после заполнения $6s$ -подуровня у цезия Cs ($Z = 55$) и бария Ba ($Z = 56$) следующий электрон, согласно правилу $(n + l)$, должен занять $4f$ -подуровень. Однако у лантана La ($Z = 57$) электрон поступает на $5d$ -подуровень. Заполненный наполовину ($4f^7$) $4f$ -подуровень обладает повышенной устойчивостью, поэтому у гадолиния Gd ($Z = 64$), следующего за европием Eu ($Z = 63$), на $4f$ -подуровне сохраняется прежнее количество электронов (7), а новый электрон поступает на $5d$ -подуровень, нарушая правило $(n + l)$. У тербия Tb ($Z = 65$) очередной электрон занимает $4f$ -подуровень и происходит переход электрона с $5d$ -подуровня (конфигурация $4f^9 6s^2$). Заполнение $4f$ -подуровня заканчивается у иттербия Yb ($Z = 70$). Следующий электрон атома лютеция Lu занимает $5d$ -подуровень. Его электронная конфигурация отличается от конфигурации атома лантана только полностью заполненным $4f$ -подуровнем.

В настоящее время в Периодической системе элементов Д.И. Менделеева под скандием Sc и иттрием Y располагают иногда лютеций (а не лантан) как первый d -элемент, а все 14 элементов перед ним, включая лантан, выносят в особую группу *лантаноидов* за пределы Периодической системы элементов (помещена на форзаце).

Химические свойства элементов определяются, главным образом, структурой внешних электронных уровней. Изменение числа электронов на третьем снаружи $4f$ -подуровне слабо отражается на химических свойствах элементов. Поэтому все $4f$ -элементы схожи по своим свойствам. Затем в шестом периоде происходит заполнение $5d$ -подуровня (Hf—Hg) и $6p$ -подуровня (Tl—Rn).

В седьмом периоде $7s$ -подуровень заполняется у франция Fr ($Z = 87$) и радия Ra ($Z = 88$). У актиния наблюдается отклонение от правила $(n + l)$, и очередной электрон заселяет $6d$ -подуровень, а не $5f$. Далее следует группа элементов (Th—No) с заполняющимся $5f$ -подуровнем, которые образуют семейство *актиноидов*. Отметим, что $6d$ - и $5f$ -подуровни имеют столь близкие энергии, что электронная конфигурация атомов актиноидов часто не подчиняется правилу $(n + l)$. Но в данном случае знание точной конфигурации $5f^n 5d^m$ не столь важно, поскольку она довольно слабо влияет на химические свойства элемента.

У лантана La ($Z = 57$) новый электрон поступает на $6d$ -подуровень. Этот элемент иногда помещают в Периодической системе под лютецием. Седьмой период не завершен. Элементы 104–109 неустойчивы, и их свойства мало известны. Таким образом, с ростом заряда ядра периодически повторяются сходные электронные структуры внешних уровней. В связи с этим следует ожидать и периодического изменения различных свойств элементов.

Отметим, что описанные электронные конфигурации относятся к изолированным атомам в газовой фазе. Конфигурация атома элемента может быть совершенно иной, если атом находится в твердой фазе или растворе.

3.8. Периодический закон и Периодическая система химических элементов Д.И. Менделеева

Периодический закон был открыт великим русским ученым Д.И. Менделеевым в 1869 г. и сформулирован следующим образом: свойства простых тел, а также формы и свойства их соединений находятся в периодической зависимости от атомного веса элементов.

До появления сведений о сложном строении атома основной характеристикой элемента служил атомный вес (относительная атомная масса). Развитие теории строения атома привело к установлению того факта, что главной характеристикой атома служит заряд его ядра. В настоящее время *периодический закон* формулируется так: свойства простых веществ, а также формы и свойства образуемых ими соединений находятся в периодической зависимости от величины заряда ядер их атомов.

Графическим изображением периодического закона является таблица Периодической системы элементов. Формы такого изображения различны. Наиболее широко используются три: 1) короткая, 8-клеточная; 2) полудлинная, 18-клеточная; 3) длиннопериодная, 32-клеточная.

Принципиальный подход к построению таблиц единый — элементы располагают в порядке возрастания заряда ядер их атомов. Физическая основа структуры Периодической системы элементов состоит в определенной последовательности формирования электронных конфигураций атомов по мере роста порядкового номера элемента. Элементы со сходной электронной конфигурацией внешних энергетических уровней обладают и сходными химическими свойствами.

Периодом в Периодической системе элементов называют последовательный ряд элементов (расположенных в порядке возрастания заряда ядер их атомов), электронная конфигурация внешнего энергетического уровня которых изменяется от ns^1 до ns^2np^6 (для первого периода s^1 и s^2). При этом номер периода совпадает со значением главного квантового числа внешнего энергетического уровня.

Каждый из периодов (исключая первый) начинается типичным металлом (щелочной металл) и заканчивается инертным газом. В периоде с увеличением заряда ядра атомов наблюдается постепенное изменение свойств от металлических к типично неметаллическим, что связано с увеличением числа электронов на внешнем энергетическом уровне. Первые три периода содержат только s - и p -элементы. Четвертый и последующие периоды включают в свой состав также элементы, у которых происходит заполнение d - и f -подуровней соответствующих внутренних энергетических уровней. При этом f -элементы объединяют в семейства, называемые лантаноидами ($4f$ -элементы) и актиноидами ($5f$ -элементы).

В длиннопериодном варианте Периодической системы отражается вся последовательность элементов в каждом периоде. В короткопериодном и полудлинном вариантах лантаноиды и актиноиды вынесены за ее пределы.

В вертикальных колонках, называемых *группами*, объединены элементы, имеющие сходное электронное строение внешнего энергетического уровня. В короткопериодном варианте таблицы всего 8 групп, каждая из которых состоит из главной и побочной подгрупп. У элементов главной подгруппы последними заполняются s - и p -подуровни внешних энергетических уровней. У элементов побочных подгрупп происходит заполнение внутренних $(n - 1)$ d - и $(n - 2)$ f -подуровней при наличии на внешнем энергетическом уровне (ns -подуровень) одного или двух электронов.

Элементы-аналоги (т.е. элементы, расположенные в одной подгруппе) имеют одинаковое строение внешних электронных оболочек атомов при различных значениях главного квантового числа и поэтому проявляют сходные химические свойства.

Таким образом, при последовательном увеличении зарядов атомных ядер периодически повторяется конфигурация электронных оболочек и, как следствие, периодически повторяются химические свойства элементов. В этом заключается физический смысл периодического закона.

Элементы главных и побочных подгрупп различаются своими химическими свойствами, однако им присуще и общее, что объединяет их в одну группу, — номер группы. Он, как правило, указывает на число электронов, которые могут участвовать в образовании химических связей (валентные электроны). В этом состоит физический смысл номера группы.

Основное отличие между элементами главных и побочных подгрупп состоит в том, что у элементов главных подгрупп валентными являются электроны внешнего энергетического уровня, а у элементов побочных подгрупп — и электроны предпоследних уровней.

3.9. Периодическое изменение некоторых свойств атомов химических элементов

Наиболее ярко периодичность свойств элементов выражена в электронной структуре атомов. Периодически изменяются и свойства атомов элементов, определяемые их электронным строением. К важнейшим характеристикам атомов относятся их размеры, энергия ионизации, сродство к электрону, электроотрицательность. В этом параграфе рассмотрено периодическое изменение лишь этих свойств атомов.

Атомные радиусы. Атомы не имеют строго определенных границ. Если исходить из квантово-механических представлений, то за радиус атома можно принять теоретически рассчитанное расстояние от ядра до главного максимума радиальной функции распределения вероятности. Так определяется *орбитальный радиус* атома.

Орбитальные радиусы атомов элементов изменяются периодически (рис. 3.12):

1) в периодах по мере роста заряда ядер орбитальные радиусы атомов уменьшаются. Это связано с тем, что при одинаковом числе энергетических уровней в периоде возрастает заряд ядра, а следовательно, и притяжение электронов к ядру;

2) в группах с ростом заряда ядер орбитальные радиусы атомов увеличиваются. При этом в главных подгруппах (группах А) такое увеличение происходит в большей степени, чем в побочных подгруппах (группах В). Это связано с увеличением числа энергетических уровней и экранирующим действием внутренних электронов.

Иногда наблюдаются отклонения от монотонной зависимости, что объясняется особенностями электронной структуры атомов.

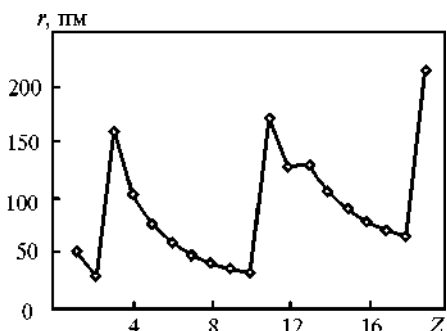
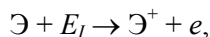


Рис. 3.12. Зависимость орбитальных радиусов r атомов от порядкового номера Z элементов для первых трех периодов

Энергетические характеристики атомов. Для химии особый интерес представляет энергетическое состояние электронов внешних уровней, так как именно они ответственны за образование химических связей, определяют прочность этих связей. Количественные характеристики необходимы для оценки реакционной способности атомов.

Энергия ионизации E_I — минимальная энергия, которую требуется затратить на то, чтобы удалить данный электрон с АО невозбужденного атома

на бесконечно большое расстояние от ядра без сообщения ему кинетической энергии. Энергия ионизации соответствует следующему процессу:



где E_I — в кДж/моль. Энергия ионизации количественно характеризует способность атома удерживать электроны, что является важной характеристикой его химической активности. Для многоэлектронных атомов можно рассматривать несколько энергий ионизации, соответствующих энергиям отрыва 1, 2, 3, ... электронов, считая от наиболее удаленного. Периодичность изменения первой энергии ионизации отчетливо видна на рис. 3.13.

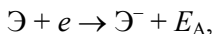
Энергия ионизации возрастает в периоде по мере увеличения порядкового номера элемента. Наименьшее ее значение имеют щелочные металлы, находящиеся в начале периода. Наибольшие значения энергии ионизации характерны для инертных газов (He, Ne, Ar, Kr, Xe), находящихся в конце периодов.

Отклонения от монотонной зависимости наблюдаются при переходе в пределах периода от s -элементов (Be, Mg) к p -элементам (B, Al) или от d -элементов (Zn, Cd, Hg) к p -элементам (Ga, In, Tl).

В группе элементов энергия ионизации уменьшается с повышением порядкового номера элемента. Это обусловлено увеличением размеров атомов и экранированием внешних электронов внутренними.

Для характеристики способности атома отдавать электроны иногда используют понятие «потенциал ионизации». Под *потенциалом ионизации* понимают разность потенциалов, под воздействием которой электрон приобретает энергию, соответствующую энергии ионизации, и измеряют в вольтах. Численное значение потенциала ионизации в вольтах равно энергии ионизации в электронвольтах на атом.

Сродство к электрону атома E_A — энергия, которая выделяется (или затрачивается) при присоединении к нейтральному атому электрона с образованием отрицательного иона:



где E_A — в кДж/моль.

Сродство к электрону считают положительным, если присоединение электрона сопровождается выделением энергии ($E_A > 0$). Если для присоеди-

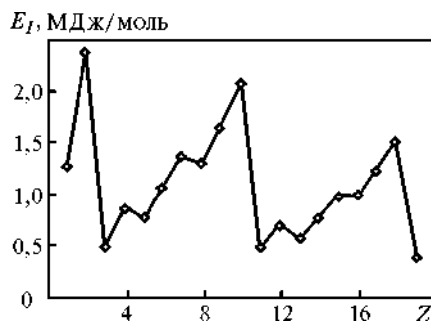


Рис. 3.13. Зависимость первой энергии ионизации E_I атомов элементов первых трех периодов от Z

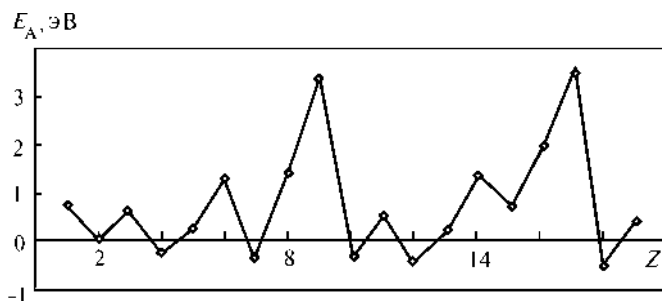


Рис. 3.14. Зависимость сродства к электрону атома E_A элементов первых трех периодов от Z

нения электрона нужно затратить энергию, то сродство к электрону считается отрицательным ($E_A < 0$). Сродство к электрону зависит от электронной структуры атома. Наибольшим сродством к электрону обладают элементы подгруппы VII A (галогены: F, Cl, Br, I). У большинства металлов и благородных газов сродство к электрону невелико или даже отрицательно. Наименьшие значения сродства к электрону у атомов с заполненными и наполовину заполненными s - и p -подуровнями (см. табл. П.2.1). Зависимость сродства к электрону от порядкового номера элемента приведена на рис. 3.14.

В подгруппах сверху вниз сродство к электрону атомов уменьшается, но не всегда монотонно. Это связано с особенностями электронной структуры атомов. Например, при переходе от фтора ($E_A = 328$ кДж/моль) к хлору ($E_A = 349$ кДж/моль) и от кислорода ($E_A = 141$ кДж/моль) к сере ($E_A = 200,4$ кДж/моль) наблюдается ее увеличение. Вероятно, это связано с наличием вакантных d -орбиталей у атомов элементов третьего периода. Вследствие экспериментальных трудностей значения сродства к электрону известны не для всех атомов.

Электроотрицательность. Понятие электроотрицательности элемента ввел американский физикохимик Л. Полинг. По определению Полинга *электроотрицательность* — это способность атома в молекуле или сложном ионе притягивать к себе электроны, участвующие в образовании химической связи. Электроотрицательность зависит от типа соединений, валентного состояния элемента. Поэтому такая характеристика имеет условный характер. Однако ее использование полезно для качественного объяснения типа химических связей и свойств соединений.

Существуют несколько шкал электроотрицательности. Наиболее часто используемая шкала Полинга составлена на основе термодинамических данных по энергиям связей в двухатомных молекулах. Каждому элементу приписывается вполне определенное значение χ_i электроотрицательности (см. табл. П.2.1). В периоде электроотрицательность возрастает с увеличе-

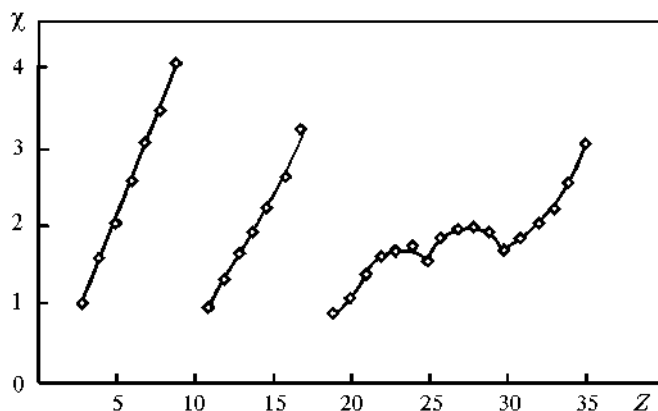


Рис. 3.15. Шкала электроотрицательности по Полингу элементов 2–4-го периодов

нием порядкового номера элемента (слева направо), а в группе, как правило, убывает по мере увеличения заряда ядра (сверху вниз). Таким образом, наименьшие значения электроотрицательности имеют s -элементы I группы, а наибольшие — p -элементы VI и VII групп (рис. 3.15).

4 ♦ Химическая связь и строение вещества

Понятие химической связи является основополагающим в современной химии, поскольку физико-химические свойства веществ определяются их химическим и кристаллохимическим строением. Все химические процессы обусловлены преобразованием связей между частицами (атомами, молекулами, ионами, их группировками и комплексами), происходящими в результате перераспределения электронной плотности между двумя и более центрами. Изучение природы взаимодействий атомов позволяет представить механизм образования и строение молекул и других частиц, что, в свою очередь, дает возможность предсказать их реакционную способность, определить условия синтеза веществ с заданными свойствами.

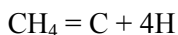
4.1. Основные характеристики химической связи

Химическая связь — совокупность взаимодействий атомов, приводящая к образованию устойчивых систем (молекул, комплексов, кристаллов и др.). Химическая связь возникает, если в результате перекрывания электронных облаков атомов происходит уменьшение полной энергии системы. Мерой прочности химической связи между атомами А и В служит *энергия связи* E_{A-B} , которая определяется энергией, необходимой для разрушения данной связи. Так, для атомизации 1 моль газообразного водорода требуется затратить энергию $E = 436$ кДж, следовательно, образование молекулы H_2 из атомов



сопровождается выделением такого же количества энергии, т.е. $E_{H-H} = 436$ кДж/моль.

Для молекул типа AB_n , имеющих равноценные связи, например, CH_4 , NH_3 и H_2O , используют понятие средней энергии связи \bar{E}_{A-B} . Поскольку для атомизации 1 моль метана



требуется затратить $E = 1647$ кДж, то $\bar{E}_{C-H} = 1647 : 4 \approx 412$ кДж/моль.

Если в состав молекул входит большее число элементов, то каждому типу связи в первом приближении приписывают значения, определенные для молекул с однотипными связями. Значения энергии связи для органических молекул определены точнее, чем для неорганических, так как большее разнообразие органических молекул характеризуется меньшим числом типов связей.

Важной характеристикой связи является ее *длина*, т.е. расстояние между центрами атомов А и В в молекуле. Энергия и длина связей зависят от характера распределения электронной плотности между атомами. На распределение электронной плотности влияет *пространственная направленность* химической связи. Если двухатомные молекулы всегда линейны, то формы многоатомных молекул могут быть различны. Так, трехатомная молекула может иметь линейную или угловую форму. *Угол* между воображаемыми линиями, которые можно провести через центры связанных атомов, называется *валентным*.

Распределение электронной плотности между атомами зависит также от размеров атомов и их *электроотрицательности* — способности атомов к оттягиванию на себя электронной плотности партнеров. В *гомоатомных* (т.е. состоящих из одинаковых атомов) молекулах электронная плотность распределена равномерно между атомами. В *гетероатомных* (состоящих из атомов разных элементов) молекулах электронная плотность смещается в том направлении, которое способствует уменьшению энергии системы. Например, в молекуле АВ электронная плотность смещена в сторону атома В. Следовательно, выделившаяся при этом энергия

$$E_1 = E_A(B) - E_I(A),$$

где $E_A(B)$ — сродство к электрону атома В; $E_I(A)$ — энергия ионизации атома А, превышает энергию, выделяющуюся при смещении электронной плотности в обратном направлении:

$$E_2 = E_A(A) - E_I(B),$$

где $E_A(A)$ — сродство к электрону атома А; $E_I(B)$ — энергия ионизации атома В. Это означает, что

$$E_I(B) + E_A(B) > E_I(A) + E_A(A).$$

Р. Малликен предложил электроотрицательность χ — способность атома элемента притягивать электронную плотность при образовании химической связи — рассчитывать как среднее арифметическое энергии ионизации и сродства к электрону

$$\chi = 0,5(E_I + E_A). \quad (4.1)$$

Очевидно, что электронная плотность повышается вблизи ядра атома более электроотрицательного элемента. Связь в гетероатомных молекулах всегда в той или иной мере *полярна*, так как электронная плотность в них распределена несимметрично.

Для оценки степени *полярности связи* Л. Полинг (1932) использовал разность между энергией связи молекулы АВ и средним геометрическим энергий связи молекул A_2 и B_2 :

$$\Delta E = E_{A-B} - \sqrt{E_{A-A} E_{B-B}}, \quad (4.2)$$

где E_{A-B} , E_{A-A} и E_{B-B} — энергии связи в молекулах АВ, A_2 и B_2 соответственно. Чем существеннее ΔE отклоняется от нуля, тем более полярной является связь между атомами А и В. Величина ΔE зависит от разности ($\chi_B - \chi_A$) электроотрицательностей элементов, с увеличением которой растет степень полярности связи

$$\Delta E = C(\chi_B - \chi_A)^2, \quad (4.3)$$

где $C = \text{const}$.

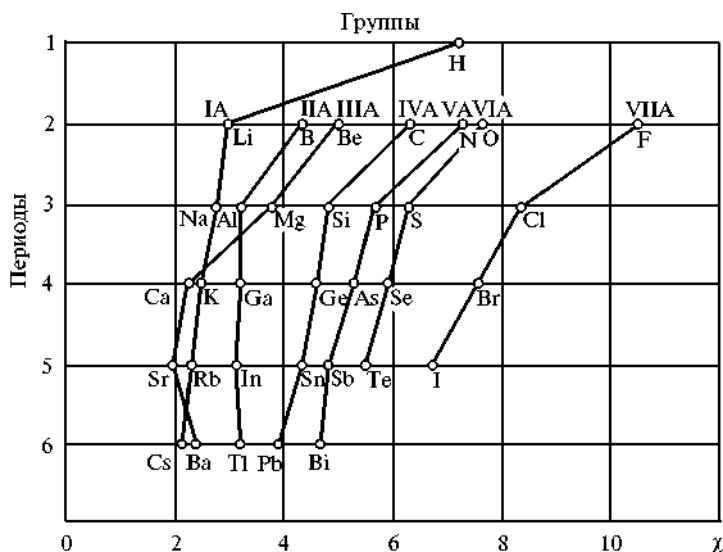
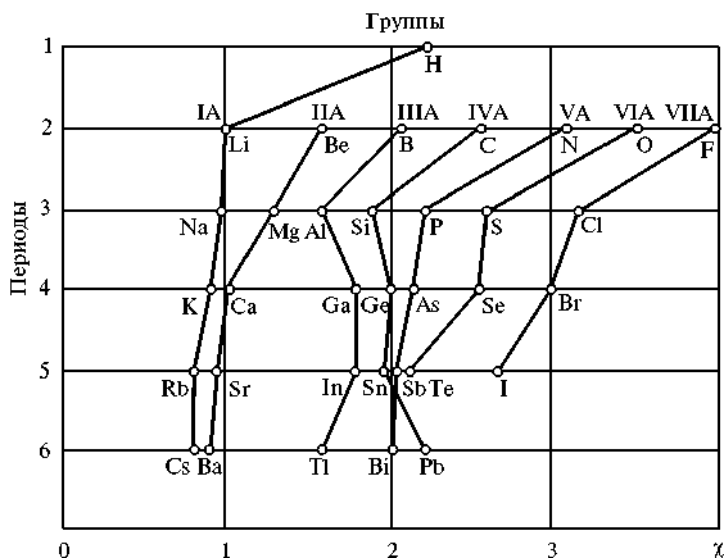
Как указывалось (см. гл. 3), электроотрицательность как количественная мера степени полярности связи — величина приближенная. Строго говоря, элементам нельзя приписать постоянную электроотрицательность. Она зависит от типа взаимодействия атомов данного элемента в конкретной молекуле. Поэтому кроме шкалы *абсолютной электроотрицательности*, рассчитываемой по формуле (4.1), существует много других шкал, в основу которых положены различные свойства веществ. Например, в широко распространенной системе Полинга (4.3) значения электроотрицательностей элементов подобраны таким образом, что их разность соответствует ΔE в электронвольтах при $C = 1$. А. Оллред и Э. Рочоу рассчитывают электроотрицательность, исходя из значений эффективного заряда ядра Z^* (Z^* — заряд ядра относительно электронов валентной оболочки, создаваемый протонами и уменьшенный в результате экранирования остальными электронами) и ковалентного радиуса атома r :

$$\chi = 0,359 \frac{Z^*}{r^2} + 0,744.$$

Формула Шомакера—Стивенсона объединяет длину связи r_{A-B} с ковалентными радиусами атомов r_A , r_B и их электроотрицательностями χ_A , χ_B :

$$r_{A-B} = r_A + r_B - 0,09 |\chi_A - \chi_B|.$$

Положение некоторых элементов относительно их места в Периодической системе и значений их электроотрицательностей по Малликену и Полингу показано на рис. 4.1 и 4.2. Несмотря на различия в подходах к расчету электроотрицательности, расположение элементов в порядке возрастания χ в целом одинаково: наиболее электроотрицательные элементы расположены в верхнем правом углу таблицы Д.И. Менделеева (максимальным значением электроотрицательности обладает фтор F), а элементы, имеющие низкие значения электроотрицательности, — в левом нижнем углу. Очевидно, что наибольшая полярность связи наблюдается в галогенидах щелочных

Рис. 4.1. Шкала абсолютной электроотрицательности *s*- и *p*-элементовРис. 4.2. Шкала электроотрицательности по Полингу *s*- и *p*-элементов

металлов, т.е. в соединениях элементов VIIA и IA групп. Таким образом, при оценке полярности связи важны не значения электроотрицательностей элементов, а их разности, сопоставимые в различных шкалах.

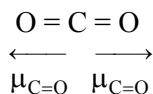
Вследствие неравномерности распределения электронной плотности в гетероатомной молекуле электрические центры положительных зарядов ядер и отрицательных зарядов электронов не совпадают и в молекуле возникает постоянный *электрический диполь* — система двух равных по величине и противоположных по знаку зарядов: $+q$ и $-q$.

Дипольный момент связи $\vec{\mu}$ — вектор, условно направленный в сторону более электроотрицательного атома, его величину можно рассчитать по формуле

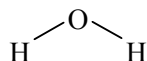
$$\vec{\mu} = q\vec{l}, \quad (4.4)$$

где $q = |+q| = |-q|$, \vec{l} — радиус-вектор, условно направленный от центра тяжести положительного заряда ($+q$) к центру тяжести отрицательного заряда ($-q$). Модуль радиус-вектора соответствует *длине диполя* l , которую не следует отождествлять с длиной связи, так как центры тяжести зарядов не совпадают с центрами ядер. Дипольный момент обычно выражают в Дебаях ($1 \text{ Д} = 3,33564 \cdot 10^{-30} \text{ Кл} \cdot \text{м}$).

Для многоатомных молекул различают понятия электрического момента диполя отдельных связей и *дипольного момента молекулы* в целом, который равен результирующему вектору, определенному по правилу параллелограмма. Так, дипольный момент молекулы СО $\mu_{\text{СО}} = 0,11 \text{ Д}$, а линейная молекула СО₂ неполярна ($\mu_{\text{СО}_2} = 0$), поскольку дипольные моменты связей С=О равны по величине и противоположно направлены:



Для молекулы Н₂О экспериментально определено, что $\mu_{\text{Н}_2\text{О}} = 1,86 \text{ Д}$, а $\mu_{\text{О-Н}} = 1,65 \text{ Д}$. Согласно правилу сложения векторов, валентный угол должен составлять $104,5^\circ$, что соответствует угловому строению молекулы:



Следовательно, дипольный момент позволяет определить не только меру полярности химической связи, но и сделать выводы о геометрической структуре молекул.

Изучение строения вещества возможно как физическими, так и химическими методами. А.М. Бутлеров в 1861 г. на основании исследований химических превращений органических молекул выдвинул *теорию химического строения*, сущность которой заключается в следующих положениях:

- атомы в молекуле соединяются между собой в определенном порядке;
- соединение атомов происходит в соответствии с их валентностью;
- *валентность* атома определяется числом образуемых им химических связей;
- свойства соединений зависят от природы составляющих атомов и от их взаимного расположения.

Теория химического строения показала, что по свойствам веществ можно выявить их строение, а по строению молекул — предсказать их химическое поведение. Например, как уже упоминалось в гл. 1, одной и той же эмпирической формуле C_2H_6O соответствуют два изомера (*изомеры* — одинаковые по составу, но различные по строению вещества): этанол CH_3-CH_2-OH и диметиловый эфир CH_3-O-CH_3 . Химическое строение определяет различные свойства этих соединений. Так, этанол при обычных условиях реагирует с металлическим натрием и кислотами, а диметиловый эфир нет.

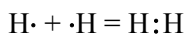
В теории А.М. Бутлерова впервые молекула была представлена как система, в которой существует строгий порядок химической связи между атомами. Однако установить физические причины возникновения химической связи стало возможным лишь после создания квантовой механики, описывающей законы движения микрочастиц.

4.2. Квантово-механические представления о природе химической связи.

Основные методы описания ковалентной связи

Через год после опубликования уравнения Э. Шрёдингера появилась работа, положившая начало применению квантовой механики для решения химических проблем. В. Гейтлер и Ф. Лондон в 1927 г. представили квантово-механический расчет молекулы H_2 , основанный на определенных допущениях. При рассмотрении механизма образования молекулы они опирались на *теорию парно-электронной связи* Г. Льюиса (1916).

Г. Льюис считал, что при взаимодействии атомы стремятся приобрести конфигурацию внешней электронной оболочки инертного газа, находящегося в одном периоде с данным элементом. Это достигается за счет *общей электронной пары*, на образование которой каждый из атомов отдает по одному электрону. Например, образование молекулы водорода происходит за счет неспаренных электронов в атомах $H (1s^1)$



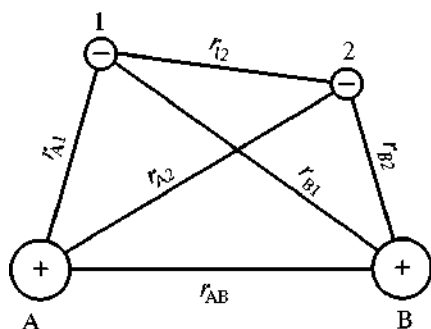


Рис. 4.3. Схема молекулы H_2

имеет три неспаренных электрона, которые и образуют три парно-электронные связи, и в результате электронная конфигурация атомов соответствует неону Ne. Такой механизм образования ковалентной связи, когда каждый из атомов отдает по одному электрону для образования общей электронной пары, называют *обменным*.

В. Гейтлер и Ф. Лондон также исходили из предположения, что ковалентная связь осуществляется за счет электронной пары, находящейся в общем владении двух атомов. Молекула H_2 представляет собой систему из двух протонов и двух электронов (рис. 4.3), потенциальная энергия которой определяется их электростатическим взаимодействием:

$$U = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \left(\frac{e^2}{r_{A-B}} + \frac{e^2}{r_{12}} - \frac{e^2}{r_{A1}} - \frac{e^2}{r_{B2}} - \frac{e^2}{r_{A2}} - \frac{e^2}{r_{B1}} \right), \quad (4.5)$$

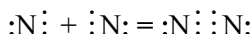
где ϵ_0 — электрическая постоянная (см. Приложения). Для построения волновой функции электронов в молекуле H_2 В. Гейтлер и Ф. Лондон приняли за основу собственные волновые функции $\psi_A(1)$ и $\psi_B(2)$ электронов изолированных атомов H_A и H_B соответственно. Каждая из этих функций, согласно решению уравнения Э. Шрёдингера для атома водорода, определяется соотношением

$$\psi_{1s} = \frac{1}{\sqrt{\pi}} \left(\frac{1}{a_0} \right)^{3/2} \left(\frac{1}{e} \right)^{r/a_0}, \quad (4.6)$$

где a_0 — радиус первой боровской орбиты; r — расстояние электрона от ядра.

Вероятность одновременного нахождения электрона 1 у ядра A и электрона 2 у ядра B, согласно теории вероятности, равна произведению частных вероятностей $\psi_A^2(1)\psi_B^2(2)$, поэтому волновую функцию системы можно выразить уравнением $\psi = \psi_A(1)\psi_B(2)$.

в результате чего каждый из атомов приобретает электронную конфигурацию гелия He и возникает одинарная ковалентная связь. При образовании молекулы азота N_2 возникновение тройной ковалентной связи в соответствии с методом Г. Льюиса можно представить следующим образом:



Каждый атом азота N ($1s^2 2s^2 2p^3$)

Электроны в молекуле абсолютно неразличимы, поэтому можно считать, что электрон 1 движется в поле ядра В, а электрон 2 — в поле ядра А. Тогда волновую функцию можно записать в виде $\psi = \psi_A(2)\psi_B(1)$. Оба эти выражения равнозначны, но являются плохим приближением к действительному виду волновой функции электронов молекулы H_2 , поскольку движение электронов в молекуле отличается от их движения в свободных атомах.

В. Гейтлер и Ф. Лондон предложили волновую функцию молекулы H_2 считать линейной комбинацией равнозначных функций:

$$\psi = \psi_A(1)\psi_B(2) \pm \psi_A(2)\psi_B(1). \quad (4.7)$$

При этом возможны два варианта представления волновой функции:

симметричная

$$\psi_+ = \psi_A(1)\psi_B(2) + \psi_A(2)\psi_B(1),$$

в которой перестановка индексов 1, 2, А, В не ведет к изменению знака функции, и

антисимметричная

$$\psi_- = \psi_A(1)\psi_B(2) - \psi_A(2)\psi_B(1),$$

перестановка индексов которой изменяет знак ψ .

Плотность электронного облака определяется квадратом волновой функции, поэтому симметричной волновой функции отвечает увеличение электронной плотности между ядрами

$$\psi_+^2 = \psi_A^2(1)\psi_B^2(2) + \psi_A^2(2)\psi_B^2(1) + 2\psi_A(1)\psi_B(2)\psi_A(2)\psi_B(1),$$

что соответствует образованию химической связи, а для антисимметричной волновой функции наблюдается уменьшение электронной плотности между ядрами:

$$\begin{aligned} \psi_-^2 = & \psi_A^2(1)\psi_B^2(2) + \psi_A^2(2)\psi_B^2(1) - \\ & - 2\psi_A(1)\psi_B(2)\psi_A(2)\psi_B(1) \end{aligned}$$

и, следовательно, химическая связь не возникает.

Согласно принципу Паули, электроны в молекуле H_2 , состояние которых выражается симметричной функцией ψ_+ , должны иметь различные спинные квантовые числа m_s , т.е. *антипараллельные* спины, и наоборот, антисимметричная функция соответствует такому состоянию, когда электроны имеют *параллельные* спины (рис. 4.4).

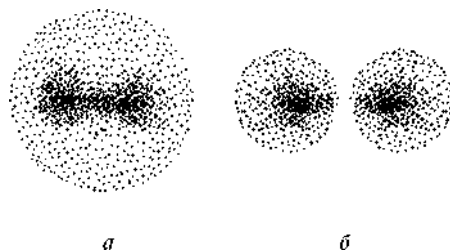


Рис. 4.4. Электронная плотность атомов водорода:

а — антипараллельные спины (атомы соединяются в молекулу); *б* — параллельные спины (атомы отталкиваются)

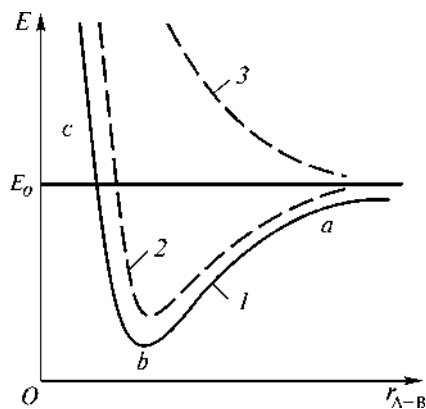


Рис. 4.5. Зависимость энергии E молекулы водорода от межъядерного расстояния r_{A-B} :

1 — экспериментальная кривая; 2 — кривая, рассчитанная с помощью симметричной волновой функции; 3 — кривая, рассчитанная с помощью антисимметричной волновой функции

В. Гейтлер и Ф. Лондон рассчитали энергию E электронов для различных расстояний между ядрами r_{A-B} , используя для решения уравнения Э. Шрёдингера соотношения (4.5)–(4.7). Результаты расчета представлены на рис. 4.5 пунктирными линиями. Линия 2 соответствует симметричной волновой функции, а линия 3 — антисимметричной. Экспериментальным данным, основанным на спектральных исследованиях, соответствует сплошная линия 1, участки которой характеризуют притяжение атомов водорода (ab) и их отталкивание (bc). Точка b отвечает устойчивому состоянию системы, для которого энергия связи атомов $E_{0(\text{опыт})} = 4,505$ эВ, а расстояние между атомами $r_{0(\text{опыт})} = 74,142$ пм. Вычисленное по методу В. Гейтлера и Ф. Лондона значение равновесного рас-

стояния между атомами $r_{0(\text{расчет})} = 86,9$ пм, а энергия молекулы H_2 $E_{0(\text{расчет})} = 3,14$ эВ. Расхождение опытных и расчетных данных можно считать небольшим, принимая во внимание приближенный характер волновых функций, составленных из волновых функций изолированных атомов и не учитывающих взаимное отталкивание электронов.

Работа В. Гейтлера и Ф. Лондона имеет очень большое значение. В ней доказано, что уравнение Э. Шрёдингера является фундаментальным, поскольку справедливо не только для атома, но и для молекулы. Показано, что химическая связь имеет электрическую природу и возникает за счет перекрывания атомных орбиталей. При образовании химической связи электронная плотность между ядрами взаимодействующих атомов увеличивается, а энергия всей системы понижается, т.е. образование молекулы происходит, когда энергетически выгодно пребывание электронов в поле двух (и более) ядер.

Квантово-механический расчет молекулы водорода, выполненный В. Гейтлером и Ф. Лондоном с помощью приближенной волновой функции, впоследствии уточнялся другими учеными, использовавшими более сложные выражения ψ и возможности современных компьютеров. Проводились трудоемкие и точные измерения энергии диссоциации H_2 . В настоящее время расхождение рассчитанного и экспериментального значений энергии связи в молекуле H_2 составляет не более 0,001 %. Расчеты В. Гейтлера и Ф. Лондона положили начало использованию приближенных квантово-механических

методов для описания химической связи, два из которых — метод валентных связей и метод молекулярных орбиталей — находят наибольшее практическое применение.

4.3. Метод валентных связей

Представления В. Гейтлера и Ф. Лондона о механизме образования химических связей составляют основу *метода валентных связей* (МВС), значительный вклад в развитие которого внесли Дж. Слейтер и Л. Полинг. Этот метод базируется на следующих основных положениях:

- каждая пара атомов в молекуле удерживается вместе при помощи одной или нескольких общих электронных пар валентных электронов;

- одинарная ковалентная связь образуется двумя электронами с антипараллельными спинами, расположенными на *валентных орбиталях* химически связанных атомов;

- при образовании связи происходит перекрывание волновых функций электронов, ведущее к увеличению электронной плотности между атомами и уменьшению общей энергии системы;

- связь образуется в том направлении, при котором возможно максимальное перекрывание волновых функций;

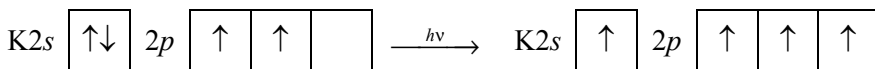
- угол между связями в молекуле соответствует углу между образующими связи электронными облаками;

- из двух орбиталей атома более прочную связь образует та, которая сильнее перекрывается орбиталью другого атома.

В данном методе валентность, как и в теории Бутлерова, рассматривается как возможность атома образовывать химические связи с другими атомами. Валентность в определенной мере зависит от числа неспаренных электронов, которые могут находиться на внешних (валентных) орбиталях атома. Так, водород Н ($1s^1$) всегда одновалентен. Для гелия Не ($1s^2$) распаривание электронов, т.е. *промотирование* (перемещение) одного электрона на более высокий энергетический уровень $1s^2 \xrightarrow{h\nu} 1s^1 2s^1$, требует большой затраты энергии (1672 кДж/моль), которая не окупается выигрышем энергии при образовании связи. Поэтому Не не образует химических соединений.

Литий Li ($1s^2 2s^1$) одновалентен, так как переход $1s^2 2s^1 \xrightarrow{h\nu} 1s^1 2s^1 2p^1$ также требует большой затраты энергии. Промотирование одного электрона атома бериллия Ве с $2s$ на $2p$ – АО (т.е. осуществленное в пределах одного энергетического уровня) требует затраты энергии 259 кДж/моль, поэтому Ве в отличие от Не способен образовывать две связи с другими атомами ($1s^2 2s^2 \xrightarrow{h\nu} 1s^2 2s^1 2p^1$), энергия образования которых компенсирует энер-

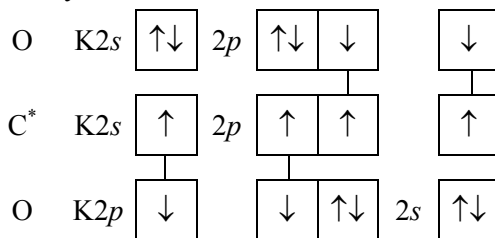
гию возбуждения электрона. Для бора В также характерно не одновалентное, а трехвалентное состояние ($1s^2 2s^2 2p^1 \xrightarrow{h\nu} 1s^2 2s^1 2p^2$). У атома углерода С в основном состоянии имеется два неспаренных электрона, но для него характерно четырехвалентное состояние: $1s^2 2s^2 2p^2 \xrightarrow{h\nu} 1s^2 2s^1 2p^3$, или с использованием квантовых ячеек Хунда,



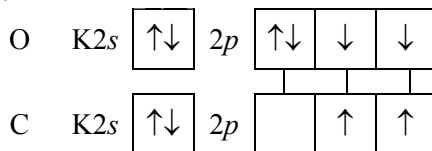
Нередко валентность элемента превышает число неспаренных электронов в его атомах. Происходит это в случае, когда один из атомов предоставляет в общее пользование пару электронов, а другой — свободную (вакантную) орбиталь. Первый называют *донором электронов*, второй — *акцептором*, а механизм образования такой связи — *донорно-акцепторным*; его схематически можно представить следующим образом:



Донорно-акцепторный механизм образования связи отличается от обменного только происхождением общей электронной пары, во всем остальном оба эти механизма тождественны. Например, молекула CO_2 образуется по обменному механизму:



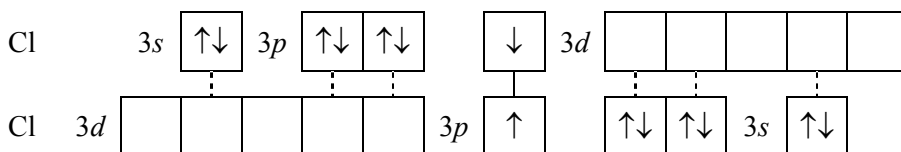
а при образовании молекулы СО связь осуществляется и по обменному, и по донорно-акцепторному механизмам:



В молекуле CO_2 атом углерода образует четыре ковалентные связи, следовательно, он четырехвалентен, а атомы кислорода — двухвалентны, так как каждый из них образует по две связи ($\text{O}=\text{C}=\text{O}$). В молекуле СО валентность атомов углерода и кислорода одинакова и равна 3 ($:\text{C} \equiv \text{O}:$).

Часто один и тот же атом может выступать как в роли донора, так и в роли акцептора электронов. Механизм образования связи между такими атомами называют *дативным*. Например, у атома хлора Cl ($\text{KL}3s^2 3p^5 3d^0$) на

внешнем энергетическом уровне, помимо одного неспаренного $3p$ -электрона, имеются пары электронов и свободные $3d$ -орбитали, поэтому в молекуле Cl_2 связь осуществляется и за счет обменного, и за счет донорно-акцепторного механизмов:



Образование *кратной* (двойной, тройной и т.д.) связи упрочняет молекулу, поэтому энергия связи молекулы Cl_2 больше энергии связи молекулы F_2 , атомы которой ($\text{F} — \text{K}2s^22p^5$) не имеют свободных орбиталей на внешнем энергетическом уровне и связаны одинарной ковалентной связью по обменному механизму ($E_{\text{Cl-Cl}} = 243$ кДж/моль, $E_{\text{F-F}} = 159$ кДж/моль).

Валентные возможности атомов ограничены, они зависят от их электронного строения и определяются энергетической выгодой образования химических связей. Поэтому важным свойством ковалентной связи является ее *насыщаемость*.

Геометрическая форма молекул зависит от направленности химической связи. Атомы, у которых валентные электроны находятся на s -АО, способны образовывать одинаково прочные связи в любых направлениях. Общее электронное облако в таких случаях сосредоточено вдоль линии связи атомов (σ -связь). Для p -АО максимальное перекрывание возможно и по линии, соединяющей атомы (σ -связь), и по обе стороны от нее (π -связь), для d -орбиталей возможно и σ -перекрывание, и π -перекрывание, и δ -связь (рис. 4.6).

Объяснение направленности химических связей основано на учете геометрической формы различных орбиталей. Так, в молекуле воды H_2O

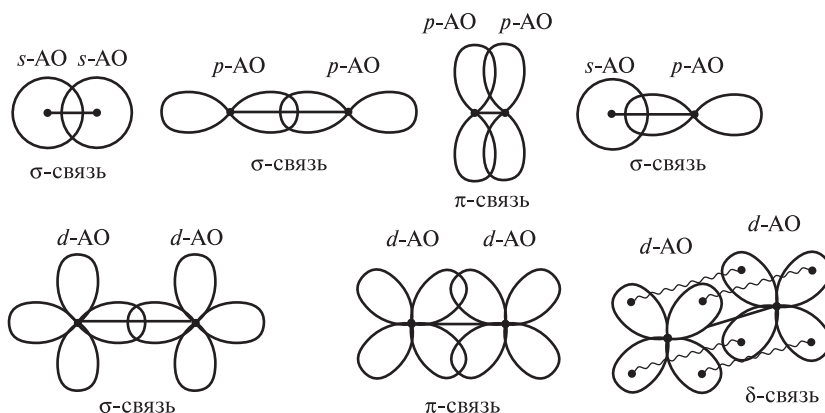


Рис. 4.6. Перекрывание АО при образовании химических связей

атом кислорода имеет два неспаренных электрона, которые занимают две p -орбитали, расположенные под углом 90° ($K2s^2 2p^4$ или $K2s \begin{array}{|c|} \hline \uparrow\downarrow \\ \hline \end{array} 2p \begin{array}{|c|c|c|} \hline \uparrow\downarrow & \uparrow & \uparrow \\ \hline \end{array}$). При образовании связей с двумя атомами водорода H ($1s^1$ или $1s \begin{array}{|c|} \hline \uparrow \\ \hline \end{array}$) угол между двумя общими электронными парами должен быть близок к 90° . Однако валентный угол в молекуле H_2O , как отмечалось ранее, составляет $104,5^\circ$. Увеличение валентного угла можно объяснить двумя причинами.

1. Связь $O-H$ является полярной ковалентной связью (рис. 4.1, 4.2 и табл. П.1.4), электронная плотность которой смещена к атому кислорода. Вследствие этого у атома водорода появляется некоторый положительный заряд. Отталкивание этих зарядов приводит к увеличению угла между связями.

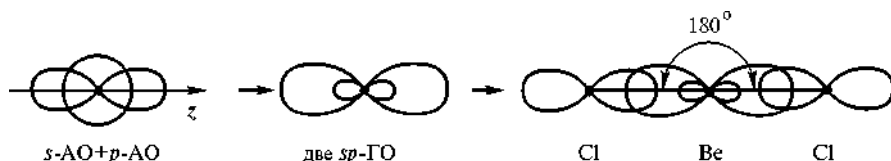
2. Электроны, принадлежащие двум связям $O-H$, имеют одинаково направленные спины, что также приводит к отталкиванию связей.

Показательно, что уменьшение полярности связи приводит к уменьшению валентного угла в однотипных соединениях. Например, угол между связями в *изоэлектронных* молекулах (молекулах, содержащих одинаковое число электронных пар в валентной оболочке) H_2S и H_2Se составляет $92,2^\circ$ и $91,0^\circ$ соответственно, поскольку с увеличением размеров атомов уменьшается их электроотрицательность (рис. 4.1. и 4.2 и табл. П.1.4).

Аналогично можно объяснить экспериментальное значение валентного угла в молекуле аммиака NH_3 , равное $107,3^\circ$. В соответствии с электронным строением атома азота N ($K2s^2 2p^3$ или $K2s \begin{array}{|c|} \hline \uparrow\downarrow \\ \hline \end{array} 2p \begin{array}{|c|c|c|} \hline \uparrow & \uparrow & \uparrow \\ \hline \end{array}$) связи между атомами $N-H$, обусловленные перекрыванием p -АО атома азота с s -АО атомов водорода, должны расположиться под углами, близкими к 90° . Однако отталкивание положительных зарядов, появившихся в области атомов водорода вследствие смещения общей электронной плотности к более электроотрицательному атому N , приводит к увеличению валентного угла. В соединениях PH_3 , AsH_3 и SbH_3 углы между связями составляют $93,3^\circ$, $91,8^\circ$ и $91,3^\circ$ соответственно, поскольку связь в этих изоэлектронных молекулах менее полярна, чем в молекуле NH_3 .

Часто атомы формируют связи за счет электронов различных состояний. Так, у возбужденных атомов бериллия Be два валентных электрона: $2s^1 2p^1$, бора B — три: $2s^1 2p^1 2p^1$, а углерода C — четыре: $2s^1 2p^1 2p^1 2p^1$. Хотя формы s -АО и p -АО различны, установлено, что обе связи в молекуле $BeCl_2$ равноценны и расположены под углом 180° . Также и в молекуле BCl_3 связи равноценны и расположены под углами 120° . В молекуле CCl_4 равноценные связи расположены под углом $109^\circ 28'$.

Для объяснения подобных фактов в рамках МВС используют понятие *гибридизации валентных орбиталей*: при образовании химических связей исходные атомные орбитали смешиваются, взаимно изменяются, образуя равноценные *гибридные орбитали* (ГО), которые отличаются от АО значительным увеличением электронной плотности в определенном направлении

Рис. 4.7. Образование sp -ГО молекулы BeCl_2

пространства. Волновая функция гибридной орбитали составляется из волновых функций валентных электронов, умноженных на соответствующие коэффициенты. Так, при гибридизации s -АО и одной p -АО образуются две sp -гибридные орбитали, волновые функции которых различаются значениями коэффициентов a и b :

$$\psi_{sp} = a\psi_s + b\psi_p.$$

Математический расчет показывает, что sp -ГО являются *диагональными орбиталями*, т.е. угол между ними составляет 180° (рис. 4.7):

$$\psi_{sp(1)} = \frac{1}{\sqrt{2}}(\psi_s + \psi_p);$$

$$\psi_{sp(2)} = \frac{1}{\sqrt{2}}(\psi_s - \psi_p),$$

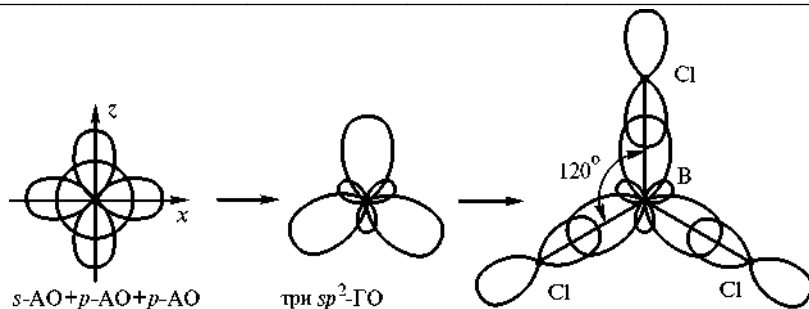
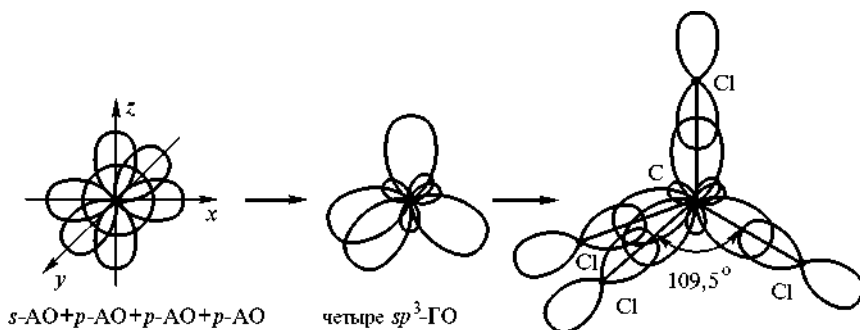
поэтому молекула BeCl_2 имеет линейную структуру.

Комбинация s -АО и двух p -АО приводит к образованию трех *тригональных* sp^2 -ГО, расположенных под углом 120° (рис. 4.8), поэтому в молекуле BCl_3 связи направлены к вершинам равностороннего треугольника.

При гибридизации s -АО и трех p -АО образуются четыре *тетрагональные* sp^3 -ГО, направленные к вершинам тетраэдра (рис. 4.9), поэтому валентный угол в молекуле CCl_4 соответствует $109^\circ 28'$.

Атомы Be, B, C называют центральными, атомы Cl — краевыми. В атомах с d -орбиталями гибридизация приводит к образованию более сложных конфигураций электронных облаков. Геометрические модели ГО в зависимости от типа гибридизации атома и числа ГО представлены ниже:

| | | Число ГО |
|-----------------------------------|--------------------|----------|
| Прямая линия | sp | 2 |
| Треугольник | sp^2, dp^2, sd^2 | 3 |
| Тригональная пирамида | pd^2 | 3 |
| Тетраэдр | sp^3 | 4 |
| Квадрат | dsp^2 | 4 |
| Тригональная бипирамида | $sp^3 d_{z^2}$ | 5 |
| Квадратная пирамида | $sp^3 d_{x^2-y^2}$ | 5 |
| Октаэдр | $sp^3 d^2$ | 6 |

Рис. 4.8. Образование sp^2 -ГО молекулы BCl_3 Рис. 4.9. Образование sp^3 -ГО молекулы CCl_4

Экспериментальные данные показывают, что существуют молекулы, например, рассмотренные ранее BeCl_2 , BCl_3 и CCl_4 , валентные углы которых соответствуют симметричным геометрическим формам. Однако чаще встречаются молекулы с несколько иными, чем можно было бы ожидать, валентными углами. Рассмотрим образование молекул метана CH_4 , аммиака NH_3 и воды H_2O с позиций гибридизации валентных орбиталей центрального атома.

Центральный атом углерода в молекуле CH_4 окружен четырьмя атомами водорода (краевые атомы), каждый из которых имеет по одному неспаренному электрону ($1s^1$). Следовательно, для образования химической связи по обменному механизму атом углерода должен иметь четыре неспаренных электрона, что возможно при промотировании валентных электронов C: $\text{K}2s^22p^2 \xrightarrow{h\nu} \text{K}2s^12p^3$ ($\text{K}2s \uparrow \uparrow 2p \uparrow \uparrow \uparrow$). В молекуле CH_4 , как и в молекуле CCl_4 , валентные орбитали центрального атома углерода находятся в состоянии sp^3 -гибридизации, поэтому образование связей с атомами водорода (перекрывание валентных орбиталей) происходит в направлении к вершинам тетраэдра, в центре которого расположен атом углерода (рис. 4.10). Гибридные орбитали атома углерода в молекуле метана равноценные (эквивалентные), соответственно валентный угол CH_4 — тетраэдрический, т.е. равен $109^\circ 28'$.

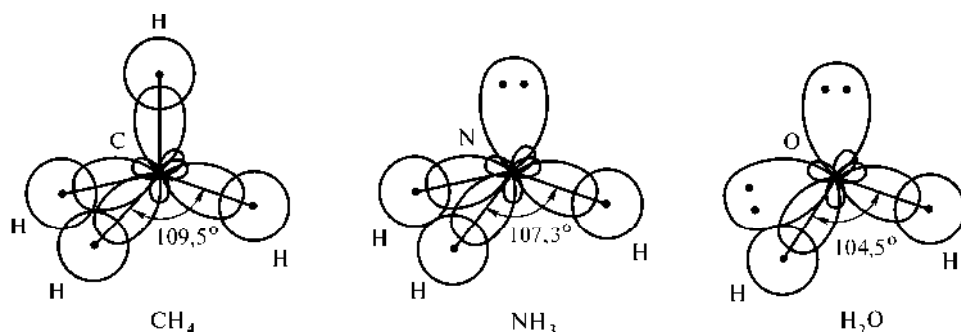


Рис. 4.10. Геометрические конфигурации молекул CH_4 , NH_3 , H_2O

Центральный атом азота в молекуле NH_3 окружен тремя атомами водорода. Для образования химической связи по обменному механизму атом азота должен иметь три неспаренных электрона, что соответствует основному состоянию N: $\text{K}2s^2 2p^3$ ($\text{K}2s \uparrow\downarrow 2p \uparrow \uparrow \uparrow$). При образовании химической связи валентные орбитали центрального атома образуют четыре sp^3 -ГО, на которые приходится пять электронов. Значит, из четырех электронных пар в молекуле NH_3 три пары являются *связывающими*, одна — *несвязывающей* (неподеленной), т.е. sp^3 -ГО — *неэквивалентные*. Это ведет к искажению формы тетраэдра и изменению валентных углов. Как уже упоминалось, молекула NH_3 представляет собой тригональную пирамиду, а валентный угол $\text{H}-\text{N}-\text{H}$ ($107,3^\circ$) меньше тетраэдрического (рис. 4.10).

Полагают, что в молекуле H_2O валентные орбитали центрального атома кислорода ($\text{K}2s^2 2p^4$ или $\text{K}2s \uparrow\downarrow 2p \uparrow\downarrow \uparrow \uparrow$) также находятся в состоянии sp^3 -гибридизации. На четыре sp^3 -ГО здесь приходится шесть электронов, таким образом, в молекуле имеются две связывающие и две несвязывающие электронные пары. Молекула H_2O имеет угловую форму (см. рис. 4.10), а валентный угол равен $104,5^\circ$, что можно объяснить образованием неэквивалентных гибридных орбиталей и искажением формы тетраэдра.

Образование кратных связей по обменному механизму происходит, если в основном состоянии атома число неспаренных электронов больше, чем необходимо для образования σ -связей. Так, например, в молекуле этилена C_2H_4 , в которой каждый атом углерода имеет три σ -связи (с двумя атомами водорода H и соседним атомом углерода C), наибольшее перекрывание орбиталей возникает, если одна s -АО и две p -АО центрального атома C образуют три sp^2 -ГО, а третья p -АО не подвергается гибридизации. Гибридные орбитали образуют три σ -связи, лежащие в одной плоскости под углами 120° , а негибридные p -АО — π -связь, лежащую в плоскости, перпендикулярной плоскости σ -связей (рис. 4.11). Такое расположение орбиталей соот-

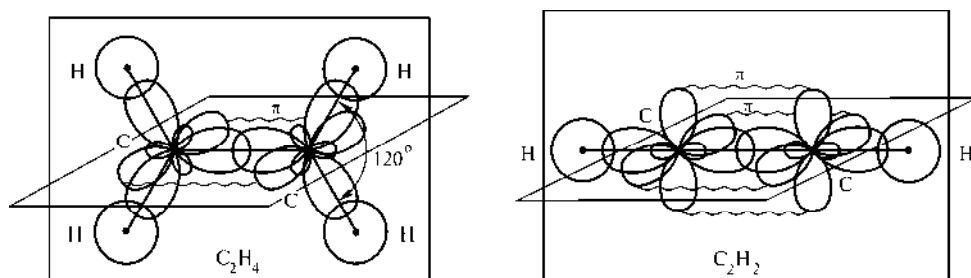


Рис. 4.11. Геометрические конфигурации молекул C_2H_4 и C_2H_2

ветствует их максимальному удалению и минимальной энергии молекулы. В молекуле C_2H_4 между атомами углерода формируется двойная связь за счет одной σ -связи и одной π -связи.

В молекуле ацетилена C_2H_2 только две орбитали атома углерода образуют sp -ГО, участвующие в образовании σ -связей. Эти sp -ГО расположены под углом 180° друг к другу, а под углами 90° к ним расположены две негибридные p -АО, участвующие в образовании π -связей (см. рис. 4.11). В итоге одна σ -связь и две π -связи формируют тройную связь между атомами углерода в молекуле C_2H_2 .

Образование комплексных соединений (см. гл. 1) можно рассматривать с позиций донорно-акцепторного механизма взаимодействия комплексообразователя и лигандов: комплексообразователь выступает в роли акцептора, а лиганд (анион или молекула, имеющая неподеленные электронные пары, например, NH_3 или H_2O) — в роли донора электронов. Геометрическая форма комплексных частиц определяется типом гибридизации АО комплексообразователя. Например, комплексные ионы $[Cu(NH_3)_2]^+$, $[Zn(NH_3)_4]^{2+}$, $[Co(NH_3)_6]^{3+}$ имеют одинаковые лиганды — молекулу NH_3 , строение которой характеризуется наличием одной неподеленной электронной пары (см. рис. 4.10). В образовании комплекса $[Cu(NH_3)_2]^+$ участвуют две свободные АО иона Cu^+ : одна $4s$ -АО и одна $4p$ -АО, которые образуют две sp -ГО; соответственно геометрическая конфигурация комплекса линейная. В образовании комплекса $[Zn(NH_3)_4]^{2+}$ участвуют четыре свободные АО иона Zn^{2+} : одна $4s$ -АО и три $4p$ -АО, которые образуют четыре sp^3 -ГО; соответственно, геометрическая конфигурация комплекса тетраэдрическая. В образовании комплекса $[Co(NH_3)_6]^{3+}$ участвуют шесть свободных АО иона Co^{3+} : одна $4s$ -АО, три $4p$ -АО и две $3d$ -АО, которые образуют шесть d^2sp^3 -ГО; соответственно геометрическая конфигурация комплекса октаэдрическая (табл. 4.1).

В комплексных соединениях возможно образование и кратных связей. Например, при координации монооксида углерода СО атомом железа Fe образование двойной связи происходит за счет дативного механизма, т.е. пе-

редачи, с одной стороны, пары электронов молекулы CO на вакантную d -АО Fe, а с другой стороны, пары электронов с заполненной d -АО Fe на свободную орбиталь лиганда.

Таблица 4.1

Геометрическая конфигурация некоторых комплексных ионов

| Комплекс | Комплексо-образователь | АО комплексообразователя, участвующие в образовании химической связи | Тип ГО | Геометрическая конфигурация комплекса |
|-----------------------------------|---|---|-----------|---------------------------------------|
| $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_2]^+$ | $\text{Cu}^+ : \text{KL}3s^23p^63d^{10}$ | $4s \begin{array}{ c } \hline \uparrow\downarrow \\ \hline \end{array} 4p \begin{array}{ c } \hline \uparrow\downarrow \\ \hline \end{array}$ | sp | Линейная |
| $[\text{Zn}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ | $\text{Zn}^{2+} : \text{KL}3s^23p^63d^{10}$ | $4s \begin{array}{ c } \hline \uparrow\downarrow \\ \hline \end{array} 4p \begin{array}{ c } \hline \uparrow\downarrow \\ \hline \end{array} \begin{array}{ c } \hline \uparrow\downarrow \\ \hline \end{array} \begin{array}{ c } \hline \uparrow\downarrow \\ \hline \end{array}$ | sp^3 | Тетраэдрическая |
| $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$ | $\text{Co}^{3+} : \text{KL}3s^23p^63d^6$ | $4s \begin{array}{ c } \hline \uparrow\downarrow \\ \hline \end{array} 4p \begin{array}{ c } \hline \uparrow\downarrow \\ \hline \end{array} \begin{array}{ c } \hline \uparrow\downarrow \\ \hline \end{array} \begin{array}{ c } \hline \uparrow\downarrow \\ \hline \end{array}$ $3d \begin{array}{ c } \hline \uparrow\downarrow \\ \hline \end{array} \begin{array}{ c } \hline \uparrow\downarrow \\ \hline \end{array}$ | d^2sp^3 | Октаэдрическая |

Примечание. \square — свободная АО комплексообразователя и $\downarrow\uparrow$ — неподеленная электронная пара лиганда, участвующая в образовании донорно-акцепторной связи $\begin{array}{|c|} \hline \downarrow\uparrow \\ \hline \end{array}$.

Отметим, что гибридизацию валентных орбиталей нельзя считать реальным физическим явлением, она представляет собой формальный математический прием, позволяющий предсказывать и объяснять структуру соединений. Этот прием основан на *принципе максимального перекрывания* электронных облаков и содержит условия устойчивой гибридизации орбиталей: в гибридизации участвуют орбитали с близкими значениями энергии, т.е. s - и p -АО внешнего и d -АО внешнего и предвнешнего энергетических уровней и с достаточно высокой электронной плотностью. Для выполнения этого принципа необходимо также, чтобы ГО были ориентированы и вытянуты в пространстве так, чтобы энергия их отталкивания была минимальна, а перекрывание с орбиталями соседних атомов наиболее полно. Учитывается, что ГО вследствие их асимметрии в образовании π -связей участвовать не могут.

Существование большого числа молекул, геометрическая форма которых точно описывается в рамках представлений о гибридных орбиталях, свидетельствует о важном теоретическом значении такого подхода. В то же время известны довольно простые молекулы, которые невозможно описать с помощью этого метода. Например, трудно интерпретировать с позиций гибридизации АО уменьшение валентного угла в ряду изоэлектронных молекул $\text{H}_2\text{O}(104,5^\circ) — \text{H}_2\text{S}(92,2^\circ) — \text{H}_2\text{Se}(91,0^\circ) — \text{H}_2\text{Te}(89,5^\circ)$. Предположение, что с увеличением порядкового номера уменьшается гибридный характер валентных орбиталей, входит в противоречие с тем фактом, что энергии $3s$ -АО и $3p$ -АО более близки, чем энергии $2s$ -АО и $2p$ -АО, поэтому гибридизация в первую очередь должна осуществляться у более тяжелых элементов.

Другой подход к описанию геометрической формы молекул был предложен Н. Сиджвиком и Г. Пауэллом (1940 г.) и разработан Р. Гиллеспи. В его основе лежит *теория отталкивания электронных пар валентных орбиталей* (ОЭПВО), базирующаяся на следующих положениях:

— конфигурация связей многовалентного атома обуславливается числом связывающих и несвязывающих электронных пар в валентной оболочке центрального атома;

— ориентация облаков электронных пар валентных орбиталей определяется максимальным взаимным отталкиванием заполняющих их электронов.

Теория ОЭПВО построена на следующих основных допущениях: 1) неразличимости электронов; 2) действия кулоновских сил; 3) действия сил отталкивания Паули. Силы отталкивания возникают вследствие действия принципа Паули, согласно которому электроны с одинаковым спином должны находиться на возможно большем расстоянии друг от друга, в то время как электроны с противоположными спинами притягиваются друг к другу. Поэтому наиболее вероятное пространственное расположение электронных пар в молекуле соответствует наиболее вероятному расположению электронов с одним и тем же спином в атоме.

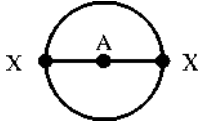




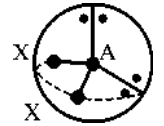


Определение расположения центров облаков отталкивающихся электронных пар эквивалентно решению задачи размещения нескольких частиц на поверхности сферы при их взаимном максимальном удалении. Каждая конфигурация данного числа электронных пар может привести к нескольким молекулярным формам в зависимости от числа связывающих и неподеленных пар. Гиллеспи ввел для центрального атома обозначение A , для связывающих электронных пар обозначение X , а для несвязывающих — E и показал, что форма молекулы AX_mE_n , не содержащей кратные связи, будет определяться наиболее вероятным расположением $(m+n)$ электронных пар (табл. 4.2).

Развитие теории ОЭПВО приводит к следующим стереохимическим обобщениям.

Правило 1. Неподеленная (несвязывающая) электронная пара занимает больший объем, чем пара электронов, участвующих в образовании одинарной связи, поскольку находится под влиянием только одного положительно заряженного атомного остова и, следовательно, более диффузна, чем связывающая электронная пара, локализованная в поле двух положительных остовов атомов. Следует ожидать, что отталкивание электронных пар будет усиливаться в следующем порядке: $X-X < X-E < E-E$. Именно увеличением числа неподеленных пар объясняют уменьшение валентных углов в ряду таких изоэлектронных молекул, как CH_4 , NH_3 , H_2O . Это правило объясняет, почему неподеленные пары электронов предпочтительно занимают экваториальные, а не аксиальные положения в тригональной бипирамиде молекул AX_4E , AX_3E_2 , AX_2E_3 (см. табл. 4.2).

Таблица 4.2

Геометрическая форма молекул AX_mE_n , не содержащих кратные связи

| Общее число электронных пар | Тип молекулы AX_mE_n | Геометрическая форма | Примеры | |
|-----------------------------|------------------------|---|----------|-----------------------|
| | | | Молекула | Валентный угол |
| 2 | AX_2 |  | $BeCl_2$ | 180° |
| 3 | AX_3 |  | BF_3 | 120° |
| 3 | AX_2E |  | $SnCl_2$ | 100° |
| 4 | AX_4 |  | CH_4 | $109^\circ 28'$ |
| 4 | AX_3E |  | NH_3 | $107^\circ 18'$ |
| 4 | AX_2E_2 |  | H_2O | $104^\circ 30'$ |
| 5 | AX_5 |  | PCl_5 | $120^\circ, 90^\circ$ |
| 5 | AX_4E |  | SF_4 | $104^\circ, 89^\circ$ |

Окончание табл. 4.2

| Общее число электронных пар | Тип молекулы AX_mE_n | Геометрическая форма | Примеры | |
|-----------------------------|------------------------|----------------------|----------|-----------------------|
| | | | Молекула | Валентный угол |
| 5 | AX_3E_2 | | BrF_3 | $86^\circ, 188^\circ$ |
| 5 | AX_2E_3 | | XeF_2 | 180° |
| 6 | AX_6 | | SF_6 | 90° |
| 6 | AX_5E | | IF_5 | 82° |
| 6 | AX_4E_2 | | XeF_4 | 90° |

Правило 2. Объем связывающих электронных пар изменяется в зависимости от электроотрицательности периферического атома: чем больше электроотрицательность последнего, тем сильнее он притягивает общее электронное облако и тем меньше размер последнего. Поэтому увеличение валентных углов в ряду $PF_3(97,8^\circ)$ — $PCl_3(100,3^\circ)$ — $PBr_3(101,5^\circ)$ — $PI_3(102^\circ)$ можно объяснить уменьшением электроотрицательности соответствующих галогенов.

Правило 3. Кратные связи фактически не влияют на геометрию молекулы. Конфигурацию молекул с кратными связями предсказывают, основываясь на уже известных принципах, выделяя для рассмотрения электронные пары σ -связей и неподеленных электронов, т.е. орбиталь кратной связи считается условно одинарной, поскольку кратные связи расположены вместе в пространстве и не могут разойтись на максимально возможное расстояние.

При этом длина связи уменьшается с увеличением кратности связи, что объясняет изменение длины связи в ряду C_2H_6 (154 пм)— C_2H_4 (134 пм)— C_2H_2 (120 пм). В то же время в кратной связи наблюдается повышенная электронная плотность и, следовательно, электронное облако кратной связи занимает больший объем, чем электронное облако одинарной. Последнее обстоятельство приводит к увеличению угла между кратной и одинарной связями и вызывает уменьшение угла между одинарными связями. Поэтому в молекуле COF_2 , относящейся к типу AX_3 , наличие двойной связи $C=O$ приводит к тому, что валентные углы отличаются от 120° и для связей $O-C-F$ составляют 126° , а для связей $F-C-F$ — 108° .

Правило 4. Отталкивание между электронными парами заполненного уровня больше, чем между электронами незаполненного уровня, поскольку в заполненном уровне орбитали занимают все доступное пространство вокруг атома. Валентный уровень атомов элементов второго периода заполняется четырьмя электронными парами, поэтому в молекулах AX_4 , AX_3E и AX_2E_2 , образованных элементами этого периода, угол между связями не должен существенно отличаться от значения $109^\circ 28'$. У атомов следующего периода теоретический внешний уровень должен быть заполнен девятью электронными парами. Это приводит к уменьшению валентных углов до значений, близких к 90° . Таким образом, уменьшение валентных углов в ряду изоэлектронных молекул $H_2O(104,5^\circ)$ — $H_2S(92,2^\circ)$ — $H_2Se(91,0^\circ)$ — $H_2Te(89,5^\circ)$ объясняется тем, что в этих молекулах, относящихся к типу AX_2E_2 , начиная с H_2S , уменьшение доступного объема приводит к сжатию валентных орбиталей.

Правило 5. Если атом с заполненным валентным уровнем, в котором есть одна или несколько неподеленных электронных пар, связан с другим атомом, у которого валентный уровень не заполнен, неподеленные пары первого атома стремятся перейти с заполненного уровня на незаполненный. Иными словами, наличие неподеленных пар у одного атома и незаполненных орбиталей у другого может привести к частичному образованию кратных связей за счет донорно-акцепторного механизма, что обуславливает отклонение валентного угла от ожидаемого. Так, например, согласно правилу 2, можно ожидать, что валентный угол молекулы PH_3 окажется больше валентного угла молекулы PF_3 , так как электроотрицательность водорода меньше электроотрицательности фтора. Однако наличие у атома F неподеленных электронных пар, а у атома P — незаполненных орбиталей приводит к образованию частично кратных связей, которые усиливают отталкивание связывающих пар. Поэтому валентный угол PH_3 равен $93,3^\circ$, а PF_3 — $97,8^\circ$.

Правило 6. Если электронные пары валентного уровня имеют разное число ближайших соседей, то те из них, у которых это число наибольшее, будут расположены на большем расстоянии от ядра. В тригональной бипи-

рамиде аксиальные электронные пары имеют большее число ближайших соседей, чем экваториальные, поэтому аксиальные связи длиннее экваториальных. Например, в молекуле PCl_5 аксиальные связи $\text{P}-\text{Cl}^*$ имеют длину 212 пм, а экваториальные связи $\text{P}-\text{Cl}$ — 202 пм.

Отметим, что МВС построен на аддитивном подходе к описанию соединений: молекула рассматривается как сумма отдельных связей, а свойства молекулы — как сумма свойств ее связей. Этот метод, основанный на представлении о локализованной паре электронов, обеспечивающей химическую связь, наглядно и логично описывает структурные формулы многих соединений и их свойства, позволяет предвидеть главные детали молекулярной структуры без проведения трудоемких расчетов. Модели гибридизации валентных орбиталей и ОЭПВО можно экстраполировать на сложные молекулы, если выделить фрагмент, содержащий центральный атом, координирующий вокруг себя другие частицы.

Однако МВС, как и всякая приближенная теория, сталкивается с рядом трудностей. Распределение облаков электронных пар в пространстве относительно центрального атома не подчиняется точным расчетам. Отклонения особенно заметны при значительном количестве электронов, как, например, в электронных оболочках d -элементов. Участие d -АО в связях, образуемых элементами больших периодов, также приводит к отклонениям от геометрии молекул, ожидаемой на основании представлений гибридизации и ОЭПВО. Так, например, если молекулы галогенидов бериллия имеют ожидаемую линейную форму (sp -ГО центрального атома; молекулы типа AX_2), то галогениды бария — угловую. Метод валентных связей не объясняет существования молекул с дефицитом электронов, таких как диборан B_2H_6 , где на восемь связей приходится 12 электронов. Не объясняет МВС и наличие парамагнитных свойств жидкого и твердого кислорода, явление электрической проводимости металлов, не описывает ароматические и другие сложные соединения.

4.4. Метод молекулярных орбиталей

Более универсальным квантово-химическим методом описания химической связи является метод молекулярных орбиталей (ММО), идея которого развита в трудах Ф. Хунда, Дж. Леннарда-Джонса и Р. Малликена (1927–1929). В этом методе состояние электронов в многоатомной системе описывается молекулярными орбиталями (МО) подобно тому, как состояние электронов в атоме характеризуется АО. Метод основан на следующих принципах:

— молекула рассматривается как единое целое, каждый электрон принадлежит молекуле в целом и движется в поле всех ее ядер и электронов;

— состояние i -го электрона описывается одноэлектронной волновой функцией ψ_i , характеризуемой определенным набором квантовых чисел;

— функция ψ_i , называемая *молекулярной орбиталью*, в отличие от АО является *многоцентриковой* и *делокализованной*;

— квадрат модуля волновой функции $|\psi|^2$, как и для электрона в атоме, определяет плотность электронного облака;

— полное описание состояния электрона характеризует молекулярная спин-орбиталь, выражаемая произведением МО и спиновой функции ψS ;

— каждой МО соответствует определенная энергия, которая складывается из кинетической энергии электрона, потенциальной энергии притяжения электрона ко всем ядрам и усредненной потенциальной энергии отталкивания данного электрона от всех остальных электронов;

— совокупность МО, называемая *электронной конфигурацией молекулы*, строится на основе фундаментальных положений квантовой механики: принципа наименьшей энергии, принципа Паули и правила Хунда (см. гл. 3);

— движение электронов взаимно независимое, и общая волновая функция основного состояния молекулы задается как произведение одноэлектронных волновых функций $\psi = \prod \psi_i$;

— образование МО упрощенно рассматривается как линейная комбинация АО.

Способ построения МО путем линейной комбинации АО, так называемый метод МО ЛКАО, наиболее часто используют для приближенных расчетов электронного строения и реакционной способности молекул. При сложении волновых функций двух валентных АО разных атомов (А и В), имеющих близкие значения энергии, электронная плотность между ядрами атомов увеличивается. Это ведет к образованию *связывающей молекулярной орбитали* (СМО), имеющей более низкое значение энергии, чем исходные АО:

$$\psi = a\psi_A + b\psi_B,$$

где ψ — симметричная волновая функция СМО; ψ_A и ψ_B — волновые функции АО атомов А и В соответственно; a и b — коэффициенты, учитывающие вклад соответствующих АО в образование МО, при этом $a = b$, если А и В — атомы одного элемента, и $b > a$, если электроотрицательность атома В выше. При вычитании волновых функций двух валентных АО разных атомов, имеющих близкие значения энергии, электронная плотность между ядрами атомов уменьшается, что ведет к образованию *разрыхляющей молекулярной орбитали* (РМО), имеющей более высокое значение энергии, чем исходные АО:

$$\psi^* = a\psi_A - b\psi_B.$$

Здесь ψ^* — антисимметричная волновая функция РМО (рис. 4.12).

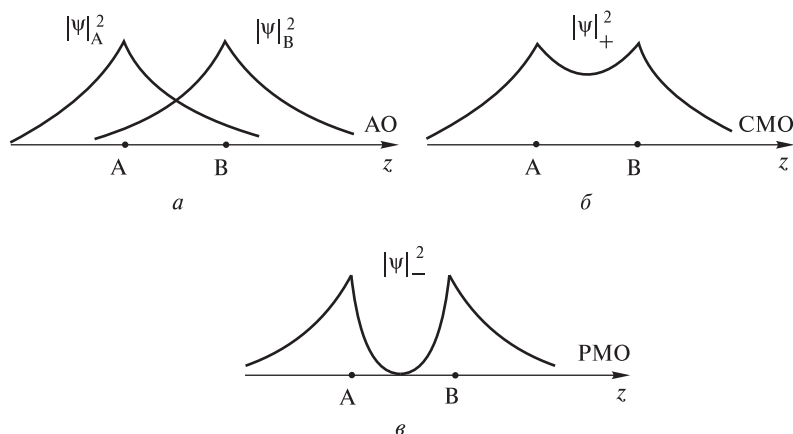


Рис. 4.12. Распределение электронной плотности для атомных (а), связывающей (б) и разрыхляющей (в) молекулярных орбиталей молекулы H_2

Линейная комбинация невалентных АО, как показывают квантово-механические расчеты, приводит к образованию МО, имеющих вид и энергию, близкую к виду и энергии исходных АО, поэтому такие орбитали условно считают *несвязывающими* (НМО).

Для возникновения МО требуются определенные условия:

- энергии АО должны быть соизмеримы, иначе, если энергия АО атома А значительно ниже энергии АО атома В, электрон атома А не перейдет в область атома В и МО не образуется;
- электронные облака взаимодействующих атомов должны максимально перекрываться, чем значительнее перекрывание, тем прочнее связь;
- максимальное перекрывание возможно для АО, обладающих одинаковыми свойствами симметрии относительно оси молекулы.

В соответствии со свойствами симметрии (осью молекулы условно выбрана ось z) максимальное перекрывание АО и образование МО возможно при линейной комбинации двух s -АО, когда образуются σ_s -СМО и σ_s^* -РМО, при линейной комбинации двух p_z -АО, когда образуются σ_{p_z} -СМО и $\sigma_{p_z}^*$ -РМО, при линейной комбинации двух p_x -АО, когда образуются π_{p_x} -СМО и $\pi_{p_x}^*$ -РМО, и при линейной комбинации двух p_y -АО, когда образуются π_{p_y} -СМО и $\pi_{p_y}^*$ -РМО (рис. 4.13). Возможна комбинация s -АО и p_z -АО, перекрывание которых происходит вдоль оси молекулы, а при наложении s -АО и p_x -АО возникают две области перекрывания, равные по величине и противоположные по знаку, и в результате суммарное перекрывание оказывается равным нулю (рис. 4.14). Ниже представлены разрешенные в ММО

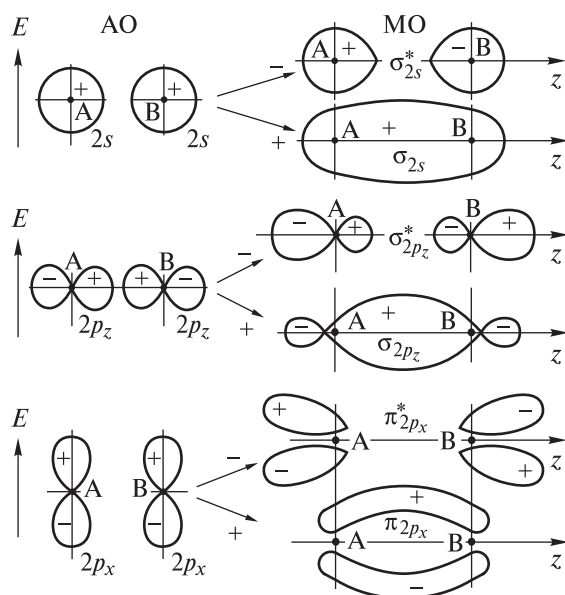


Рис. 4.13. Схема образования МО

б

комбинации АО (разрешенные комбинации p_y определяют по аналогии с p_x , а d_{yz} и d_{xy} — по аналогии с d_{xz}):

| | | | | | | |
|-----------|----------------------|----------------------|------------------|------------------|----------------------|---------------|
| A | s | p_z | p_x | d_{xz} | d_{z^2} | $d_{x^2-y^2}$ |
| B | s, p_z , d_{z^2} | s, p_z , d_{z^2} | p_x , d_{xz} | p_x , d_{xz} | s, p_z , d_{z^2} | $d_{x^2-y^2}$ |

Порядок возрастания энергии МО устанавливается с использованием экспериментальных методов, например, исследованием молекулярных спектров, и квантово-механических расчетов. Для *гомоядерных двухатомных молекул* элементов первого и второго периодов, выявлена такая последовательность:

для легких молекул (от H_2 до N_2)

$$\sigma_{1s} < \sigma_{1s}^* < \sigma_{2s} < \sigma_{2s}^* < \pi_{2p_x} = \pi_{2p_y} < \sigma_{2p_z} < \pi_{2p_x}^* = \pi_{2p_y}^* < \sigma_{2p_z}^*$$

для более тяжелых молекул (от O_2 до Ne_2)

$$\sigma_{1s} < \sigma_{1s}^* < \sigma_{2s} < \sigma_{2s}^* < \sigma_{2p_z} < \pi_{2p_x} = \pi_{2p_y} < \pi_{2p_x}^* = \pi_{2p_y}^* < \sigma_{2p_z}^*$$

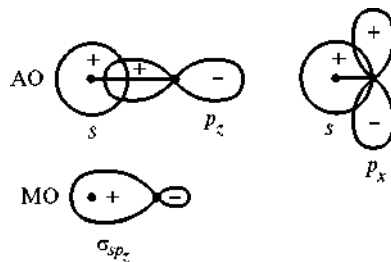


Рис. 4.14. Влияние симметрии АО на образование МО

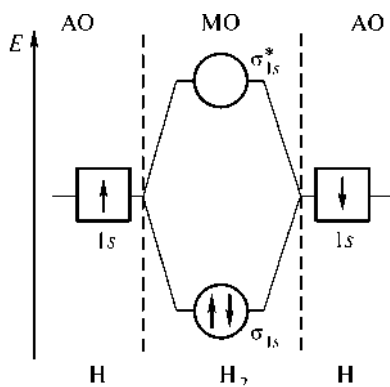


Рис. 4.15. Энергетическая диаграмма МО молекулы H_2

Энергетическую диаграмму МО молекулы H_2 можно построить следующим образом (рис. 4.15): линейная комбинация двух $1s$ -АО приводит к образованию σ_{1s} -СМО и σ^*_{1s} -РМО, оба электрона в соответствии с принципом наименьшей энергии и принципом Паули находятся на связывающей МО. Электронная конфигурация молекулы H_2 в основном состоянии — $[(\sigma_{1s})^2]$, суммарный спин равен нулю.

Характер распределения электронов по МО позволяет объяснить магнитные свойства частиц. Молекулы, суммарный спин которых равен нулю, проявляют диа-

магнитные свойства, т.е. во внешнем магнитном поле их собственные магнитные моменты ориентируются против направления поля. Молекулы, суммарный спин которых отличен от нуля, проявляют парамагнитные свойства, т.е. во внешнем магнитном поле их собственные магнитные моменты ориентируются в направлении поля. Таким образом, молекула H_2 диамагнитна.

Молекула He_2 (рис. 4.16) в основном состоянии $[(\sigma_{1s})^2(\sigma^*_{1s})^2]$ существовать не может. Нахождение электронов на СМО означает увеличение электронной плотности в межъядерном пространстве, что приводит к уменьшению длины связи и увеличению энергии связи. Нахождение электронов на РМО означает уменьшение электронной плотности в межъядерном пространстве, что приводит к увеличению длины связи и снижению энергии связи.

Показателем прочности молекулы может служить порядок связи (ПС), который определяется разностью чисел электронов, находящихся на СМО, и электронов, находящихся на РМО:

$$ПС = \frac{n_e(СМО) - n_e(РМО)}{2}, \quad (4.8)$$

где $n_e(СМО)$ — число электронов на связывающих МО; $n_e(РМО)$ — число электронов на разрыхляющих МО. По существу, порядок связи — другая форма понятия валентности, а нецелочисленные значения поряд-

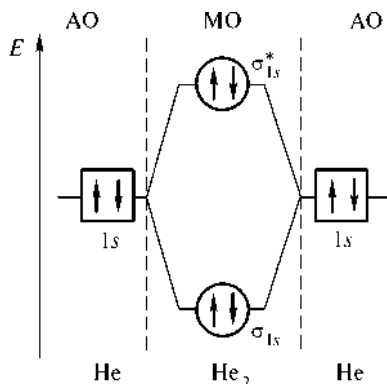


Рис. 4.16. Энергетическая диаграмма МО молекулы He_2

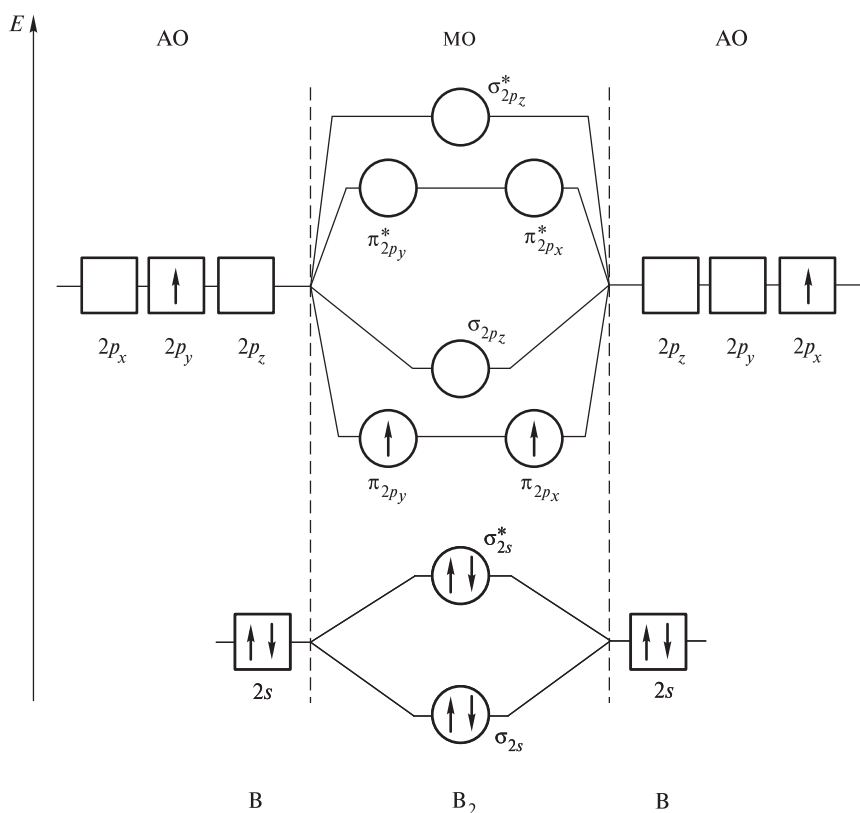


Рис. 4.17. Энергетическая диаграмма МО молекулы B_2

ка связи, как в случае молекулы NO, — следствие многоцентровости и делокализации связей. В молекуле He_2 одинаковое число электронов на СМО и РМО, порядок связи равен нулю, следовательно, в основном состоянии такая молекула не существует, в отличие от молекулы H_2 , для которой ПС = 1.

Начиная с B_2 , в образовании МО принимают участие p -АО. Энергетическая диаграмма молекулы B_2 , построенная в соответствии с порядком возрастания энергии МО, характерным для элементов, находящихся в III—VA группах, представлена на рис. 4.17. Порядок связи B_2 ПС = 1, т.е. молекула существует. Суммарный спин равен 1, молекула парамагнитна. При записи электронной конфигурации молекулы НМО, отвечающие внутренним АО, обозначают символами соответствующих АО, например, при линейной комбинации $1s^2$ образуются КК—НМО. Таким образом, электронная конфигурация молекулы B_2 имеет вид $[КК(\sigma_{2s})^2(\sigma_{2s}^*)^2(\pi_{2p_x} = \pi_{2p_y})^2]$. Элек-

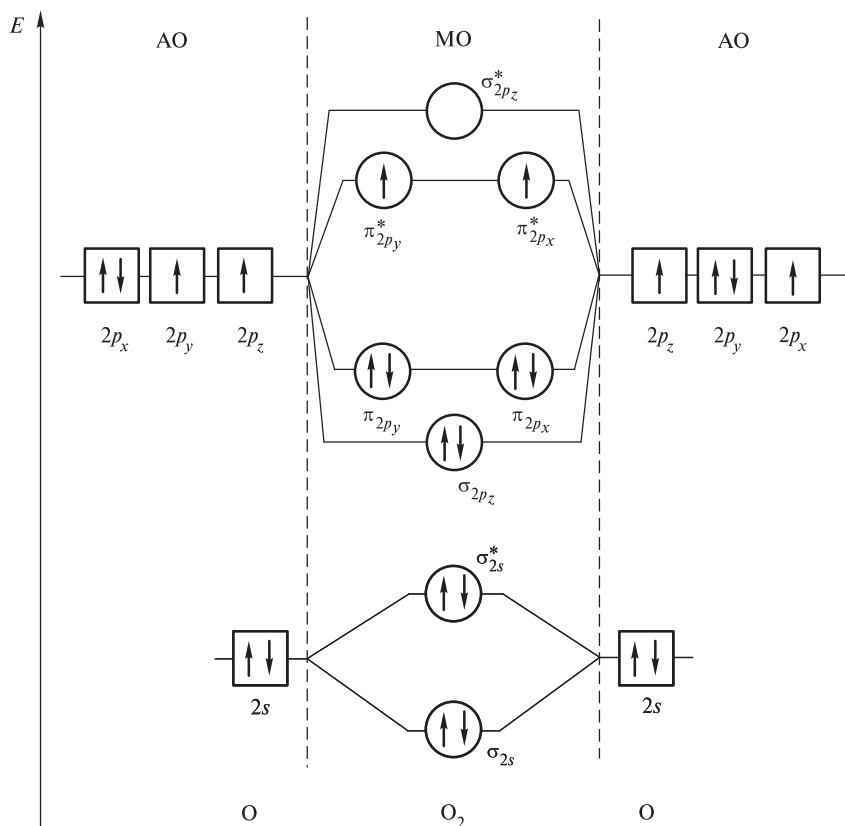


Рис. 4.18. Энергетическая диаграмма МО молекулы O_2

тронная конфигурация молекулы C_2 — $[KK(\sigma_{2s})^2(\sigma_{2s}^*)^2(\pi_{2p_x} = \pi_{2p_y})^4]$. Эта молекула прочнее, чем B_2 , так как ПС = 2. Молекула диамагнитна, поскольку суммарный спин равен нулю. Электронная конфигурация молекулы N_2 — $[KK(\sigma_{2s})^2(\sigma_{2s}^*)^2(\pi_{2p_x} = \pi_{2p_y})^4(\sigma_{2p_z})^2]$, ПС = 3, молекула диамагнитна.

Энергетическая диаграмма молекулы O_2 построена в соответствии с порядком возрастания энергии МО, характерным для элементов VIA–VIIA групп (рис. 4.18), ПС = 2, молекула парамагнитна, ее электронная конфигурация — $[KK(\sigma_{2s})^2(\sigma_{2s}^*)^2(\sigma_{2p_z})^2(\pi_{2p_x} = \pi_{2p_y})^4(\pi_{2p_x}^* = \pi_{2p_y}^*)^2]$. Для молекулы F_2 порядок связи ПС = 1, электронная конфигурация — $[KK(\sigma_{2s})^2(\sigma_{2s}^*)^2(\sigma_{2p_z})^2(\pi_{2p_x} = \pi_{2p_y})^4(\pi_{2p_x}^* = \pi_{2p_y}^*)^4]$, молекула F_2 проявляет диамагнитные свойства. Молекула Ne_2 , как и молекула He_2 , не существует, так как порядок связи ПС = 0.

Гетероядерные двухатомные молекулы рассмотрим на примере молекул NO и CO. Атомы N и O имеют неодинаковые заряды ядер ($Z_N = 7$, $Z_O = 8$), квантовые уровни атома кислорода лежат ниже соответствующих уровней атома азота. На рис. 4.19, а представлена энергетическая диаграмма молекулы NO, построенная в соответствии с экспериментальными данными. Порядок связи ПС = 2,5, молекула парамагнитна, ее электронная конфигурация — $[\text{KK}(\sigma_{2s})^2(\sigma_{2s}^*)^2(\pi_{2p_x} = \pi_{2p_y})^4(\sigma_{2p_z})^2(\pi_{2p_x}^* = \pi_{2p_y}^*)^1]$. Сохраняется порядок расположения МО, характерный для гомоядерных молекул, в частности N_2 . Это связано с тем, что электроотрицательности, заряды ядер и размеры атомов N и O близки.

Валентные орбитали атомов, электроотрицательность, заряды ядер и размеры которых сильно различаются, существенно отличаются и значениями энергии, что необходимо учитывать при построении энергетических диаграмм МО. Различия в энергии, а также в свойствах симметрии валентных АО приводят к появлению НМО, расположенных выше или ниже связывающих МО. Энергетическая диаграмма молекулы CO представлена на рис. 4.19, б. Порядок связи молекулы ПС = 3, молекула диамагнитна, ее электронная конфигурация — $[(\sigma_{1s}^o)^2(\sigma_{1s}^o)^2(\sigma_{2s}^o)^2(\sigma_{2s-2p_z})^2(\pi_{2p_x} = \pi_{2p_y})^4(\sigma_{2p_z}^o)^2]$, где индекс «о» указывает на несвязывающий характер МО.

В рамках метода МО ЛКАО для описания сложных молекул применяют различные полуэмпирические подходы. Волновая функция многоатомной молекулы построена из многоцентровых *делокализованных* МО (ДМО), однако часто удобным является использование *двухцентровых локализованных* МО (ЛМО). Они представляют собой гибридные орбитали, в которых смешаны волновые функции двух взаимодействующих атомов. Такое приближение возможно, поскольку, хотя электроны принадлежат всей молекуле, т.е. делокализованы, общее распределение электронной плотности практически близко к характерному для двухцентровых связей. Этот прием позволяет объяснить структурные формулы и изомерию молекул, удобен для описания основных свойств связи — длины, прочности, дипольного момента, поляризуемости.

Квантово-механические расчеты показали возможность выделения типовых ЛМО при построении молекул, что объясняет схожесть их химического поведения. В то же время такие свойства, как энергия ионизации молекулы или энергия возбуждения электрона, зависящие от состояния электрона в молекуле, подтверждают реальность ДМО. Для описания сложных соединений используют различные подходы. Так, для ароматических углеводородов применяют метод Хюккеля, для координационных соединений — теорию поля лигандов. Расчеты молекулярных характеристик этими методами основаны на ряде допущений, упрощающих решение уравнения Э. Шрёдингера, но в целом сложны и выходят за рамки данного учебника.

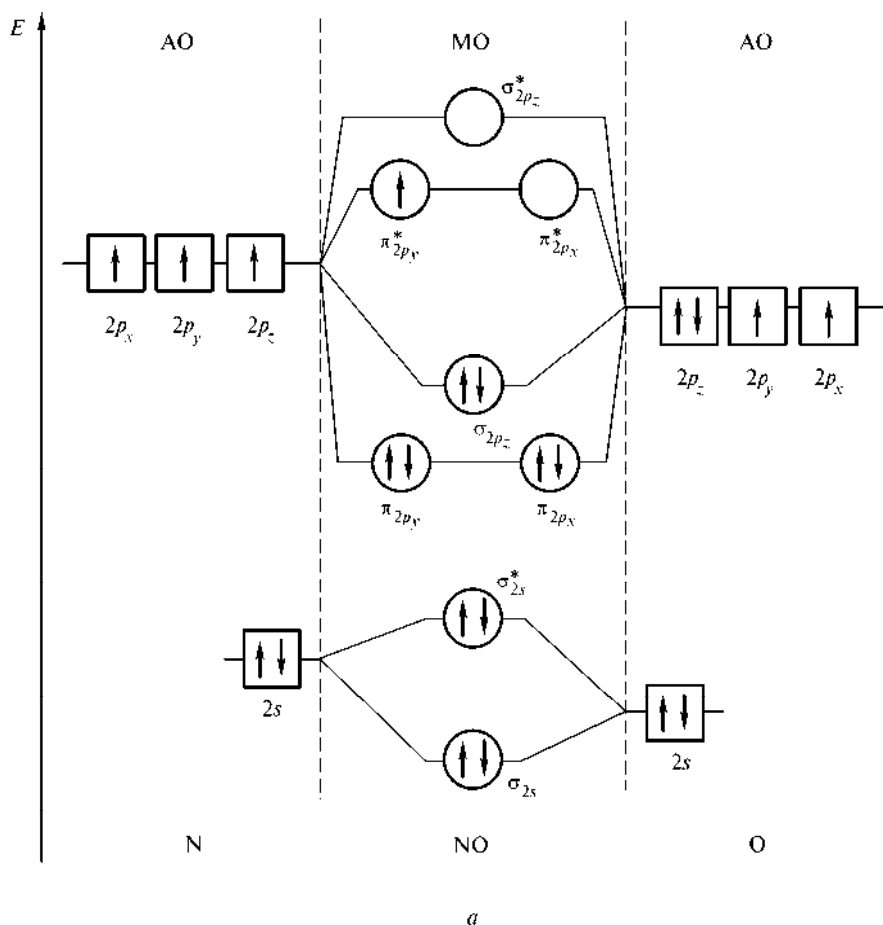


Рис. 4.19. Энергетическая
a — NO;

Методы валентных связей и молекулярных орбиталей, будучи приближенными способами описания молекул, не исключают, а дополняют друг друга. Каждый из них обладает своими достоинствами и недостатками. Описывая отдельные связи и фрагменты молекул, МВС позволяет предсказывать реакционную способность, свойства и особенности поведения молекул. Универсальный, физически адекватный ММО, рассматривающий молекулу в целом, точнее интерпретирует опытные данные, объясняет существование молекул, не укладывающихся в рамки представлений о парно-электронных связях.

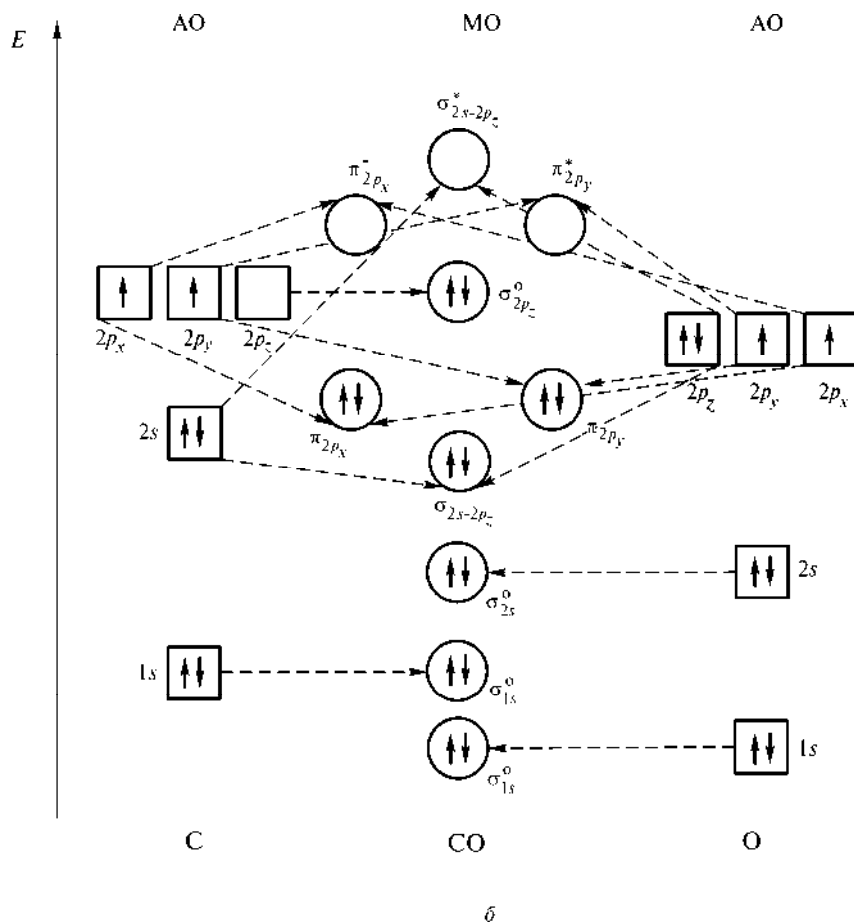


диаграмма МО молекул:

\bar{o} — CO

4.5. Невалентные типы связей

Главная особенность ковалентной связи — ее направленный и насыщаемый характер, обусловленный электронным строением атомов. В то же время существуют соединения, в которых связи между частицами не проявляют свойств насыщаемости и направленности и не обладают повышенной электронной плотностью в области связывания. Одним из таких невалентных типов связей является ионная связь, природу которой можно объяснить электростатическим взаимодействием.

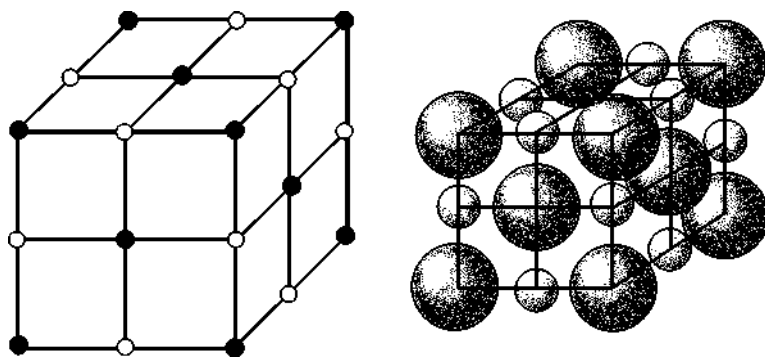


Рис. 4.20. Кристаллическая решетка хлорида натрия:

○ — ионы Na^+ ; ● — ионы Cl^-

Ионная связь — предельный случай ковалентной полярной химической связи. Как отмечалось, наибольшая полярность связи характерна для галогенидов щелочных металлов — соединений между элементами, имеющими наибольшие и наименьшие значения электроотрицательности. Вследствие *поляризации связи* под действием соседних полярных молекул такие соединения в кристаллическом состоянии представляют собой упорядоченное расположение отрицательно и положительно заряженных ионов (анионов и катионов). Электрическое поле, создаваемое ионом, имеет сферическую симметрию, и все находящиеся в этом поле частицы испытывают его действие. Заряды ионов обуславливают их притяжение и отталкивание и в целом определяют стехиометрический состав соединения. Ненаправленный и ненасыщаемый характер электростатического взаимодействия ионов обуславливает структуру ионных соединений. Энергетически выгодно, чтобы каждый ион был окружен максимальным числом ионов противоположного знака, но вследствие отталкивания одноименных ионов устойчивость системы достигается лишь при определенной взаимной координации частиц. Поэтому строение ионных соединений определяется соотношением размеров ионов (принципом плотной упаковки) и требованием электронейтральности всего кристалла (рис. 4.20).

Отметим, что чисто ионных соединений нет. Полное разделение зарядов A^+B^- не может осуществиться из-за волновых свойств электрона (вероятность нахождения электрона возле ядра атома А может быть мала, но отлична от нуля). Кроме того, электростатическое взаимодействие ионов вызывает смещение в них электрических зарядов. *Поляризация ионов* — процесс двусторонний, в нем сочетаются *поляризуемость* ионов (способность электронной оболочки ионов к деформации) и их *поляризующее действие* (способность деформировать, поляризовать другой ион).

Поляризуемость ионов зависит от электронной структуры, заряда и размера иона:

— при одинаковых зарядах и близких радиусах поляризуемость минимальна у ионов с конфигурацией инертного газа (например, Na^+ , Ca^{2+} , Ba^{2+}), больше у ионов с незавершенным электронным слоем (Ti^{2+} , Fe^{2+} , Pb^{2+}) и максимальна у ионов с 18-электронной оболочкой (Zn^{2+} , Hg^{2+} , Ag^+);

— поляризуемость ионов с аналогичным электронным строением возрастает с увеличением ионного радиуса ($\text{F}^- < \text{Cl}^- < \text{Br}^- < \text{I}^-$ и $\text{Li}^+ < \text{Na}^+ < \text{K}^+ < \text{Rb}^+ < \text{Cs}^+$);

— если элемент образует ионы разного заряда, то поляризуемость иона тем меньше, чем больше его заряд ($\text{Fe}^{3+} < \text{Fe}^{2+}$);

— в ряду изоэлектронных ионов с конфигурацией инертных газов поляризуемость растет с увеличением отрицательного заряда ($\text{Mg}^{2+} < \text{Na}^+ < \text{F}^- < \text{O}^{2-}$).

Поляризующее действие ионов также зависит от их электронной структуры, заряда и размера. Оно тем значительнее, чем больше заряд, меньше радиус и устойчивее электронная оболочка иона. Наибольшее поляризующее действие оказывают ионы, которые сами слабо поляризуются. Поэтому многоатомные ионы больших размеров (анионы) сильно поляризуются и оказывают незначительное поляризующее действие. В то же время, если катион легко деформируется, то возникающий в нем диполь усиливает его поляризующее действие на анион, что в свою очередь приводит к появлению дополнительного поляризационного эффекта. Поэтому суммарное поляризующее действие особенно велико у 18-электронных ионов.

Поляризуемость и поляризующее действие ионов оказывают влияние на свойства ионных соединений. Это вызвано тем, что в результате поляризации длина диполя оказывается меньше межатомного расстояния, дипольный момент уменьшается, что превращает ионную молекулу в полярную ковалентную.

Известно, например, что в водных растворах BaCl_2 диссоциирует полностью, а HgCl_2 незначительно, температура плавления BaCl_2 $T_{\text{пл}} = 1235$ К, а HgCl_2 — $T_{\text{пл}} = 550$ К. Очевидно, что чем выше поляризация ионов, тем сильнее деформируется кристаллическая решетка и тем ниже температура плавления ионных кристаллов. Температура плавления HgCl_2 значительно ниже температуры плавления BaCl_2 , поскольку поляризуемость и поляризующее действие Hg^{2+} больше, чем у Ba^{2+} , и следовательно, кристаллическая решетка HgCl_2 сильнее деформирована в результате поляризации. При диссоциации солей в водном растворе также проявляется характер связи в кристалле. Чем больше доля ковалентности связи, тем меньше степень диссоциации молекул. Связь в молекулах HgCl_2 имеет большую долю ковалентности, что объясняет малую степень диссоциации HgCl_2 в водном растворе.

Поляризация ионов сказывается и на оптических свойствах молекул. Окраска соединений зависит от поглощения света и связана с возбуждением внешних электронов. Если для их возбуждения требуется большое количе-

ство энергии (ультрафиолетовые лучи), молекула оказывается бесцветной. Если электронные переходы характеризуются меньшей энергией, то им соответствует видимая часть спектра, — и молекула окрашена. Таким образом, чем более поляризуема частица, тем меньше энергии требуется при возбуждении внешних электронов и тем больше вероятность окраски соединения. Именно большей поляризацией иона Γ^- объясняется тот факт, что HgCl_2 имеет белую окраску, а HgI_2 — красную, в то время как катионы Hg^{2+} бесцветны.

Другим невалентным типом связи является *металлическая связь*. Как и ионная, металлическая связь проявляется в конденсированном состоянии вещества (в данном случае, металла) и не обладает свойствами направленности и насыщенности. При этом металлическая связь имеет некоторое сходство с ковалентной связью — она основана на обобществлении валентных электронов, возможность которого обусловлена невысокими значениями энергии ионизации атомов металлов. Полностью делокализованные электроны не принадлежат конкретным соединениям атомов, а обслуживают весь кристалл. Следовательно, металлическая связь — это многоцентровая связь, в которой электронная плотность распределена равномерно по всему объему кристалла во всех направлениях. Метод валентных связей, как уже отмечалось, не может интерпретировать металлическую связь. С позиций ММО эта связь характеризуется дефицитом электронов относительно обычной ковалентной связи, поэтому порядок связи в металлах и *интерметаллидах* (соединениях металлов друг с другом) — дробное число.

Рассмотрим кратко основные представления *зонной теории* твердых тел с координационной структурой, базирующейся на ММО. При сближении двух одинаковых атомов происходит квантово-механическое взаимодействие их валентных орбиталей, и в результате из двух АО, имеющих одинаковое значение энергии, образуются две молекулярные орбитали — СМО и РМО (рис. 4.21). Взаимодействие 4, 6, ... атомов приводит к рас-

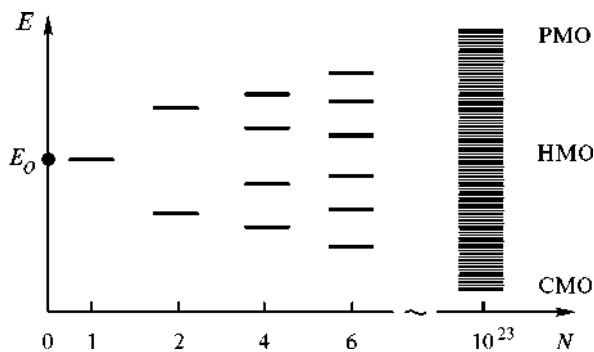


Рис. 4.21. Образование энергетической зоны:

E_0 — энергия валентного электрона в изолированном атоме; N — число атомов

щеплению валентных АО на такое же число МО. Образование кристалла в результате взаимодействия большого числа атомов ($\sim N_A = 6,02 \cdot 10^{23}$) приводит к появлению практически сплошного спектра энергий МО. Общая ширина *энергетической зоны*, т.е. разность между самым низким и самым высоким уровнями, практически не зависит от числа атомов, участвующих в образовании кристалла. Понятие об энергетической зоне, характеризующей состояние электронов в твердом теле, — основополагающее в зонной теории. Подобно тому, как в изолированном атоме существуют разрешенные и запрещенные уровни энергий, в кристалле имеются разрешенные и запрещенные зоны энергий. Зону, которую занимают электроны, осуществляющие химическую связь, называют *валентной*. Свободную зону, расположенную выше валентной, называют *зоной проводимости*.

В качестве примера рассмотрим возникновение и перекрывание энергетических зон в кристаллах натрия и кремния в зависимости от межатомного расстояния r (рис. 4.22, *а* и 4.22, *б*). При сближении атомов натрия Na ($1s^2 2s^2 2p^6 3s^1$) в первую очередь расщепляется вакантный $3p$ -подуровень (чем ближе атомы, тем больше расщепление), затем наполовину заполненный валентный $3s$ -подуровень (см. рис. 4.22, *а*). При дальнейшем сближении (r') происходит перекрывание $3s$ - и $3p$ -разрешенных зон. Сближение атомов заканчивается при r_0 (межатомное расстояние в кристалле), таким образом, валентные $3s$ -электроны Na могут занимать любое состояние в пределах зоны, образовавшейся в результате перекрывания валентной зоны и зоны проводимости. Чем больше ширина этой разрешенной зоны, тем слабее связаны электроны с ядром и тем больше они делокализованы в пространстве. Свободное перемещение электронов по всему пространству кристалла приводит к появлению электрической проводимости первого рода. Поэтому делокализованные электроны металлов называют *электронами проводимости*.

Характерная особенность зонной структуры кристалла кремния ($1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^2$) заключается в том, что вакантная зона $4s$ не перекрывается с валентной на межатомных расстояниях r_0 , а отделена от последней зоной запрещенных энергий ΔE (см. рис. 4.22, *б*). Поскольку в валентной зоне кремния все состояния заняты (у каждого атома по четыре электрона на четырех АО), изменение состояния электрона возможно только путем перевода его в следующую разрешенную зону (зону проводимости). Для возбуждения электрической проводимости необходимо сообщить электронам энергию, равную или превышающую ΔE .

Ширина запрещенной зоны ΔE представляет собой важную характеристику кристаллического вещества. В зависимости от ширины запрещенной зоны все кристаллические вещества подразделяют на три класса: металлы, полупроводники, диэлектрики. В *металлах* ширина запрещенной зоны равна нулю, поэтому валентные электроны способны к свободному перемещению по всему объему кристалла. Если ширина запрещенной зоны очень

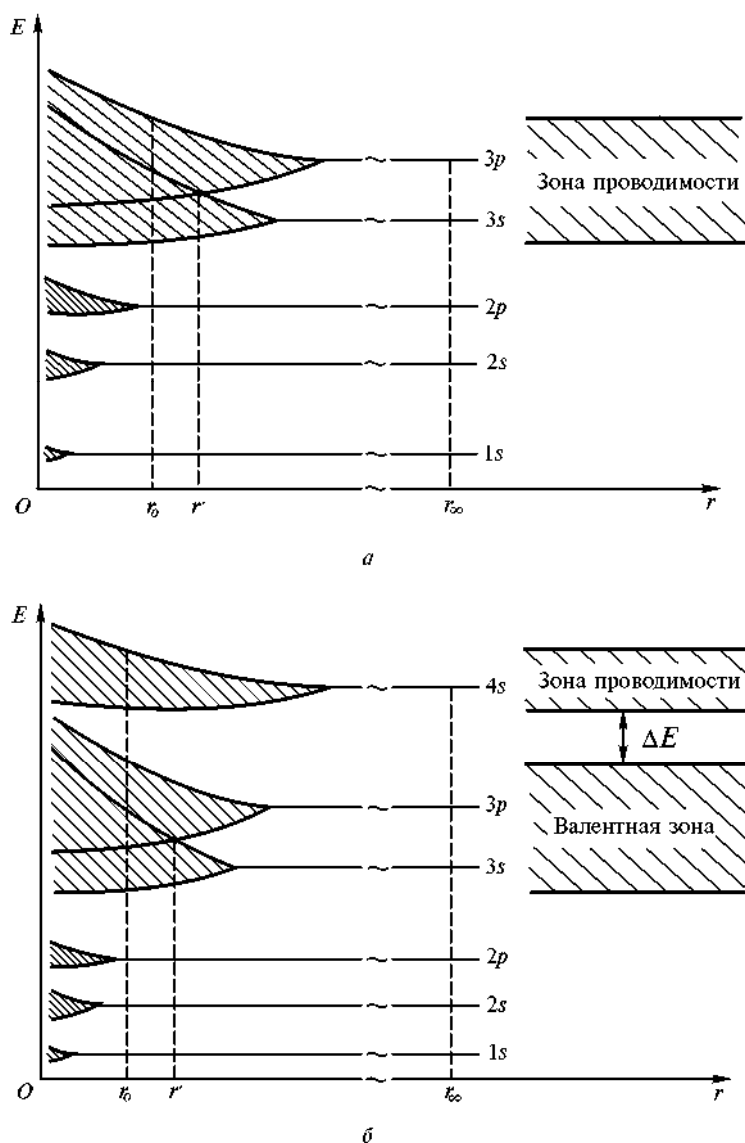


Рис. 4.22. Энергетические зоны кристалла:

a — натрия Na; $б$ — кремния Si

велика ($\Delta E > 4$ эВ), то возбудить электрическую проводимость практически невозможно. Такие вещества называют *диэлектриками* или *изоляторами*, например, для алмаза $\Delta E = 5,1$ эВ, для кварца $\Delta E = 5,2$ эВ. Промежуточные значения ΔE характерны для *полупроводников*, например, для кремния

$\Delta E = 1,1$ эВ, для германия $\Delta E = 0,75$ эВ. Полупроводники под влиянием некоторых внешних воздействий (усиления электрического поля, нагрева, освещения) способны проводить электрический ток, так как валентные электроны, попадая в зону проводимости, становятся делокализованными. При устранении внешних воздействий электроны возвращаются на низший энергетический уровень, и вещество вновь становится непроводником.

Делокализация валентных электронов обуславливает высокую тепло- и электропроводность металлов, приводит к тому, что кристаллические структуры металлов характеризуются высокими координационными числами, а формульный состав интерметаллидов не соответствует классическим представлениям о валентности.

Металлическая связь, как и ионная, не исключает некоторой доли ковалентности. В наиболее чистом виде она характерна только для щелочных и щелочноземельных металлов. Для *d*- и *f*-металлов установлено, что не более 20 % валентных электронов находятся в состоянии обобществления, а остальные осуществляют направленные ковалентные связи между атомами.

4.6. Межмолекулярное взаимодействие

Между молекулами, валентно-насыщенными в обычном понимании, на расстояниях, превышающих размеры частиц, могут проявляться электростатические силы межмолекулярного притяжения, или так называемые *силы Ван-дер-Ваальса*. Как показывают квантово-механические расчеты, энергия притяжения $E_{\text{пр}}$ определяется суммой энергий ориентационного $E_{\text{ор}}$, индукционного $E_{\text{инд}}$ и дисперсионного $E_{\text{дисп}}$ взаимодействий:

$$E_{\text{пр}} = E_{\text{ор}} + E_{\text{инд}} + E_{\text{дисп}}.$$

Ориентационное взаимодействие (эффект Кьезома, или диполь-дипольное взаимодействие) проявляется между полярными молекулами, которые при приближении поворачиваются (ориентируются) друг к другу разноименными полюсами так, чтобы потенциальная энергия системы стала минимальной (рис. 4.23, *а*). Энергия ориентационного взаимодействия тем существеннее, чем больше дипольный момент молекул μ и меньше расстояние l между ними:

$$E_{\text{ор}} = -\frac{\mu_1^2 \mu_2^2}{8\pi^2 \epsilon_0 l^6},$$

где ϵ_0 — электрическая постоянная.

Индукционное взаимодействие (эффект Дебая) связано с процессами поляризации молекул окружающими диполями. Если неполярную молекулу поместить в электрическое поле, то электрические центры тяжести положи-

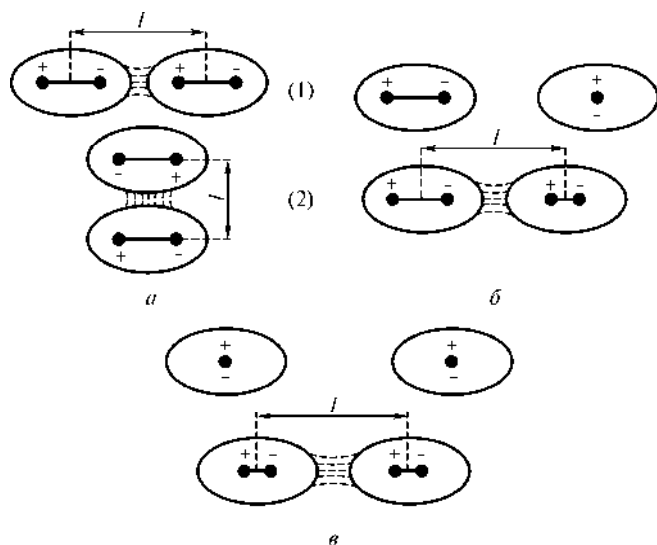


Рис. 4.23. Схемы межмолекулярного взаимодействия:

а — ориентационное; *б* — индукционное; *в* — дисперсионное

тельных и отрицательных зарядов, совпадавшие до этого, смещаются относительно прежнего положения. При этом происходит деформация неполярной молекулы и индуцируется диполь (рис. 4.23, б). Взаимодействие постоянного диполя одной молекулы и индуцированного диполя другой понижает потенциальную энергию системы. Индукционное взаимодействие тем значительнее, чем выше поляризуемость α неполярной молекулы и дипольный момент μ полярной молекулы

$$E_{\text{инд}} = -\frac{\alpha\mu^2}{8\pi^2\varepsilon_0 l^6}.$$

Поляризуемость α неполярной молекулы называют *деформационной*, поскольку она связана с деформацией частицы и характеризует смещение электронного облака и ядер относительно прежних положений. Ее определяют как отношение индуцированного (наведенного) диполя $\mu_{\text{инд}}$ молекулы к напряженности F электрического поля

$$\alpha = \frac{\mu_{\text{инд}}}{\varepsilon_0 F}.$$

Дисперсионное взаимодействие (эффект Лондона) возникает у любых молекул независимо от их строения и полярности. Вследствие мгновенного несовпадения центров тяжести зарядов электронного облака и ядер образу-

ется *мгновенный диполь*, который индуцирует мгновенные диполи в других частицах (рис. 4.23, в). Движение мгновенных диполей становится синхронным (согласованным). В результате соседние частицы испытывают взаимное притяжение, и энергия системы понижается. Энергия дисперсионного взаимодействия зависит от энергии ионизации E_I и поляризуемости α молекул:

$$E_{\text{дисп}} = -\frac{3}{2} \frac{E_{I1} E_{I2}}{E_{I1} + E_{I2}} \frac{\alpha_1 \alpha_2}{l^6}.$$

Дисперсионные силы играют большую роль не только при взаимодействии отдельных молекул, но и макроскопических частиц, например коллоидных.

Силы притяжения Ван-дер-Ваальса — *дальнодействующие*. На небольших расстояниях между молекулами заметными становятся *близкодействующие* силы отталкивания (силы Паули), которые возрастают при сближении частиц. Они являются причиной несжимаемости веществ, находящихся в конденсированном состоянии. Энергию отталкивания аппроксимируют эмпирической формулой

$$E_{\text{отт}} = \frac{B}{l^{12}},$$

где B — константа, определяемая опытным путем. Равновесное состояние между молекулами в жидкостях и кристаллах устанавливается в результате баланса сил притяжения и отталкивания.

Для неполярных молекул суммарную энергию межмолекулярного взаимодействия часто описывают соотношением, называемым *потенциалом Леннарда-Джонса* U :

$$U = -\frac{a}{l^6} + \frac{b}{l^{12}},$$

где a и b — постоянные, зависящие от природы вещества.

Зависимость U от расстояния l между молекулами выражается потенциальной кривой с минимумом (рис. 4.24), глубина которого U_0 соответствует энергии взаимодействия молекул на равновесном расстоянии l_0 (400...600 пм в жидкости или кристалле). Эта энергия обычно не превышает значений 1...5 кДж/моль, т.е. по сравнению с ковалентной связью межмолекулярное взаимодействие очень слабое.

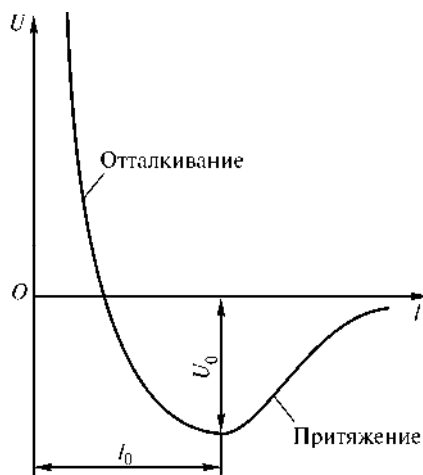


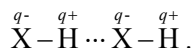
Рис. 4.24. Зависимость энергии межмолекулярного взаимодействия U двух молекул от расстояния между ними l

При образовании растворов электролитов большую роль играют неспецифические *ион-молекулярные* взаимодействия, близкие по природе к электростатическому взаимодействию и имеющие черты донорно-акцепторной связи. Энергия связи $E_{и-д}$ ионов и полярных молекул растворителя (*ион-дипольное* взаимодействие) определяется ориентационной составляющей сил Ван-дер-Ваальса и зависит от заряда z иона и дипольного момента μ молекулы растворителя:

$$E_{и-д} = -\frac{z\mu}{4\pi\epsilon_0 l^2}.$$

Между ионом и неполярной молекулой растворителя осуществляется в основном индукционное и дисперсионное взаимодействия. Кроме того, в растворах электролитов между катионами и полярными молекулами, имеющими одну или несколько неподеленных электронных пар, как, например NH_3 или H_2O , или неполярными молекулами с легко поляризуемыми электронами, например, C_6H_6 , возникает донорно-акцепторная связь за счет переноса электронной плотности молекул на свободную орбиталь катиона. Это приводит к образованию устойчивых соединений растворенных частиц с молекулами растворителя — *сольватов*.

Промежуточный характер между валентным и межмолекулярным взаимодействием имеет *водородная связь*. Она характерна для жидкостей, в состав молекул которых (вода, спирты, кислоты) входит положительно поляризованный атом водорода. Малые размеры и отсутствие внутренних электронов позволяют атому водорода вступать в дополнительное взаимодействие с ковалентно с ним не связанным отрицательно поляризованным атомом другой (или той же самой) молекулы:



Такая специфическая связь имеет черты электростатического и донорно-акцепторного взаимодействия и приводит к образованию *ассоциатов* молекул (рис. 4.25).

Энергия водородной связи невелика (8...80 кДж/моль), но больше энергии взаимодействия Ван-дер-Ваальса, поэтому физические свойства веществ с водородной связью отличаются от свойств их аналогов. Ассоциация молекул приводит к уменьшению летучести, повышению температуры кипения и теплоты испарения, увеличению вязкости и диэлектрической проницаемости жидкостей. Например, температура кипения этанола $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$, ассоциированной жидкости, в состав молекул которой входит положительно поляризованный атом водорода, равна 351 К, в то время как температура кипения его изомера — диметилового эфира CH_3OCH_3 — 249 К.

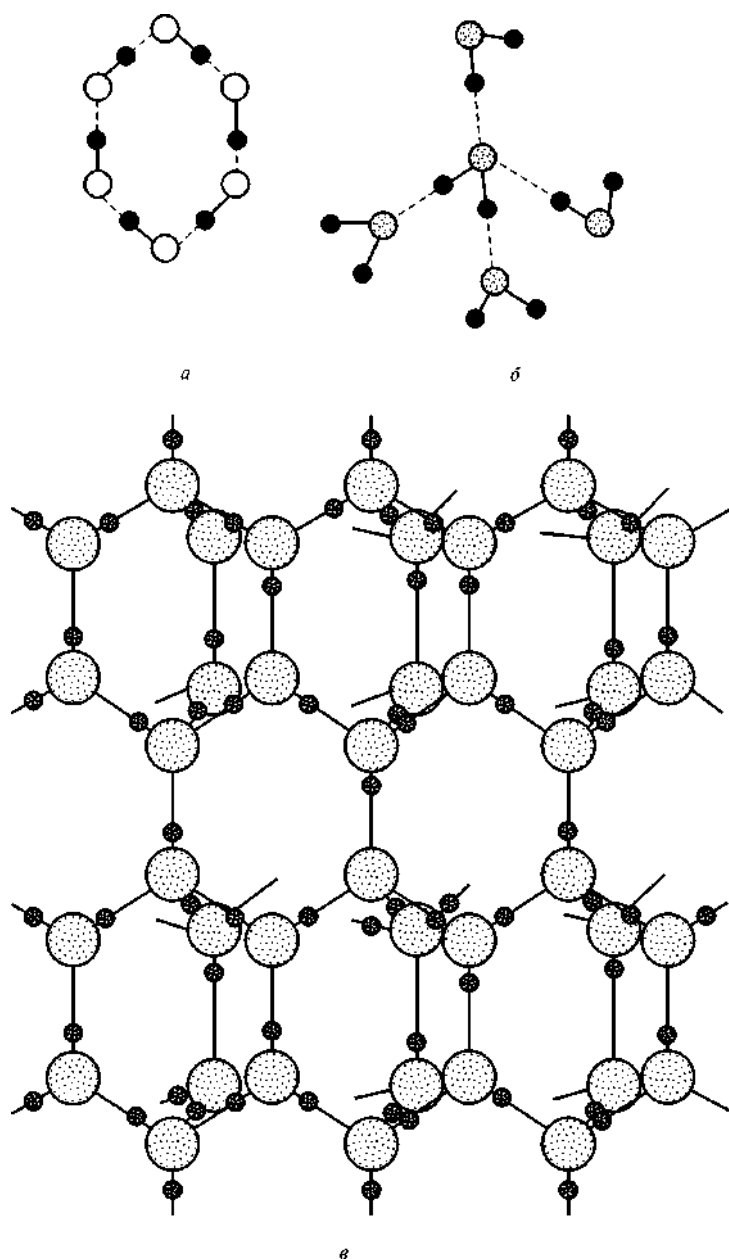


Рис. 4.25. Схемы образования водородных связей:

a — фрагмент структуры жидкого фтороводорода HF; *б, в* — фрагменты структуры льда $(\text{H}_2\text{O})_n$; \bigcirc — F; \bigcirc — O; \bullet — H

Высокий дипольный момент молекул воды ($\mu_{\text{H}_2\text{O}} = 1,86 \text{ Д}$) и способность образовывать четыре водородные связи (две — как донор протонов и две — как акцептор протонов) (см. рис. 4.10) приводит к формированию молекулярных ассоциатов в жидкой и особенно твердой воде. Лед имеет тетраэдрическую кристаллическую решетку. В центре тетраэдра расположен атом кислорода одной молекулы воды, в четырех вершинах находятся атомы кислорода соседних молекул, которые соединены водородными связями с ближайшими соседями (рис. 4.25, б, в). Ажурная структура и наличие внутренних пустот определяют рыхлость и меньшую плотность льда ($\rho = 0,92 \text{ г/см}^3$) по сравнению с жидкой водой.

В жидкой воде водородные связи частично разрушены, в ее структуре наблюдается динамическое равновесие между ассоциатами молекул и свободными молекулами, перемещающимися в полостях между ассоциатами. С повышением температуры одновременно происходят два процесса: увеличение степени заполнения полостей свободными молекулами воды, что приводит к увеличению плотности; увеличение размеров полостей и уменьшение размеров ассоциатов, что приводит к уменьшению плотности системы. В интервале температур от 0°C до 4°C преобладает первый процесс, поэтому плотность воды максимальна при 4°C ($\rho = 0,999973 \text{ г/см}^3$), при более высоких температурах — второй, и плотность воды уменьшается (см. П.4.2).

Особенности строения (наличие внутренних пустот), высокая диэлектрическая проницаемость ($\epsilon = 78,5 \cdot 10^{-12} \text{ Ф/м}$), способность проявлять протонодонорные и протоноакцепторные, а также электронодонорные и электроноакцепторные свойства, небольшая вязкость ($\eta = 9,14 \cdot 10^{-4} \text{ Па} \cdot \text{с}$ при $T = 298 \text{ К}$) обуславливают уникальные свойства воды как растворителя.

Мерой энергии межмолекулярного взаимодействия может служить разность между теплотой испарения жидкости $\Delta H_{\text{исп}}$ (или теплотой возгонки кристалла) и работой расширения одного моля идеального газа (определяемой по уравнению состояния идеального газа: $pV = RT$) при атмосферном давлении. В табл. 4.3 представлены температуры кипения $T_{\text{кип}}$, теплоты испарения $\Delta H_{\text{исп}}^0$ при температуре кипения и энергии межмолекулярного взаимодействия $E_{\text{мол}}$ некоторых веществ, рассчитанные по формуле:

$$E_{\text{мол}} = \Delta H_{\text{исп}}^0 - RT.$$

Очевидно, что энергия межмолекулярного взаимодействия ассоциированных веществ (таких как H_2O , H_2O_2 , HF , HClO_4) выше, чем неассоциированных (например, CO , CO_2 , CH_4), энергия межмолекулярного взаимодействия ртути Hg выше, чем аргона Ar , водорода H_2 , кислорода O_2 или хлора Cl_2 за счет вклада металлической связи, а высокие температуры кипения

ZnF_2 и CaCl_2 обусловлены ненасыщаемым и ненаправленным характером ионной связи, преобладающей в этих соединениях.

Таблица 4.3

Температура кипения $T_{\text{кип}}$, теплота испарения $\Delta H^0_{\text{исп}}$, энергия межмолекулярного взаимодействия $E_{\text{мол}}$ некоторых веществ

| Вещество | $T_{\text{кип}}$, К | $\Delta H^0_{\text{исп}}$, кДж/моль | $E_{\text{мол}}$, кДж/моль | Вещество | $T_{\text{кип}}$, К | $\Delta H^0_{\text{исп}}$, кДж/моль | $E_{\text{мол}}$, кДж/моль |
|---------------|----------------------|--------------------------------------|-----------------------------|------------------------|----------------------|--------------------------------------|-----------------------------|
| Ar | 87,29 | 6,50 | 5,77 | H_2S | 212,87 | 18,67 | 16,90 |
| H_2 | 20,397 | 0,916 | 0,746 | H_2O | 373,15 | 41,11 | 38,01 |
| O_2 | 90,188 | 6,82 | 6,07 | H_2O_2 | 424,5 | 46,15 | 42,62 |
| Cl_2 | 239,18 | 20,42 | 18,43 | HF | 292,7 | 25,20 | 22,76 |
| Hg | 629,81 | 59,23 | 53,99 | HCl | 188,1 | 16,16 | 14,59 |
| CO | 81,64 | 6,07 | 5,39 | HClO_4 | 312 | 30,78 | 28,18 |
| CO_2 | 185,2 | 18,21 | 16,67 | ZnF_2 | 1778 | 185,0 | 170,22 |
| CH_4 | 111,66 | 8,19 | 7,26 | CaCl_2 | 2230 | 235,3 | 216,77 |

4.7. Структура вещества в конденсированном состоянии

В зависимости от условий (давления и температуры), а также характера и энергии взаимодействия частиц вещества могут находиться в различных *агрегатных состояниях*, отличающихся физическими свойствами (табл. 4.4). В *газообразном состоянии* частицы вещества находятся на расстояниях, значительно превышающих размеры молекул, вследствие чего силы межмолекулярного взаимодействия между ними очень малы. Кинетическая энергия молекул газа значительно превышает их потенциальную энергию, поэтому силы Ван-дер-Ваальса не могут удерживать молекулы газа друг возле друга, которые свободно перемещаются в пространстве и занимают весь предоставленный объем. Характерной особенностью газов является их способность сжиматься и расширяться, а также самопроизвольно смешиваться друг с другом в любых отношениях.

Состояние газа определяется его температурой, давлением и объемом. Вследствие слабого межмолекулярного взаимодействия при небольших давлениях и высоких температурах различные газы ведут себя приблизительно одинаково, и их поведение достаточно хорошо описывается классическими уравнениями идеального газа (см. (2.4)–(2.5)). Повышение внешнего давления и понижение температуры (т.е. в условиях, при которых газы обычно используются в технике) приводит к усилению действия сил межмолекулярного притяжения и влияния природы составляющих частиц. В этих случаях применяют уравнения состояния реальных газов, например *уравнение Ван-дер-Ваальса*:

$$\left(p + \frac{a}{V^2}\right)(V - b) = RT,$$

где p — давление; a и b — постоянные для данного газа величины, учитывающие влияние сил притяжения и собственный объем частиц соответственно; V — молярный (мольный) объем; R — универсальная газовая постоянная; T — температура, К.

Таблица 4.4

Характерные свойства газов, жидкостей и твердых тел

| Кинетические и физические характеристики | Газ | Жидкость | Твердое вещество |
|--|---|--|-----------------------------------|
| Притяжение между частицами | Слабое | Умеренное | Сильное |
| Движение частиц | Сильное | Умеренное | Малое |
| Расстояния между частицами | Большое | Малое | Малое |
| Упорядоченность структуры | Отсутствует | Невысокая (агрегаты частиц) | Высокая (кристаллическая решетка) |
| Объем (при $T = \text{const}$) | Совпадает с объемом сосуда | Фиксированный | Фиксированный |
| Форма | Нефиксированная — заполняет сосуд, принимая его форму | Нефиксированная — полностью или частично заполняет сосуд | Фиксированная |
| Сжимаемость | Высокая | Малая | Практически отсутствует |
| Плотность | Низкая | От умеренной до большой | Относительно большая |

В жидкостях средняя кинетическая энергия частиц примерно равна их средней потенциальной энергии, поэтому в них существует *ближний порядок* в расположении молекул. Он проявляется в том, что число соседних молекул у каждой частицы и их взаимное расположение в среднем одинаково во всем объеме жидкости. Частицы жидкости образуют относительно упорядоченные агрегаты, не имеющие четких границ и разделенные областями беспорядочного расположения молекул. Поэтому для жидкостей характерна *самодиффузия* (непрерывное перемещение молекул), текучесть и *изотропность* (одинаковость физических свойств во всех направлениях), с одной стороны, и *вязкость* (сопротивляемость течению), сравнительно вы-

сокая плотность и малая сжимаемость, с другой. Подобно газам, жидкости не имеют определенной формы и принимают форму того сосуда, в котором находятся, занимая, однако, ту часть объема, которая соответствует массе и плотности жидкости. Подобно твердым телам, жидкости обладают определенной структурой и индивидуальными физическими свойствами, зависящими от характера сил межмолекулярного взаимодействия. Например, структура жидкой воды напоминает структуру льда (рис. 4.25, б, в). Молекулы жидкой воды соединены посредством водородных связей, и для большинства из них сохраняется тетраэдрическое окружение.

Характерная особенность *жидкого* состояния — наличие *поверхностного натяжения*. На молекулу, находящуюся в глубине жидкости, со всех сторон равномерно действуют силы межмолекулярного притяжения. Однако на поверхности эти силы не сбалансированы, поэтому поверхностные молекулы испытывают действие результирующей силы, направленной внутрь жидкости. Поверхность жидкости стремится сократиться — оказывается в состоянии натяжения. Поверхностное натяжение жидкости — это сила, необходимая для преодоления стремления жидкости к сокращению поверхности. Существованием поверхностного натяжения объясняется сферическая форма свободнопадающих капель жидкости.

В то же время относительно свободное перемещение молекул приводит к испарению частиц с открытой поверхности жидкости, скорость которого тем выше, чем больше площадь поверхности, выше температура и ниже внешнее давление.

Твердое аморфное состояние, как и жидкое, характеризуется только ближним порядком, что проявляется в изотропии его свойств и отсутствии определенной температуры плавления. Однако энергия межмолекулярного взаимодействия в аморфных телах достаточно велика, чтобы препятствовать их самодиффузии и текучести. При образовании аморфных тел часто сказывается влияние водородных связей. Так, например, органические соединения, содержащие много гидроксидных групп, в частности глицерин, затвердевают в виде аморфной массы. Типичные аморфные тела — силикатные стекла, большая вязкость которых препятствует переориентации молекул. Однако в целом аморфное состояние вещества является нестабильным и при благоприятных условиях переходит в кристаллическое.

Для *кристаллического* состояния характерно строго определенное расположение частиц во всем объеме — *дальний порядок*. Это обуславливает *анизотропию*, или *векторность свойств*, кристаллов — различие физических свойств, таких как теплопроводность, сжимаемость, прочность на разрыв, коэффициент преломления света — в разных направлениях. Располагаясь в кристалле определенным образом, частицы образуют *кристаллическую решетку* — трехмерное упорядоченное геометрическое распределе-

ние в пространстве точек, называемых *узлами*. Это определяет внешнюю форму вещества в виде кристалла, ограниченного плоскими гранями, сходящимися в точечных вершинах, и прямолинейными ребрами.

В соответствии с природой составляющих частиц кристаллические решетки могут быть ионными, атомными (ковалентными или металлическими) и молекулярными. Различие в типе химической связи определяет и существенное отличие физических и химических свойств веществ с разными типами кристаллической решетки.

Ионные кристаллические решетки построены из катионов и анионов, между которыми действуют электростатические силы притяжения. Ионы могут быть простыми, как, например, в кристалле NaCl (см. рис. 4.20), или сложными, как в кристалле $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$. Строение таких кристаллов, как уже отмечалось, определяется соотношением радиусов ионов и принципом электронейтральности кристалла. Вследствие ненаправленного и ненасыщаемого характера ионной связи, для ионных кристаллов характерны высокие температуры плавления и большая твердость. Однако ионные кристаллы отличаются повышенной хрупкостью, так как механическое воздействие приводит к нарушению правильного расположения разноименно заряженных ионов, что уменьшает энергию их взаимодействия.

В узлах *атомно-ковалентной кристаллической решетки* находятся атомы одинаковых или различных элементов, осуществляющие направленные ковалентные связи, количество которых определяется валентными возможностями атомов. Большая прочность ковалентных связей приводит к еще более высоким, чем в ионных кристаллах, значениям температуры плавления, к более высокой твердости. Вместе с тем электро- и теплопроводность таких кристаллов невелики. Механическое воздействие приводит к разрыву направленных ковалентных связей, что обуславливает их хрупкость. Типичными примерами веществ, кристаллизующихся в атомно-ковалентных решетках, являются алмаз (рис. 4.26) и кварц.

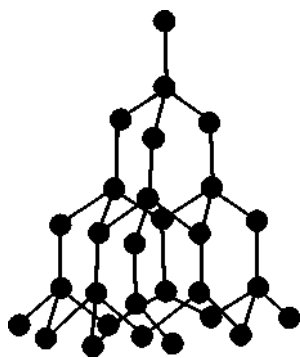


Рис. 4.26. Фрагмент структуры алмаза

В *металлических кристаллических решетках* атомы удерживаются металлической связью, которая определяет построение решетки по принципу плотной упаковки и такие характерные свойства металлов, как высокая тепло- и электропроводность. Делокализованное электронное облако обуславливает также пластичность металлов, поскольку сдвиг одного слоя кристаллической решетки относительно другого не приводит к разрыву металлической связи.

В узлах *молекулярной кристаллической решетки* расположены молекулы, связанные между

собой слабыми межмолекулярными силами. От природы молекул зависит строение кристаллов. Так, если основной вклад в межмолекулярное взаимодействие вносят силы Ван-дер-Ваальса, кристаллы характеризуются высокими значениями координационных чисел. Для кристаллов йода I_2 , например, координационное число (число ближайших соседей) равно 12 (рис. 4.27). Если между молекулами действуют направленные водородные связи, координационное число меньше и зависит от электронного строения отрицательно поляризованного атома. У льда, как уже отмечалось, каждая молекула тетраэдрически связана с соседними, и координационное число соответственно равно 4 (см. рис. 4.25, б). Так как энергия межмолекулярного взаимодействия невелика, для веществ с молекулярной кристаллической структурой характерны низкие температуры плавления, летучесть, невысокая твердость.

Форму кристаллов изучает *кристаллография*. Кристаллические решетки описываются с помощью кристаллографических осей a , b и c , которые в отличие от обычных координатных осей имеют конечный размер и могут располагаться под углами, отличными от 90° (рис. 4.28). Кристаллографические оси и углы между ними задают длину ребер и их взаимную ориентацию в элементарной ячейке кристаллической решетки. *Элементарная ячейка* — это мысленно выделенная часть кристаллической решетки, включающая все элементы симметрии данного кристалла, параллельная трансляция которой во всех направлениях создает тело кристалла. Всего существует 14 типов элементарных ячеек, которые систематизированы на основе их симметрии (рис. 4.29).

Важнейшими характеристиками элементарной ячейки, помимо типа кристаллической решетки, являются: *кратчайшее расстояние l* между частицами, образующими данный тип элементарной ячейки; *координационное число K* — число одинаковых частиц, расположенных на кратчайшем расстоянии от данной частицы (число ближайших соседей); *число частиц n* , необходимое для построения элементарной ячейки.

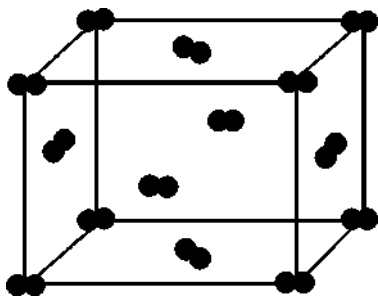


Рис. 4.27. Кристаллическая решетка йода

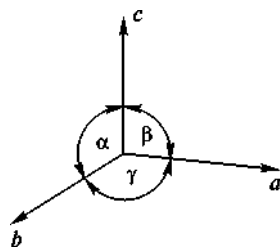


Рис. 4.28. Система кристаллографических осей

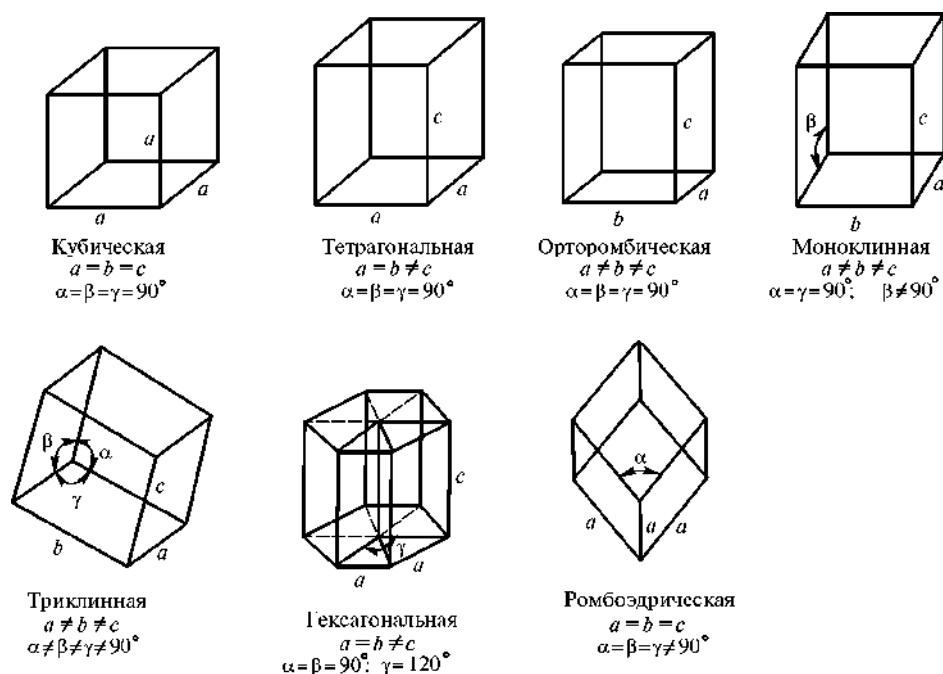


Рис. 4.29. Основные системы кристаллов

Одно и то же вещество в зависимости от условий может образовывать различные кристаллические формы. Это явление называют *полиморфизмом*, а различные кристаллические формы одного и того же вещества — *полиморфными модификациями*. Примером полиморфизма служат полиморфные модификации углерода — алмаз, графит, карбин, фуллерены. Существование различных веществ в одной и той же кристаллической форме называют *изоморфизмом*, а такие вещества — *изоморфными*.

При совместной кристаллизации различных веществ могут формироваться *смешанные кристаллы*. Так, при кристаллизации изоморфных веществ образуются *твердые растворы замещения*, когда частицы одного вещества заменяются в его кристаллической решетке однотипными частицами другого вещества. Примером таких однородных смешанных кристаллов являются алюмокалиевые и хромокалиевые квасцы: $\text{KAl}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ и $\text{KCr}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$. Если частицы вещества-примеси существенно меньше частиц основного вещества, они размещаются в междоузлиях кристаллических решеток (*твердые растворы внедрения*). При проникновении в молекулярную кристаллическую решетку одного вещества молекул другого образуются *клатраты*. Примерами клатратов являются включения в междоузлия льда молекул газов (H_2S , Cl_2 и др.).

Большинство кристаллических тел плавятся при определенной температуре, которая остается постоянной, пока не расплавится весь кристалл. Встречаются, однако, такие кристаллические вещества, которые при определенной, свойственной им *температуре перехода* образуют мутную жидкую фазу, а затем окончательно плавятся, переходя в прозрачную жидкость. Мутную жидкую фазу сближает с жидкостью явление текучести и наличие поверхностного натяжения, но в ней, как в кристалле, сохраняется упорядоченное положение молекул, что приводит к проявлению анизотропии. При прохождении света через эту фазу, называемую *мезоморфной* (*мезофазой*), возникает двойное лучепреломление и интерференция плоскополяризованного света. Электрические и магнитные свойства мезофазы также зависят от направления.

Такие вещества были открыты Ф. Рейнитцером и О. Леманом (1888) и названы *жидкими кристаллами*. Все жидкие кристаллы — органические вещества, имеющие длинные молекулы с полярной группой на конце: $-\text{CN}$, $-\text{OR}$, $-\text{NO}_2$, $-\text{NH}_2$. Для них характерно наличие двойной связи, препятствующей вращению и обеспечивающей жесткость молекулы по отношению к ее оси. Дипольные моменты этих молекул велики, поэтому межмолекулярные силы диполь-дипольного взаимодействия выстраивают молекулы так, что их длинные оси оказываются параллельными. В зависимости от характера расположения молекул различают три основных типа жидких кристаллов — *смектический*, *нематический* и *холестерический* (рис. 4.30). Своеобразная структура жидкокристаллических соединений, обеспечивающая сочетание упорядоченности в расположении молекул с их высокой подвижностью, определяет широкие области практического использования. Для изменения ориентации молекул жидких кристаллов достаточно очень слабого изменения электрического поля или температуры, что создает возможность управления оптическими, электрическими и магнитными свойствами, а также позволяет регистрировать указанные воздействия.

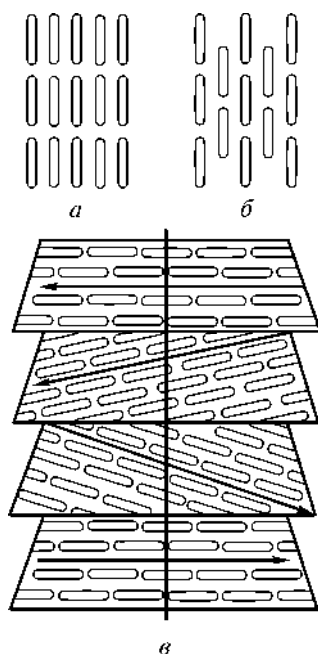


Рис. 4.30. Структура смектических (а), нематических (б) и холестерических (в) жидких кристаллов

♦ Практические занятия

Строение атомов и ионов.

Периодический закон и периодическое изменение свойств элементов

Примеры решения задач

Задача 1. Сколько орбиталей включает в себя d -подуровень?

Решение. Для d -подуровня орбитальное квантовое число $l = 2$. Число орбиталей на подуровне определяется числом значений магнитного квантового числа. Магнитное квантовое число m_l принимает значения от $-l$ до $+l$. При $l = 2$ m_l принимает значения: $-2, -1, 0, +1, +2$. Следовательно, d -подуровень состоит из пяти d -орбиталей.

Задача 2. Какова последовательность заполнения электронами подуровней, для которых $n + l = 6$?

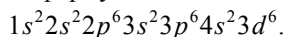
Решение. Запишем возможные значения n и l :

| | | | |
|------------------|------|------|------|
| n | 4 | 5 | 6 |
| l | 2 | 1 | 0 |
| Подуровень | $4d$ | $5p$ | $6s$ |

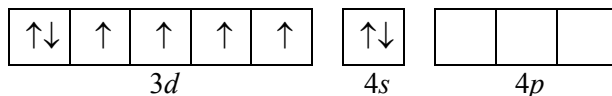
Исключены комбинации $n = 1, l = 5$; $n = 2, l = 4$; $n = 3, l = 3$, так как они не удовлетворяют условию $l \leq (n - 1)$. В соответствии с правилом $(n + l)$, при одинаковой сумме $n + l$ энергия подуровней повышается в порядке увеличения главного квантового числа. Таким образом, данные энергетические подуровни располагаются в следующем порядке: $E(4d) < E(5p) < E(6s)$.

Задача 3. Требуется написать электронные формулы атома железа и иона Fe^{2+} . Покажите для них распределение валентных электронов по квантовым ячейкам. Укажите количество неспаренных электронов.

Решение. Порядковый номер атома железа 26. В соответствии с порядком заполнения АО электронная формула имеет вид:



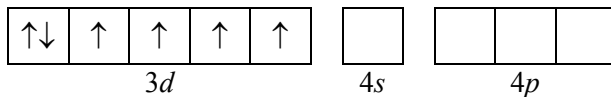
Упрощенная электронографическая диаграмма для валентных электронов выглядит так:



В соответствии с правилом Хунда электроны заполняют АО с одинаковой энергией таким образом, чтобы абсолютное значение суммарного спина системы было максимальным. В основном состоянии атом железа имеет 4 неспаренных электрона.

При написании электронной формулы иона Fe^{2+} следует учитывать, что вначале удаляются электроны с внешней $4s$ -орбитали. Электронная формула иона Fe^{2+} : $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^6 4s^0$.

Упрощенная электронографическая диаграмма имеет вид:

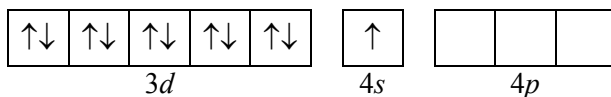


В основном состоянии ион Fe^{2+} имеет четыре неспаренных электрона.

Задача 4. Требуется написать электронную формулу и изобразить электронографическую диаграмму внешних энергетических уровней атома меди в основном состоянии.

Решение. Порядковый номер Cu $Z = 29$. Согласно правилу $(n + l)$, электронная формула должна иметь вид $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^9 4s^2$. Однако экспериментально установлено, что электронная формула атома Cu : $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{10} 4s^1$. Это связано с особой устойчивостью электронных конфигураций подуровней, занятых наполовину или полностью, т.е. d^5 или d^{10} . В этом случае говорят, что у Cu происходит «провал» электрона с $4s$ -орбитали на $3d$ -орбиталь.

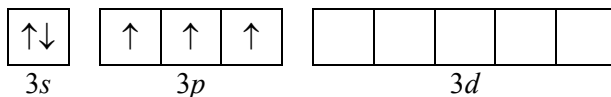
Электронографическая диаграмма для внешних электронов имеет вид:



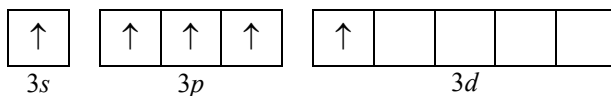
В основном состоянии атом Cu имеет один неспаренный электрон. Аналогичные «провалы» электронов наблюдаются у атомов Cr , Ag , Au , Mo , Pd и других (см. табл. 3.6).

Задача 5. Требуется написать электронные формулы атома фосфора P в основном и возбужденном состояниях, показать распределение валентных электронов по квантовым ячейкам и определить число неспаренных электронов.

Решение. Порядковый номер атома фосфора 15. В соответствии с порядком заполнения АО электронная формула атома P в основном состоянии: $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^3$. Внешними орбиталями в этом атоме являются $3s$ -, $3p$ - и незаполненные $3d$ -орбитали. Электронографическая диаграмма для внешних электронов имеет вид:



В основном состоянии атом фосфора имеет три неспаренных электрона. При затрате некоторого количества энергии один из $3s$ -электронов атома P может быть переведен на вакантную $3d$ -орбиталь ($1s^2 2s^2 2p^6 3s^1 3p^3 3d^1$). Электронная конфигурация атома фосфора в возбужденном состоянии (P^*) соответствует следующей схеме:



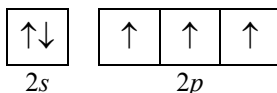
В этом возбужденном состоянии атом Р имеет пять неспаренных электронов.

Задача 6. Требуется написать электронные формулы атомов азота N и кислорода O, показать распределение электронов внешнего уровня по квантовым ячейкам и сравнить орбитальные радиусы, первые энергии ионизации и сродство к электрону этих элементов.

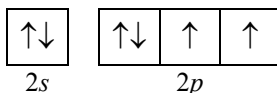
Решение. Атомы N и O расположены во втором периоде. Порядковый номер атома N — 7, а O — 8. Поскольку заряд ядра у атома O больше, чем у ядра атома N, то ядро атома O сильнее электростатически взаимодействует с электронами. Поэтому размер (орбитальный радиус) атома O меньше размера атома N. В периоде с увеличением порядкового номера орбитальный радиус атома закономерно уменьшается.

Первые энергии ионизации атомов элементов в периоде с увеличением порядкового номера имеют тенденцию к возрастанию в связи с уменьшением размеров атомов. Однако в ряде случаев наблюдаются отклонения от этой тенденции, что связано с тонкой электронной структурой атомов. Именно это имеет место в случае N и O.

Электронная формула атома N: $1s^2 2s^2 2p^3$. Строение внешнего электронного уровня в соответствии с правилом Хунда выражается следующей схемой, из которой ясно, что на каждой p -орбитали имеется по одному неспаренному электрону:



У атома O ($Z = 8$) электронная формула: $1s^2 2s^2 2p^4$. Следующий электрон поступает на p -орбиталь, уже занятую одним электроном:



Два электрона, находящиеся на одной и той же орбитали, сильно отталкиваются. Поэтому, чтобы удалить электрон с $2p$ -орбитали атома O, нужно затратить меньше энергии, чем для удаления электрона с $2p$ -орбитали атома N. Таким образом, первая энергия ионизации атома O несколько меньше энергии ионизации атома N.

Чтобы сравнить сродство к электрону атомов N и O, надо учесть, что атом N имеет наполовину заполненный $2p$ -подуровень, который отличается особой устойчивостью. В случае приема дополнительного электрона эта устойчивая конфигурация будет нарушаться, что энергетически невыгодно. Следует учитывать, что у атома O более положительный заряд ядра, следовательно, выше энергия электростатического взаимодействия с электронами. В случае приема атомом O еще одного электрона конфигурация $2p^4$ перейдет в $2p^5$. Поэтому сродство O к электрону больше (см. табл. П.2.1).

Задача 7. Рассчитать эффективный заряд ядра атома магния, используя одноэлектронное приближение и табл. П.2.1.

Решение. Одноэлектронное приближение — рассмотрение каждого электрона в отдельности в поле ядра и усредненном поле остальных электронов. С помощью этого приближения можно определить эффективный заряд ядра, действующий на внешний электрон, который легче всего удалить.

Для водородоподобного атома энергия электрона

$$E = -\frac{me^4}{8\epsilon_0^2 h^2 n^2} Z^{*2},$$

где Z^* — эффективный заряд ядра. Для 1 моль электронов (при $N_A = 6,022 \cdot 10^{23}$ моль⁻¹)

$$E = -\frac{1312,1}{n^2} Z^{*2},$$

где E — в кДж/моль.

Таким образом, энергия ионизации

$$E_I = \frac{1312,1}{n^2} Z^{*2},$$

где E_I — в кДж/моль.

Из этого уравнения получаем формулу для эффективного заряда ядра атома

$$Z^* = \sqrt{\frac{E_I}{1321,1}} \cdot n.$$

Порядковый номер магния 12, его электронная формула: $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2$. Внешние электроны находятся на $3s$ -подуровне, и для них главное квантовое число $n = 3$. Вычисления приводят к следующему значению эффективного заряда ядра атома магния:

$$Z^* = \sqrt{\frac{737,7}{1312,1}} \cdot 3 = 2,25.$$

Задача 8. Разница в энергиях $3s$ - и $3p$ -подуровней для атома магния составляет 260,5 кДж/моль. Определить длину волны излучения при переходе атома магния из возбужденного состояния в основное (переход $3p \rightarrow 3s$).

Решение. Энергия излучения связана с длиной волны соотношением

$$E = \frac{N_A hc}{\lambda}.$$

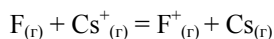
Отсюда длина волны излучения

$$\lambda = \frac{N_A hc}{E}.$$

Вычисления приводят к следующему результату:

$$\lambda = \frac{6,022 \cdot 10^{23} \text{ моль}^{-1} \cdot 6,626 \cdot 10^{-34} \text{ Дж} \cdot \text{с} \cdot 2,998 \cdot 10^8 \text{ м/с}}{260500 \text{ Дж/моль}} = 459,2 \cdot 10^{-9} \text{ м} = 459,2 \text{ нм}.$$

Задача 9. Используя значения энергии ионизации (см. табл. П.2.1), определить возможность протекания процесса



Решение. Первые энергии ионизации атомов F и Cs составляют:

$$\begin{aligned} \text{F} &= \text{F}^+ + e, & E_{I1} &= 1680,4 \text{ кДж/моль}; \\ \text{Cs} &= \text{Cs}^+ + e, & E_{I2} &= 375,6 \text{ кДж/моль}. \end{aligned}$$

Перепишем второе уравнение в противоположном направлении, просуммируем с первым и вычислим изменение энергии при протекании этого процесса:

$$\text{F}_{(\text{r})} + \text{Cs}_{(\text{r})}^+ = \text{F}_{(\text{r})}^+ + \text{Cs}_{(\text{r})}; \quad \Delta E = E_{I1} - E_{I2} = 1680,4 - 375,6 = 1304,8 \text{ кДж/моль}.$$

Положительное значение свидетельствует о поглощении энергии и невозможности самопроизвольного протекания процесса. Противоположный процесс

$$\text{F}_{(\text{r})}^+ + \text{Cs}_{(\text{r})} = \text{F}_{(\text{r})} + \text{Cs}_{(\text{r})}^+; \quad \Delta E = -1304,8 \text{ кДж/моль},$$

сопровождающийся выделением энергии, возможен.

Задачи для самостоятельного решения

1–5. Электрон в атоме находится на данной атомной орбитали. Опишите его состояние квантовыми числами n , l , m_l .

| № | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 |
|----|------|------|------|------|------|
| АО | $3d$ | $4f$ | $3p$ | $6d$ | $7p$ |

6–10. Определите, на какой орбитали находится электрон, если его состояние характеризуется данными квантовыми числами.

| № | n | l |
|----|-----|-----|
| 6 | 3 | 2 |
| 7 | 5 | 1 |
| 8 | 4 | 3 |
| 9 | 6 | 0 |
| 10 | 6 | 2 |

11–15. Определите последовательность заполнения электронами подуровней, для которых сумма $(n + l)$ равна данному значению.

| № | 11 | 12 | 13 | 14 | 15 |
|---------|----|----|----|----|----|
| $n + l$ | 5 | 7 | 4 | 8 | 3 |

16–21. Напишите электронные формулы данного атома в основном и возбужденном состояниях, покажите распределение валентных электронов по квантовым ячейкам, определите число неспаренных электронов.

| № | 16 | 17 | 18 | 19 | 20 | 21 |
|------|----|----|----|----|----|----|
| Атом | S | As | Al | Mn | Cl | Ti |

22–26. Укажите значения квантовых чисел n , l , m_l для электронов, находящихся на внешнем энергетическом уровне в данных атомах.

| № | 22 | 23 | 24 | 25 | 26 |
|-------|--------|--------|--------|--------|--------|
| Атомы | Si, Mn | Ca, Ti | Sc, Pb | Se, Mo | Co, Pd |

27–31. Определите порядковый номер элемента, у которого заканчивается заполнение электронами орбиталей указанного подуровня.

| № | 27 | 28 | 29 | 30 | 31 |
|------------|------|------|------|------|------|
| Подуровень | $3d$ | $4p$ | $4f$ | $5s$ | $5d$ |

32–35. Определите порядковый номер элемента, у которого начинается заполнение электронами орбиталей данного подуровня.

| № | 32 | 33 | 34 | 35 |
|------------|------|------|------|------|
| Подуровень | $4d$ | $5p$ | $7s$ | $4p$ |

36–46. Напишите электронные формулы указанного атома и его иона. Покажите для них распределение электронов внешнего энергетического уровня по квантовым ячейкам. Укажите количество неспаренных электронов.

| № | Атом | Ион | № | Атом | Ион |
|----|------|-----------|----|------|-----------|
| 36 | S | S^{2-} | 42 | Cu | Cu^{2+} |
| 37 | Ti | Ti^{3+} | 43 | Cr | Cr^{3+} |
| 38 | Al | Al^{3+} | 44 | Au | Au^{3+} |
| 39 | Sn | Sn^{2+} | 45 | Sc | Sc^{3+} |
| 40 | Mn | Mn^{2+} | 46 | Pd | Pd^{2+} |
| 41 | Co | Co^{3+} | | | |

47–51. Напишите электронные формулы атомов указанного ряда. Покажите распределение электронов по квантовым ячейкам. Предскажите изменение орбитального радиуса, энергии ионизации, сродства к электрону и электроотрицательности в этом ряду.

| № | 47 | 48 | 49 | 50 | 51 |
|------------|---------|-------|--------|--------|---------|
| Ряд атомов | Cl–Br–I | N–O–F | N–P–As | O–S–Se | Al–Si–P |

52–56. Напишите электронные формулы атомов указанного ряда. Покажите распределение электронов по квантовым ячейкам. Предскажите изменение орбитального радиуса, энергии ионизации и электроотрицательности в этом ряду.

| | | | | | |
|------------|----------|----------|--------|----------|-------|
| № | 52 | 53 | 54 | 55 | 56 |
| Ряд атомов | Ga–Ge–As | In–Sn–Sb | Be–C–F | Be–Ca–Ba | B–N–F |

57–62. Напишите электронные формулы указанных атомов. Покажите распределение электронов внешнего уровня по квантовым ячейкам. Сравните орбитальные радиусы и первые энергии ионизации этих элементов.

| | | | | | | |
|-------|------|--------|--------|--------|--------|--------|
| № | 57 | 58 | 59 | 60 | 61 | 62 |
| Атомы | P, S | Si, Ge | Mg, Al | Sn, Pb | Ca, Zn | Sr, Cd |

63. Средство к электрону атома углерода значительно больше, чем у атома азота. Объясните причину этого, рассмотрев электронные конфигурации атомов.

64–73. Используя одноэлектронное приближение и табл. П.2.1, определите эффективный заряд ядра для атомов следующих элементов.

| № | Элемент | № | Элемент |
|----|---------|----|---------|
| 64 | He | 69 | N |
| 65 | Li | 70 | O |
| 66 | Be | 71 | F |
| 67 | B | 72 | Na |
| 68 | C | 73 | Ca |

74–80. Зная длину волны излучения атомов элемента для указанного перехода электрона с одного подуровня на другой, рассчитайте разность энергий между этими подуровнями.

| № | Элемент | Переход | Длина волны λ , нм |
|----|---------|---------------------|----------------------------|
| 74 | Li | $2p \rightarrow 2s$ | 670,8 |
| 75 | K | $4p \rightarrow 4s$ | 404,4 |
| 76 | Rb | $5p \rightarrow 5s$ | 420,2 |
| 77 | Cs | $6p \rightarrow 6s$ | 455,5 |
| 78 | Ca | $4p \rightarrow 4s$ | 422,7 |
| 79 | Sr | $5p \rightarrow 5s$ | 460,7 |
| 80 | Ba | $6p \rightarrow 6s$ | 553,6 |

81–85. Определите, какое количество энергии выделяется при протекании или необходимо затратить для протекания следующих процессов в газовой фазе, используя табл. П.2.1.

| № | Процесс |
|----|-------------------------|
| 81 | $H + Li^+ = H^+ + Li$ |
| 82 | $H + Na^+ = H^+ + Na$ |
| 83 | $Cl + Rb^+ = Cl^+ + Rb$ |
| 84 | $F + K^+ = F^+ + K$ |
| 85 | $H^- + F = F^- + H$ |

Химическая связь и строение вещества

Примеры решения задач

Задача 1. На основании табл. П.2.3, в которой приведены значения постоянного дипольного момента μ молекул, длины связи l и энергии связи E_{A-B} , предположить, как будет изменяться характер связи в ряду галогеноводородов и в ряду галогенидов калия.

Решение. Связь в гетероатомных молекулах всегда в той или иной мере полярна, и электронная плотность в них распределена несимметрично. Вектор дипольного момента $\vec{\mu}$ связи условно считают направленным в сторону более электроотрицательного атома, его величину рассчитывают по формуле (4.4): $\mu = ql$, где q — заряд диполя, l — длина диполя.

По дипольному моменту можно судить о степени полярности связи. Однако более наглядно это показывает распределение зарядов в молекуле. Вследствие разностей электроотрицательностей атомов в молекулах галогеноводородов и галогенидов щелочных металлов электронная плотность всегда смещена к атому галогена. Распределение зарядов в молекулах относительно элементарного электрического

заряда $\delta = \frac{q}{1,60 \cdot 10^{-19} \text{ Кл}}$ приближенно можно рассчитать, принимая длину диполя равной длине связи.

Для решения задачи следует выписать из табл. П.2.3 необходимые данные: μ , l , E_{A-B} . При расчете относительного заряда учитывают, что размерность μ в таблице представлена в дебаях ($D = 3,33564 \cdot 10^{-30} \text{ Кл} \cdot \text{м}$), а l — в пм ($1 \text{ пм} = 10^{-12} \text{ м}$), и, следовательно,

$$\delta \approx \frac{3,33564 \cdot 10^{-30} \mu}{1,60 \cdot 10^{-19} l \cdot 10^{-12}} \approx 21 \frac{\mu}{l}.$$

Относительное распределение заряда в галогеноводородах и галогенидах калия следующее:

| | | | |
|-----|--|-----|--|
| HF | $\delta_H = +0,44$; $\delta_F = -0,44$, | KF | $\delta_K = +0,71$; $\delta_F = -0,71$, |
| HCl | $\delta_H = +0,18$; $\delta_{Cl} = -0,18$, | KCl | $\delta_K = +0,87$; $\delta_{Cl} = -0,87$, |
| HBr | $\delta_H = +0,12$; $\delta_{Br} = -0,12$, | KBr | $\delta_K = +0,76$; $\delta_{Br} = -0,76$, |
| HI | $\delta_H = +0,05$; $\delta_I = -0,05$, | KI | $\delta_K = +0,63$; $\delta_I = -0,63$. |

Отметим, что рассчитанные значения относительных электрических зарядов атомов (часто называемых эффективными зарядами) не отвечают действительному распределению зарядов в молекулярном диполе. При расчете не учитывали различия в размерах атомов, расположения в пространстве неподеленных электронных пар галогенов, несовпадения центров зарядов и центров атомов и др. Однако значения эффективных зарядов могут служить ориентирами для оценки степени полярности связи. Очевидно, что связь в галогенидах калия более полярна, чем в галогено-

новодородах. Среди галогеноводородов наиболее полярной является молекула HF, а среди галогенидов калия — молекула KCl. При этом в ряду галогеноводородов наблюдается тенденция увеличения энергии связи с увеличением эффективного заряда диполя, а в ряду галогенидов калия эту тенденцию нарушает KF.

Меру полярности связи можно оценить по критерию Полинга (4.2):

$$\Delta E = E_{A-B} - \sqrt{E_{A-A} E_{B-B}},$$

где E_{A-B} , E_{A-A} и E_{B-B} — энергии связи в молекулах AB, A_2 и B_2 соответственно. Чем больше отклонение ΔE от нуля, тем более полярной является связь между атомами A и B. Для заданных соединений получены следующие значения ΔE , кДж/моль:

| | | | |
|-----|--|-----|---|
| HF | $\Delta E = 566 - \sqrt{436 \cdot 159} = 303,$ | KF | $\Delta E = 497 - \sqrt{57 \cdot 159} = 402,$ |
| HCl | $\Delta E = 432 - \sqrt{436 \cdot 243} = 106,$ | KCl | $\Delta E = 425 - \sqrt{57 \cdot 243} = 307,$ |
| HBr | $\Delta E = 366 - \sqrt{436 \cdot 194} = 75,$ | KBr | $\Delta E = 382 - \sqrt{57 \cdot 194} = 277,$ |
| HI | $\Delta E = 298 - \sqrt{436 \cdot 153} = 40,$ | KI | $\Delta E = 325 - \sqrt{57 \cdot 153} = 234.$ |

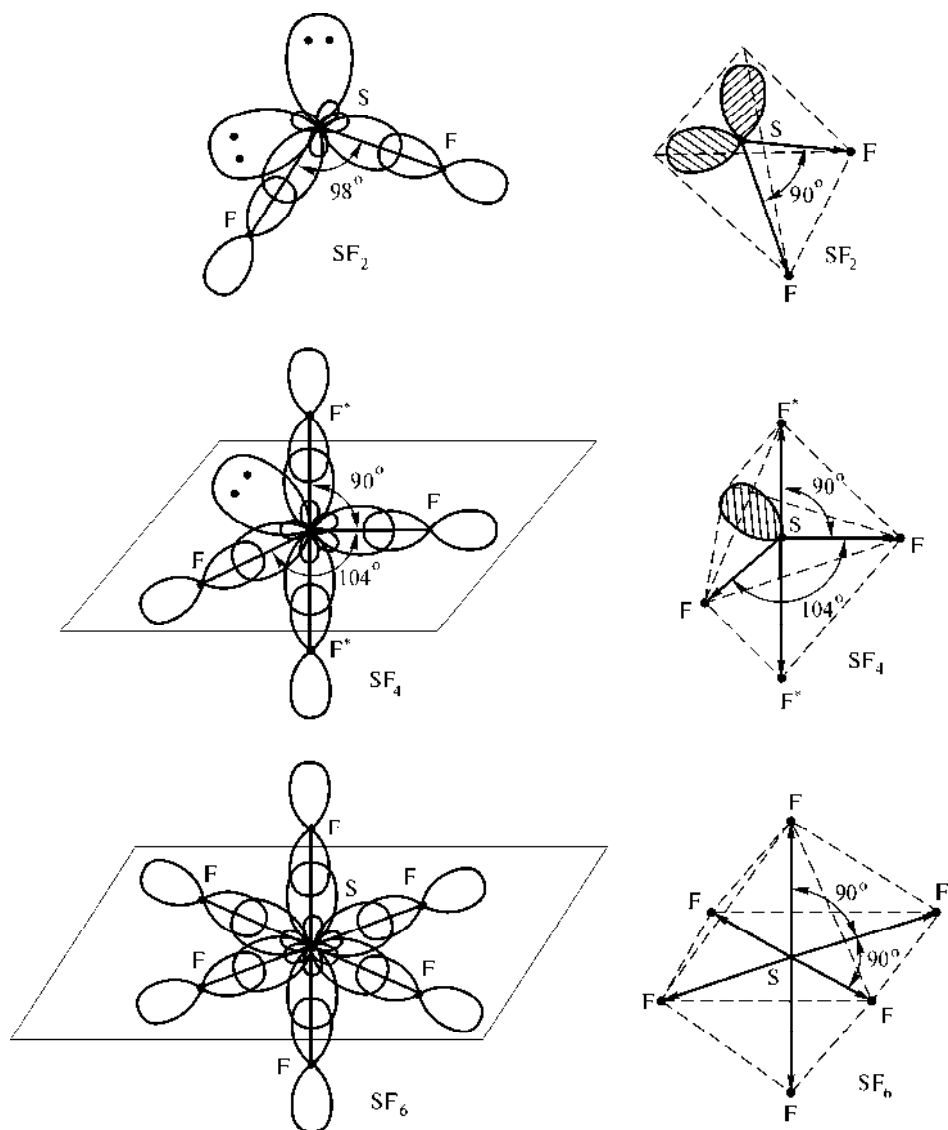
Критерий Полинга также показывает, что полярность связи больше у галогенидов калия и максимальна у KF. Расхождение в оценке меры полярности связи KF и KCl обусловлено допущениями, принятыми в расчетах.

Задача 2. Рассмотреть с позиций МВС образование молекул SF_2 , SF_4 и SF_6 , определить полярность молекул. При решении использовать табл. П.2.1 и П.2.2.

Решение. Центральным атомом в данных молекулах является атом серы, электронное строение которого в основном состоянии: $KL3s^2 3p^4$ ($KL3s$ $\uparrow\downarrow$ $3p$ $\uparrow\downarrow$ \uparrow \uparrow). Периферическими атомами являются атомы фтора, в основном состоянии которого имеется один неспаренный электрон: $K2s^2 2p^5$ (или $K2s$ $\uparrow\downarrow$ $2p$ $\uparrow\downarrow$ $\uparrow\downarrow$ \uparrow).

В методе валентных связей (МВС) образование молекул можно рассматривать с позиций теории гибридизации валентных орбиталей и теории отталкивания электронных пар валентных орбиталей (ОЭПВО). Для образования молекулы SF_2 по обменному механизму центральный атом S должен предоставить два неспаренных электрона, что соответствует основному состоянию атома. Следовательно, при образовании химической связи, в соответствии с теорией гибридизации, валентные орбитали центрального атома образуют четыре sp^3 -ГО, на которые приходится шесть электронов. Таким образом, молекула SF_2 имеет угловое строение, валентный угол (равен 98°) значительно меньше тетраэдрического, поскольку гибридные орбитали не эквивалентны: в молекуле имеются две связывающие и две несвязывающие электронные пары. Геометрические конфигурации молекул SF_2 , SF_4 , SF_6 приведены ниже.

Согласно теории ОЭПВО, молекула SF_2 относится к типу AX_2E_2 (см. табл. 4.3) и имеет угловое строение. Отличие валентного угла от тетраэдрического вызвано отталкиванием несвязывающих электронных пар друг от друга и от связывающих электронных пар молекулы (см. правило 1). Уменьшение валентного угла по сравнению с молекулой H_2O (см. табл. 4.3) можно объяснить уменьшением пространства, занимаемого валентными электронными парами центрального атома серы (см.



правило 4). В то же время валентный угол SF₂ оказывается больше, чем в молекуле H₂S (92,2°), несмотря на то, что электроотрицательность фтора выше, чем водорода. Это вызвано возможностью образования частичных кратных связей в молекуле SF₂ (см. правило 5).

Электронная плотность связывающей пары направлена в сторону периферического атома (связь S→F полярна). Молекула SF₂ также полярна в соответствии с правилом сложения векторов — дипольных моментов связей и неподеленных пар.

Для образования молекулы SF_4 по обменному механизму центральный атом S должен предоставить четыре неспаренных электрона, что возможно при промотировании валентных электронов S: $\text{KL}3s^23p^4 \xrightarrow{h\nu} \text{KL}3s^23p^33d^1$ ($\text{KL}3s \begin{array}{|c|} \hline \downarrow\uparrow \\ \hline \end{array} 3p \begin{array}{|c|} \hline \uparrow \\ \hline \end{array} \begin{array}{|c|} \hline \uparrow \\ \hline \end{array} \begin{array}{|c|} \hline \uparrow \\ \hline \end{array} 3d \begin{array}{|c|} \hline \uparrow \\ \hline \end{array}$). При комбинации одной s -АО, трех p -АО и одной d -АО образуются пять sp^3d -ГО, направленных к вершинам тригональной бипирамиды. Поскольку одна из ГО занята несвязывающей электронной парой, молекула SF_4 имеет форму искаженного тетраэдра (валентные углы 104° и 89°).

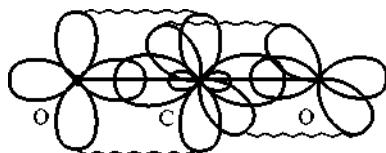
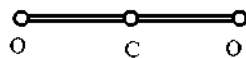
По классификации теории ОЭПВО молекула SF_4 относится к типу AX_4E , неподеленная электронная пара находится в экваториальном положении, углы между связывающими парами, находящимися в экваториальном положении, меньше 120° вследствие отталкивания от неподеленной пары (см. правило 1), углы между экваториальными и аксиальными парами близки к 90° . Длина аксиальных связей $\text{S}-\text{F}^*$ (164 пм) больше экваториальных $\text{S}-\text{F}$ (154 пм) по правилу 6.

Молекула SF_4 полярна в соответствии с правилом сложения векторов.

Для образования молекулы SF_6 по обменному механизму центральный атом S должен предоставить шесть неспаренных электронов, что возможно при промотировании валентных электронов S: $\text{KL}3s^23p^4 \xrightarrow{h\nu} \text{KL}3s^13p^33d^2$ ($\text{KL}3s \begin{array}{|c|} \hline \uparrow \\ \hline \end{array} 3p \begin{array}{|c|} \hline \uparrow \\ \hline \end{array} \begin{array}{|c|} \hline \uparrow \\ \hline \end{array} \begin{array}{|c|} \hline \uparrow \\ \hline \end{array} 3d \begin{array}{|c|} \hline \uparrow \\ \hline \end{array} \begin{array}{|c|} \hline \uparrow \\ \hline \end{array}$). При комбинации одной s -АО, трех p -АО и двух d -АО образуются шесть sp^3d^2 -ГО, направленных к вершинам октаэдра (квадратной бипирамиды). Соответственно молекула SF_6 имеет октаэдрическое строение (валентный угол 90°) и по правилу сложения векторов неполярна. По классификации теории ОЭПВО относится к типу AX_6 .

Задача 3. Рассмотреть с позиций МВС образование молекул CO_2 и SO_2 . При решении использовать табл. П.2.1 и П.2.2.

Решение. В молекуле CO_2 центральный атом углерода находится в возбужденном состоянии $\text{K}2s^12p^3$ (или $\text{K}2s \begin{array}{|c|} \hline \uparrow \\ \hline \end{array} 2p \begin{array}{|c|} \hline \uparrow \\ \hline \end{array} \begin{array}{|c|} \hline \uparrow \\ \hline \end{array} \begin{array}{|c|} \hline \uparrow \\ \hline \end{array}$), поскольку ковалентно связан с двумя атомами кислорода, имеющими по два неспаренных электрона: $\text{K}2s^22p^4$ ($\text{K}2s \begin{array}{|c|} \hline \downarrow\uparrow \\ \hline \end{array} 2p \begin{array}{|c|} \hline \downarrow\uparrow \\ \hline \end{array} \begin{array}{|c|} \hline \uparrow \\ \hline \end{array} \begin{array}{|c|} \hline \uparrow \\ \hline \end{array}$). Согласно теории гибридизации, в образовании σ -связей, определяющих геометрию молекулы, участвуют два электрона атома С, находящиеся на двух sp -гибридных орбиталях. Остальные 2 электрона, находящиеся на p -АО, не подвергшихся гибридизации, осуществляют π -связи с атомами кислорода. Молекула CO_2 соответственно имеет линейную форму, валентный угол составляет 180° , связи эквивалентны, поэтому молекула неполярна. По классификации теории ОЭПВО молекула относится к типу AX_2 . Геометрические конфигурации молекул CO_2 , SO_2 приведены ниже:

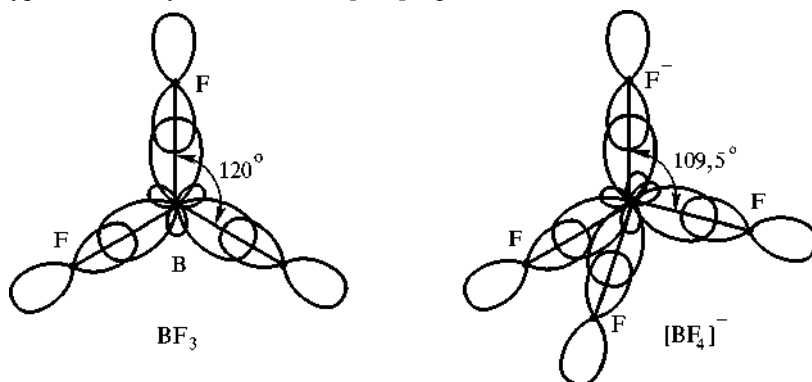
 CO_2  CO_2



Для образования молекулы SO_2 центральный атом S также должен предоставить четыре неспаренных электрона, что возможно при промотировании валентных электронов S: $\text{KL}3s^23p^4 \xrightarrow{h\nu} \text{KL}3s^23p^33d^1$ (или $\text{KL}3s \uparrow \downarrow 3p \uparrow \uparrow \uparrow 3d \uparrow$). Однако из четырех неспаренных электронов S только два электрона необходимы для образования σ -связей, так как число σ -связей определяется количеством периферических атомов. Полагают, что валентные орбитали центрального атома подвергаются частичной гибридизации, образуя три sp^2 -ГО с четырьмя электронами, из которых одна орбиталь занята несвязывающей электронной парой, а две образуют σ -связи с атомами кислорода. Не подвергшиеся гибридизации p -АО и d -АО участвуют в образовании π -связей. Поэтому молекула SO_2 имеет угловое строение. По классификации теории ОЭПВО молекула относится к типу AX_2E . Валентный угол лишь немного меньше 120° (равен 119°), несмотря на наличие несвязывающей электронной пары. Это объясняется тем, что связи $\text{S}=\text{O}$ двойные и занимают в пространстве больше места, чем одинарные (см. правило 3). Молекула полярна.

Задача 4. Рассмотреть с позиций МБС образование молекулы BF_3 и иона $[\text{BF}_4]^-$. При решении использовать табл. П.2.1 и П.2.2.

Решение. Центральному атому В для образования молекулы BF_3 требуется три неспаренных электрона: $\text{K}2s^22p^1 \xrightarrow{h\nu} \text{K}2s^12p^2$ ($\text{K}2s \uparrow 2p \uparrow \uparrow$). Валентные орбитали бора находятся в sp^2 -гибридном состоянии, поэтому форма молекулы плоская, треугольная, валентный угол 120° , молекула неполярна. Геометрические конфигурации молекулы BF_3 и иона $[\text{BF}_4]^-$ представлены ниже:



Образование иона $[\text{BF}_4]^-$ можно рассматривать как процесс: $\text{BF}_3 + \text{F}^- = [\text{BF}_4]^-$. В образовании связей участвуют все четыре валентные орбитали центрального атома, три из которых образуют связи с атомами фтора по обменному механизму, а одна (свободная) — с ионом F^- по донорно-акцепторному механизму (ион F^- — донор электронной пары). Следовательно, валентные орбитали бора находятся в sp^3 -гибридном состоянии, форма иона — тетраэдр, валентный угол $109,5^\circ$. Положение F^- в структуре $[\text{BF}_4]^-$ на рисунке показано условно, отрицательный заряд принадлежит всей частице $[\text{BF}_4]^-$, так как донорно-акцепторный механизм образования связи отличается от обменного только происхождением общей электронной пары. По классификации теории ОЭПВО молекула BF_3 относится к типу AX_3 , а ион $[\text{BF}_4]^-$ — к типу AX_4 .

Задача 5. Рассмотреть с позиций ММО молекулу O_2 , супероксид-ион O_2^- и пероксид-ион O_2^{2-} . Сравнить прочность связи в частицах и их магнитные свойства.

Решение. Метод молекулярных орбиталей (ММО) рассматривает образование молекул как результат формирования делокализованных, принадлежащих всей частице, молекулярных орбиталей (МО). Одной из его основных задач является построение основанных на квантово-механических расчетах энергетических диаграмм МО.

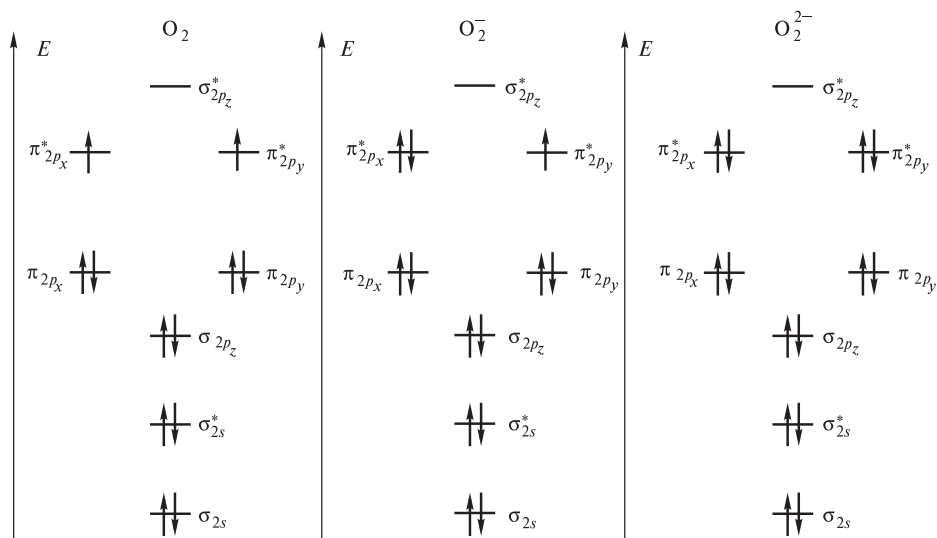
Электронная конфигурация атома кислорода в основном состоянии: $1s^2 2s^2 2p^4$ или $\text{K} 2s^2 2p^4$, электронные конфигурации соответственно:

молекулы O_2 $[\text{KK}(\sigma_{2s})^2(\sigma_{2s}^*)^2(\sigma_{2p_z})^2(\pi_{2p_x} = \pi_{2p_y})^4(\pi_{2p_x}^* = \pi_{2p_y}^*)^2]$;

супероксид-иона O_2^- $[\text{KK}(\sigma_{2s})^2(\sigma_{2s}^*)^2(\sigma_{2p_z})^2(\pi_{2p_x} = \pi_{2p_y})^4(\pi_{2p_x}^* = \pi_{2p_y}^*)^3]$;

пероксид-иона O_2^{2-} $[\text{KK}(\sigma_{2s})^2(\sigma_{2s}^*)^2(\sigma_{2p_z})^2(\pi_{2p_x} = \pi_{2p_y})^4(\pi_{2p_x}^* = \pi_{2p_y}^*)^4]$.

Энергетические диаграммы МО данных частиц в упрощенном виде представлены ниже:



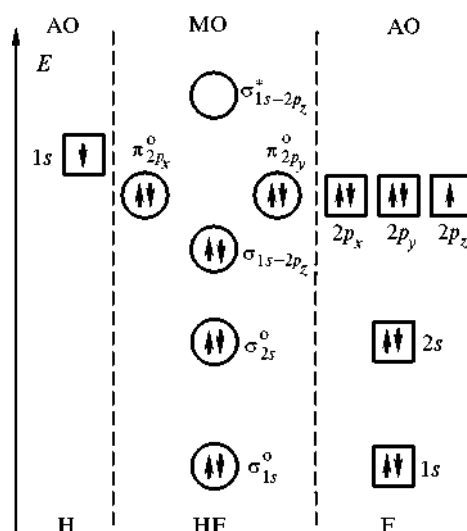
Для молекулы O_2 порядок связи в соответствии с (4.8) $ПС = \frac{8-4}{2} = 2,0$; для супероксид-иона O_2^- $ПС = \frac{8-5}{2} = 1,5$; для пероксид-иона O_2^{2-} $ПС = \frac{8-6}{2} = 1,0$. Следовательно, связь в молекуле O_2 наиболее прочная.

Магнитные свойства частиц определяет наличие или отсутствие неспаренных электронов. Молекула O_2 и супероксид-ион O_2^- — парамагнитны, так как имеют неспаренные электроны; пероксид-ион O_2^{2-} — диамагнитен, поскольку не имеет неспаренных электронов.

Задача 6. Рассмотреть с позиций ММО молекулу HF.

Решение. При построении энергетических диаграмм МО гетероатомных молекул необходимо учитывать, что энергетические уровни АО атома, имеющего большее значение электроотрицательности, расположены ниже соответствующих энергетических уровней партнера. Абсолютные, т.е. рассчитанные по (2.1), электроотрицательности атомов, образующих молекулу HF: $\chi_H = 7,18$ эВ; $\chi_F = 10,41$ эВ (см. табл. П.2.1). Электронные конфигурации атомов: $H[1s^1]$; $F[1s^2 2s^2 2p^5]$.

Образование МО HF можно упрощенно представить как линейную комбинацию $1s$ -АО атома водорода и $2p_z$ -АО атома фтора, имеющих близкие значение энергии и одинаковые свойства симметрии относительно оси молекулы. В результате образуются σ_{1s-2p_z} -СМО и $\sigma_{1s-2p_z}^*$ -РМО. Остальные МО (σ_{1s}^o ; σ_{2s}^o ; $\pi_{2p_x}^o$ и $\pi_{2p_y}^o$) являются несвязывающими. На рисунке показана энергетическая диаграмма МО молекулы HF. Электронная конфигурация молекулы HF может быть записана в виде: $[(\sigma_{1s}^o)^2 (\sigma_{2s}^o)^2 (\sigma_{1s-2p_z})^2 (\pi_{2p_x}^o = \pi_{2p_y}^o)^4]$. Таким образом, основной вклад в химическую связь в молекуле HF вносит электронная пара на σ_{1s-2p_z} -СМО. Порядок связи равен 1, молекула диамагнитна.



Задача 7. Рассчитать эффективные радиусы атомов алюминия, хрома и цинка. Для решения использовать табл. П.3.2.

Решение. Поскольку металлическая связь не проявляет характерных для ковалентной связи свойств направленности и насыщаемости, металлы кристаллизуются в соответ-

ствии с принципом плотной упаковки и для них характерны объемно-центрированная кубическая (ОЦК), гранецентрированная кубическая (ГЦК) и гексагональная плотно-упакованная (ГПУ) кристаллические решетки. Элементарные ячейки металлических решеток показаны ниже.

Для расчета эффективного радиуса атома металла $r_{\text{эфф}}$ следует определить кратчайшее расстояние l между частицами в элементарной ячейке кристаллической решетки, так как $r_{\text{эфф}} = 0,5l$. Очевидно, что кратчайшее расстояние между атомами в простой кубической (ПК) ячейке равно величине ребра куба: $l = a$; в ячейке ОЦК —

половине диагонали куба: $l = \frac{\sqrt{3}}{2}a$; в ячейке ГЦК — половине диагонали грани

куба: $l = \frac{\sqrt{2}}{2}a$; в ячейке ГПУ — стороне правильного шестиугольника основания призмы: $l = a$.

Чтобы определить величину a , необходимо определить объем элементарной ячейки V . В случае ячеек ПК, ОЦК и ГЦК $V = a^3$, а для ячейки ГПУ $V = 4,24a^3$, так

как при плотной упаковке шаров высота призмы $h = 1,63a$. В то же время $V = \frac{m}{\rho}$,

где m — масса элементарной ячейки; ρ — плотность металла.

Массу элементарной ячейки можно рассчитать по формуле $m = \frac{nM}{N_A}$, где n —

число частиц, необходимое для построения элементарной ячейки, M — молярная масса атомов металла, N_A — число Авогадро.

Для ячеек ПК, ОЦК и ГЦК $a = \sqrt[3]{\frac{nM}{\rho N_A}}$, для ячейки ГПУ $a = \sqrt[3]{\frac{nM}{4,24\rho N_A}}$.

Число частиц, необходимое для построения элементарной ячейки ПК, $n = \frac{1}{8} \cdot 8 = 1$,

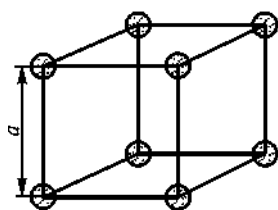
так как каждая частица в вершине куба принадлежит одновременно восьми кубам, сходящимся в данной точке. Для построения элементарной ячейки ОЦК необходи-

мо $n = \frac{1}{8} \cdot 8 + 1 = 2$ частицы, поскольку одна частица находится внутри элементарной

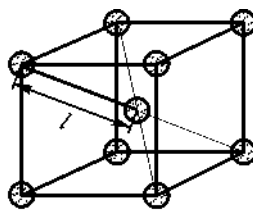
ячейки; а для ячейки ГЦК $n = \frac{1}{8} \cdot 8 + \frac{1}{2} \cdot 6 = 4$ частицы, так как на шести гранях куба расположено по одной частице, принадлежащей одновременно двум кубам. Для

ячейки ГПУ $n = \frac{1}{6} \cdot 12 + \frac{1}{2} \cdot 2 + 3 = 6$, поскольку на каждой из двенадцати вершин

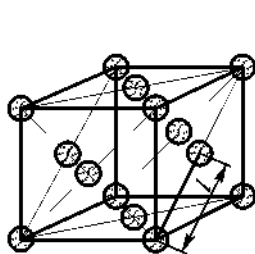
призмы расположена частица, одновременно принадлежащая шести сходящимся в одной точке ячейкам, в центре верхнего и нижнего основания призмы лежат частицы, половина которых принадлежит данной ячейке, и внутри призмы находятся еще три частицы:



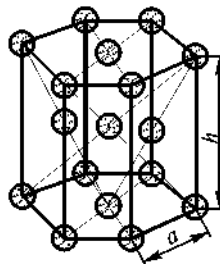
ПК



ОЦК



ГЦК



ГПУ

Эффективный радиус атомов алюминия, кристаллизующегося в ГЦК решетке:

$$r_{\text{эфф Al}} = \frac{\sqrt{2}}{4} \sqrt[3]{\frac{4M}{\rho N_A}} = 0,354 \sqrt[3]{\frac{4 \cdot 26,98 \text{ г/моль}}{2698 \cdot 10^3 \text{ г/м}^3 \cdot 6,02 \cdot 10^{23} \text{ моль}^{-1}}} = 1,43 \cdot 10^{-10} \text{ м} = 0,143 \text{ нм}.$$

Эффективный радиус атомов хрома, кристаллизующегося в ОЦК решетке:

$$r_{\text{эфф Cr}} = \frac{\sqrt{3}}{4} \sqrt[3]{\frac{2M}{\rho N_A}} = 0,433 \sqrt[3]{\frac{2 \cdot 51,996 \text{ г/моль}}{7190 \cdot 10^3 \text{ г/м}^3 \cdot 6,02 \cdot 10^{23} \text{ моль}^{-1}}} = 1,25 \cdot 10^{-10} \text{ м} = 0,125 \text{ нм}.$$

Эффективный радиус атомов цинка, кристаллизующегося в ГПУ решетке:

$$r_{\text{эфф Zn}} = 0,5 \sqrt[3]{\frac{6M}{4,24 \rho N_A}} = 0,5 \sqrt[3]{\frac{6 \cdot 65,39 \text{ г/моль}}{4,24 \cdot 7133 \cdot 10^3 \text{ г/м}^3 \cdot 6,02 \cdot 10^{23} \text{ моль}^{-1}}} = 1,39 \cdot 10^{-10} \text{ м} = 0,139 \text{ нм}.$$

Задачи для самостоятельного решения

1–15. В соответствии с основными положениями ММО постройте энергетические диаграммы МО, определите магнитные свойства, сравните порядок и энергию связи в ряду частиц.

| № | Частицы | № | Частицы | № | Частицы |
|---|------------------------------|----|------------------------------|----|------------------------|
| 1 | H_2^+ , H_2 , H_2^- | 6 | C_2^+ , C_2 , C_2^- | 11 | B_2 , C_2 , N_2 |
| 2 | He_2^+ , He_2 , He_2^- | 7 | N_2^+ , N_2 , N_2^- | 12 | C_2 , N_2 , O_2 |
| 3 | Li_2^+ , Li_2 , Li_2^- | 8 | O_2^+ , O_2 , O_2^- | 13 | N_2 , O_2 , F_2 |
| 4 | Be_2^+ , Be_2 , Be_2^- | 9 | F_2^+ , F_2 , F_2^- | 14 | O_2 , F_2 , Ne_2 |
| 5 | B_2^+ , B_2 , B_2^- | 10 | Ne_2^+ , Ne_2 , Ne_2^- | 15 | NO^+ , NO , NO^- |

16–30. Используя табл. П.2.2, опишите с позиций МВС молекулы и ионы, имеющие один и тот же центральный атом, определите геометрическую конфигурацию частиц и полярность молекул, укажите наличие несвязывающих электронных пар, σ - и π -связей, отметьте механизм образования связей (обменный или донорно-акцепторный), объясните причины отклонения валентных углов от характерных для данного типа гибридизации валентных орбиталей центрального атома.

| № | Частицы | № | Частицы | № | Частицы |
|----|--------------------------|----|---------------------------|----|--------------------------|
| 16 | $AlCl_3$, $[AlCl_4]^-$ | 21 | $[ClF_2]^+$, ClF_5 | 26 | $PbCl_2$, $PbCl_4$ |
| 17 | BeF_2 , $[BeF_4]^{2-}$ | 22 | $[ICl_2]^-$, $[ICl_2]^+$ | 27 | SO_2 , SO_3 |
| 18 | BrF_3 , $[BrF_4]^-$ | 23 | NH_4^+ , NH_2^- | 28 | SiF_4 , $[SiF_6]^{2-}$ |
| 19 | CCl_4 , CCl_2O | 24 | NOF , NOF_3 | 29 | $SnCl_2$, SnO_2 |
| 20 | $GeCl_2$, GeO_2 | 25 | PF_5 , $[PF_6]^-$ | 30 | XeF_2 , XeF_4 |

31–45. Используя табл. П.2.2, опишите с позиций МВС молекулы и ионы, состоящие из одинакового числа атомов, определите геометрическую конфигурацию частиц и полярность молекул, укажите наличие несвязывающих электронных пар, σ - и π -связей, отметьте механизм образования связей (обменный или донорно-акцепторный), объясните причины различия в строении данных частиц, а также отклонения валентных углов от характерных для данного типа гибридизации валентных орбиталей центрального атома.

| № | Частицы | № | Частицы | № | Частицы |
|----|-------------------|----|-----------------------|----|------------------------|
| 31 | BeI_2 , NO_2 | 36 | AlI_3 , AsI_3 | 41 | $SnCl_4$, $TeCl_4$ |
| 32 | HCN , $SnCl_2$ | 37 | BBr_3 , $BiBr_3$ | 42 | SiF_4 , SeF_4 |
| 33 | $HOCl$, SnO_2 | 38 | $GaCl_3$, PCl_3 | 43 | PCl_3O , XeO_2F_2 |
| 34 | NCS^- , PbI_2 | 39 | BF_3 , BrF_3 | 44 | $SbCl_5$, $[XeF_5]^+$ |
| 35 | CS_2 , OF_2 | 40 | SbF_3 , $[XeF_3]^+$ | 45 | PCl_5 , $XeOF_4$ |

46–60. Укажите ион-комплексобразователь и лиганды, определите геометрическую конфигурацию комплексного иона, используя МВС.

| № | Комплексные ионы | № | Комплексные ионы | № | Комплексные ионы |
|----|---|----|--|----|--|
| 46 | $[\text{Ag}(\text{CN})_2]^-$ $[\text{Cd}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ | 51 | $[\text{ZnCl}_4]^{2-}$ $[\text{Au}(\text{CN})_2]^-$ | 56 | $[\text{Rh}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ $[\text{PtI}_6]^{2-}$ |
| 47 | $[\text{Co}(\text{CN})_6]^{3-}$ $[\text{Au}(\text{NH}_3)_2]^+$ | 52 | $[\text{MoCl}_6]^{3-}$ $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$ | 57 | $[\text{Pd}(\text{NH}_3)_6]^{4+}$ $[\text{Ni}(\text{CN})_4]^{2-}$ |
| 48 | $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ $[\text{Zr}(\text{OH})_4]^{2-}$ | 53 | $[\text{CdCl}_6]^{4-}$ $[\text{Hg}(\text{NCS})_4]^{2-}$ | 58 | $[\text{Hf}(\text{OH})_6]^{2-}$ $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$ |
| 49 | $[\text{CuCl}_4]^{2-}$ $[\text{Zn}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ | 54 | $[\text{MnCl}_4]^{2-}$ $[\text{Ir}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ | 59 | $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_6]^{4+}$ $[\text{HgCl}_4]^{2-}$ |
| 50 | $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$ $[\text{Hg}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ | 55 | $[\text{Cu}(\text{CN})_2]^-$ $[\text{OsBr}_6]^{2-}$ | 60 | $[\text{V}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ $[\text{CoCl}_4]^{2-}$ |

61–75. Рассчитайте эффективные заряды δ атомов и критерий Полинга ΔE , используя табл. П.2.2; сравните полученные значения с рассчитанными в задаче 1 аналогичными значениями для соответствующих галогеноводородов и галогенидов калия (например, LiF, LiBr, HF, HBr, KF, KBr) и сделайте выводы о полярности молекул.

| № | Молекулы | № | Молекулы | № | Молекулы |
|----|-----------|----|------------|----|----------|
| 61 | LiF, LiBr | 66 | LiI, CsI | 71 | BrF, RbF |
| 62 | LiH, LiI | 67 | NaCl, CsCl | 72 | ClF, BrF |
| 63 | NaCl, NaI | 68 | LiF, RbF | 73 | IBr, ICl |
| 64 | RbBr, RbF | 69 | LiBr, RbBr | 74 | NO, CO |
| 65 | CsF, CsCl | 70 | RbF, CsF | 75 | CO, CS |

76–90. Используя табл. П.3.1, объясните изменение температуры плавления и окраски солей, учитывая явление поляризации ионов.

| № | Соли | № | Соли | № | Соли |
|----|--------------------------------------|----|--------------------------------------|----|---------------------------------------|
| 76 | LiF, LiCl | 81 | PbCl ₂ , PbI ₂ | 86 | AlCl ₃ , GaCl ₃ |
| 77 | NaF, NaBr | 82 | SbF ₃ , SbCl ₃ | 87 | CdCl ₂ , HgCl ₂ |
| 78 | KF, KCl | 83 | AgCl, AgBr | 88 | ScCl ₃ , YCl ₃ |
| 79 | BeF ₂ , BeCl ₂ | 84 | CoF ₂ , CoCl ₂ | 89 | NaCl, NaI |
| 80 | CaF ₂ , CaCl ₂ | 85 | NiF ₂ , NiCl ₂ | 90 | KBr, KI |

91–105. Рассчитайте эффективные радиусы атомов металлов, используя табл. П.3.2.

| № | Металлы | № | Металлы | № | Металлы |
|----|-------------------------------|-----|---|-----|-------------------------------|
| 91 | Ag, W, Be | 96 | α -Co, K, α -Cd | 101 | Pt, Ta, Os |
| 92 | Au, Ba, α -Hf | 97 | β -Li, α -Mn, α -Gd | 102 | Rh, Cs, Re |
| 93 | α -Yb, V, La | 98 | Ni, Nb, α -Na | 103 | α -Th, W, α -Ti |
| 94 | Ir, Eu, α -Ho | 99 | α -Sr, Mo, Mg | 104 | Ge, K, α -Tl |
| 95 | Cu, α -Fe, α -Y | 100 | Pd, Rb, α -Sc | 105 | α -Sn, V, α -Zr |

III ♦

ТЕРМОДИНАМИКА ХИМИЧЕСКИХ ПРОЦЕССОВ

5 ♦ Тепловой эффект химической реакции

6 ♦ Направление химической реакции

При изучении и анализе закономерностей протекания любых химических реакций в современной химии применяют два основных метода — термодинамический и кинетический. Познаваемый объект в обоих методах один, но принципиальные подходы и исследуемые свойства различные. Соответствующие области науки, называемые *химической термодинамикой* и *химической кинетикой*, в широком смысле являются составными частями термодинамики и кинетики как разделов физики.

Термодинамика — наука о наиболее общих свойствах макроскопических (состоящих из очень большого числа частиц) систем, находящихся в состоянии термодинамического равновесия, и процессов перехода между равновесными состояниями. Коротко ее определяют как науку о теплоте, работе и температуре. Базис всей термодинамики составляют три основных закона (начала), с помощью которых может быть выведено любое ее положение. Подобно математическим аксиомам, термодинамические начала имеют характер постулатов — это фундаментальные законы природы, многократно подтвержденные и ни разу не опровергнутые всем опытом развития человечества. Исторически термодинамика возникла в первой половине XIX в. при разработке теории паровой машины (С. Карно) и исследовании зависимости между теплотой и работой (Ю. Майер, Д. Джоуль, Г. Гельмгольц). Позже основные термодинамические положения и приемы были применены к описанию химических реакций и физико-химических явлений (фазовые переходы веществ, процессы растворения и др.), вследствие чего возникла новая наука — химическая термодинамика.

5 ♦ Тепловой эффект химической реакции

Химическая термодинамика позволяет решать следующие важные задачи:

- 1) рассчитывать тепловые эффекты процессов (химических реакций, фазовых переходов, процессов в растворах и др.) и энергий связей на основе первого закона термодинамики;
- 2) определять направления самопроизвольного протекания процесса при фиксированных внешних условиях на основе второго закона термодинамики;
- 3) рассчитывать константы равновесия химических реакций и равновесный состав реагирующих систем, а также определять оптимальные условия проведения реакций (максимизация выхода продукта) на основе третьего закона термодинамики.

5.1. Основные понятия и определения химической термодинамики

Термодинамическая система (далее система) — часть пространства, выделенная для рассмотрения и отделенная от окружающей среды реальной (межфазовой) или условной границей (так называемой контрольной поверхностью). Системы могут быть изолированными, закрытыми (замкнутыми) и открытыми. *Изолированная система* характеризуется постоянством массы m , объема V и энергии U ($m = \text{const}$, $V = \text{const}$, $U = \text{const}$), она не обменивается с окружающей средой ни веществом, ни энергией. *Закрытая система* обменивается с окружающей средой только энергией и не обменивается веществом ($m = \text{const}$, $V \neq \text{const}$, $U \neq \text{const}$). В *открытой системе* осуществляются оба указанных вида обмена с окружающей средой ($m \neq \text{const}$, $V \neq \text{const}$, $U \neq \text{const}$).

Состояние системы определяется ее физическими и химическими свойствами (объем, давление, температура, химический состав, внутренняя энергия, энтальпия, энтропия и др.), которые подразделяют на параметры состояния и функции состояния. *Параметры состояния* — свойства системы, выбранные в качестве независимых переменных. *Функция состояния* — величина, определяемая этими параметрами, однозначно характеризует систему и не зависит от пути ее перехода из одного состояния в другое. Например, для 1 моль идеального газа в качестве параметров состояния можно произвольно выбрать два параметра из трех: давление p , объем V , абсолютную температуру T . Третий параметр можно рассчитать по уравнению

состояния Менделеева—Клапейрона $pV = RT$, где $R \cong 8,31$ Дж/(моль · К) — универсальная газовая постоянная.

Различают экстенсивные и интенсивные параметры состояния. *Экстенсивными* называют параметры состояния, пропорциональные количеству вещества системы (объем, масса, заряд, внутренняя энергия, энтальпия, энтропия и т.д.). *Интенсивными* — параметры состояния, не зависящие от количества вещества (температура, давление, электрический потенциал и др.). Удельные значения экстенсивных параметров являются интенсивными (например, молярная концентрация и молярный объем вещества).

Важным в термодинамике является понятие процесса. *Процессом* называют любое изменение параметров системы. Различают следующие виды изопроцессов: изотермический ($T = \text{const}$), изобарный ($p = \text{const}$), изохорный ($V = \text{const}$), изохорно-изотермический ($V = \text{const}$, $T = \text{const}$), изобарно-изотермический ($p = \text{const}$, $T = \text{const}$) и др. *Самопроизвольные* процессы происходят сами по себе, без какого-либо воздействия извне. Одни из них заканчиваются быстро, другие требуют для своего завершения большего времени. Химическая реакция может быть сколь угодно медленной, но самопроизвольной. *Цикл* — замкнутый процесс, параметры состояния которого изменяются, но в конце возвращаются к своим исходным значениям (например, цикл Карно, состоящий из двух изотерм и двух адиабат).

В качестве идеализированного химического процесса в термодинамике, как правило, рассматривают реакцию, протекающую в изобарно-изотермических условиях. *Равновесным* называют такое состояние системы, при котором ее свойства постоянны во времени и пространстве (отсутствуют потоки вещества и энергии). *Стационарным* называют такое состояние системы, при котором ее свойства постоянны во времени, но изменяются в пространстве по координатным осям (имеются потоки вещества и энергии). Примером системы, находящейся в стационарном состоянии, служит бассейн с проточной водой.

Произвольное изменение одного или нескольких исходных параметров системы, находящейся в состоянии равновесия, приводит к смещению в ней положения равновесия в том или ином направлении. Через некоторое время система приходит к новому равновесному состоянию, из которого ее можно вернуть в прежнее, приведя параметры к исходным значениям (так называемый *обратимый процесс*). *Равновесным (квазистатическим)* называют процесс, при котором система непрерывно проходит через ряд равновесных состояний вследствие бесконечно малых изменений параметров. *Неравновесным (нестатическим)* — процесс, при котором система выводится из состояния равновесия вследствие конечного изменения параметров, после чего стремится вернуться к нему. При равновесности процессов в окружающей среде квазистатический процесс можно провести обратимо без

каких-либо изменений вне системы. Обычно в химической термодинамике термины «равновесный», «обратимый», «квазистатический» — синонимы. Реальные природные и технологические процессы не могут быть равновесными. В равновесном процессе работа W , совершаемая системой против сил окружающей среды при переходе из начального состояния в конечное, максимальна ($W_{\text{равн}} > W_{\text{неравн}}$), а работа, совершаемая силами окружающей среды над системой по переводу ее из конечного состояния в начальное, минимальна ($|W_{\text{равн}}| < |W_{\text{неравн}}|$).

Термодинамические системы подразделяют на гомогенные и гетерогенные в зависимости от числа составляющих фаз. *Фаза* — однородная часть системы, ограниченная поверхностью раздела и характеризующаяся в отсутствие внешних сил постоянством физических и химических свойств во всех точках. Обычно понятие фазы относят к системе, у которой объемы гомогенных частей не очень малы, чтобы исключить влияние молекул, расположенных вблизи поверхности раздела и обладающих избыточной энергией, на свойства системы. *Гомогенной* называют систему, составляющие части которой образуют одну фазу, например, смесь идеальных газов, водный раствор соли, сплав серебра и золота. *Гетерогенной* — систему, составляющие части которой образуют несколько фаз, отделенных одна от другой поверхностями раздела, например, смесь двух кристаллических веществ, насыщенный водный раствор соли, находящейся в равновесии с ее осадком, смесь ограниченно растворимых друг в друге жидкостей, сплав кадмия и висмута, представляющий в твердом состоянии смесь отдельных кристаллов этих веществ.

Фазовым переходом называют равновесный изотермический переход вещества из одного фазового состояния в другое. Примерами фазовых переходов служат взаимные превращения твердого, жидкого и газообразного состояний вещества. *Плавление* — равновесный переход вещества из твердой фазы в жидкую, *кристаллизация* — обратный процесс. Если вещество равновесно переходит из жидкого состояния в газообразное, процесс называют *испарением*, обратное превращение — *конденсацией*. Для равновесного перехода вещества из твердого состояния в газообразное прямой процесс — *сублимация (возгонка)*, а обратный — конденсация (*десублимация*). К фазовым переходам относятся также аллотропные (полиморфные) превращения кристаллических веществ, например, переход серы из орторомбической модификации в моноклинную, углерода — из графита в алмаз.

Внутренняя энергия U характеризует общий запас энергии в системе. Она включает все виды энергии движения и взаимодействия составляющих структурных единиц (молекул, атомов, ядер, электронов), за исключением кинетической энергии системы как целого и ее потенциальной энергии в поле внешних сил. Внутренняя энергия представляет собой функцию состояния. Абсолютную величину U нельзя определить даже для простейших си-

стем, однако в этом нет необходимости, так как в теории и на практике определяют изменение этой величины $\Delta U = U_2 - U_1$ при переходе системы из состояния 1 в состояние 2. Значение ΔU положительно, если в ходе процесса внутренняя энергия возрастает.

Энергия может передаваться от одной системы к другой в виде теплоты Q или работы W . *Теплота* Q — микроскопическая форма передачи энергии при столкновении хаотически движущихся молекул и атомов соприкасающихся тел. Энергия передается от более нагретых частей системы к менее нагретым. Химические реакции, идущие с выделением теплоты, называют *экзотермическими* (от греч. *е'хо* — вне, снаружи), при этом система нагревается и отдает энергию в окружающую среду, $Q < 0$. Химические реакции, идущие с поглощением теплоты, называют *эндотермическими* (от греч. *е'ndon* — внутри), система охлаждается и забирает энергию из окружающей среды, $Q > 0$. При размещении системы в вакууме теплообмен отсутствует, $Q = 0$.

Работа W обусловлена действием системы против внешних сил, нарушивших равновесие. Работа есть макроскопическая форма передачи энергии от упорядоченного поступательно движущегося потока большого числа частиц системы к частицам окружающей среды с созданием в ней аналогичного потока. Система совершает работу расширения ($W > 0$), окружающая среда совершает над системой работу сжатия ($W < 0$).

В качестве одного из видов работы в химической термодинамике рассматривается механическая работа расширения (или сжатия) системы реагирующих веществ $W_{\text{мех}}$. При постоянном внешнем давлении

$$W_{\text{мех}} = p(V_2 - V_1) = p\Delta V,$$

где ΔV — изменение объема системы. В отличие от внутренней энергии, теплота и работа не являются функциями состояния, они зависят от вида процесса. Об изменении внутренней энергии в процессе судят по количеству переданной теплоты и количеству совершенной работы. Единицы измерения теплоты и работы совпадают с единицами измерения энергии. В СИ $[Q] = [W] = \text{Дж}$ или кратные ему единицы.

5.2. Первый закон термодинамики и его приложение к процессам в идеальном газе

Первый закон термодинамики вытекает из более общего закона сохранения энергии. Для термодинамической системы он формулируется следующим образом: количество теплоты Q , сообщенное системе, расходуется на увеличение ее внутренней энергии ΔU и на совершение работы W системой, т.е.

$$Q = \Delta U + W. \quad (5.1)$$

Для элементарных процессов с бесконечно малыми изменениями параметров (5.1) принимает вид:

$$\delta Q = dU + \delta W = dU + pdV + \delta W', \quad (5.2)$$

где pdV — работа расширения системы; $\delta W'$ — сумма других видов работ (электрической, сил поверхностного натяжения и др.). Внутренняя энергия — функция состояния системы, поэтому в (5.2) перед символом U поставлен знак полного дифференциала. Теплота и работа не являются функциями состояния, и их бесконечно малые количества обозначены буквой δ .

Уравнения (5.1) и (5.2) описывают первый закон термодинамики в интегральной и дифференциальной формах соответственно. В *термомеханических системах* при протекании процессов совершается только работа расширения или сжатия, т.е. $\delta W' = 0$. Тогда (5.2) принимает вид:

$$\delta Q = dU + pdV. \quad (5.3)$$

Рассмотрим, используя уравнение (5.3), применение первого закона термодинамики к так называемым изопроцессам в идеальном газе.

1. *Изотермический процесс* ($T = \text{const}$). В идеальном газе силы межмолекулярного взаимодействия равны нулю. Внутренняя энергия идеального газа зависит от его температуры, количества вещества и не зависит от давления и объема, поэтому для данных условий $U = \text{const}$, $dU = 0$. Уравнение (5.3) имеет вид:

$$\delta Q_T = \delta W = pdV, \quad (5.4)$$

$$Q_T = W. \quad (5.5)$$

Теплота, сообщенная системе, в изотермическом процессе полностью расходуется на совершение работы расширения. Для 1 моль идеального газа $p = \frac{RT}{V}$. Подставив значение давления в (5.4) и проинтегрировав, получим выражение для работы изотермического расширения 1 моль идеального газа

$$W = RT \ln \frac{V_2}{V_1} = RT \ln \frac{p_1}{p_2}, \quad (5.6)$$

так как по закону Бойля—Мариотта $(pV)_T = \text{const}$.

2. *Изохорный процесс* ($V = \text{const}$). При постоянном объеме $dV = 0$, значит, работа расширения газа $\delta W = pdV = 0$. Уравнение (5.3) принимает вид:

$$\delta Q_V = dU, \quad (5.7)$$

$$Q_V = U_2 - U_1 = \Delta U. \quad (5.8)$$

В изохорном процессе теплота, сообщенная системе, полностью расходуется на увеличение ее внутренней энергии и характеризует изменение состояния системы.

3. *Изобарный процесс* ($p = \text{const}$). Постоянную величину p можно внести под знак дифференциала, поэтому работа расширения $\delta W = pdV = d(pV)$. Тогда (5.3) имеет вид

$$\delta Q_p = dU + d(pV) = d(U + pV) = dH, \quad (5.9)$$

$$Q_p = H_2 - H_1 = \Delta H. \quad (5.10)$$

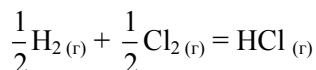
Величины pV и U характеризуют состояние системы. Их сумма $H = U + pV$ также соответствует функции состояния, которую называют *энтальпией* (от греч. *enthálpō* — нагреваю). По физическому смыслу энтальпия есть энергия расширенной или сжатой системы.

В изобарном процессе теплота, сообщенная системе, расходуется на увеличение ее внутренней энергии и на совершение работы расширения или сжатия с участием сил внешнего давления и характеризует изменение состояния системы. Работа расширения идеального газа от объема V_1 до объема V_2 в равновесном изобарном процессе определяется уравнением

$$W = \int_{V_1}^{V_2} pdV = p(V_2 - V_1). \quad (5.11)$$

5.3. Понятие теплового эффекта химической реакции

Выделение или поглощение теплоты является одним из основных признаков химической реакции. Для газофазных реакций причина этого заключается в различии энергий химических связей, существующих между атомами в молекулах исходных веществ и продуктов реакции (известно, что отдельные молекулы веществ присутствуют только в газовой фазе). Реакция образования 1 моль хлороводорода HCl из простых веществ, в которой исходные вещества (H_2 , Cl_2) и продукт реакции (HCl) являются газами:



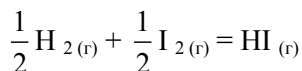
Для превращения исходных веществ в продукты формально необходимо затратить энергию на разрыв химических связей H—H в 0,5 моль водорода и Cl—Cl в 0,5 моль хлора:

$$E_{\text{затр}} = \frac{1}{2} E_{\text{д H}_2} + \frac{1}{2} E_{\text{д Cl}_2} = \frac{1}{2} (436 + 242,6) = 339,3 \text{ кДж},$$

где $E_{\text{д}}$ — энергия диссоциации молекул, кДж/моль. При этом образуется по 1 моль атомов H и Cl, которые реагируют между собой с образованием 1 моль HCl. При образовании связей H—Cl выделяется энергия $E_{\text{выд}} = -E_{\text{д HCl}} = -431,6 \text{ кДж}$.

Суммарный тепловой эффект реакции $E_{\text{сумм}} = E_{\text{затр}} + E_{\text{выд}} = 339,3 - 431,6 = -92,3 \text{ кДж}$. Энергия выделилась из системы реагирующих веществ, поскольку химические связи в продукте реакции в среднем прочнее, чем в исходных веществах.

Аналогично образование 1 моль йодоводорода из простых веществ в газовой фазе



сопровождается поглощением энергии

$$\begin{aligned} E_{\text{затр}} &= \frac{1}{2} E_{\text{субл I}_2} + \frac{1}{2} E_{\text{д H}_2} + \frac{1}{2} E_{\text{д I}_2} = \frac{1}{2} 436 + \frac{1}{2} (148,8 + 62,4) = \\ &= 323,6 \text{ кДж}, \end{aligned}$$

где $E_{\text{субл I}_2}$ — энергия сублимации йода; при образовании связей H—I выделяется энергия $E_{\text{выд}} = -E_{\text{д HI}} = -298,3 \text{ кДж}$. Суммарный тепловой эффект реакции $E_{\text{сумм}} = 323,6 - 298,3 = 25,3 \text{ кДж}$. Энергия поглотилась системой реагирующих веществ, так как химические связи в продукте реакции в среднем слабее, чем в исходных веществах. *Тепловым эффектом химической реакции* называют количество теплоты, выделяемое или поглощаемое в результате осуществления химического процесса в термомеханической системе ($\delta W' = 0$) при постоянном давлении или объеме ($p = \text{const}$ или $V = \text{const}$) и равенстве температур исходных веществ и продуктов ($T_{\text{исх}} = T_{\text{прод}}$).

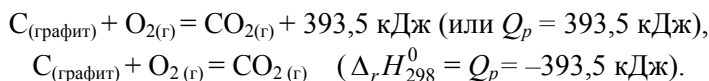
Раздел химической термодинамики, изучающий тепловые эффекты реакций и фазовых превращений, называют *термохимией*. Термохимические измерения позволяют определить исходные величины для расчета энергии химических связей в молекулах, кристаллической решетки, энтальпию гидратации ионов в кристаллогидратах и др. Стехиометрическое уравнение реакции, записанное с указанием агрегатных состояний исходных веществ и продуктов, а также теплового эффекта, называют *термохимическим*.

Различают тепловой эффект реакции при постоянном объеме (Q_V) и при постоянном давлении (Q_p). Согласно первому закону термодинамики (см. (5.8) и (5.10)), $Q_V = \Delta_r U$ (тепловой эффект при постоянном объеме равен

изменению внутренней энергии), $Q_p = \Delta_r H$ (тепловой эффект при постоянном давлении равен изменению энтальпии). Тепловые эффекты $\Delta_r U_{298}^0$ и $\Delta_r H_{298}^0$, приведенные к *стандартным термодинамическим условиям* ($p^0 = 101325 \text{ Па} = 1 \text{ атм} = 760 \text{ мм рт. ст.}$, что означает индекс «0» справа сверху; $T = 298,15 \text{ К}$, что указывает индекс «298» справа внизу), называют *стандартной внутренней энергией и стандартной энтальпией реакции* соответственно. Знак Δ показывает, что речь идет об изменениях внутренней энергии и энтальпии в результате реакции, но для краткости формулировок слово «изменение» опускают.

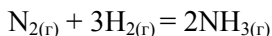
Исторически сложились термохимическая и термодинамическая формы записи термохимических уравнений реакций, характеризующиеся взаимно обратными знаками тепловых эффектов. Выделяемая теплота в термохимическом обозначении имеет знак «+» ($Q_p > 0$) (рассматривается возрастание энергии окружающей среды), а в термодинамическом — знак «-» ($\Delta_r H_{298}^0 < 0$) (убывание энергии системы). При рассмотрении в термодинамической системе знаков величины $\Delta_r H_{298}^0$ и Q_p совпадают по модулю и знаку. В настоящее время термохимическая система устарела и употребляется редко.

С учетом вышесказанного запишем термохимическое уравнение реакции полного окисления (горения) углерода ($p, T = \text{const}$) в термохимической и термодинамической формах соответственно:



Нижний индекс, стоящий у формулы вещества, обозначает его агрегатное состояние: (г) — газообразное, (ж) — жидкое, (к) — кристаллическое или (т) — твердое.

Тепловой эффект может быть отнесен ко всей реакции (измеряется в кДж) или к 1 моль любого i -го участника реакции (измеряется в кДж/моль i -го вещества). Например, для реакции



$\Delta_r H_{298}^0 \cong -92,4 \text{ кДж}$, или $\Delta_r H_{298}^0 \cong -46,2 \text{ кДж/моль NH}_3$, или $\Delta_r H_{298}^0 \cong -30,8 \text{ кДж/моль N}_2$. Указанное значение теплового эффекта относится к стандартным термодинамическим условиям: $T_{\text{исх}} = T_{\text{прод}} = 298,15 \text{ К}$; парциальное давление каждого газообразного вещества, участвующего в реакции, поддерживается постоянным и равным 1 атм (101325 Па) (общее давление равно 3 атм). Если все участники реакции находятся в конденсированном состоянии, то внешнее атмосферное давление поддерживается равным 1 атм.

Поскольку $H = U + pV$, то для реакции, проведенной в изобарно-изотермических условиях,

$$\Delta_r H_{298}^0 = \Delta_r U_{298}^0 + p\Delta V_r,$$

где $\Delta V_r = (\Sigma V_{\text{прод. г}} - \Sigma V_{\text{исх. г}})$ — разность объемов газообразных веществ в правой и левой частях уравнения реакции. Полагая, что газообразные вещества-участники реакции подчиняются уравнению состояния идеального газа, имеем

$$p\Delta V_r = \Delta v_r RT,$$

где $\Delta v_r = (\Sigma v_{\text{прод. г}} - \Sigma v_{\text{исх. г}})$ — разность между количеством (числом молей) газообразных веществ в правой и левой частях уравнения реакции. При одних и тех же условиях объем газа на три порядка превышает объем жидкости или твердого вещества, поэтому при термодинамических расчетах работы расширения не учитываются объемы конденсированных веществ.

Для приведенной выше реакции горения углерода $\Delta v_r = v_{\text{CO}_2} - v_{\text{O}_2} = 1 - 1 = 0$, для реакции синтеза аммиака $\Delta v_r = v_{\text{NH}_3} - v_{\text{N}_2} - v_{\text{H}_2} = 2 - 1 - 3 = -2$ моль.

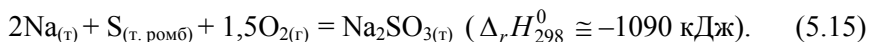
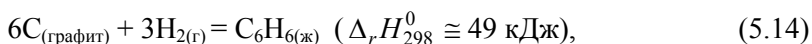
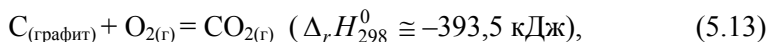
С учетом проведенных рассуждений стандартные тепловые эффекты при постоянном давлении и постоянном объеме связаны уравнением

$$\Delta_r H_{298}^0 = \Delta_r U_{298}^0 + \Delta v_r RT. \quad (5.12)$$

По рекомендациям ИЮПАК стандартное давление $p^0 = 1 \text{ бар} = 10^5 \text{ Па} = 750 \text{ мм рт. ст.}$

5.4. Стандартные энтальпии образования и сгорания веществ

Сложные вещества можно гипотетически или реально синтезировать из соответствующего количества простых веществ в стандартных термодинамических условиях, например:



Простые вещества, участвующие в приведенных реакциях, должны находиться в стандартных состояниях. В термодинамике *стандартное состояние вещества* может быть выбрано при любой температуре (она не входит в

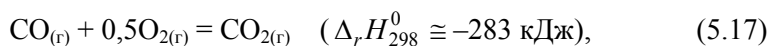
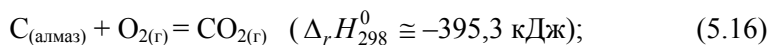
понятие стандартного состояния), но чаще всего принимают $T = 298,15 \text{ K}$, что указывают подстрочным индексом.

За стандартное состояние твердого вещества при $T = 298 \text{ K}$ принимают его чистый кристалл под давлением $p = 101,3 \text{ кПа}$. При наличии у вещества двух или нескольких аллотропных модификаций стандартным состоянием считают наиболее термодинамически стабильную форму. Например, для углерода, имеющего четыре аллотропные модификации (алмаз, графит, карбин и фуллерены), наиболее термодинамически устойчив графит. Исключения составляют фосфор и олово. Для них за стандартное состояние принимают реакционноспособный белый фосфор и белое β -олово, а не более термодинамически устойчивые черный фосфор и серое аморфное α -олово.

За стандартное состояние жидкого вещества (бром, ртуть) при $T = 298 \text{ K}$ принимают чистую жидкость под давлением $p = 101,3 \text{ кПа}$. Для газообразного при этой же температуре вещества (водород, гелий, кислород, азот и др.) стандартным является состояние гипотетического идеального (реального) газа, имеющего летучесть (фугитивность) $f = 101,3 \text{ кПа}$ и свойства бесконечно разреженного газа.

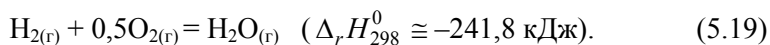
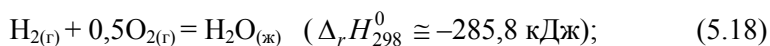
Стандартной энтальпией образования вещества ($\Delta_f H_{298}^0$) (f от англ. formation — образование) называют тепловой эффект (стандартную энтальпию $\Delta_r H_{298}^0$) реакции образования 1 моль данного вещества из соответствующего количества простых веществ, находящихся в стандартных условиях.

Стандартные энтальпии реакций (5.13)–(5.15) есть стандартные энтальпии образования диоксида углерода, бензола и сульфита натрия соответственно. Стандартные энтальпии приведенных ниже реакций не могут быть энтальпиями образования диоксида углерода,



так как в первом случае углерод не находится в стандартном состоянии, а во втором — одно из исходных веществ (монооксид углерода) не является простым.

Для реакций



тепловые эффекты при постоянном давлении — это энтальпии образования жидкой и газообразной (гипотетический пар) воды соответственно. Разность величин $\Delta_r H_{298}^0$ этих реакций равна тепловому эффекту изобарно-изо-

термического фазового перехода $\text{H}_2\text{O}_{(\text{г})} = \text{H}_2\text{O}_{(\text{ж})}$ при $p = 101,3$ кПа и $T = 298$ К ($-44,0$ кДж).

Согласно определению, стандартная энтальпия образования любого простого вещества в термодинамически стабильном состоянии равна нулю при любой температуре: $\Delta_f H_T^0$ (простого вещества) = 0. Это начальная точка на шкале отсчета энтальпий образования сложных веществ и термодинамически неустойчивых модификаций простых веществ. Стандартную энтальпию образования катиона водорода H^+ (точнее, катиона гидроксония H_3O^+) в бесконечно разбавленном водном растворе принимают равной нулю (условно, поскольку нельзя определить энтальпии образования отдельно для $\text{H}^+_{(\text{р})}$ и $\text{OH}^-_{(\text{р})}$). Энтальпии образования ионов в водном растворе используют для расчетов тепловых эффектов реакций, протекающих в этой среде.

Стандартные энтальпии образования определены для большого числа веществ и сведены в таблицы (см. табл. П.5.1).

Стандартной энтальпией сгорания вещества ($\Delta_c H_{298}^0$) (от англ. combustion — горение) называют тепловой эффект (стандартную энтальпию $\Delta_r H_{298}^0$) реакции окисления 1 моль вещества кислородом с образованием соответствующих продуктов в стандартных условиях. Обычно эта величина определяется для органических соединений, поскольку многие неорганические вещества не горят. Для углеводородов продуктами сгорания являются газообразный диоксид углерода и жидкая вода. Вид и агрегатное состояние других продуктов реакции оговариваются специально. Как правило, азот, входящий в состав сжигаемого соединения, превращается в $\text{N}_{2(\text{г})}$, галогены Cl, Br, I — в $\text{HCl}_{(\text{г})}$, $\text{HBr}_{(\text{г})}$ и $\text{HI}_{(\text{г})}$, сера — в $\text{SO}_{2(\text{г})}$, но не в $\text{SO}_{3(\text{г})}$, так как окисление диоксида серы в триоксид характеризуется большой энергией активации и осуществляется только каталитическим путем.

По определению, стандартная энтальпия сгорания кислорода, воды, диоксида углерода, других высших оксидов и негорючих веществ равна нулю при любой температуре: $\Delta_c H_{298}^0$ ($\text{O}_{2(\text{г})}$, $\text{H}_2\text{O}_{(\text{ж})}$, $\text{CO}_{2(\text{г})}$) = 0, так как они не окисляются кислородом. Это начальная точка на шкале энтальпий сгорания любых веществ. Стандартную энтальпию $\Delta_c H_{298}^0$ рассчитывают по теплоте сгорания точной навески вещества в избытке кислорода. Стандартные энтальпии сгорания определены для многих веществ (см. табл. П.5.2).

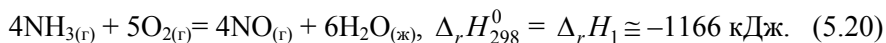
При образовании сложного вещества из простых теплота может выделяться или поглощаться: при $\Delta_f H_{298}^0 < 0$ образуется термодинамически более стабильное соединение с меньшим запасом энергии, при $\Delta_f H_{298}^0 > 0$ — вещество с большим запасом энергии, менее стабильное с термодинамической точки зрения. Таким образом, стандартная энтальпия образования ве-

щества может быть отрицательной, равной нулю (для простых веществ в стандартных состояниях) и положительной величиной. При горении веществ всегда выделяется теплота, поэтому стандартная энтальпия сгорания отрицательна для всех веществ, способных окисляться в кислороде, или равна нулю для негорючих соединений.

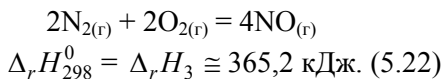
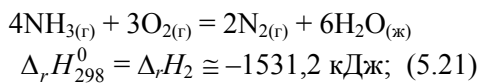
5.5. Закон Гесса и следствия из него

Русский ученый Г.И. Гесс в 1840 г. экспериментально установил основной закон термохимии: тепловой эффект химической реакции определяется только видом и состоянием исходных веществ и продуктов, но не зависит от пути процесса.

Проиллюстрируем закон Гесса, который можно рассматривать как приложение первого начала термодинамики к химической реакции, простой схемой. Процесс окисления аммиака до оксида азота (II) может быть осуществлен в одну стадию (именно так проходит реакция каталитического окисления аммиака в промышленности):



Эту же реакцию можно провести в две стадии: окислить аммиак в кислороде с образованием газообразного азота и жидкой воды (некаталитическое горение), а затем азот окислить до оксида азота (II):



Из сопоставления тепловых эффектов реакций (5.20)–(5.22) следует, что

$$\Delta_r H_1 = \Delta_r H_2 + \Delta_r H_3.$$

В простейшем случае, когда одна стадия заменяется двумя, получается так называемый треугольник Гесса (рис. 5.1). При увеличении числа промежуточных стадий число сторон многоугольника возрастает.

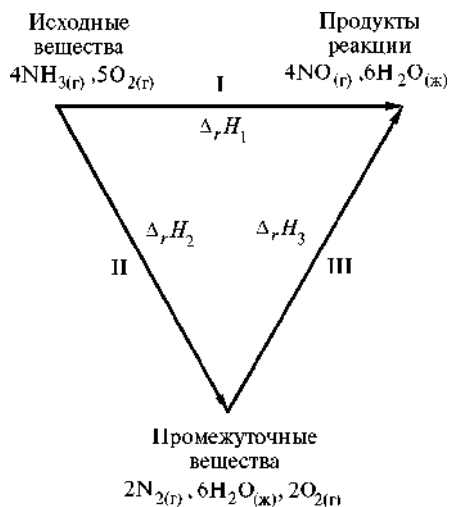


Рис. 5.1. К пояснению закона Гесса

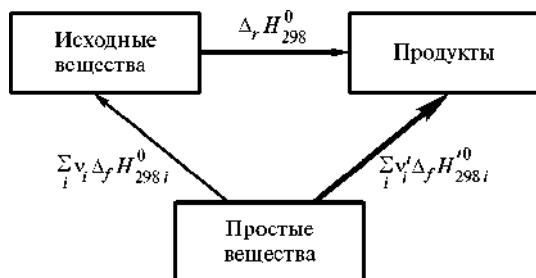
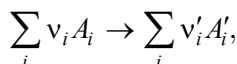


Рис. 5.2. К пояснению первого следствия из закона Гесса

Для расчета тепловых эффектов реакций большое практическое значение имеют следствия из закона Гесса, которые можно рассмотреть в применении к необратимой (протекающей практически со стопроцентным выходом в одном направлении) химической реакции, записанной в общем виде:



где v_i и v'_i — стехиометрические коэффициенты исходных веществ и продуктов реакции соответственно.

Первое следствие. Тепловой эффект реакции равен сумме энтальпий образования продуктов за вычетом суммы энтальпий образования исходных веществ с учетом стехиометрических коэффициентов (рис. 5.2).

Как исходные вещества, так и продукты реакции можно синтезировать из простых веществ в стандартных условиях. На цикле Гесса линия, обозначающая суммарный тепловой эффект, утолщена. Из рис. 5.2 определяем, что

$$\Delta_r H^0_{298} = \sum_i v'_i \Delta_f H^0_{298,i} - \sum_i v_i \Delta_f H^0_{298,i}. \quad (5.23)$$

Второе следствие. Тепловой эффект реакции равен сумме энтальпий сгорания исходных веществ за вычетом суммы энтальпий сгорания продуктов с учетом стехиометрических коэффициентов (рис. 5.3).

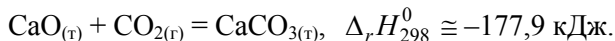
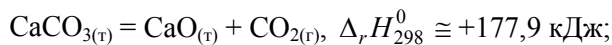
Как исходные вещества, так и продукты гипотетически можно сжечь в избытке кислорода в стандартных условиях. На образующемся цикле Гесса линия, символизирующая суммарный тепловой эффект, утолщена. Из рис. 5.3 определяем, что

$$\Delta_r H^0_{298} = \sum_i v_i \Delta_c H^0_{298,i} - \sum_i v'_i \Delta_c H^0_{298,i}. \quad (5.24)$$



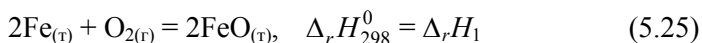
Рис. 5.3. К пояснению второго следствия из закона Гесса

Непосредственно из закона Гесса следует, что тепловые эффекты двух взаимно обратных реакций равны по модулю и обратны по знаку:

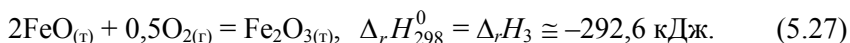
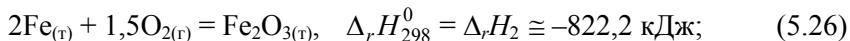


Наиболее важное практическое значение закона Гесса состоит в возможности расчета на его основе теплового эффекта реакции, экспериментальное проведение которой в чистом виде затруднительно или невозможно. Вычисления проводят алгебраическим комбинированием стехиометрических уравнений и тепловых эффектов реакций, изученных экспериментально, т.е. построением соответствующих *циклов Гесса* или термохимических схем.

Например, тепловой эффект реакции



экспериментально измерить невозможно, так как часть навески железа обязательно окислится до $\text{Fe}_3\text{O}_{4(\text{т})}$ и $\text{Fe}_2\text{O}_{3(\text{т})}$, но его можно вычислить, согласно закону Гесса, по опытным значениям энтальпий реакций окисления железа и оксида железа (II) до оксида железа (III):



С использованием этих данных можно составить цикл Гесса для реакции получения оксида железа (III) из металлического железа при разном числе промежуточных стадий окисления (рис. 5.4). Из рис. 5.4 следует, что $\Delta_r H_1 = \Delta_r H_2 - \Delta_r H_3 = -822,2 - (-292,6) = -529,6 \text{ кДж}$. На основе материального баланса (5.25) можно получить путем вычитания из (5.26) уравнения (5.27). Таким же образом будут связаны между собой тепловые эффекты

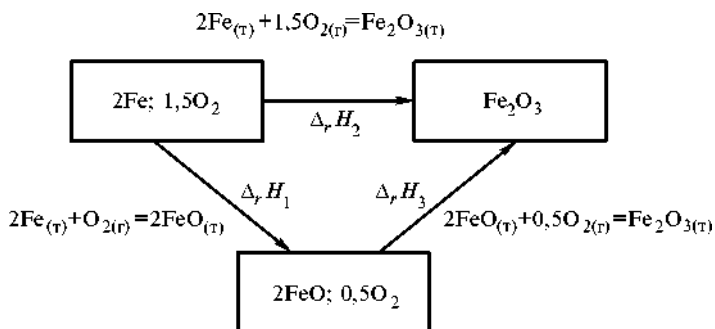


Рис. 5.4. К пояснению расчета согласно методу термохимических схем

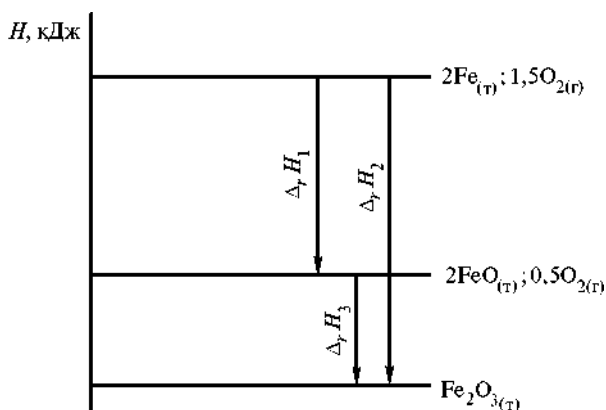
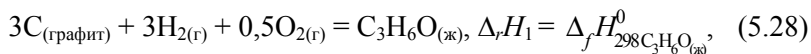


Рис. 5.5. Энергетическая диаграмма для реакций окисления железа кислородом

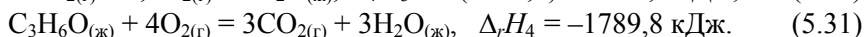
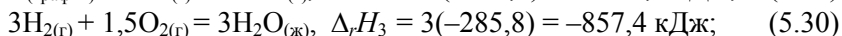
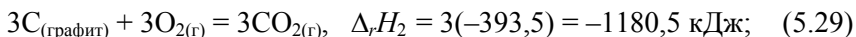
этих реакций: $\Delta_r H_1 = \Delta_r H_2 - \Delta_r H_3$. Согласно (5.25), $\Delta_f H_{298}^0 \text{FeO}_{(т)} = 0,5\Delta_r H_1 = -264,8 \text{ кДж/моль}$.

Для вышеописанных процессов (см. (5.25)–(5.27)) на рис. 5.5 приведена так называемая *энергетическая диаграмма*, на которой нулевой уровень соответствует простым веществам, взятым в стандартных термодинамических условиях. На таких диаграммах тепловые эффекты экзотермических реакций и фазовых переходов отмечаются стрелками, направленными вниз (уменьшение энергии системы), эндотермических процессов — стрелками, направленными вверх (увеличение энергии системы).

В соответствии с методом термохимических схем можно рассчитать энтальпии образования органических соединений, используя данные по энтальпиям сгорания. Например, прямой синтез ацетона в стандартных условиях осуществить нельзя:



но каждое из простых веществ и ацетон можно сжечь в кислороде:

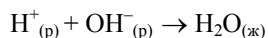


Алгебраической комбинацией уравнений (5.29)–(5.31) можно получить (5.28), а такая же комбинация тепловых эффектов дает энтальпию образования ацетона:

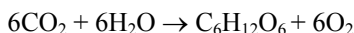
$$\begin{aligned} \Delta_f H_{298}^0 \text{C}_3\text{H}_6\text{O}_{(\text{ж})} &= \Delta_r H_1 = \Delta_r H_2 + \Delta_r H_3 - \Delta_r H_4 = \\ &= -1180,5 - 857,4 - (-1789,8) = -248,1 \text{ кДж/моль}. \end{aligned}$$

6 ♦ Направление химической реакции

Все химические реакции можно подразделить на две большие группы: самопроизвольные, протекающие самостоятельно без подвода энергии от внешнего источника, и несамопроизвольные (энергозависимые), для осуществления которых необходима постоянная энергетическая подпитка. Примерами самопроизвольных процессов служат реакция нейтрализации:



а также окислительно-восстановительные реакции, идущие в гальванических элементах или в реакционных сосудах. К несамопроизвольным процессам относятся, например, фотосинтез, протекающий в листьях и хвое растений под действием солнечной энергии



и окислительно-восстановительные реакции на аноде и катоде при электролизе.

6.1. Второй закон термодинамики.

Энтропия как функция состояния системы

Вопрос о направлении и условиях самопроизвольного протекания процесса решается в рамках второго закона термодинамики. Одна из первых формулировок второго начала термодинамики — *постулат Клаузиуса* (1850) гласит: теплота не может самопроизвольно переходить от менее нагретого тела к более нагретому.

Рассмотрев работу тепловой машины, Клаузиус ввел новую, не известную ранее функцию состояния системы, названную *энтропией* (от греч. entropiá — внутреннее превращение), для полного дифференциала которой в применении к элементарному обратимому процессу получил выражение

$$dS = \frac{\delta Q_{\text{обр}}}{T}, \quad (6.1)$$

где $\delta Q_{\text{обр}}$ — алгебраическая сумма значений теплоты, полученной и отданной рабочим телом (идеальным газом) при совершении процесса, Дж; T — абсолютная температура, К.

Интегрируя (6.1), получают

$$\Delta S = S_2 - S_1 = \int_1^2 \frac{\delta Q_{\text{обр}}}{T},$$

где индексы 1 и 2 соответствуют начальному и конечному состояниям системы. Величину $\frac{Q}{T}$, имеющую размерность теплоемкости $\left(\left[\frac{Q}{T}\right] = \frac{\text{Дж}}{\text{К}}\right)$, называют *приведенной теплотой*. Следовательно, по Клаузиусу, энтропия есть функция состояния, изменение которой равно алгебраической сумме значений приведенной теплоты всех стадий обратимого процесса.

В силу первого закона термодинамики для термомеханической системы ($\delta W' = 0$) $\delta Q = dU + pdV$. Так как работа, совершаемая системой в необратимом процессе, всегда меньше работы, производимой в обратимом процессе ($W_{\text{необр}} < W_{\text{обр}}$), то

$$dS > \frac{\delta Q_{\text{необр}}}{T}. \quad (6.2)$$

Объединяя (6.1) и (6.2), получают

$$dS \geq \frac{dQ}{T}, \text{ или } TdS \geq \delta Q. \quad (6.3)$$

Неравенство Клаузиуса (6.3) представляет собой математическое выражение второго закона термодинамики, где знак равенства относится к обратимым процессам, а знак неравенства — к необратимым.

Из (6.1)–(6.3) следует, что энтропия, как и приведенная теплота, имеет размерность теплоемкости: $[S] = \frac{\text{Дж}}{\text{К}}$, или в применении к 1 моль вещества

$$[S] = \frac{\text{Дж}}{\text{моль} \cdot \text{К}}.$$

Подставляя в (6.3) значение δQ из (5.3), получают неравенство

$$TdS \geq dU + pdV, \quad (6.4)$$

представляющее собой обобщенное выражение первого и второго законов термодинамики, в соответствии с которым энтропия является функцией внутренней энергии и объема системы: $S = f(U, V)$.

При использовании (6.4) в изолированной системе, в которой $U = \text{const}$, $V = \text{const}$, т.е. $dU = 0$, $dV = 0$, имеют $TdS \geq 0$, но $T > 0$, поэтому

$$dS \geq 0, \text{ или } \Delta S \geq 0. \quad (6.5)$$

Следовательно, в изолированной системе знак изменения энтропии является критерием направленности самопроизвольного процесса:

а) если $\Delta S = 0$ ($S = S_{\text{max}}$, энтропия достигла своего максимального значения), то система находится в состоянии термодинамического равновесия;

б) если $\Delta S > 0$ ($S \rightarrow S_{\max}$, энтропия возрастает), то процесс самопроизвольно протекает в прямом направлении, т.е. термодинамически возможен;

в) если $\Delta S < 0$ ($S \rightarrow S_{\min}$, энтропия убывает), то самопроизвольно протекать может лишь обратный процесс, связанный с увеличением энтропии, прямой процесс термодинамически невозможен.

Только возрастанием энтропии можно объяснить самопроизвольное протекание в изолированных системах таких процессов, как передача теплоты от более нагретого тела к менее нагретому или взаимная диффузия (смешение) двух или нескольких химически не взаимодействующих газов. Для химии как науки о веществах, изучающей их в том числе на уровне составляющих частиц (молекул, атомов, ионов), более актуально определение энтропии через термодинамическую вероятность, выведенное Л. Больцманом.

Химическая термодинамика изучает системы реагирующих веществ, состоящие из очень большого числа частиц. В таких системах различают макро- и микропараметры, или макро- и микрохарактеристики. К макропараметрам относятся независимые переменные, свойственные системе в целом, например, давление (p), объем (V), температура (T), молярные концентрации веществ (C_i), которые можно определить экспериментально или рассчитать теоретически. Наряду с этим каждая частица имеет свои непрерывно изменяющиеся микрохарактеристики (координаты x, y, z в пространстве, скорость, энергию), расчет которых для отдельных частиц затруднен. Совокупность микропараметров каждой частицы характеризует ее микросостояние.

Термодинамической вероятностью w называют число микросостояний, через которое можно реализовать данное макросостояние системы. В отличие от математической вероятности, равной или меньшей единице, термодинамическая вероятность представляет собой очень большую величину: значение w имеет порядок 10^4 для системы, состоящей всего из десятка частиц, в то время как 1 моль вещества содержит $N_A = 6,02 \cdot 10^{23}$ структурных единиц.

Связь энтропии с термодинамической вероятностью установил Больцман:

$$S = k_B \ln w, \quad (6.6)$$

уравнение (6.6) названо его именем, где k_B — *константа Больцмана* (универсальная газовая постоянная, рассчитанная на одну молекулу), Дж/К,

$$k_B = \frac{R}{N_A} = \frac{8,31}{6,02 \cdot 10^{23}} = 1,38 \cdot 10^{-23} \text{ Дж/К.}$$

Таким образом, по Больцману, энтропия есть функция термодинамической вероятности того или иного состояния индивидуального вещества или системы. Согласно уравнению (6.6), второе начало термодинамики можно сформулировать так: всякая изолированная

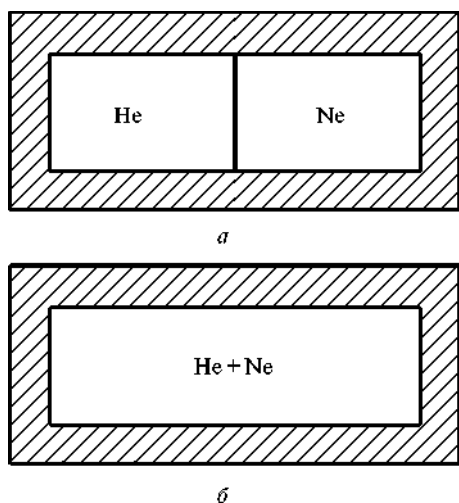


Рис. 6.1. Схема смешения двух химически не взаимодействующих газов

самопроизвольно диффундировать друг в друга до тех пор, пока молекулы каждого газа равномерно не распределятся по всему объему. В конечном состоянии термодинамическая вероятность равна w_2 . Система самопроизвольно перешла из менее вероятного состояния в более вероятное ($w_2 > w_1$). Энергетический обмен системы с внешней средой отсутствует, следовательно, единственная причина протекания этого процесса — увеличение энтропии:

$$\Delta S = S_2 - S_1 = k_B \ln w_2 - k_B \ln w_1 = k_B \ln \frac{w_2}{w_1},$$

но $w_2 > w_1$; $\frac{w_2}{w_1} > 1$; $\ln \frac{w_2}{w_1} > 0$, т.е. $\Delta S > 0$.

Термодинамическая вероятность системы непосредственно связана со степенью беспорядка (хаотичности) в расположении частиц. Из трех агрегатных состояний вещества (кристаллическое, жидкое, газообразное) наибольшая степень хаотичности характерна для газа, а наименьшая — для кристалла. Молекулы идеального газа не влияют друг на друга и имеют все возможные степени свободы. В жидкости существуют межмолекулярное взаимодействие и ближний порядок в расположении частиц. Атомы, молекулы или ионы, составляющие кристаллическую решетку, «зафиксированы» в ее узлах и совершают только колебательные движения. В кристалле существуют ближний и дальний порядки в расположении структурных единиц. Следовательно, при прочих равных условиях вещество обладает минималь-

система самопроизвольно стремится принять состояние, характеризующееся максимальной термодинамической вероятностью.

На основании уравнения Больцмана можно показать, что любой необратимый процесс, самопроизвольно протекающий в изолированной системе, характеризуется увеличением энтропии. Пусть в изолированной системе находятся два химически не взаимодействующих газа, например гелий и неон, при одинаковых температуре и давлении, разделенные перегородкой (рис. 6.1, а). В этом состоянии термодинамическая вероятность системы равна w_1 . При удалении перегородки (рис. 6.1, б) газы начинают

ной энтропией в кристаллическом (твердом) состоянии, а максимальной — в газообразном: $S_{(г)} < S_{(ж)} < S_{(г)}$, вследствие чего газы называют носителями энтропии.

Все процессы, сопровождающиеся увеличением степени молекулярного беспорядка в системе, ведут к увеличению энтропии ($\Delta S > 0$): плавление и сублимация твердых веществ, испарение жидкостей, расширение газов, растворение кристаллов, химические реакции, протекающие с увеличением количества вещества газов (объема системы). В обратных процессах (затвердевание жидкостей, кристаллизация веществ из растворов, конденсация паров, сжатие газов, химические реакции, протекающие с уменьшением объема системы) степень молекулярного беспорядка уменьшается, следовательно, энтропия системы убывает ($\Delta S < 0$).

Энтропия любого вещества увеличивается с ростом температуры, а у газов, кроме того, незначительно уменьшается с ростом давления.

6.2. Изменение энтропии в некоторых процессах

Рассмотрим расчет изменений энтропии в некоторых равновесных процессах: при фазовых переходах индивидуальных веществ ($\Delta_{tr}S$) (от англ. transition — переход), а также при изохорном (ΔS_V) и изобарном (ΔS_p) нагреве и при изотермическом (ΔS_T) расширении идеального газа.

При фазовых переходах первого рода энтропия и объем системы изменяются скачкообразно. Примерами таких процессов являются полиморфные превращения (переход вещества из одной кристаллической модификации в другую, например β -олова в α -олово), а также взаимные переходы между твердыми, жидкими и газообразными фазами вещества (плавление — кристаллизация, сублимация — кристаллизация, кипение — конденсация). Эти переходы происходят в изобарно-изотермических условиях по схеме:



Изменение энтропии при фазовых переходах первого рода вычисляют, интегрируя уравнение (6.1) при $p, T = \text{const}$ ($Q = Q_p$):

$$\int_1^2 dS = \frac{1}{T} \int_1^2 \delta Q_p;$$

$$\Delta_{tr}S = S_2 - S_1 = \frac{Q_p}{T} = \frac{\Delta_{tr}H}{T}, \quad (6.7)$$

где $\Delta_{tr}H$ — молярная теплота (стандартная энтальпия) фазового перехода, Дж/моль; T — температура фазового перехода, К.

Для определения изменения энтропии в процессах, происходящих в идеальном газе, вводят понятие теплоемкости. В применении к веществу или системе *теплоемкость* (c , Дж/К) есть отношение количества сообщенной теплоты δQ к наблюдаемому повышению температуры dT в отсутствие химических реакций, фазовых переходов и $\delta W' = 0$:

$$c = \delta Q/dT.$$

При расчете на единицу массы i -го вещества получают удельную теплоемкость $c_{mi} = c_i/m_i$, Дж/(кг·К), на единицу количества (1 моль) — мольную (молярную) теплоемкость $c_{ni} = c_i/n_i$, Дж/(моль·К). В зависимости от условий нагревания различают теплоемкости при постоянном давлении c_{pi} и при постоянном объеме c_{Vi} . В соответствии с определением теплоемкости и первым законом термодинамики для изобарного и изохорного процессов нагревания i -го вещества

$$c_{pi} = \left(\frac{\partial H_i}{\partial T} \right)_p, \text{ или при } c_{pi} = \text{const в интервале температур } T_1 \dots T_2$$

$$\Delta H_i = c_{pi}(T_2 - T_1), \quad (6.7')$$

$$c_{Vi} = \left(\frac{\partial U_i}{\partial T} \right)_V, \text{ или при } c_{Vi} = \text{const в интервале температур } T_1 \dots T_2$$

$$\Delta U_i = c_{Vi}(T_2 - T_1). \quad (6.7'')$$

Так как для одного моля идеального газа $H = U + pV = U + RT$, то $c_p = c_V + R$. Для большинства конденсированных веществ $c_p \approx c_V$.

Рассмотрим изменение энтропии 1 моль идеального газа в различных равновесных процессах:

а) изохорный ($V = \text{const}$, $dV = 0$) нагрев от T_1 до T_2 . Неравенство (6.4) для равновесного изохорного процесса принимает вид

$$TdS_V = \delta Q_V = dU = c_V dT, \quad dS_V = c_V \frac{dT}{T}; \quad \Delta S_V = \int_{T_1}^{T_2} c_V \frac{dT}{T}.$$

Если принять $c_V = \text{const}$ в интервале температур $T_1 \dots T_2$, то

$$\Delta S_V = c_V \ln \frac{T_2}{T_1}; \quad (6.8)$$

б) изобарный ($p = \text{const}$) нагрев от T_1 до T_2 :

$$TdS_p = \delta Q_p = dH = c_p dT, \quad dS_p = c_p \frac{dT}{T}; \quad \Delta S_p = \int_{T_1}^{T_2} c_p \frac{dT}{T}.$$

Принимая $c_p = \text{const}$ в интервале температур $T_1 \dots T_2$, получают

$$\Delta S_p = c_p \ln \frac{T_2}{T_1}. \quad (6.9)$$

Так как зависимости внутренней энергии $U = c_v T$ и энтальпии $H = c_p T$ от температуры справедливы для любого агрегатного состояния вещества, уравнения (6.8) и (6.9) можно использовать для расчета изменений энтропии в процессах изохорного и изобарного нагрева и охлаждения конденсированных веществ;

в) изотермическое ($T = \text{const}$) расширение газа, т.е. увеличение объема от V_1 до V_2 (напомним, что для идеального газа при постоянной температуре $U = \text{const}$, $dU = 0$):

$$TdS_T = \delta Q_T = pdV,$$

но для 1 моль идеального газа $p = \frac{RT}{V}$, тогда

$$dS_T = \frac{p}{T} dV = R \frac{dV}{V};$$

$$\Delta S_T = \int_{V_1}^{V_2} R \frac{dV}{V} = R \ln \frac{V_2}{V_1} = R \ln \frac{p_1}{p_2}, \quad (6.10)$$

так как, согласно закону Бойля—Мариотта, $(pV)_T = \text{const}$.

По формулам (6.7)–(6.10) рассчитывают молярные изменения энтропии веществ в процессах. При количестве вещества в системе, равном n моль, соответствующие молярные значения ΔS умножают на n и получают изменение энтропии системы в джоулях на кельвин.

Рассмотрим изменение энтропии при смешении химически не взаимодействующих идеальных газов $\Delta_{\text{mix}} S$ (от англ. mix — смешение). Представим изолированную систему в виде цилиндрической капсулы, состоящей из k различных по объему V_i ячеек, разделенных перегородками. В каждой ячейке содержится n_i моль идеального инертного газа, давление и температура у всех газов одинаковы ($p, T = \text{const}$). При удалении всех $(k - 1)$ перегородок, разделяющих чистые газы, самопроизвольно начинается диффузия газов, происходящая до тех пор, пока молекулы каждого газа не распределятся равномерно по объему всей капсулы.

В отсутствие химической реакции этот процесс можно рассматривать как изотермическое расширение n_i моль каждого газа от объема ячейки V_i до объема капсулы $V = \sum_i V_i$. В соответствии с (6.10)

$$\Delta_{\text{mix}}S = R \sum_i n_i \ln \frac{V}{V_i}. \quad (6.11)$$

У идеальных газов, находящихся в смеси при одинаковых давлении и температуре, объемные φ_i и молярные X_i доли совпадают:

$$\varphi_i = \frac{V_i}{V} = \frac{n_i}{\sum_i n_i} = X_i.$$

При этом для любой газовой смеси $\sum_i \varphi_i = \sum_i X_i = 1$. Уравнение (6.11) можно преобразовать следующим образом:

$$\ln \frac{V}{V_i} = -\ln \frac{V_i}{V} = -\ln X_i; \quad \Delta_{\text{mix}}S = -R \sum_i n_i \ln X_i.$$

Умножая и деля правую часть (6.11) на суммарное количество вещества всех газов $n = \sum_i n_i = \text{const}$ для данной системы, получают

$$\Delta_{\text{mix}}S = -nR \sum_i X_i \ln X_i, \text{ Дж/К}, \quad (6.12)$$

значит, при образовании 1 моль смеси идеальных газов изменение энтропии (Дж/(моль · К))

$$\Delta_{\text{mix}}S = -R \sum_i X_i \ln X_i. \quad (6.13)$$

В соответствии с (6.13) $\Delta_{\text{mix}}S > 0$, так как молярная доля любого i -го компонента смеси $X_i < 1$, $\ln X_i < 0$, т.е. при смешении газов энтропия системы возрастает.

6.3. Третий закон термодинамики.

Абсолютные значения стандартных энтропий веществ

Абсолютные значения внутренней энергии и энтальпии невозможно вычислить даже для простых систем. Абсолютные значения энтропии рассчитываются как для простых, так и для сложных веществ, поскольку у них имеется начальная точка в шкале отсчета, устанавливаемая третьим законом термодинамики.

Третье начало термодинамики, или *постулат Планка*, формулируется следующим образом: при температуре абсолютного нуля ($T = 0$ К) энтропия идеального кристалла любого простого или сложного вещества равна нулю: $\lim_{T \rightarrow 0} S = 0$, или $S_0 = 0$. Действительно, в бездефектном кристалле вещества существует абсолютный порядок в расположении частиц. При абсолютном нуле возможно единственное состояние системы, при котором частицы «застывают» в узлах кристаллической решетки. Термодинамическая вероятность равна минимальному значению ($w = 1$), поэтому для 1 моль вещества $S_0 = R \ln w = R \ln 1 = 0$. У неидеальных кристаллов, смесей, твердых растворов, стеклообразных структур всегда имеется нулевая энтропия ($S_0 > 0$), связанная с дефектами кристаллической решетки, возможностью различной ориентации частиц в пространстве и другими причинами.

Стандартную энтропию вещества обозначают символом S_T^0 ($p = 101,3$ кПа), ее можно определить при любом значении температуры, однако для удобства сравнения величин S_T^0 для различных веществ их определяют обычно при стандартных термодинамических условиях ($p = 101,3$ кПа, $T = 298$ К) и обозначают S_{298}^0 (Дж/(моль · К)). Для газообразного вещества при $T = 298$ К стандартное значение энтропии S_{298}^0 имеет 1 моль идеального газа при собственном давлении $p = 101,3$ кПа = 1 атм. Для конденсированного (жидкого или кристаллического) вещества значением энтропии S_{298}^0 обладает 1 моль этого вещества при внешнем давлении $p = 1$ атм. Для растворенных веществ и ионов в растворах стандартное состояние и значение энтропии S_{298}^0 соответствует моляльной концентрации C_{mi} , равной 1 моль/кг H_2O , но при этом предполагается, что раствор обладает свойствами бесконечно разбавленного (идеального) раствора.

Стандартная энтропия любого вещества всегда положительная величина ($S_{298}^0 > 0$). Стандартные энтропии образования ионов в водных растворах ($\Delta_f S_{298}^0$ (иона)) определяются для процессов образования и гидратации ионов, они могут быть как положительными, так и отрицательными. Изменения энтропии (ΔS) в процессах могут быть положительными, отрицательными или равными нулю.

Приведем схему расчета стандартных энтропий S_{298}^0 . Вблизи абсолютного нуля все вещества находятся в твердом состоянии. Если при стандартных термодинамических условиях вещество находится в кристаллическом состоянии, то в интервале температур от 0 до 298 К энтропия изменяется только за счет повышения температуры, значит, в соответствии с (6.3) при постоянном давлении

$$dS = \frac{\delta Q_p}{T} = \frac{dH}{T} = c_p \frac{dT}{T},$$

или $\Delta S = \int_0^{298} c_p \frac{dT}{T}$, следовательно, $S_{298}^0 = S_0 + \int_0^{298} c_p \frac{dT}{T}$, но, согласно третьему закону термодинамики, $S_0 = 0$. В случае неидеального кристалла $S_0 = \text{const}$. Таким образом,

$$S_{298}^0 = \int_0^{298} c_p \frac{dT}{T}.$$

Если при $T = 298$ К вещество является газом, то при расчете его стандартной энтропии необходимо учитывать не только изменения энтропии, связанные с изобарным нагревом твердой, жидкой и газообразной фаз, но и изменения энтропии, связанные с фазовыми переходами (плавление, испарение):

$$S_{298}^0 = \int_0^{T_{\text{пл}}} c_{p(\text{т})} \frac{dT}{T} + \frac{\Delta H_{\text{пл}}}{T_{\text{пл}}} + \int_{T_{\text{пл}}}^{T_{\text{кип}}} c_{p(\text{ж})} \frac{dT}{T} + \frac{\Delta H_{\text{исп}}}{T_{\text{кип}}} + \int_{T_{\text{кип}}}^{298} c_{p(\text{г})} \frac{dT}{T}. \quad (6.14)$$

Если при $T = 298$ К вещество находится в жидком состоянии, то при расчете стандартного значения энтропии в формуле (6.14) ограничиваются тремя первыми слагаемыми. Величины S_{298}^0 рассчитывают, используя зависимость теплоемкости вещества от температуры, методом аналитического или графического интегрирования.

Применение метода графического интегрирования для расчета S_{298}^0 этилена показано на рис. 6.2. Значение S_{298}^0 численно равно площади фигуры, заключенной между кривыми $\frac{c_p}{T} = f(T)$, отрезком оси абсцисс (0...298 К)

и перпендикуляром, опущенным из точки на графике $\frac{c_p}{T} = f(T)$ на ось абсцисс при $T = 298$ К, с учетом величин ΔS фазовых переходов. Значения стандартных энтропий веществ S_{298}^0 приведены в таблицах термодинамических величин (см. табл. П.5.1).

Энтропия представляет собой функцию состояния системы, поэтому стандартное изменение энтропии в результате осуществления химической реакции (стандартную энтропию реакции $\Delta_r S_{298}^0$) можно вычислить как раз-

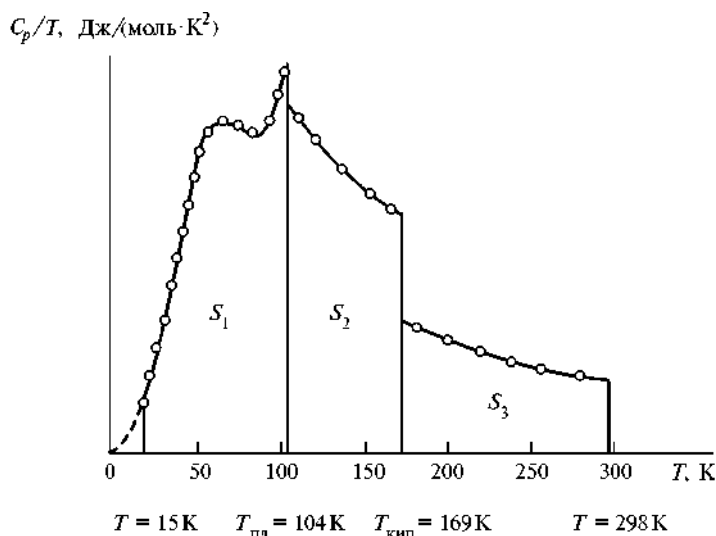


Рис. 6.2. К расчету абсолютного значения стандартной энтропии этилена (S_{298}^0) графическим способом (точки на графике — экспериментальные данные)

ность между суммой стандартных энтропий продуктов реакции и суммой стандартных энтропий исходных веществ с учетом стехиометрии процесса:

$$\Delta_r S_{298}^0 = \sum_i \nu_i' S_{298}^0 - \sum_i \nu_i S_{298}^0. \quad (6.15)$$

6.4. Критерии направленности самопроизвольного процесса в закрытой системе

Реальные процессы проводятся, как правило, в закрытых системах в изобарно-изотермических ($p, T = \text{const}$) или изохорно-изотермических ($V, T = \text{const}$) условиях. Критерием направленности самопроизвольного процесса в этих случаях является знак изменения энергии Гиббса ΔG или энергии Гельмгольца ΔA в системе.

По рекомендациям ИЮПАК энергии Гиббса G и энергии Гельмгольца A соответствуют следующие выражения:

$$G = H - TS = U + pV - TS; \quad (6.16)$$

$$A = U - TS; \quad (6.17)$$

при этом $G = f(p, T)$; $A = f(V, T)$.

Уравнения (6.16) и (6.17) можно представить в виде

$$H = G + TS; \quad (6.18)$$

$$U = A + TS, \quad (6.19)$$

где величина TS характеризует связанную с частицами системы энергию, т.е. ту часть полной энергии системы, которая рассеивается в окружающей среде в виде теплоты (так называемая потерянная работа). Согласно (6.18) и (6.19), энтропия есть связанная энергия системы, приходящаяся на 1 К.

Энергия Гиббса (или энергия Гельмгольца) характеризует ту часть полной энергии системы, которая может быть превращена в работу в изобарно-изотермическом (или изохорно-изотермическом) процессе (так называемая полезная работа, совершаемая системой). Энергия Гиббса и энергия Гельмгольца являются функциями состояния системы, их абсолютные значения не поддаются вычислению.

Для выяснения критерия направленности самопроизвольного процесса в закрытой системе дифференцируют (6.16)

$$dG = dU + pdV + Vdp - TdS - SdT. \quad (6.20)$$

В силу (6.4), $TdS \geq dU + pdV$, т.е.

$$dU \leq TdS - pdV. \quad (6.21)$$

Подставляя в (6.20) вместо dU большую либо равную ей величину ($TdS - pdV$) из (6.21), получают неравенство

$$dG \leq -SdT + Vdp. \quad (6.22)$$

Для изобарно-изотермического процесса ($p, T = \text{const}, dp = dT = 0$) выражение (6.22) принимает вид $dG_{p,T} \leq 0$, или для конечных изменений энергии Гиббса

$$\Delta G_{p,T} \leq 0; G \rightarrow G_{\min}. \quad (6.23)$$

Следовательно, в закрытой системе знак изменения энергии Гиббса является критерием направленности самопроизвольного процесса при проведении его в изобарно-изотермических условиях:

а) при $\Delta G = 0$ ($G = G_{\min}$, энергия Гиббса имеет минимальное значение) система находится в состоянии термодинамического равновесия;

б) при $\Delta G < 0$ ($G \rightarrow G_{\min}$, энергия Гиббса убывает) процесс самопроизвольно протекает в прямом направлении, т.е. термодинамически возможен;

в) при $\Delta G > 0$ ($G \rightarrow G_{\max}$, энергия Гиббса возрастает) самопроизвольно протекает только обратный процесс, прямой процесс термодинамически невозможен.

Изохорно-изотермический процесс ($V, T = \text{const}$) в закрытой системе термодинамически возможен при $\Delta A < 0$, термодинамически невозможен при $\Delta A > 0$, система находится в термодинамическом равновесии при $\Delta A = 0$.

Для химической реакции, проводимой при $p = 101,3$ кПа и постоянной температуре T , изменение энергии Гиббса (эту величину называют также стандартной энергией Гиббса реакции) рассчитывают по формуле (6.24), аналогичной (6.16):

$$\Delta_r G_T^0 = \Delta_r H_T^0 - T \Delta_r S_T^0. \quad (6.24)$$

Выражение (6.24) называют *уравнением Гиббса—Гельмгольца*. Оно связывает стандартную энергию Гиббса химической реакции с ее стандартными энтальпией, энтропией и температурой, при которой проводится процесс.

Анализ (6.24) показывает, что знак и величина $\Delta_r G_T^0$, а значит, термодинамическая возможность самопроизвольного протекания реакции зависят от двух факторов: *энтальпийного* (энергетического) $\Delta_r H_T^0$ и *энтропийного* $T \Delta_r S_T^0$. С одной стороны, в ходе химической реакции система стремится прийти к минимальному уровню энергии, выделив часть ее в виде теплоты или работы ($\Delta_r H_T^0 < 0$). С другой стороны, система стремится занять наиболее вероятное состояние, характеризующееся максимумом молекулярного беспорядка, т.е. максимумом энтропии ($\Delta_r S_T^0 > 0$). В этом случае энтальпийный и энтропийный факторы действуют в направлении, благоприятствующем протеканию реакции.

Рассмотрим варианты, возможные при проведении химических процессов:

а) $\Delta_r H_T^0 < 0$; $\Delta_r S_T^0 > 0$; в этом случае $\Delta_r G_T^0 < 0$ при всех значениях температуры, процесс термодинамически возможен при любой температуре;

б) $\Delta_r H_T^0 < 0$; $\Delta_r S_T^0 < 0$; в этом случае $\Delta_r G_T^0 < 0$ при $T < \frac{\Delta_r H_T^0}{\Delta_r S_T^0}$, т.е.

реакция термодинамически возможна при сравнительно низкотемпературном режиме;

в) $\Delta_r H_T^0 > 0$; $\Delta_r S_T^0 > 0$; тогда $\Delta_r G_T^0 < 0$ при $T > \frac{\Delta_r H_T^0}{\Delta_r S_T^0}$, значит, про-

цесс термодинамически возможен при сравнительно высокотемпературном режиме;

г) $\Delta_r H_T^0 > 0$; $\Delta_r S_T^0 < 0$ — оба фактора действуют в неблагоприятном направлении, реакция термодинамически невозможна при любых значениях температуры.

По знаку $\Delta_r H_T^0$ можно определить направление только таких процессов, в которых энтропия практически постоянна ($\Delta_r S_T^0 \cong 0$). Тогда тепловой эффект является мерой химического сродства: термодинамически возможны экзотермические реакции ($\Delta_r G_T^0 \cong \Delta_r H_T^0 < 0$) и невозможны эндотермические ($\Delta_r G_T^0 \cong \Delta_r H_T^0 > 0$). Это утверждение называется *принципом Бертелло—Томсена*.

При $\Delta_r G_T^0 = 0$, т.е. $\Delta_r H_T^0 = T\Delta_r S_T^0$, в системе устанавливается подвижное термодинамическое равновесие, положение которого может смещаться в любую сторону при изменении внешних факторов (температура, давление, концентрации реагирующих веществ). Температуру равновесности протекания прямой и обратной реакций можно вычислить по выражению

$$T_{\text{равн}} = \frac{\Delta_r H_T^0}{\Delta_r S_T^0}. \quad (6.25)$$

Как следует из (6.25) и физического смысла абсолютной температуры, $T_{\text{равн}}$ существует только для реакций, имеющих одинаковые знаки $\Delta_r H_T^0$ и $\Delta_r S_T^0$.

Стандартную энергию Гиббса химической реакции при $T = 298$ К можно рассчитать двумя способами: используя уравнение Гиббса—Гельмгольца (6.24), в которое нужно подставить указанное значение T , и по стандартным энергиям Гиббса образования исходных веществ и продуктов реакции $\Delta_f G_{298}^0$.

Стандартную энтальпию реакции $\Delta_r H_{298}^0$ находят по первому или второму следствию из закона Гесса (см. (5.23) и (5.24)), а стандартную энтропию реакции $\Delta_r S_{298}^0$ — по (6.15). При расчете $\Delta_r G_{298}^0$ необходимо учитывать, что единицей измерения энтальпии является килоджоуль, а энтропии — Дж/К.

Энергия Гиббса является функцией состояния системы, поэтому по аналогии с (5.23) и (6.15) рассчитывают $\Delta_r G_{298}^0$ с использованием табличных значений стандартных энергий Гиббса образования исходных веществ и продуктов реакции $\Delta_f G_{298}^0$:

$$\Delta_r G_{298}^0 = \sum_i \nu'_i \Delta_f G_{298}^0 - \sum_i \nu_i \Delta_f G_{298}^0. \quad (6.26)$$

Стандартной энергией Гиббса образования вещества $\Delta_f G_{298}^0$ называют стандартную энергию Гиббса реакции образования 1 моль данного со-

единения из простых веществ, находящихся в термодинамически устойчивых модификациях, которая проведена в стандартных термодинамических условиях. Стандартная энергия Гиббса образования вещества $\Delta_f G_T^0$ может быть определена при любой температуре, но чаще всего принимают $T = 298 \text{ K}$.

Для простых веществ, находящихся в термодинамически устойчивых состояниях, а также для гидратированного протона в водном растворе $\Delta_f G_{298}^0 = 0$. Значения $\Delta_f G_{298}^0$ для различных индивидуальных веществ и ионов в водном растворе приводятся в справочной литературе (см. табл. П.5.1).

В отсутствие справочных данных по $\Delta_f G_{298}^0$ какого-либо сложного вещества эту величину можно вычислить по уравнению

$$\Delta_f G_{298}^0 = \Delta_f H_{298}^0 - 298 \Delta_f S_{298}^0, \quad (6.27)$$

где $\Delta_f H_{298}^0$ и $\Delta_f S_{298}^0$ — стандартные энтальпия и энтропия соответственно реакции образования 1 моль этого соединения из простых веществ, находящихся в термодинамически устойчивых состояниях, проведенной при стандартных термодинамических условиях.

6.5. Химический потенциал

Для открытой системы возможен обмен с окружающей средой не только энергией, но и веществом: $m \neq \text{const}$. Следовательно, внутренняя энергия этой системы может изменяться за счет передачи теплоты (δQ), совершения работы расширения (pdV) и переноса некоторого количества вещества dn_i из системы в окружающую среду или обратно. В открытой системе состав образующих ее веществ изменяется, поэтому энергию Гиббса можно представить соотношением

$$G = f(p, T, n_i), \quad (6.28)$$

где n_i — количество вещества i -го компонента, моль.

Выражение (6.28) справедливо также для закрытых систем, в которых совершаются химические реакции. Масса системы при этом постоянна, но ее состав изменяется: в ходе прямой (идущей слева направо) реакции количество исходных веществ (n_i) уменьшается, а количество продуктов реакции (n'_i) увеличивается.

Для рассмотренных случаев полный дифференциал энергии Гиббса

$$dG = -SdT + Vdp + \sum_i \left(\frac{\partial G}{\partial n_i} \right)_{p,T,n_j} dn_i, \quad (6.29)$$

где индекс n_j означает, что частная производная энергии Гиббса по количеству вещества i -го компонента берется при постоянном количестве всех остальных веществ j системы. Эта частная производная, учитывающая зависимость энергии Гиббса от состава системы, называется *химическим потенциалом* μ_i i -го компонента

$$\mu_i = \left(\frac{\partial G}{\partial n_i} \right)_{p, T, n_j} . \quad (6.30)$$

По физическому смыслу величина μ_i означает изменение энергии Гиббса системы в изобарно-изотермическом процессе при добавлении 1 моль i -го компонента к бесконечно большому количеству смеси, чтобы ее состав был постоянным ($n_j = \text{const}$). Зависимость химического потенциала от состава системы для идеальных растворов выражается следующими уравнениями:

$$\begin{aligned} \mu_i &= \mu_i^0 + RT \ln \tilde{p}_i; \\ \mu_i &= (\mu_i^0)' + RT \ln X_i, \end{aligned} \quad (6.31)$$

где μ_i^0 — стандартный химический потенциал i -го компонента (при относительном давлении $\tilde{p}_i = \frac{p_i}{p^0} = 1$), X_i — мольная доля i -го компонента. Второе уравнение справедливо для любых идеальных растворов, а первое — для газовых. Для индивидуального вещества стандартный химический потенциал μ_i^0 равен стандартной энергии Гиббса образования вещества $\Delta_f G_{298i}^0$.

Отметим некоторые свойства химического потенциала. Из физики известно, что поток электрических зарядов всегда направлен в сторону уменьшения электрического потенциала ϕ . По аналогии поток i -го вещества в неравновесной системе при изобарно-изотермических условиях направлен в сторону убывания энергии Гиббса (от точки с большим значением μ_i), поэтому величину μ_i называют химическим потенциалом.

Энергия Гиббса является экстенсивным свойством системы. Согласно определению, химический потенциал — интенсивное свойство системы. Таким образом, направление самопроизвольного протекания реакции определяется разностью химических потенциалов продуктов реакции и исходных веществ:

$$\Delta_r G = \sum_i \nu_i' \mu_i' - \sum_i \nu_i \mu_i.$$

При проведении реакции в изобарно-изотермических условиях выражение (6.29) принимает вид

$$(dG)_{p,T} = \sum_i \mu_i dn_i. \quad (6.32)$$

Для газофазной реакции, протекающей в закрытой системе при $p, T = \text{const}$,



выведем общие условия химического равновесия и самопроизвольного протекания процесса. Пусть в начальный момент времени в реакционной смеси присутствуют как исходные вещества А и В, так и продукты реакции D и F. В ходе прямой реакции количество исходных веществ уменьшается ($\Delta n_i < 0$), количество продуктов реакции увеличивается ($\Delta n'_i > 0$), где Δn_i и $\Delta n'_i$ — изменение количества исходного вещества или продукта реакции соответственно.

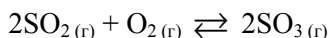
Вследствие имеющейся стехиометрии реакции (6.33) справедливо соотношение

$$-\frac{\Delta n_A}{\nu_A} = -\frac{\Delta n_B}{\nu_B} = \frac{\Delta n_D}{\nu_D} = \frac{\Delta n_F}{\nu_F} = \xi. \quad (6.34)$$

Величину $-\frac{\Delta n_i}{\nu_i} = \frac{\Delta n'_i}{\nu'_i} = \xi$ называют *химической переменной* (глуби-

ной, степенью протекания (продвижения) реакции, *числом пробегов реакции*). Химическая переменная ξ характеризует изменение количества веществ-участников в процессе реакции: $\xi = 0$ при $t = 0$ (реакция еще не началась); $\xi = 1$, если из ν_A и ν_B моль исходных веществ получили ν_D и ν_F моль продуктов реакции (исходные вещества полностью прореагировали в количествах, равных их стехиометрическим коэффициентам). Говорят, что при $\xi = 1$ реакция совершила один пробег.

Например, если при окислении диоксида серы в триоксид



за какое-то время прореагирует 2 моль SO_2 и 1 моль O_2 , то $\xi = 1$ (реакция совершит один пробег), а если прореагирует 0,5 моль SO_2 и 0,25 моль O_2 , то $\xi = 0,25$ (реакция совершит четверть пробега).

Переходя к бесконечно малому изменению количества исходного вещества dn_i и продукта реакции dn'_i , из (6.34) получают

$$dn_A = -\nu_A d\xi; \quad dn_B = -\nu_B d\xi; \quad dn_D = \nu_D d\xi; \quad dn_F = \nu_F d\xi,$$

или для исходных веществ и продуктов реакции соответственно

$$dn_i = -\nu_i d\xi; \quad dn'_i = \nu'_i d\xi. \quad (6.35)$$

Подставляя (6.35) в (6.32), получают соотношение, которое при достижении химического равновесия в системе равно нулю, а для самопроизвольного протекания процесса — отрицательной величине:

$$(dG)_{p,T} = \sum_i \mu_i dn_i = \left(\sum_i \nu_i \mu_i \right) d\xi \leq 0. \quad (6.36)$$

Химическая реакция проходила от момента смешения реагентов ($t = 0$) до момента установления химического равновесия ($t = t_{\text{равн}}$), значит, $d\xi > 0$. Следовательно,

$$\sum_i \nu_i \mu_i \leq 0. \quad (6.37)$$

Уравнение (6.37) выражает общие условия химического равновесия и самопроизвольного протекания реакции, идущей в закрытой системе при p , $T = \text{const}$. В (6.37) слагаемые для продуктов реакции должны иметь знак «+», а для исходных веществ — знак «-».

6.6. Температурная зависимость стандартных энергии Гиббса, энтальпии и энтропии химической реакции

Часто необходимо вычислять стандартные энтальпию, энтропию и энергию Гиббса процесса при температуре, не равной 298 К (например, при синтезе аммиака из простых веществ $T = 723...773$ К). Стандартную энергию Гиббса химической реакции рассчитывают по формуле (6.24)

$$\Delta_r G_T^0 = \Delta_r H_T^0 - T \Delta_r S_T^0,$$

где $\Delta_r H_T^0$ и $\Delta_r S_T^0$ — функции температуры. Следовательно, (6.24) задает явную зависимость $\Delta_r G_T^0 = f(T)$ через энтропийную составляющую $T \Delta_r S_T^0$ и неявную — через энтальпийный $\Delta_r H_T^0$ и энтропийный $T \Delta_r S_T^0$ факторы.

Зависимость стандартной энтальпии (теплового эффекта) необратимой реакции

$$\nu_1 A_1 + \nu_2 A_2 \rightarrow \nu'_1 A'_1 + \nu'_2 A'_2; \quad \Delta_r H_T^0. \quad (6.38)$$

от температуры описывается уравнением Кирхгофа в дифференциальной форме:

$$\frac{d(\Delta_r H_T^0)}{dT} = \Delta c_p = \sum_i \nu'_i c'_{pi} - \sum_i \nu_i c_{pi}, \quad (6.39)$$

где c'_{pi} и c_{pi} — истинные молярные теплоемкости при постоянном давлении для i -го продукта и реагента соответственно, Дж/(моль · К). Величина Δc_p играет роль температурного коэффициента в зависимости $\Delta_r H_T^0 = f(T)$: она представляет собой изменение энтальпии реакции при изменении температуры на 1 К.

Для практического применения интегрируют (6.39) в температурном интервале $T_1 \dots T_2$ и используют уравнение Кирхгофа в интегральной форме:

$$\Delta_r H_{T_2}^0 = \Delta_r H_{T_1}^0 + \int_{T_1}^{T_2} \Delta c_p dT. \quad (6.40)$$

В качестве нижнего предела интегрирования обычно выбирают $T_1 = 298$ К, так как $\Delta_r H_{298}^0$ легко вычислить по следствиям из закона Гесса. Для расчета $\Delta_r H_{T_2}^0$ необходимо знать аналитический вид зависимости $\Delta c_p = f(T)$, т.е. теплоемкость каждого продукта и реагента как функцию температуры.

Если теплоемкость каждого индивидуального вещества, участвующего в реакции (6.38), задать степенным рядом вида $c_{pi} = a_i + b_i T + c_i T^2$ для исходных веществ и $c'_{pi} = a'_i + b'_i T + c'_i T^2$ для продуктов, то из уравнения (6.39) можно получить зависимость Δc_p от температуры

$$\Delta c_p = \Delta a + \Delta b T + \Delta c T^2, \quad (6.41)$$

где $\Delta a = \sum \nu'_i a'_i - \sum \nu_i a_i$; выражения для Δb и Δc аналогичны.

Подставляя значение Δc_p из (6.41) в (6.40), после интегрирования получают

$$\Delta_r H_T^0 = \Delta_r H_0 + \Delta a T + \frac{\Delta b}{2} T^2 + \frac{\Delta c}{3} T^3, \quad (6.42)$$

где $\Delta_r H_0$ — константа интегрирования для данной реакции, имеющая размерность энергии и физический смысл гипотетического теплового эффекта при 0 К.

На практике при расчете $\Delta_r H_T^0$ применяют следующие приближения.

1. Пренебрегают температурной зависимостью энтальпии реакции по уравнению Кирхгофа и считают $\Delta_r H_T^0 = \Delta_r H_{298}^0 = \text{const}$.

2. Принимают $\Delta c_p = \Delta c_{p298}^0 = \text{const}$ для данной реакции. Величину Δc_{p298}^0 вычисляют по стандартным значениям теплоемкостей. В этом случае

$$\Delta_r H_T^0 = \Delta_r H_{298}^0 + \Delta c_p (T - 298). \quad (6.43)$$

Стандартная энтропия реакции при $T \neq 298$ К

$$\Delta_r S_T^0 = \Delta_r S_{298}^0 + \int_{298}^T \frac{\Delta c_p}{T} dT, \quad (6.44)$$

где Δc_p рассчитывают по (6.41).

Подставляя Δc_p из (6.41) в (6.44), после интегрирования получают

$$\Delta_r S_T^0 = \Delta_r S_0 + \Delta a \ln T + \Delta b T + \frac{\Delta c}{2} T^2, \quad (6.45)$$

где $\Delta_r S_0$ — константа интегрирования для данной реакции, имеющая размерность теплоемкости и физический смысл гипотетической энтропии реакции при 0 К.

На практике при расчете $\Delta_r S_T^0$ применяют следующие приближения:

1) пренебрегают температурной зависимостью стандартной энтропии реакции и считают $\Delta_r S_T^0 = \Delta_r S_{298}^0 = \text{const}$;

2) принимают $\Delta c_p = \Delta c_{p,298}^0 = \text{const}$ для данной реакции. В этом случае

$$\Delta_r S_T^0 = \Delta_r S_{298}^0 + \Delta c_p \ln \frac{T}{298}. \quad (6.46)$$

При расчете $\Delta_r G_T^0$ используют следующие приближения.

1. Принимают стандартные энтальпию и энтропию реакции не зависящими от температуры: $\Delta_r H_T^0 = \Delta_r H_{298}^0 = \text{const}$; $\Delta_r S_T^0 = \Delta_r S_{298}^0 = \text{const}$. При этом (6.24) примет вид

$$\Delta_r G_T^0 = \Delta_r H_{298}^0 - T \Delta_r S_{298}^0. \quad (6.47)$$

Эта зависимость в координатах $T - \Delta_r G_T^0$ представляет собой в отсутствие фазовых переходов в системе прямую линию. Роль температурного коэффициента выполняет стандартная энтропия реакции $\Delta_r S_{298}^0$, взятая с обратным знаком: чем больше величина $\Delta_r S_{298}^0$, тем сильнее зависимость $\Delta_r G_T^0 = f(T)$; при $\Delta_r S_{298}^0 \approx 0$ $\Delta_r G_T^0 \approx \Delta_r H_{298}^0 = \text{const}$ — температурная зависимость $\Delta_r G_T^0$ отсутствует.

Графики $\Delta_r G_T^0 = f(T)$, построенные по уравнению (6.47), для различных реакций приведены на рис. 6.3 (четыре типа химических реакций, вы-

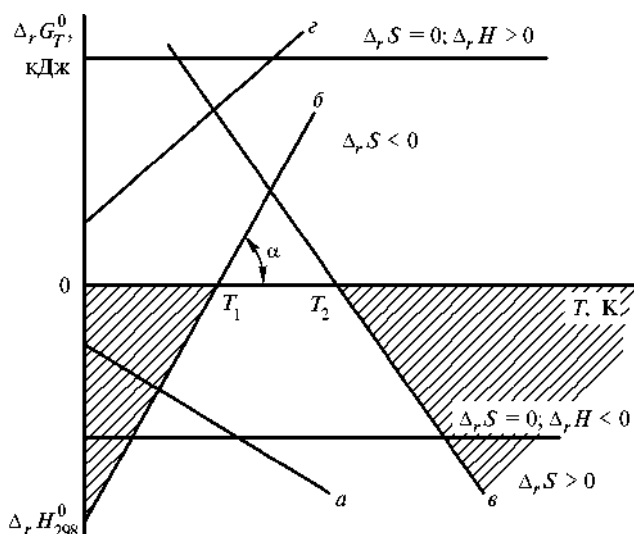


Рис. 6.3. Зависимость энергии Гиббса различных химических реакций от температуры в предположении $\Delta_r H_T^0 = \Delta_r H_{298}^0 = \text{const}$; $\Delta_r S_T^0 = \Delta_r S_{298}^0 = \text{const}$ (заштрихованы области термодинамически возможного самопроизвольного протекания реакций б и в)

деленные при анализе выражения (6.24), отмечены буквами а–в). Тангенс угла наклона прямой ($\text{tg } \alpha = -\Delta_r S_{298}^0$) равен коэффициенту при температуре в (6.47); отрезок, отсекаемый прямой на оси ординат при $T = 0 \text{ K}$, равен свободному члену $\Delta_r H_{298}^0$. Из рис. 6.3 ясно, что с изменением температуры возможно изменение знака $\Delta_r G_T^0$, следовательно, изменение направления самопроизвольного протекания процесса (точки T_1 и T_2 на оси абсцисс). Область под осью абсцисс соответствует самопроизвольным реакциям: $\Delta_r G_T^0 < 0$.

2. С учетом $\Delta c_p = \Delta c_{p,298}^0$ вычисляют по уравнениям (6.43) и (6.46) величины $\Delta_r H_T^0$ и $\Delta_r S_T^0$ соответственно, а затем по уравнению (6.24) рассчитывают $\Delta_r G_T^0$.

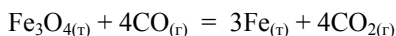


Практические занятия

Энергетика химических реакций и фазовых переходов

Примеры решения задач

Задача 1. Рассчитать стандартную энтальпию (стандартный тепловой эффект при постоянном давлении) реакции



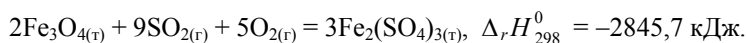
по стандартным энтальпиям образования исходных веществ и продуктов.

Решение. Согласно первому следствию из закона Гесса, стандартная энтальпия данной реакции

$$\begin{aligned} Q_p = \Delta_r H_{298}^0 &= 3\Delta_f H_{298}^0 \text{Fe}_{(\text{т})} + 4\Delta_f H_{298}^0 \text{CO}_{2(\text{г})} - \Delta_f H_{298}^0 \text{Fe}_3\text{O}_{4(\text{т})} - 4\Delta_f H_{298}^0 \text{CO}_{(\text{г})} = \\ &= 3 \cdot 0 + 4(-393,5) - (-1117,1) - 4(-110,5) = -14,9 \text{ кДж} \quad (Q_p < 0). \end{aligned}$$

Данная реакция является экзотермической.

Задача 2. По термохимическому уравнению рассчитать стандартную энтальпию образования продукта реакции:



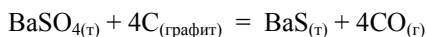
Решение. Согласно первому следствию из закона Гесса, стандартная энтальпия данной реакции

$$\Delta_r H_{298}^0 = 3\Delta_f H_{298}^0 \text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3(\text{т}) - 2\Delta_f H_{298}^0 \text{Fe}_3\text{O}_4(\text{т}) - 9\Delta_f H_{298}^0 \text{SO}_2(\text{г}) - 5\Delta_f H_{298}^0 \text{O}_2(\text{г}),$$

следовательно, стандартная энтальпия образования $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3(\text{т})$

$$\begin{aligned} \Delta_f H_{298}^0 \text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3(\text{т}) &= \frac{1}{3} (\Delta_r H_{298}^0 + 2\Delta_f H_{298}^0 \text{Fe}_3\text{O}_4(\text{т}) + 9\Delta_f H_{298}^0 \text{SO}_2(\text{г}) + 5\Delta_f H_{298}^0 \text{O}_2(\text{г})) = \\ &= \frac{1}{3} [-2845,7 + 2(-1117,1) + 9(-296,9) + 5 \cdot 0] = -2584 \text{ кДж/моль}. \end{aligned}$$

Задача 3. Для реакции



рассчитать стандартные тепловые эффекты при постоянных давлении (Q_p) и объеме (Q_V).

Решение. Согласно первому следствию из закона Гесса, стандартный тепловой эффект при постоянном давлении

$$Q_p = \Delta_r H_{298}^0 = \Delta_f H_{298 \text{ BaS (т)}}^0 + 4\Delta_f H_{298 \text{ CO (г)}}^0 - \Delta_f H_{298 \text{ BaSO}_4 \text{ (т)}}^0 - 4\Delta_f H_{298 \text{ C (графит)}}^0 = \\ = -460,5 + 4(-110,5) - (-1465,0) - 4 \cdot 0 = 562,5 \text{ кДж} = 562500 \text{ Дж}.$$

Стандартные энтальпии $\Delta_r H_{298}^0$ и внутренняя энергия $\Delta_r U_{298}^0$ реакции связаны уравнением

$$\Delta_r H_{298}^0 = \Delta_r U_{298}^0 + \Delta \nu_r RT,$$

где $\Delta \nu_r$ — разность числа молей газов в продуктах и исходных веществах.

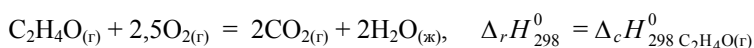
Следовательно, $Q_V = \Delta_r U_{298}^0 = \Delta_r H_{298}^0 - \Delta \nu_r RT$. Для приведенной реакции $\Delta \nu_r = 4 - 0 = 4$ моль.

Отсюда стандартный тепловой эффект при постоянном объеме

$$Q_V = \Delta_r U_{298}^0 = 562500 - 4 \cdot 8,31 \cdot 298 = 552594 \text{ Дж} \cong 552,6 \text{ кДж}.$$

Задача 4. Рассчитать стандартную энтальпию образования ацетальдегида по его стандартной энтальпии сгорания: $\Delta_c H_{298 \text{ C}_2\text{H}_4\text{O (г)}}^0 = -1192,4 \text{ кДж/моль}$.

Решение. По определению стандартной энтальпии сгорания, уравнение реакции сгорания 1 моль ацетальдегида имеет вид



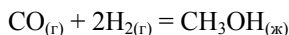
Согласно первому следствию из закона Гесса,

$$\Delta_c H_{298 \text{ C}_2\text{H}_4\text{O (г)}}^0 = \Delta_r H_{298}^0 = 2\Delta_f H_{298 \text{ CO}_2 \text{ (г)}}^0 + 2\Delta_f H_{298 \text{ H}_2\text{O (ж)}}^0 - \\ - \Delta_f H_{298 \text{ C}_2\text{H}_4\text{O (г)}}^0 - 2,5\Delta_f H_{298 \text{ O}_2 \text{ (г)}}^0,$$

следовательно, стандартная энтальпия образования ацетальдегида

$$\Delta_f H_{298 \text{ C}_2\text{H}_4\text{O (г)}}^0 = 2\Delta_f H_{298 \text{ CO}_2 \text{ (г)}}^0 + 2\Delta_f H_{298 \text{ H}_2\text{O (ж)}}^0 - 2,5\Delta_f H_{298 \text{ O}_2 \text{ (г)}}^0 - \Delta_c H_{298 \text{ C}_2\text{H}_4\text{O (г)}}^0 = \\ = 2(-393,5) + 2(-285,8) - 2,5 \cdot 0 - (-1192,4) = -166,2 \text{ кДж/моль}.$$

Задача 5. Вычислить стандартную энтальпию реакции синтеза метанола

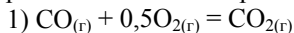


с использованием стандартных энтальпий сгорания веществ-участников реакции, если стандартная энтальпия сгорания метанола $\Delta_c H_{298 \text{ CH}_3\text{OH (ж)}}^0 = -726,6 \text{ кДж/моль}$.

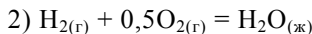
Решение. В соответствии со вторым следствием из закона Гесса, тепловой эффект данной реакции

$$\Delta_r H_{298}^0 = \Delta_c H_{298 \text{ CO(г)}}^0 + 2\Delta_c H_{298 \text{ H}_2(\text{г})}^0 - \Delta_c H_{298 \text{ CH}_3\text{OH(ж)}}^0.$$

Первые два слагаемых в правой части этого уравнения находят с использованием стандартной энтальпии сгорания:



$$\Delta_r H_{298}^0 (1) = \Delta_c H_{298 \text{ CO(г)}}^0 = \Delta_f H_{298 \text{ CO}_{2(\text{г})}}^0 - \Delta_f H_{298 \text{ CO(г)}}^0 = -393,5 - (-110,5) = -283 \text{ кДж/моль};$$



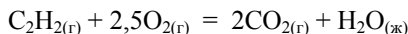
$$\Delta_r H_{298}^0 (2) = \Delta_c H_{298 \text{ H}_2(\text{г})}^0 = \Delta_f H_{298 \text{ H}_2\text{O(ж)}}^0 = -285,8 \text{ кДж/моль}.$$

Отсюда искомая величина

$$\Delta_r H_{298}^0 = -283 + 2(-285,8) - (-726,6) = -128,0 \text{ кДж}.$$

Задача 6. Вычислить стандартную энтальпию сгорания ацетилена C_2H_2 по его стандартной энтальпии образования $\Delta_f H_{298 \text{ C}_2\text{H}_2(\text{г})}^0 = 226,8 \text{ кДж/моль}$. Рассчитать стандартный тепловой эффект сгорания 7,33 л C_2H_2 (объем измерен при температуре 17 °C и $p = 98,6 \text{ кПа}$) при постоянном давлении.

Решение. Запишем уравнение реакции сгорания одного моля ацетилена:



Согласно первому следствию из закона Гесса и определению стандартной энтальпии сгорания вещества,

$$\begin{aligned} \Delta_r H_{298}^0 &= \Delta_c H_{298 \text{ C}_2\text{H}_2(\text{г})}^0 = 2\Delta_f H_{298 \text{ CO}_2(\text{г})}^0 + \Delta_f H_{298 \text{ H}_2\text{O}(\text{ж})}^0 - \Delta_f H_{298 \text{ C}_2\text{H}_2(\text{г})}^0 - \\ &- 2,5\Delta_f H_{298 \text{ O}_2(\text{г})}^0 = 2(-393,5) + (-285,8) - 226,8 - 2,5 \cdot 0 = -1299,6 \text{ кДж/моль C}_2\text{H}_2. \end{aligned}$$

Для вычисления количества вещества ацетилена приводят объем газа к нормальным условиям ($p_0 = 101,3 \text{ кПа}$, $T_0 = 273 \text{ К}$) по объединенному газовому закону:

$$\begin{aligned} \frac{p_0 V_0}{T_0} &= \frac{pV}{T}; \\ V_0 &= \frac{pVT_0}{p_0 T} = \frac{98,6 \cdot 7,33 \cdot 273}{101,3(273 + 17)} \cong 6,72 \text{ л}. \end{aligned}$$

Учитывая, что 1 моль газа при н.у. по закону Авогадро занимает объем 22,4 л, определяют

$$n_{\text{C}_2\text{H}_2} = \frac{V_{\text{C}_2\text{H}_2}}{V_M} = \frac{6,72}{22,4} = 0,3 \text{ моль}.$$

$$\text{Отсюда } Q_p = \Delta_r H_{298}^0 n_{\text{C}_2\text{H}_2} = -1299,6 \cdot 0,3 \cong -389,9 \text{ кДж}.$$

Задача 7. Рассчитать стандартную энтальпию образования озона из молекулярного кислорода, используя стандартные энтальпии реакций окисления оксида меди (I) кислородом и озоном:

| Уравнение реакции | $\Delta_r H_{298}^0$, кДж |
|---|----------------------------|
| $\text{Cu}_2\text{O}_{(т)} + \frac{1}{2} \text{O}_{2(г)} = 2\text{CuO}_{(т)} \dots\dots\dots$ | -150,8 |
| $\text{Cu}_2\text{O}_{(т)} + \frac{1}{3} \text{O}_{3(г)} = 2\text{CuO}_{(т)} \dots\dots\dots$ | -198,2 |

Решение. В соответствии с методом термохимических схем вычитают из первого уравнения второе и получают третье уравнение реакции:

$$\frac{1}{2} \text{O}_{2(г)} = \frac{1}{3} \text{O}_{3(г)}$$

Стандартные энтальпии (тепловые эффекты) реакций будут алгебраически связаны между собой так же, как их материальные балансы, т.е.

$$\Delta_r H_{298}^0 = \Delta_r H_{298}^0 - \Delta_r H_{298}^0 = -150,8 - (-198,2) = 47,4 \text{ кДж}.$$

Приведя уравнение реакции путем умножения обеих его частей на 3 к 1 моль озона, получают уравнение реакции, стандартная энтальпия которой отвечает искомому значению:

$$1,5\text{O}_{2(г)} = \text{O}_{3(г)}; \quad \Delta_r H_{298}^0 = \Delta_f H_{298}^0 \text{ O}_{3(г)} = 3 \cdot 47,4 = 142,2 \text{ кДж/моль}.$$

Задача 8. Рассчитать энергию химической связи в молекуле воды, если известны стандартная энтальпия образования газообразной воды и энергии диссоциации молекул водорода и кислорода: $\Delta_f H_{298}^0 \text{ H}_2\text{O}_{(г)} = -241,8 \text{ кДж/моль}$; $E_{\text{д H}_2} = 436 \text{ кДж/моль}$; $E_{\text{д O}_2} = 498 \text{ кДж/моль}$.

Решение. Реакцию образования 1 моль газообразной воды записывают через стадии диссоциации соответствующих количеств веществ водорода и кислорода на атомы и соединения их в молекулу:

$$1) \text{H}_{2(г)} = 2\text{H}_{(г)} \quad (\Delta_r H = E_{\text{д H}_2} = 436 \text{ кДж});$$

$$2) 0,5\text{O}_{2(г)} = \text{O}_{(г)} \quad (\Delta_r H = 0,5 \cdot E_{\text{д O}_2} = 0,5 \cdot 498 = 249 \text{ кДж});$$

$$3) 2\text{H}_{(г)} + \text{O}_{(г)} = \text{H}_2\text{O}_{(г)} \quad (\Delta_r H).$$

Суммируя уравнения, получают реакцию образования газообразной воды из простых веществ:

$$4) \text{H}_{2(г)} + 0,5\text{O}_{2(г)} = \text{H}_2\text{O}_{(г)}$$

тепловой эффект которой $\Delta_r H = \Delta_{r1} H + \Delta_{r2} H + \Delta_{r3} H = \Delta_f H_{298}^0 \text{H}_2\text{O}(\text{г}) = -241,8 \text{ кДж}$.

Следовательно, $\Delta_{r3} H = \Delta_{r4} H - \Delta_{r1} H - \Delta_{r2} H = -241,8 - 436 - 249 = -926,8 \text{ кДж}$. Так как в одной молекуле воды имеется две связи O—H и при разрыве химических связей энергия поглощается, то $E_{\text{св H—O}} = -\frac{\Delta_{r3} H}{2} = 0,5 \cdot 926,8 = 463,4 \text{ кДж/связь}$.

Таким образом, энергию химической связи можно рассчитать, используя табличные значения энтальпий химических реакций и энергий диссоциации.

Задача 9. Рассчитать энергию кристаллической решетки хлорида кальция, если известны следующие термодинамические величины:

стандартная энтальпия образования хлорида кальция $\Delta_f H_{298}^0 \text{CaCl}_2 (\text{т}) = -795 \text{ кДж/моль}$;

энтальпия сублимации кальция $\Delta_{\text{sub}} H_{298}^0 \text{Ca} (\text{г}) = 177,3 \text{ кДж/моль}$;

первая и вторая энергии ионизации атома кальция $E_{\text{I Ca}} = 589,8 \text{ кДж/моль}$, $E_{\text{II Ca}} = 1145 \text{ кДж/моль}$;

энергия диссоциации молекулы хлора $E_{\text{д Cl}_2} = 242,6 \text{ кДж/моль}$;

сродство к электрону атома хлора $E_{\text{ACl}} = -348,8 \text{ кДж/моль}$.

Решение. Представляют процесс образования кристаллического хлорида кальция из простых веществ как первый путь и из ионов — второй путь.

Первый путь: $\text{Ca} (\text{г}) + \text{Cl}_2 (\text{г}) = \text{CaCl}_2 (\text{т})$; $\Delta_f H_{298}^0 \text{CaCl}_2 (\text{т}) = -795 \text{ кДж/моль}$.

Второй путь рассматривают как сумму последовательных стадий.

1. Сублимация кристаллического кальция (переход из твердого состояния в газообразное):

$\text{Ca} (\text{т}) = \text{Ca} (\text{г})$; $\Delta_r H_1 = \Delta_{\text{sub}} H_{298}^0 \text{Ca} (\text{г}) = 177,3 \text{ кДж/моль}$;

2. Отрыв двух электронов от атома кальция (сумма первой и второй энергии ионизации):

$\text{Ca} (\text{г}) - 2e = \text{Ca}^{2+} (\text{г})$; $\Delta_r H_2 = E_{\text{I Ca}} + E_{\text{II Ca}} = 589,8 + 1145 = 1734,8 \text{ кДж/моль}$;

3. Диссоциация молекул хлора на атомы:

$\text{Cl}_2 (\text{г}) = 2\text{Cl} (\text{г})$; $\Delta_r H_3 = E_{\text{д Cl}_2} = 242,6 \text{ кДж/моль}$;

4. Присоединение двух электронов к двум атомам хлора (удвоенная энергия сродства к электрону):

$2\text{Cl} (\text{г}) + 2e = 2\text{Cl}^- (\text{г})$; $\Delta_r H_4 = 2E_{\text{ACl}} = 2(-348,8) = -697,6 \text{ кДж}$;

5. Взаимодействие ионов Ca^{2+} и Cl^- :

$\text{Ca}^{2+} (\text{г}) + 2\text{Cl}^- (\text{г}) = \text{CaCl}_2 (\text{т})$; $\Delta_r H_5 = -E_{\text{кр. реш CaCl}_2}$

Энергия кристаллической решетки $E_{\text{кр. реш}}$ — энергия, которую необходимо затратить на разрыв ионных связей в решетке и последующее удаление ионов

достаточно большое расстояние, на котором не проявляются силы межмолекулярного взаимодействия. Согласно этому определению, $E_{\text{кр. реш}}$ равна взятой с обратным знаком энтальпии реакции 5. Непосредственный синтез хлорида кальция из простых веществ и сумма реакций 1–5 приводят к одному и тому же продукту при одинаковых исходных веществах (можно убедиться в этом, сложив уравнения процессов 1–5).

В соответствии с законом Гесса,

$$\Delta_f H_{298 \text{ CaCl}_2(\text{т})}^0 = \Delta_r H_1 + \Delta_r H_2 + \Delta_r H_3 + \Delta_r H_4 + \Delta_r H_5,$$

следовательно, $E_{\text{кр. реш CaCl}_2} = -\Delta_r H_5 = \Delta_r H_1 + \Delta_r H_2 + \Delta_r H_3 + \Delta_r H_4 - \Delta_f H_{298 \text{ CaCl}_2(\text{т})}^0 = 177,3 + 1734,8 + 242,6 - 697,6 - (-795) = 2252,1 \text{ кДж/моль}$.

Задачи для самостоятельного решения

При решении задач используйте данные, приведенные в табл. П.5.1. и П.5.2.
1–14. Рассчитайте стандартную энтальпию (стандартный тепловой эффект при постоянном давлении) приведенных реакций, предварительно подобрав стехиометрические коэффициенты уравнений.

| № | Реакция | № | Реакция |
|---|--|----|--|
| 1 | $\text{NH}_3(\text{г}) + \text{O}_2(\text{г}) = \text{NO}(\text{г}) + \text{H}_2\text{O}(\text{г})$ | 8 | $\text{SiH}_4(\text{г}) + \text{O}_2(\text{г}) = \text{SiO}_2(\text{т}) + \text{H}_2\text{O}_{(\text{ж})}$ |
| 2 | $\text{Fe}_2\text{O}_3(\text{т}) + \text{Mg}(\text{т}) = \text{Fe}(\text{т}) + \text{MgO}(\text{т})$ | 9 | $\text{ZnS}(\text{т}) + \text{O}_2(\text{г}) = \text{ZnO}(\text{т}) + \text{SO}_2(\text{г})$ |
| 3 | $\text{H}_2\text{S}(\text{г}) + \text{O}_2(\text{г}) = \text{SO}_2(\text{г}) + \text{H}_2\text{O}_{(\text{ж})}$ | 10 | $\text{MgCO}_3(\text{т}) = \text{MgO}(\text{т}) + \text{CO}_2(\text{г})$ |
| 4 | $\text{WO}_3(\text{т}) + \text{H}_2(\text{г}) = \text{W}(\text{т}) + \text{H}_2\text{O}(\text{г})$ | 11 | $\text{SO}_3(\text{ж}) + \text{H}_2\text{O}_{(\text{ж})} = \text{H}_2\text{SO}_{4(\text{ж})}$ |
| 5 | $\text{HNO}_3(\text{ж}) = \text{NO}_2(\text{г}) + \text{H}_2\text{O}_{(\text{ж})} + \text{O}_2(\text{г})$ | 12 | $\text{C}_6\text{H}_6(\text{ж}) + \text{O}_2(\text{г}) = \text{CO}_2(\text{г}) + \text{H}_2\text{O}_{(\text{ж})}$ |
| 6 | $\text{FeSO}_4(\text{г}) = \text{Fe}_2\text{O}_3(\text{т}) + \text{SO}_2(\text{г}) + \text{O}_2(\text{г})$ | 13 | $\text{TiCl}_4(\text{г}) + \text{Mg}(\text{т}) = \text{Ti}(\text{т}) + \text{MgCl}_2(\text{т})$ |
| 7 | $\text{Na}_2\text{CO}_3(\text{т}) + \text{SiO}_2(\text{г}) =$ $= \text{Na}_2\text{SiO}_3(\text{т}) + \text{CO}_2(\text{г})$ | 14 | $\text{CuO}(\text{т}) + \text{NH}_4\text{Cl}(\text{г}) =$ $= \text{Cu}(\text{т}) + \text{H}_2\text{O}_{(\text{ж})} + \text{HCl}(\text{г}) + \text{N}_2(\text{г})$ |

15–24. Рассчитайте стандартные энтальпии ($\Delta_r H_{298}^0$) и стандартные внутренние энергии ($\Delta_r U_{298}^0$) приведенных реакций.

| № | Уравнение реакции | № | Уравнение реакции |
|----|---|----|---|
| 15 | $\text{N}_2(\text{г}) + 3\text{H}_2(\text{г}) = 2\text{NH}_3(\text{г})$ | 20 | $\text{C}_2\text{H}_2(\text{г}) + 2\text{H}_2(\text{г}) = \text{C}_2\text{H}_6(\text{г})$ |
| 16 | $\text{n-C}_8\text{H}_{18(\text{г})} = \text{n-C}_4\text{H}_{10(\text{г})} + \text{C}_4\text{H}_{8(\text{г})}$ бутен-1 | 21 | $\text{CH}_4(\text{г}) + 2\text{H}_2\text{O}(\text{г}) = \text{CO}_2(\text{г}) + 4\text{H}_2(\text{г})$ |
| 17 | $4\text{HCl}(\text{г}) + \text{O}_2(\text{г}) = 2\text{Cl}_2(\text{г}) + 2\text{H}_2\text{O}_{(\text{ж})}$ | 22 | $\text{CH}_4(\text{г}) + \text{H}_2\text{O}(\text{г}) = \text{CO}(\text{г}) + 3\text{H}_2(\text{г})$ |
| 18 | $\text{Fe}_2\text{O}_3(\text{г}) + 3\text{CO}(\text{г}) = 2\text{Fe}(\text{т}) + 3\text{CO}_2(\text{г})$ | 23 | $\text{CO}(\text{г}) + \text{H}_2\text{O}(\text{г}) = \text{CO}_2(\text{г}) + \text{H}_2(\text{г})$ |
| 19 | $2\text{SO}_2(\text{г}) + \text{O}_2(\text{г}) = 2\text{SO}_3(\text{г})$ | 24 | $\text{N}_2\text{O}_4(\text{г}) + \text{O}_3(\text{г}) = \text{N}_2\text{O}_{5(\text{к})} + \text{O}_2(\text{г})$ |

25–34. По термохимическим уравнениям рассчитайте стандартную энтальпию образования исходных веществ ($\Delta_f H_{298}^0$, кДж/моль), если известны стандартные энтальпии химических реакций.

| № | Уравнение реакции | $\Delta_r H_{298}^0$, кДж |
|----|--|----------------------------|
| 25 | $2\text{AgNO}_{3(\text{т})} = 2\text{Ag}_{(\text{т})} + 2\text{NO}_{2(\text{г})} + \text{O}_{2(\text{г})}$ | 317,4 |
| 26 | $2\text{Pb}(\text{NO}_3)_{2(\text{т})} = 2\text{PbO}_{(\text{т})} + 4\text{NO}_{2(\text{г})} + \text{O}_{2(\text{г})}$ | 601,6 |
| 27 | $4\text{NaClO}_{3(\text{т})} = 3\text{NaClO}_{4(\text{т})} + \text{NaCl}_{(\text{т})}$ | –97,9 |
| 28 | $4\text{FeSO}_{4(\text{т})} = 2\text{Fe}_2\text{O}_{3(\text{т})} + 4\text{SO}_{2(\text{г})} + \text{O}_{2(\text{г})}$ | 886,0 |
| 29 | $2\text{Al}(\text{OH})_{3(\text{т})} = \text{Al}_2\text{O}_{3(\text{т})} + 3\text{H}_2\text{O}_{(\text{ж})}$ | 96,6 |
| 30 | $2\text{Fe}(\text{OH})_{3(\text{т})} = \text{Fe}_2\text{O}_{3(\text{т})} + 3\text{H}_2\text{O}_{(\text{ж})}$ | –26,4 |
| 31 | $\text{Fe}(\text{CO})_{5(\text{ж})} = \text{Fe}_{(\text{т})} + 5\text{CO}_{(\text{г})}$ | 211,5 |
| 32 | $4\text{HNO}_{3(\text{ж})} = 4\text{NO}_{2(\text{г})} + 2\text{H}_2\text{O}_{(\text{ж})} + \text{O}_{2(\text{г})}$ | 261,6 |
| 33 | $\text{NH}_4\text{NO}_{3(\text{т})} = \text{N}_2\text{O}_{(\text{г})} + 2\text{H}_2\text{O}_{(\text{ж})}$ | –124,6 |
| 34 | $(\text{NH}_4)_2\text{Cr}_2\text{O}_{7(\text{т})} = \text{Cr}_2\text{O}_{3(\text{т})} + \text{N}_{2(\text{г})} + 4\text{H}_2\text{O}_{(\text{ж})}$ | –484,7 |

35–44. По термохимическим уравнениям рассчитайте стандартную энтальпию образования продуктов ($\Delta_f H_{298}^0$, кДж/моль), если известны стандартные энтальпии химических реакций.

| № | Уравнение реакции | $\Delta_r H_{298}^0$, кДж |
|----|---|----------------------------|
| 35 | $\text{K}_2\text{O}_{(\text{т})} + \text{H}_2\text{O}_{(\text{ж})} + 2\text{CO}_{2(\text{г})} = 2\text{KHCO}_{3(\text{т})}$ | –482,6 |
| 36 | $\text{K}_2\text{O}_{(\text{т})} + \text{CO}_{2(\text{г})} = \text{K}_2\text{CO}_{3(\text{т})}$ | –389,4 |
| 37 | $2\text{Cr}_2\text{O}_{3(\text{т})} + 6\text{SO}_{2(\text{г})} + 3\text{O}_{2(\text{г})} = 2\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_{3(\text{т})}$ | –2553,4 |
| 38 | $2\text{Al}_2\text{O}_{3(\text{т})} + 6\text{SO}_{2(\text{г})} + 3\text{O}_{2(\text{г})} = 2\text{Al}_2(\text{SO}_4)_{3(\text{т})}$ | –1751,0 |
| 39 | $4\text{CaO}_{(\text{т})} + \text{P}_4\text{O}_{10(\text{т})} + 2\text{H}_2\text{O}_{(\text{ж})} = 4\text{CaHPO}_{4(\text{т})}$ | –1164,8 |
| 40 | $6\text{CaO}_{(\text{т})} + \text{P}_4\text{O}_{10(\text{т})} = 2\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_{2(\text{т})}$ | –1450,2 |
| 41 | $2\text{FeO}_{(\text{т})} + 3\text{SO}_{2(\text{г})} + 2\text{O}_{2(\text{г})} = \text{Fe}_2(\text{SO}_4)_{3(\text{т})}$ | –1148,5 |
| 42 | $2\text{Fe}_2\text{O}_{3(\text{т})} + 6\text{SO}_{2(\text{г})} + 3\text{O}_{2(\text{г})} = 2\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_{3(\text{т})}$ | –1742,2 |
| 43 | $\text{Fe}^{3+}_{(\text{п})} + 6\text{CN}^{-}_{(\text{п})} = [\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}_{(\text{п})}$ | –225,7 |
| 44 | $\text{Fe}^{2+}_{(\text{п})} + 6\text{CN}^{-}_{(\text{п})} = [\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}_{(\text{п})}$ | –289,9 |

45–56. Вычислите стандартные энтальпии образования $\Delta_f H_{298}^0$ следующих веществ по их стандартным энтальпиям сгорания $\Delta_c H_{298}^0$.

| № | Вещество | Химическая формула и агрегатное состояние | $\Delta_c H_{298}^0$, кДж/моль |
|----|--------------------|--|---------------------------------|
| 45 | Ацетилен | $C_2H_{2(g)}$ | -1299,6 |
| 46 | Этилен | $C_2H_{4(g)}$ | -1411,0 |
| 47 | Этан | $C_2H_{6(g)}$ | -1559,9 |
| 48 | Бензол | $C_6H_{6(ж)}$ | -3267,7 |
| 49 | Этанол | $C_2H_6O_{(ж)}$ | -1366,9 |
| 50 | Ацетон | $C_3H_6O_{(ж)}$ | -1789,8 |
| 51 | Глицерин | $C_3H_8O_{3(ж)}$ | -1664,4 |
| 52 | Этилацетат | $C_4H_8O_{2(ж)}$ | -2247,7 |
| 53 | Бензойная кислота | $C_7H_6O_{2(т)}$ | -3227,5 |
| 54 | Метилхлорид | $CH_3Cl_{(г)}$ | -689,1 |
| 55 | Дисульфид углерода | $CS_{2(ж)}$ | -1075,0 |
| 56 | Анилин | $C_6H_7N_{(ж)}$ | -3396,2 |

57–64. Рассчитайте стандартную энтальпию перечисленных реакций с использованием стандартных энтальпий сгорания веществ-участников.

| № | Уравнение реакции | № | Уравнение реакции |
|----|--|----|--|
| 57 | $C_2H_{4(г)} + H_{2(г)} = C_2H_{6(г)}$ | 61 | $3C_2H_{2(г)} = C_6H_{6(г)}$ |
| 58 | $C_2H_{2(г)} + H_{2(г)} = C_2H_{4(г)}$ | 62 | $2C_2H_6O_{(ж)} = C_4H_{10}O_{(ж)} + H_2O_{(ж)}$ |
| 59 | $C_2H_{2(г)} + 2H_{2(г)} = C_2H_{6(г)}$ | 63 | $C_2H_6O_{(ж)} = C_2H_{4(г)} + H_2O_{(ж)}$ |
| 60 | $C_6H_{6(ж)} + 3H_{2(г)} = C_6H_{12(ж)}$ | 64 | $CH_3COOH_{(ж)} + C_2H_6O_{(ж)} =$ $= CH_3COOC_2H_5_{(ж)} + H_2O_{(ж)}$ |

65–68. Вычислите стандартный тепловой эффект сгорания вещества или смеси при постоянном давлении.

| № | Вещество (смесь), масса (количество, объем, состав) |
|----|--|
| 65 | 300 г этанола $C_2H_5OH_{(ж)}$ |
| 66 | 5 моль бензола $C_6H_{6(ж)}$ |
| 67 | 5,02 л ацетилена C_2H_2 (объем измерен при давлении 745 мм рт. ст. и температуре 27 °C) |
| 68 | 100 л пропан (C_3H_8)-бутановой (C_4H_{10}) смеси, содержащей 70 % (об.) пропана (объем измерен при давлении 750 мм рт. ст. и температуре 20 °C) |

69–72. Используя стандартные энтальпии реакций окисления оксидов металлов кислородом и озоном, рассчитайте стандартную энтальпию образования озона из молекулярного кислорода.

| № | Уравнение реакции | $\Delta_f H_{298}^0$, кДж |
|----|---|----------------------------|
| 69 | $\text{GeO}_{(т)} + \frac{1}{2}\text{O}_{2(г)} = \text{GeO}_{2(т)}$ | -299,7 |
| | $\text{GeO}_{(т)} + \frac{1}{3}\text{O}_{3(г)} = \text{GeO}_{2(т)}$ | -347,1 |
| 70 | $\text{SnO}_{(т)} + \frac{1}{2}\text{O}_{2(г)} = \text{SnO}_{2(т)}$ | -294,8 |
| | $\text{SnO}_{(т)} + \frac{1}{3}\text{O}_{3(г)} = \text{SnO}_{2(т)}$ | -342,2 |
| 71 | $\text{MnO}_{(т)} + \frac{1}{2}\text{O}_{2(г)} = \text{MnO}_{2(т)}$ | -136,4 |
| | $\text{MnO}_{(т)} + \frac{1}{3}\text{O}_{3(г)} = \text{MnO}_{2(т)}$ | -183,8 |
| 72 | $3\text{CoO}_{(т)} + \frac{1}{2}\text{O}_{2(г)} = \text{Co}_3\text{O}_{4(т)}$ | -161,1 |
| | $3\text{CoO}_{(т)} + \frac{1}{3}\text{O}_{3(г)} = \text{Co}_3\text{O}_{4(т)}$ | -208,5 |

73. Вычислите энергию химической связи в молекуле оксида азота (II), если известны его стандартная энтальпия образования и энергии диссоциации молекул азота и кислорода:

$$\Delta_f H_{298}^0 \text{ NO}_{(г)} = 91,3 \text{ кДж/моль}; E_{\text{д N}_2} = 946 \text{ кДж/моль}; E_{\text{д O}_2} = 498 \text{ кДж/моль}.$$

74. Определите энергию химической связи в молекуле оксида углерода (II), если известны его стандартная энтальпия образования, энтальпия сублимации (атомизации) графита и энергия диссоциации молекул кислорода:

$$\Delta_f H_{298}^0 \text{ CO}_{(г)} = -110,5 \text{ кДж/моль}; \Delta_{\text{sub}} H_{298}^0 \text{ C(графит)} = 712,5 \text{ кДж/моль};$$

$$E_{\text{д O}_2} = 498 \text{ кДж/моль}.$$

75. Рассчитайте энтальпию образования фторида серы (VI) из атомов и среднюю энергию связи S—F, если известны его стандартная энтальпия образования, энтальпия сублимации (атомизации) серы и энергия диссоциации молекул фтора:

$$\Delta_f H_{298}^0 \text{ SF}_6_{(г)} = -1219 \text{ кДж/моль}; \Delta_{\text{sub}} H_{298}^0 \text{ S(т ромб.)} = 273,0 \text{ кДж/моль};$$

$$E_{\text{д F}_2} = 159 \text{ кДж/моль}.$$

76. Вычислите энергию кристаллической решетки фторида калия, если известны следующие термодинамические величины: стандартная энтальпия образования фторида калия $\Delta_f H_{298}^0 \text{ KF}_{(т)} = -567,4 \text{ кДж/моль}$; энтальпия сублимации (атомизации) калия $\Delta_{\text{sub}} H_{298}^0 \text{ K}_{(т)} = 89,2 \text{ кДж/моль}$; первая энергия ионизации атома калия $E_{\text{ИК}} = 418,8 \text{ кДж/моль}$; энергия диссоциации молекул фтора $E_{\text{д F}_2} = 159 \text{ кДж/моль}$; сродство к электрону атома фтора $E_{\text{АФ}} = -327,9 \text{ кДж/моль}$.

77. Рассчитайте энергию кристаллической решетки бромида бария, если известны следующие термодинамические величины: стандартная энтальпия образования бромида бария $\Delta_f H_{298}^0 \text{ BaBr}_2_{(т)} = -756,5 \text{ кДж/моль}$; энтальпия сублимации (атомиза-

ции) бария $\Delta_{\text{sub}} H_{298 \text{ Ba(г)}}^0 = 174,6$ кДж/моль; первая и вторая энергии ионизации атома бария $E_{I1\text{Ba}} = 502,8$ кДж/моль; $E_{I2\text{Ba}} = 965,2$ кДж/моль; энергия диссоциации молекул брома $E_{\text{д Br}_2} = 190,1$ кДж/моль; сродство к электрону атома брома $E_{\text{дBr}} = -324,6$ кДж/моль; энтальпия испарения брома $\Delta_{\text{вар}} H_{\text{Br}_2(\text{ж})}^0 = 30,9$ кДж/моль.

Направление самопроизвольного протекания химических реакций

Примеры решения задач

Задача 1. Вычислить изменение энтропии при кристаллизации 10 кг фторида кальция, если для этой соли известны молярная теплота кристаллизации $\Delta H_{\text{кр}} = -29,7$ кДж/моль и температура кристаллизации $T_{\text{кр}} = 1691$ К при давлении $p = 101,3$ кПа.

Решение. Изменение энтропии при фазовом переходе (кристаллизации) 10 кг фторида кальция рассчитывают с учетом количества вещества n_{CaF_2} :

$$\Delta S_{\text{кр}} = \frac{\Delta H_{\text{кр}}}{T_{\text{кр}}} n_{\text{CaF}_2} = \frac{\Delta H_{\text{кр}}}{T_{\text{кр}}} \frac{m_{\text{CaF}_2}}{M_{\text{CaF}_2}},$$

где m и M — масса и молярная масса соли соответственно; $M_{\text{CaF}_2} = 78$ г/моль.

Подставляя числовые значения величин, получают

$$\Delta S_{\text{кр}} = \frac{-29700}{1691} \cdot \frac{10000}{78} \cong -2252 \text{ Дж/К} \cong -2,25 \text{ кДж/К} (\Delta S_{\text{кр}} < 0).$$

При кристаллизации вещества энтропия уменьшается.

Задача 2. Определить изменения энтальпии и энтропии при изобарном нагреве 1,6 кг сульфата меди (II) в интервале изменения температуры от 300 до 700 К. Средняя молярная теплоемкость c_p соли при постоянном давлении в указанном интервале температур является постоянной величиной, равной 114,4 Дж/(моль · К).

Решение. Подставляя в уравнения

$$\Delta H = c_p(T_2 - T_1) \quad \text{и} \quad \Delta S_p = c_p \ln \frac{T_2}{T_1}$$

числовые значения величин и учитывая количество вещества сульфата меди (II), вычисляют изменения энтальпии и энтропии при изобарном нагреве соли:

$$\Delta H = c_p(T_2 - T_1) n_{\text{CuSO}_4} = c_p(T_2 - T_1) \frac{m_{\text{CuSO}_4}}{M_{\text{CuSO}_4}} =$$

$$= 114,4 \cdot (700 - 300) \cdot \frac{1600}{160} = 457600 \text{ Дж} = 457,6 \text{ кДж};$$

$$\Delta S_p = c_p \ln \frac{T_2}{T_1} \left(\frac{m_{\text{CuSO}_4}}{M_{\text{CuSO}_4}} \right) = 114,4 \cdot \ln \frac{700}{300} \left(\frac{1600}{160} \right) \cong 969,3 \text{ Дж/К} \quad (\Delta S_p > 0).$$

При нагреве вещества энтальпия и энтропия увеличиваются.

Задача 3. Рассчитать изменения энтальпии, внутренней энергии и энтропии при изобарном и изохорном охлаждении 420 г азота в интервале температур 1200...300 К. Средняя молярная теплоемкость c_p азота при постоянном давлении в указанном интервале температур постоянна и равна 31,05 Дж/(моль · К).

Решение. В уравнения

$$\Delta H = c_p(T_2 - T_1) \quad \text{и} \quad \Delta S_p = c_p \ln \frac{T_2}{T_1}$$

подставляют числовые значения величин и учитывая количество вещества азота

$$n_{\text{N}_2} = \frac{m_{\text{N}_2}}{M_{\text{N}_2}} = \frac{420}{28} = 15 \text{ моль},$$

вычисляют изменения энтальпии и энтропии при изобарном охлаждении газа:

$$\Delta H = c_p(T_2 - T_1) n_{\text{N}_2} = 31,05 \cdot (300 - 1200) \cdot 15 = -419175 \text{ Дж} \cong -419,2 \text{ кДж};$$

$$\Delta S_p = n_{\text{N}_2} c_p \ln \frac{T_2}{T_1} = 15 \cdot 31,05 \ln \frac{300}{1200} \cong -645,7 \text{ Дж/К} \quad (\Delta S_p < 0).$$

При охлаждении вещества энтальпия и энтропия уменьшаются.

Соответствующие изменения внутренней энергии и энтропии при изохорном охлаждении газа рассчитывают по уравнениям

$$\Delta U = c_V(T_2 - T_1) \quad \text{и} \quad \Delta S_V = c_V \ln \frac{T_2}{T_1},$$

учитывая количество вещества азота $n_{\text{N}_2} = 15$ моль и соотношение для 1 моль идеального газа

$$c_V = c_p - R = 31,05 - 8,31 = 22,74 \text{ Дж/(моль · К)};$$

$$\Delta U = c_V(T_2 - T_1) n_{\text{N}_2} = 22,74(300 - 1200) \cdot 15 = -306990 \text{ Дж} \cong -307,0 \text{ кДж};$$

$$\Delta S_V = n_{\text{N}_2} c_V \ln \frac{T_2}{T_1} = 15 \cdot 22,74 \ln \frac{300}{1200} \cong -472,9 \text{ Дж/К} \quad (\Delta S_V < 0).$$

При этом $|\Delta S_f| < |\Delta S_p|$, так как при изобарном охлаждении газа энтропия дополнительно убывает за счет уменьшения объема системы.

Задача 4. Вычислить изменение энтропии при изобарно-изотермическом смешении 140 г азота, 44 г оксида углерода (IV) и 80 г неона для всей системы и для 1 моль смеси. Газы химически не взаимодействуют.

Решение. При смешении химически не взаимодействующих газов изменение энтропии вычисляют по формуле

$$\Delta_{\text{mix}} S = -n_{\text{см}} R \sum_i X_i \ln X_i.$$

Количества веществ газов равны:

$$n_{\text{N}_2} = \frac{m_{\text{N}_2}}{M_{\text{N}_2}} = \frac{140}{28} = 5 \text{ моль}; \quad n_{\text{CO}_2} = \frac{m_{\text{CO}_2}}{M_{\text{CO}_2}} = \frac{44}{44} = 1 \text{ моль};$$

$$n_{\text{Ne}} = \frac{m_{\text{Ne}}}{M_{\text{Ne}}} = \frac{80}{20} = 4 \text{ моль}.$$

Общее количество веществ газов в смеси: $n_{\text{см}} = \sum_i n_i = 5 + 1 + 4 = 10$ моль.

Молярные доли газов в смеси равны:

$$X_i = \frac{n_i}{n_{\text{см}}}; \quad X_{\text{N}_2} = 0,5; \quad X_{\text{CO}_2} = 0,1; \quad X_{\text{Ne}} = 0,4; \quad \sum_i X_i = 1.$$

Изменение энтропии при изобарно-изотермическом смешении газов

$$\Delta_{\text{mix}} S = -10 \cdot 8,31(0,5 \ln 0,5 + 0,1 \ln 0,1 + 0,4 \ln 0,4) = -10 \cdot 8,31(-0,9433) \cong \cong 78,4 \text{ Дж/К},$$

или для 1 моль смеси

$$\Delta_{\text{mix}} S = -R \sum_i X_i \ln X_i = 7,84 \text{ Дж/(моль} \cdot \text{К)} \quad (\Delta_{\text{mix}} S > 0).$$

Следовательно, при смешении газов энтропия системы возрастает.

Задача 5. Рассчитать энтропию 1 моль этанола $\text{C}_2\text{H}_6\text{O}$ в идеальном водном растворе, в котором массовая доля спирта равна 0,23.

Решение. Энтропия 1 моль этанола $S_{298}^0 = 160,7 \text{ Дж/(моль} \cdot \text{К)}$ при образовании идеального раствора с водой увеличится на величину энтропии смешения

$$\Delta_{\text{mix}} S = -R \ln X_{\text{C}_2\text{H}_6\text{O}}$$

за счет распределения молекул спирта в объеме всего раствора и возрастания беспорядка в системе. Известно, что идеальные жидкие и твердые растворы подчиняются законам идеальных газов, т.е.

$$\Delta_{\text{mix}} S_i = n_i R \ln \frac{V_{\text{см}}}{V_i} = n_i R \ln \frac{n_{\text{см}}}{n_i} = -n_i R \ln X_i,$$

где $X_i = \frac{n_i}{n_{\text{см}}}$ — молярная доля i -го компонента. Тогда энтропия смешения для всей системы $\Delta_{\text{mix}} S = \sum_i \Delta_{\text{mix}} S_i$.

Таким образом, решение данной задачи сводится к определению молярной доли этанола в растворе. Масса раствора, согласно (2.10),

$$m = \frac{m_{\text{C}_2\text{H}_6\text{O}}}{\omega_{\text{C}_2\text{H}_6\text{O}}} = \frac{M_{\text{C}_2\text{H}_6\text{O}}}{\omega_{\text{C}_2\text{H}_6\text{O}}} = \frac{12 \cdot 2 + 6 + 16}{0,23} = 200 \text{ г.}$$

Масса воды $m_{\text{H}_2\text{O}} = m - m_{\text{C}_2\text{H}_6\text{O}} = 200 - 46 = 154 \text{ г.}$

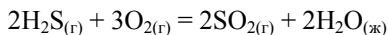
Количество вещества воды $n_{\text{H}_2\text{O}} = \frac{m_{\text{H}_2\text{O}}}{M_{\text{H}_2\text{O}}} = \frac{154}{18} = 8,556 \text{ моль.}$

Молярная доля этанола в растворе $X_{\text{C}_2\text{H}_6\text{O}} = \frac{n_{\text{C}_2\text{H}_6\text{O}}}{n_{\text{C}_2\text{H}_6\text{O}} + n_{\text{H}_2\text{O}}} = \frac{1}{1 + 8,556} = 0,1046$.

Энтропия этанола в растворе

$$\begin{aligned} S_{\text{C}_2\text{H}_6\text{O}} &= S_{298 \text{ C}_2\text{H}_6\text{O}}^0 + \Delta_{\text{mix}} S_{\text{C}_2\text{H}_6\text{O}} = S_{298 \text{ C}_2\text{H}_6\text{O}}^0 - R \ln X_{\text{C}_2\text{H}_6\text{O}} = \\ &= 160,7 - 8,31 \ln 0,1046 = 179,46 \text{ Дж/(моль} \cdot \text{K)}. \end{aligned}$$

Задача 6. Рассчитать стандартную энтропию (изменение энтропии в процессе, протекающем в стандартных термодинамических условиях) реакции



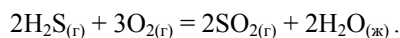
Является ли эта реакция термодинамически возможной в изолированной системе?

Решение. Стандартную энтропию данной реакции определяют, используя табличные значения стандартных энтропий исходных веществ и продуктов:

$$\begin{aligned} \Delta_r S_{298}^0 &= 2S_{298 \text{ SO}_2(\text{r})}^0 + 2S_{298 \text{ H}_2\text{O}(\text{ж})}^0 - 2S_{298 \text{ H}_2\text{S}(\text{r})}^0 - 3S_{298 \text{ O}_2(\text{r})}^0 = \\ &= 2 \cdot 248,1 + 2 \cdot 70,08 - 2 \cdot 205,07 - 3 \cdot 205,04 = -388,9 \text{ Дж/К} \quad (\Delta_r S_{298}^0 < 0), \end{aligned}$$

следовательно, данная реакция термодинамически не возможна в изолированной системе при стандартных условиях.

Задача 7. Рассчитать стандартную энергию Гиббса (изменение энергии Гиббса в процессе, протекающем в стандартных термодинамических условиях) реакции



Является ли эта реакция термодинамически возможной в закрытой системе?

Решение. Стандартную энергию Гиббса данной реакции рассчитывают:

а) по уравнению Гиббса—Гельмгольца

$$\Delta_r G_{298}^0 = \Delta_r H_{298}^0 - 298 \Delta_r S_{298}^0,$$

где стандартная энтальпия реакции

$$\begin{aligned} \Delta_r H_{298}^0 &= 2\Delta_f H_{298\text{SO}_2(\text{г})}^0 + 2\Delta_f H_{298\text{H}_2\text{O}(\text{ж})}^0 - 2\Delta_f H_{298\text{H}_2\text{S}(\text{г})}^0 = \\ &= 2(-296,9) + 2(-285,83) - 2(-21) = -1123,46 \text{ кДж}. \end{aligned}$$

Стандартная энтропия реакции $\Delta_r S_{298}^0 = -388,9 \text{ Дж/К}$ (см. задачу 6).

Подставляя числовые значения стандартных энтальпии и энтропии процесса в уравнение Гиббса—Гельмгольца, получают

$$\Delta_r G_{298}^0 = -1123460 - 298(-388,9) = -1007192 \text{ Дж} \cong -1007,6 \text{ кДж} (\Delta_r G_{298}^0 < 0),$$

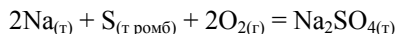
следовательно, данная реакция является термодинамически возможной в закрытой системе при стандартных условиях;

б) по стандартным энергиям Гиббса образования веществ-участников реакции

$$\begin{aligned} \Delta_r G_{298}^0 &= 2\Delta_f G_{298\text{SO}_2(\text{г})}^0 + 2\Delta_f G_{298\text{H}_2\text{O}(\text{ж})}^0 - 2\Delta_f G_{298\text{H}_2\text{S}(\text{г})}^0 = \\ &= 2(-300,2) + 2(-237,24) - 2(-33,8) \cong -1007,3 \text{ кДж} < 0. \end{aligned}$$

Задача 8. По значениям стандартных энтальпий образования и энтропий соответствующих веществ рассчитать стандартную энергию Гиббса образования сульфата натрия при температуре $T = 298 \text{ К}$.

Решение. Реакция образования 1 моль сульфата натрия из соответствующего количества простых веществ имеет вид



По определению, стандартная энергия Гиббса образования сульфата натрия

$$\Delta_f G_{298\text{Na}_2\text{SO}_4(\text{т})}^0 = \Delta_r G_{298}^0 = \Delta_r H_{298}^0 - 298 \Delta_r S_{298}^0.$$

Стандартная энтальпия данной реакции равна стандартной энтальпии образования сульфата натрия, так как энтальпии образования простых веществ в их термодинамически наиболее устойчивых состояниях равны нулю:

$$\Delta_r H_{298}^0 = \Delta_f H_{298\text{Na}_2\text{SO}_4(\text{т})}^0 = -1384,6 \text{ кДж}.$$

Стандартная энтропия реакции

$$\Delta_r S_{298}^0 = S_{298}^0 \text{Na}_2\text{SO}_4(\text{т}) - 2S_{298}^0 \text{Na}(\text{т}) - S_{298}^0 \text{S}_{(\text{т ромб})} - 2S_{298}^0 \text{O}_2(\text{г}) =$$

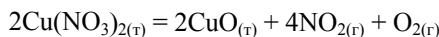
$$= 149,5 - 2 \cdot 51,5 - 31,9 - 2 \cdot 205,04 = -395,8 \text{ Дж/К}.$$

Используя уравнение Гиббса—Гельмгольца, рассчитывают стандартную энергию Гиббса образования сульфата натрия:

$$\Delta_f G_{298}^0 \text{Na}_2\text{SO}_4(\text{т}) = -1384,6 - 298(-0,3955) = -1266,7 \text{ кДж}.$$

Задача 9. Применяя критерий самопроизвольного протекания процесса в закрытой системе, необходимо ответить на вопрос о термодинамической устойчивости нитрата меди (II) при температуре $T = 298 \text{ К}$ и 1000 К ($p = 101,3 \text{ кПа}$).

Решение. Записывают уравнение реакции термического разложения нитрата меди (II)



Значения стандартной энергии Гиббса для данной реакции при $T = 298 \text{ К}$ и 1000 К рассчитывают по уравнению Гиббса—Гельмгольца:

$$\Delta_r G_{298}^0 = \Delta_r H_{298}^0 - 298 \Delta_r S_{298}^0;$$

$$\Delta_r G_T^0 \cong \Delta_r H_{298}^0 - T \Delta_r S_{298}^0.$$

Стандартные энтальпию $\Delta_r H_{298}^0$ и энтропию $\Delta_r S_{298}^0$ процесса определяют по табличным значениям энтальпий образования и энтропий соответствующих веществ:

$$\Delta_r H_{298}^0 = 2\Delta_f H_{298}^0 \text{CuO}(\text{т}) + 4\Delta_f H_{298}^0 \text{NO}_2(\text{г}) - 2\Delta_f H_{298}^0 \text{Cu}(\text{NO}_3)_2(\text{т}) =$$

$$= 2(-162) + 4 \cdot 34,2 - 2(-305,3) = 423,4 \text{ кДж};$$

$$\Delta_r S_{298}^0 = 2S_{298}^0 \text{CuO}(\text{т}) + 4S_{298}^0 \text{NO}_2(\text{г}) + S_{298}^0 \text{O}_2(\text{г}) - 2S_{298}^0 \text{Cu}(\text{NO}_3)_2(\text{т}) =$$

$$= 2 \cdot 42,6 + 4 \cdot 240,1 + 205,0 - 2 \cdot 192,5 = 865,6 \text{ Дж/К}.$$

Отсюда при $T = 298 \text{ К}$

$$\Delta_r G_{298}^0 = 423400 - 298 \cdot 865,6 = 165451,2 \text{ Дж} \cong 165,5 \text{ кДж} (\Delta_r G_{298}^0 > 0).$$

Следовательно, при $T = 298 \text{ К}$ процесс термического разложения нитрата меди (II) не может протекать самопроизвольно — это соединение является термодинамически устойчивым. Самопроизвольно в закрытой системе осуществляется обратная реакция синтеза нитрата меди (II) из оксида меди (II), оксида азота (IV) и кислорода, для которой $\Delta_r G_{298}^0 = -165,5 \text{ кДж}$ ($\Delta_r G_{298}^0 < 0$).

Стандартная энергия Гиббса при температуре 1000 К

$$\Delta_r G_{1000}^0 = 423400 - 1000 \cdot 865,6 = -442200 \text{ Дж} = -442,2 \text{ кДж} < 0.$$

Следовательно, при температуре 1000 К процесс термического распада нитрата меди (II) протекает самопроизвольно, соединение является термодинамически неустойчивым.

Задача 10. Рассчитать температуру начала реакции (равновероятности протекания прямого и обратного процессов) термического разложения нитрата меди (II). Стандартные значения энтальпии и энтропии реакции считать не зависящими от температуры.

Решение. При термодинамическом равновесии

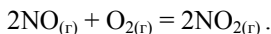
$$\Delta_r G_T^0 \cong \Delta_r H_{298}^0 - T_{\text{равн}} \Delta_r S_{298}^0 = 0,$$

следовательно,

$$T_{\text{равн}} = \frac{\Delta_r H_{298}^0}{\Delta_r S_{298}^0} = \frac{423400}{865,6} \cong 489 \text{ К (или } 216 \text{ }^\circ\text{C)}.$$

Значения стандартных энтальпии и энтропии реакции взяты из задачи 9. Таким образом, в закрытой системе при температуре выше $T = 489 \text{ К}$ для данной реакции $\Delta_r G_T^0 < 0$, т.е. идет процесс разложения нитрата меди (II), при температуре ниже $T = 489 \text{ К}$ $\Delta_r G_T^0 > 0$, т.е. идет процесс синтеза соли.

Задача 11. Без проведения термодинамических расчетов определить, высоко- или низкотемпературный режим способствует проведению в закрытой системе экзотермической реакции



Энтальпийным или энтропийным фактором определяется термодинамическая возможность протекания этой реакции?

Решение. В первом приближении стандартная энергия Гиббса реакции

$$\Delta_r G_T^0 \cong \Delta_r H_{298}^0 - T \Delta_r S_{298}^0.$$

Для экзотермического процесса $\Delta_r H_{298}^0 < 0$.

Данная реакция гомогенная и гомофазная, так как все вещества-участники являются газами. В продуктах реакции присутствуют 2 моль газа (NO_2), в исходных веществах — 3 моль газов (2 моль NO и 1 моль O_2), следовательно, энтропия продуктов меньше таковой для исходных веществ, и стандартная энтропия процесса

$$\Delta_r S_{298}^0 = \sum_i \nu_i' S_{298i}^0 - \sum_i \nu_i S_{298i}^0 < 0.$$

Анализируя уравнение Гиббса—Гельмгольца с учетом знаков $\Delta_r H_{298}^0$ и $\Delta_r S_{298}^0$, приходят к выводу, что $\Delta_r G_{298}^0 < 0$ при $T < \frac{\Delta_r H_{298}^0}{\Delta_r S_{298}^0}$, т.е. проведению реакции в закрытой системе способствует низкотемпературный режим. Термодинамиче-

ская возможность протекания процесса ($\Delta_r G_T^0 < 0$) обеспечивается энтальпийным фактором ($\Delta_r H_{298}^0 < 0$), действующим в благоприятном направлении. Энтропийный фактор ($-T\Delta_r S_{298}^0 > 0$) действует в неблагоприятном направлении.

Задачи для самостоятельного решения

Для решения задач используйте данные, приведенные в табл. П.5.1 и П.5.2.

1–6. Вычислите изменение энтропии при фазовом переходе указанной массы m вещества, если известны молярная теплота ($\Delta_{tr} H_T^0$) и температура (T_{tr}) фазового перехода при стандартном давлении.

| № | Фазовый переход | m , г | $\Delta_{tr} H_T^0$, кДж/моль | T_{tr} , К |
|---|--|---------|-----------------------------------|--------------|
| 1 | $\text{NaCl}_{(т)} \rightleftharpoons \text{NaCl}_{(ж)}$ | 585 | 28,7 | 1074 |
| 2 | $\text{AlCl}_3_{(ж)} \rightleftharpoons \text{AlCl}_3_{(т)}$ | 200 | –35,6 | 466 |
| 3 | $\text{MgO}_{(т)} \rightleftharpoons \text{MgO}_{(ж)}$ | 400 | 77,3 | 3123 |
| 4 | $\text{Al}_2\text{O}_3_{(ж)} \rightleftharpoons \text{Al}_2\text{O}_3_{(т)}$ | 500 | –118,5 | 2345 |
| 5 | $\text{TiCl}_4_{(ж)} \rightleftharpoons \text{TiCl}_4_{(г)}$ | 150 | 36,0 | 410 |
| 6 | $\text{H}_2\text{O}_{(г)} \rightleftharpoons \text{H}_2\text{O}_{(ж)}$ | 180 | –40,7 | 373 |

7–16. Рассчитайте изменения энтальпии и энтропии при изобарном нагреве (охлаждении) указанной массы m кристаллического вещества от начальной температуры T_1 до конечной температуры T_2 . Средняя молярная теплоемкость c_p вещества при постоянном давлении в указанном интервале температур постоянна и приведена в условии.

| № | Вещество | m , г | T_1 , К | T_2 , К | c_p , Дж/(моль·К) |
|----|---------------------------|---------|-----------|-----------|---------------------|
| 7 | Оксид алюминия | 306 | 300 | 800 | 107,2 |
| 8 | Хлорид бария | 208 | 600 | 300 | 77,40 |
| 9 | Карбонат кальция | 500 | 300 | 700 | 103,1 |
| 10 | Сульфат кадмия | 416 | 1000 | 300 | 127,6 |
| 11 | Сульфид меди (II) | 960 | 300 | 1000 | 51,55 |
| 12 | Оксид железа (II) | 612 | 1200 | 300 | 56,57 |
| 13 | Дисульфид железа (II) | 900 | 300 | 600 | 70,17 |
| 14 | Оксид марганца (II) | 1065 | 500 | 300 | 47,28 |
| 15 | Гексафтороалюминат натрия | 735 | 300 | 600 | 241,18 |
| 16 | Оксид свинца (IV) | 956 | 900 | 300 | 72,68 |

17–32. Определите изменения энтальпии, внутренней энергии и энтропии при изобарном и изохорном нагреве (охлаждении) указанной массы m газообразного вещества от начальной температуры T_1 до конечной температуры T_2 . Средняя молярная теплоемкость c_p вещества при постоянном давлении в указанном интервале температур постоянна и приведена в условии.

| № | Вещество | m , г | T_1 , К | T_2 , К | c_p , Дж/(моль · К) |
|----|------------------------|---------|-----------|-----------|-----------------------|
| 17 | Бром | 800 | 300 | 1000 | 40,00 |
| 18 | Хлор | 568 | 800 | 300 | 36,23 |
| 19 | Фтор | 456 | 300 | 700 | 34,02 |
| 20 | Водород | 30 | 900 | 300 | 29,42 |
| 21 | Йод | 508 | 300 | 600 | 37,28 |
| 22 | Азот | 280 | 1500 | 300 | 31,71 |
| 23 | Кислород | 320 | 300 | 800 | 31,76 |
| 24 | Сера (S ₂) | 352 | 700 | 300 | 34,98 |
| 25 | Трихлорид бора | 470 | 300 | 500 | 68,47 |
| 26 | Оксид углерода (II) | 420 | 1000 | 300 | 30,92 |
| 27 | Оксид углерода (IV) | 880 | 300 | 900 | 46,44 |
| 28 | Бромоводород | 891 | 1200 | 300 | 30,83 |
| 29 | Хлороводород | 219 | 300 | 1500 | 30,92 |
| 30 | Вода | 360 | 1500 | 300 | 39,66 |
| 31 | Аммиак | 510 | 300 | 700 | 41,71 |
| 32 | Оксид азота (II) | 900 | 2000 | 300 | 33,72 |

33–42. Вычислите изменение энтропии при изобарно-изотермическом смешении указанных масс трех химически не взаимодействующих газов для всей системы и для 1 моль смеси.

| № | Газ 1 | m_1 , г | Газ 2 | m_2 , г | Газ 3 | m_3 , г |
|----|--------|-----------|---------------------|-----------|---------|-----------|
| 33 | Азот | 84 | Оксид углерода (II) | 112 | Гелий | 12 |
| 34 | Азот | 182 | Неон | 30 | Аргон | 80 |
| 35 | Азот | 70 | Гелий | 24 | Криптон | 126 |
| 36 | Гелий | 40 | Неон | 100 | Аргон | 200 |
| 37 | Неон | 160 | Аргон | 280 | Криптон | 420 |
| 38 | Аргон | 80 | Криптон | 168 | Ксенон | 131 |
| 39 | Азот | 308 | Кислород | 224 | Криптон | 168 |
| 40 | Азот | 252 | Оксид азота (II) | 210 | Криптон | 336 |
| 41 | Гелий | 60 | Оксид углерода (IV) | 132 | Неон | 40 |
| 42 | Аммиак | 170 | Неон | 120 | Аргон | 160 |

43–52. Рассчитайте энтропию одного моля вещества В при растворении его в растворителе А с образованием идеального раствора, если известна массовая доля ω растворенного вещества.

| № | Растворенное вещество В | Растворитель А | ω, % |
|----|-------------------------|-----------------|-------|
| 43 | Серебро | Золото | 4,32 |
| 44 | Графит | Железо | 0,60 |
| 45 | Графит | Железо | 2,40 |
| 46 | Никель | Медь | 23,48 |
| 47 | Метанол | Вода | 32,00 |
| 48 | Бензол | Толуол | 19,50 |
| 49 | Уксусная кислота | Вода | 0,30 |
| 50 | Ацетон | Вода | 2,90 |
| 51 | Ацетилен | Ацетон | 32,50 |
| 52 | Тетрахлорид углерода | Диэтиловый эфир | 30,80 |

53–64. Предварительно расставив стехиометрические коэффициенты, рассчитайте стандартную энтропию приведенных реакций и определите направление самопроизвольного процесса в изолированной системе ($T = 298 \text{ K}$).

| № | Уравнение реакции | № | Уравнение реакции |
|----|---|----|--|
| 53 | $\text{Mg}_{(\text{т})} + \text{CO}_{2(\text{г})} \rightleftharpoons \text{MgO}_{(\text{т})} + \text{CO}_{(\text{г})}$ | 59 | $\text{N}_2\text{O}_{(\text{г})} + \text{O}_{3(\text{г})} \rightleftharpoons \text{NO}_{(\text{г})} + \text{NO}_{2(\text{г})}$ |
| 54 | $\text{CuS}_{(\text{т})} + \text{O}_{2(\text{г})} \rightleftharpoons \text{CuO}_{(\text{т})} + \text{SO}_{2(\text{г})}$ | 60 | $\text{Cr}_2\text{O}_{3(\text{т})} + \text{Al}_{(\text{т})} \rightleftharpoons \text{Cr}_{(\text{т})} + \text{Al}_2\text{O}_{3(\text{т})}$ |
| 55 | $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_{3(\text{т})} \rightleftharpoons \text{Fe}_2\text{O}_{3(\text{т})} + \text{SO}_{3(\text{г})}$ | 61 | $\text{Pb}(\text{NO}_3)_{2(\text{т})} \rightleftharpoons$ $\rightleftharpoons \text{PbO}_{(\text{т})} + \text{NO}_{2(\text{г})} + \text{O}_{2(\text{г})}$ |
| 56 | $\text{Fe}_2\text{O}_{3(\text{т})} + \text{CO}_{(\text{г})} \rightleftharpoons$ $\rightleftharpoons \text{FeO}_{(\text{т})} + \text{CO}_{2(\text{г})}$ | 62 | $\text{PbO}_{(\text{т})} + \text{O}_{3(\text{г})} \rightleftharpoons \text{PbO}_{2(\text{т})} + \text{O}_{2(\text{г})}$ |
| 57 | $\text{N}_2\text{O}_{3(\text{г})} \rightleftharpoons \text{NO}_{2(\text{г})} + \text{NO}_{(\text{г})}$ | 63 | $\text{HBr}_{(\text{г})} + \text{Cl}_{2(\text{г})} \rightleftharpoons \text{HCl}_{(\text{г})} + \text{Br}_{2(\text{ж})}$ |
| 58 | $\text{CO}_{(\text{г})} + \text{O}_{3(\text{г})} \rightleftharpoons \text{CO}_{2(\text{г})} + \text{O}_{2(\text{г})}$ | 64 | $\text{V}_2\text{O}_{3(\text{т})} + \text{Ca}_{(\text{т})} \rightleftharpoons \text{CaO}_{(\text{т})} + \text{V}_{(\text{т})}$ |

65–76. Рассчитайте стандартную энергию Гиббса приведенных реакций при $T = 298 \text{ K}$ и определите направление самопроизвольного процесса в закрытой системе.

| № | Уравнение реакции | № | Уравнение реакции |
|----|---|----|--|
| 65 | $\text{Mg}_{(\text{т})} + \text{CO}_{2(\text{г})} \rightleftharpoons \text{MgO}_{(\text{т})} + \text{CO}_{(\text{г})}$ | 71 | $\text{N}_2\text{O}_{(\text{г})} + \text{O}_{3(\text{г})} \rightleftharpoons \text{NO}_{(\text{г})} + \text{NO}_{2(\text{г})}$ |
| 66 | $\text{CuS}_{(\text{т})} + \text{O}_{2(\text{г})} \rightleftharpoons \text{CuO}_{(\text{т})} + \text{SO}_{2(\text{г})}$ | 72 | $\text{Cr}_2\text{O}_{3(\text{т})} + \text{Al}_{(\text{т})} \rightleftharpoons \text{Cr}_{(\text{т})} + \text{Al}_2\text{O}_{3(\text{т})}$ |
| 67 | $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_{3(\text{т})} \rightleftharpoons \text{Fe}_2\text{O}_{3(\text{т})} + \text{SO}_{3(\text{г})}$ | 73 | $\text{Pb}(\text{NO}_3)_{2(\text{т})} \rightleftharpoons$ $\rightleftharpoons \text{PbO}_{(\text{т})} + \text{NO}_{2(\text{г})} + \text{O}_{2(\text{г})}$ |
| 68 | $\text{Fe}_2\text{O}_{3(\text{т})} + \text{CO}_{(\text{г})} \rightleftharpoons$ $\rightleftharpoons \text{FeO}_{(\text{т})} + \text{CO}_{2(\text{г})}$ | 74 | $\text{PbO}_{(\text{т})} + \text{O}_{3(\text{г})} \rightleftharpoons \text{PbO}_{2(\text{т})} + \text{O}_{2(\text{г})}$ |
| 69 | $\text{N}_2\text{O}_{3(\text{г})} \rightleftharpoons \text{NO}_{2(\text{г})} + \text{NO}_{(\text{г})}$ | 75 | $\text{HBr}_{(\text{г})} + \text{Cl}_{2(\text{г})} \rightleftharpoons \text{HCl}_{(\text{г})} + \text{Br}_{2(\text{ж})}$ |
| 70 | $\text{CO}_{(\text{г})} + \text{O}_{3(\text{г})} \rightleftharpoons \text{CO}_{2(\text{г})} + \text{O}_{2(\text{г})}$ | 76 | $\text{V}_2\text{O}_{3(\text{т})} + \text{Ca}_{(\text{т})} \rightleftharpoons \text{CaO}_{(\text{т})} + \text{V}_{(\text{т})}$ |

| № | Вещество | № | Вещество |
|----|--------------------------------|----|--------------------------------------|
| 77 | Сульфат калия (т) | 84 | Гептагидрат сульфата железа (II) (т) |
| 78 | Нитрат серебра (т) | 85 | Гидрокарбонат калия (т) |
| 79 | Титанат бария (т) | 86 | Перхлорат аммония (т) |
| 80 | Ортофосфат кальция (т) | 87 | Серная кислота (ж) |
| 81 | Тетрагидрат нитрата кадмия (т) | 88 | Азотная кислота (ж) |
| 82 | Хлорная кислота (ж) | 89 | Ортофосфорная кислота (т) |
| 83 | Гидроксокарбонат меди (II) (т) | 90 | Гидроксид хрома (III) (т) |

91–100. Расставив стехиометрические коэффициенты и используя критерий самопроизвольного протекания процесса в закрытой системе, ответьте на вопрос о термодинамической устойчивости соединения, указанного в уравнении реакции слева (исходное вещество), при значениях температуры 298 К и 1000 К ($p = 101,3$ кПа). Агрегатное состояние воды при 298 К жидкое, при 1000 К — газообразное. Рассчитайте температуру начала реакции (равновесности протекания прямого и обратного процессов). Примите стандартные значения энтальпии и энтропии реакции не зависящими от температуры.

| № | Реакция | № | Реакция |
|----|---|-----|--|
| 91 | $\text{Al}(\text{OH})_{3(\text{т})} \rightleftharpoons \text{Al}_2\text{O}_{3(\text{т})} + \text{H}_2\text{O}$ | 96 | $\text{CH}_{4(\text{г})} \rightleftharpoons \text{C}_2\text{H}_{2(\text{г})} + \text{H}_{2(\text{г})}$ |
| 92 | $\text{AgNO}_{3(\text{т})} \rightleftharpoons \text{Ag}_{(\text{т})} + \text{NO}_{2(\text{г})} + \text{O}_{2(\text{г})}$ | 97 | $\text{Fe}(\text{OH})_{3(\text{т})} \rightleftharpoons \text{Fe}_2\text{O}_{3(\text{т})} + \text{H}_2\text{O}$ |
| 93 | $\text{Ba}(\text{NO}_3)_{2(\text{т})} \rightleftharpoons$ $\rightleftharpoons \text{BaO}_{(\text{т})} + \text{NO}_{2(\text{г})} + \text{O}_{2(\text{г})}$ | 98 | $\text{MnCO}_{3(\text{т})} \rightleftharpoons \text{MnO}_{(\text{т})} + \text{CO}_{2(\text{г})}$ |
| 94 | $\text{Cr}(\text{OH})_{3(\text{т})} \rightleftharpoons \text{Cr}_2\text{O}_{3(\text{т})} + \text{H}_2\text{O}$ | 99 | $\text{KNO}_{3(\text{т})} \rightleftharpoons \text{KNO}_{2(\text{т})} + \text{O}_{2(\text{г})}$ |
| 95 | $[\text{Cu}(\text{OH})]_2\text{CO}_{3(\text{т})} \rightleftharpoons$ $\rightleftharpoons \text{CuO}_{(\text{т})} + \text{CO}_{2(\text{г})} + \text{H}_2\text{O}$ | 100 | $\text{Pb}(\text{NO}_3)_{2(\text{т})} \rightleftharpoons$ $\rightleftharpoons \text{PbO}_{(\text{т})} + \text{NO}_{2(\text{г})} + \text{O}_{2(\text{г})}$ |

101–106. Без проведения термодинамических расчетов определите, высоко- или низкотемпературный режим способствует проведению в закрытой системе указанных реакций в прямом направлении. Энтальпийным или энтропийным фактором определяется термодинамическая возможность протекания каждой реакции?

| № | Уравнение реакции | Знак теплового эффекта |
|-----|---|------------------------|
| 101 | $2\text{CH}_{4(\text{г})} \rightleftharpoons \text{C}_2\text{H}_{2(\text{г})} + 3\text{H}_{2(\text{г})}$ | $\Delta_r H > 0$ |
| 102 | $\text{C}_2\text{H}_{6(\text{г})} \rightleftharpoons \text{C}_2\text{H}_{4(\text{г})} + \text{H}_{2(\text{г})}$ | $\Delta_r H > 0$ |
| 103 | $\text{C}_6\text{H}_{6(\text{г})} + 3\text{H}_{2(\text{г})} \rightleftharpoons \text{C}_6\text{H}_{12(\text{г})}$ | $\Delta_r H < 0$ |
| 104 | $2\text{Zn}(\text{NO}_3)_{2(\text{т})} \rightleftharpoons 2\text{ZnO}_{(\text{т})} + 4\text{NO}_{2(\text{г})} + \text{O}_{2(\text{г})}$ | $\Delta_r H > 0$ |
| 105 | $\text{BaO}_{(\text{т})} + \text{CO}_{2(\text{г})} \rightleftharpoons \text{BaCO}_{3(\text{т})}$ | $\Delta_r H < 0$ |
| 106 | $\text{SO}_{2(\text{г})} + \text{Cl}_{2(\text{г})} \rightleftharpoons \text{SO}_2\text{Cl}_{2(\text{ж})}$ | $\Delta_r H < 0$ |

107–112. На основании термодинамических расчетов определите реакции, имеющие одинаковое направление самопроизвольного протекания в изолированной и закры-

той системах при стандартных термодинамических условиях ($p = 101,3$ кПа; $T = 298$ К).

| № | Уравнение реакции | № | Уравнение реакции |
|-----|--|-----|---|
| 107 | $4\text{FeSO}_{4(\text{r})} \rightleftharpoons 2\text{Fe}_2\text{O}_{3(\text{r})} + 4\text{SO}_{2(\text{r})} + \text{O}_{2(\text{r})}$ | 110 | $\text{C}_{(\text{графит})} + \text{CaCO}_{3(\text{r})} \rightleftharpoons \text{CaO}_{(\text{r})} + 2\text{CO}_{(\text{r})}$ |
| 108 | $2\text{P}_{(\text{т бел})} + 3\text{PCl}_{5(\text{r})} \rightleftharpoons 5\text{PCl}_{3(\text{ж})}$ | 111 | $\text{H}_{2(\text{r})} + \text{Cl}_{2(\text{r})} \rightleftharpoons 2\text{HCl}_{(\text{r})}$ |
| 109 | $4\text{Cr}_{(\text{r})} + 3\text{O}_{2(\text{r})} \rightleftharpoons 2\text{Cr}_2\text{O}_{3(\text{r})}$ | 112 | $2\text{NO}_{(\text{r})} + \text{O}_{2(\text{r})} \rightleftharpoons 2\text{NO}_{2(\text{r})}$ |

ЛР 4. Определение энтальпий химических реакций и процессов растворения солей

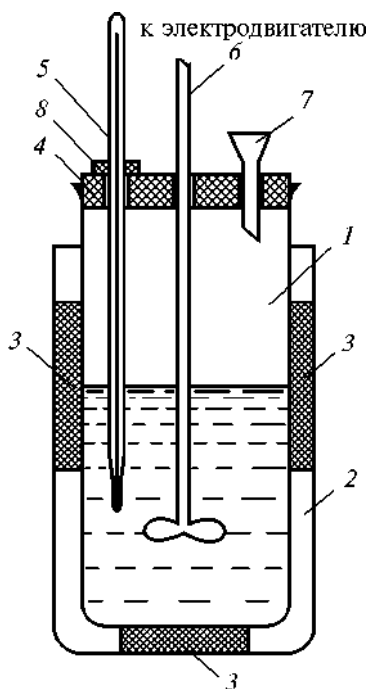


Рис. Л.4.1. Схема калориметрической установки:

1 — внутренний стакан; 2 — внешний стакан; 3 — теплоизолирующие прокладки; 4 — крышка; 5 — термометр; 6 — мешалка; 7 — воронка; 8 — резиновое кольцо

Цель работы — проведение опытов по калориметрическому измерению энтальпий процессов и выполнение относящихся к ним термодинамических расчетов.

Большинство химических реакций сопровождаются выделением (экзотермические процессы) или поглощением (эндотермические процессы) теплоты. При этом происходят соответственно нагрев или охлаждение системы, количественно характеризующиеся изменением температуры ΔT , которая измеряется экспериментально и используется при расчете энтальпии реакции.

Энтальпии (тепловые эффекты) различных процессов экспериментально определяют с помощью прибора, называемого *калориметром*. Конструкции и техническое оформление калориметров могут быть самыми разнообразными. Их выбирают в зависимости от типа процесса, величины теплового эффекта и требуемой точности измерений.

Схема простейшей калориметрической установки приведена на рис. Л.4.1. Она состоит из двух стаканов разного размера. Внутренний калориметрический стакан 1 объемом 0,3 или 0,5 л (в зависимости от объемов смешиваемых растворов кислоты и щелочи) является реакционным сосудом. В нем осуществляется химическая реакция или другой процесс, сопровождающийся выделением или поглощением теплоты. Этот сосуд вставляется во внешний стакан 2 объемом 0,5 или

0,8 л. Для сведения к минимуму теплопотерь через стенки калориметрического стакана между внутренним и внешним сосудами вставляются пробковые или пенопластовые прокладки 3.

Сверху калориметрический сосуд закрывают крышкой 4, изготовленной из материала с малой тепловой проводимостью (дерево, фанера, подходящие полимеры). В крышке просверливаются отверстия для термометра 5, мешалки 6 и воронки 7. Для фиксирования температурных скачков применяется чувствительный ртутный термометр с ценой деления 0,1 К. Глубина погружения термометра в стакан 1 регулируется с помощью резинового кольца 8. Для увеличения точности измерения температуры возможно большая часть корпуса термометра должна быть погружена в жидкость, заполняющую сосуд 1. Лопасти мешалки 6 не должны касаться термометра.

Вал мешалки через простейшую муфту (кусочек резиновой трубки) соединяется с электромотором, подключаемым в сеть через лабораторный автотрансформатор (ЛАТР), который позволяет регулировать скорость вращения вала. Перемешивание способствует выравниванию температуры во всех частях реакционной системы.

Цилиндрическая часть воронки 7 должна иметь не очень малый диаметр, чтобы частицы растворяемых твердых веществ не застревали в ней. Количество теплоты, выделяющейся или поглощающейся в калориметрической установке, рассчитывают по формуле

$$Q = c_{p \text{ сумм}} \Delta T = c_{p \text{ сумм}} (T_2 - T_1),$$

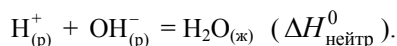
где $c_{p \text{ сумм}}$ — суммарная изобарная теплоемкость калориметрической системы, Дж/К; ΔT — изменение температуры калориметра (температурный скачок), К; T_2 и T_1 — конечная и начальная абсолютная температура калориметра, К.

Величина $c_{p \text{ сумм}}$ складывается из теплоемкостей калориметрического стакана и находящейся в нем жидкости:

$$c_{p \text{ сумм}} = c_{p \text{ ст}} m_{\text{ст}} + c_{p \text{ ж}} m_{\text{ж}} \cong c_{p \text{ ст}} m_{\text{ст}} + c_{p \text{ H}_2\text{O}} m_{\text{ж}},$$

где $c_{p \text{ ст}}$ — удельная изобарная теплоемкость стекла, $c_{p \text{ ст}} = 750$ Дж/(кг · К); $c_{p \text{ ж}}$ — удельная изобарная теплоемкость жидкости (разбавленного раствора), $c_{p \text{ ж}} \cong c_{p \text{ H}_2\text{O}} = 4180$ Дж/(кг · К); $m_{\text{ст}}$, $m_{\text{ж}}$ — массы калориметрического стакана и жидкости, кг.

Опыт 1. Определение энтальпии реакции нейтрализации сильной кислоты сильным основанием. Независимо от природы сильной кислоты и сильного основания реакция нейтрализации описывается следующим сокращенным ионно-молекулярным уравнением:



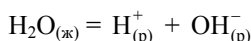
Процесс нейтрализации относится к реакциям ионного обмена и является практически необратимым, так как вода — очень слабый электролит. Согласно теории электролитической диссоциации Аррениуса, вода ведет себя как идеальный амфолит (вещество двойственной природы) и в равной степени проявляет как кислотные (донор H^{+}), так и основные (донор OH^{-}) свойства.

Поскольку сущность реакции нейтрализации сильной кислоты сильным основанием заключается в образовании воды из катиона водорода и аниона гидроксида (остальные ионы не изменяют своего состояния в растворе), то энтальпия процесса будет приблизительно постоянной величиной. Ее можно вычислить по закону Гесса:

$$\Delta H_{\text{нейтр}}^0 = \Delta_f H_{\text{H}_2\text{O(ж)}}^0 - \Delta_f H_{\text{H}_{(\text{p})}^+}^0 - \Delta_f H_{\text{OH}_{(\text{p})}^-}^0 =$$

$$= -285,8 - 0 - (-230,2) = -55,6 \text{ кДж/моль H}_2\text{O} \quad (\Delta H_{\text{нейтр}}^0 < 0).$$

Реакция, обратная нейтрализации, представляет собой процесс электролитической диссоциации воды:



Константа равновесия этого превращения, выраженная через равновесные молярные концентрации участников,

$$K_{d(\text{C})} = \frac{[\text{H}^+][\text{OH}^-]}{[\text{H}_2\text{O}]}$$

Вследствие того что вода очень слабый электролит и лишь в малой степени диссоциирует на ионы, можно считать равновесную молярную концентрацию воды $[\text{H}_2\text{O}]$ равной исходной ее молярной концентрации $[\text{H}_2\text{O}]_0$ в себе самой как в индивидуальном веществе. При $[\text{H}_2\text{O}] = \text{const}$ функцию константы равновесия процесса диссоциации воды выполняет выражение $K_{\text{H}_2\text{O}} = [\text{H}^+][\text{OH}^-] \cong 10^{-14}$, называемое *ионным произведением воды*. Диссоциация воды — эндотермический процесс, поэтому ионное произведение воды $K_{\text{H}_2\text{O}}$ увеличивается с ростом температуры (см. П.4.3).

Зная два значения $K_{\text{H}_2\text{O}(1)}$ и $K_{\text{H}_2\text{O}(2)}$ при двух температурах T_1 и T_2 , можно с использованием уравнения Гиббса—Гельмгольца и стандартного уравнения изотермы (по второму закону термодинамики) рассчитать средние величины стандартных энтальпии и энтропии для реакции диссоциации воды в интервале температуры $T_1 \dots T_2$. Выберем табличные значения (см. П.4.3) $K_{\text{H}_2\text{O}}$ при $T_1 = 288 \text{ K}$ и $T_2 = 308 \text{ K}$: $K_{\text{H}_2\text{O}(1)} = 0,45 \cdot 10^{-14}$; $K_{\text{H}_2\text{O}(2)} = 2,09 \cdot 10^{-14}$.

Для рассматриваемого процесса $\Delta G_T^0 = \Delta H_T^0 - T \Delta S_T^0 = -RT \ln K_{\text{H}_2\text{O}}$. Считая ΔH_T^0 и ΔS_T^0 постоянными величинами, не зависящими от температуры, получим систему двух линейных уравнений с двумя неизвестными:

$$\begin{cases} \Delta H_T^0 - 288 \Delta S_T^0 = -8,31 \cdot 288 \ln(0,45 \cdot 10^{-14}) \\ \Delta H_T^0 - 308 \Delta S_T^0 = -8,31 \cdot 308 \ln(2,09 \cdot 10^{-14}), \end{cases}$$

решение которой дает $\Delta H_T^0 = \Delta H_{\text{дисс}}^0 = 53,8 \text{ кДж/моль H}_2\text{O}$; $\Delta S_T^0 = \Delta S_{\text{дисс}}^0 = -86,9 \text{ Дж/(моль H}_2\text{O} \cdot \text{K})$.

Процесс нейтрализации сильной кислоты сильным основанием протекает практически мгновенно и сопровождается выделением большого количества теплоты, поэтому является удобной модельной реакцией для лабораторного практикума.

П о с л е д о в а т е л ь н о с т ь п р о в е д е н и я:

- 1) с помощью мензурки или мерного цилиндра отмерьте равные объемы (100–200 мл) 1М раствора сильной одноосновной кислоты (хлороводородной HCl или азотной HNO_3) и 1М раствора сильного однокислотного основания (гидроксида натрия NaOH или гидроксида калия KOH);
- 2) на техникохимических весах с точностью 0,1 г взвесьте сухой калориметрический стакан и вставьте его в калориметрическую установку, записав значение массы в лабораторный журнал;
- 3) в калориметрический стакан 1 собранной в соответствии с рис. Л.4.1 калориметрической установки через воронку 7 налейте отмеренный объем 1М раствора кислоты и измерьте его температуру T_1' с точностью 0,1 К;
- 4) в мерном цилиндре измерьте температуру 1М раствора щелочи T_1'' с точностью 0,1 К;
- 5) включите электродвигатель мешалки и через воронку 7 быстро прилейте раствор щелочи к раствору кислоты;
- 6) с помощью термометра 5 зафиксируйте с точностью 0,1 К максимальную температуру T_2 , наблюдаемую после сливания растворов;
- 7) по окончании эксперимента отключите мешалку.

О б р а б о т к а р е з у л ь т а т о в:

- 1) исходные данные, уравнение реакции и результаты измерений занесите в табл. Л.4.1;
- 2) по исходным данным рассчитайте следующие величины и результаты вычислений занесите в табл. Л.4.1:

а) начальную температуру смеси растворов кислоты и щелочи T_1 , К как среднее арифметическое значений T_1' и T_1'' . Она приблизительно равна начальной температуре калориметра;

б) температурный скачок (К) $\Delta T = T_2 - T_1$;

в) массу жидкости $m_{\text{ж}}$ (г) в калориметрическом стакане: $m_{\text{ж}} = \rho_{\text{ж}}(V_1 + V_2)$. Примите плотность жидкости равной плотности воды ($\rho_{\text{ж}} = \rho_{\text{H}_2\text{O}} = 1 \text{ г/мл}$), так как растворы кислоты и щелочи являются разбавленными;

г) суммарную теплоемкость калориметрической системы (Дж/К) $c_{p \text{ сумм}}$;

д) количество теплоты Q (Дж), выделившееся в калориметрическом стакане при реакции нейтрализации;

е) количество вещества образовавшейся воды $n_{\text{H}_2\text{O}}$ (моль), равное количеству вещества вступившей в реакцию нейтрализации кислоты (или щелочи) при ее известных молярной концентрации $C_{\text{к}}$, (моль/л) и объеме раствора $V_{\text{к}}$ (л): $n_{\text{H}_2\text{O}} = n_{\text{к}} = C_{\text{к}} V_{\text{к}}$;

ж) энтальпию реакции нейтрализации сильной кислоты сильным основанием, измеренную в эксперименте (Дж/моль H_2O):

$$\Delta H_{\text{нейтр. эксп}}^0 = \frac{Q}{n_{\text{H}_2\text{O}}},$$

которую запишите рядом с уравнением реакции в табл. Л.4.1;

Таблица Л.4.1

Результаты эксперимента

| Исходные данные | | | Результаты измерений | | | Результаты расчетов | |
|---|--|---|---|--|---|---|---|
| Масса калори-метр. стакана $m_{\text{ст}}$, г | Объем раствора кислоты V_1 , мл | Объем раствора щелочи V_2 , мл | Темпера-тура рас-твора кислоты T_1' , К | Темпера-тура рас-твора щелочи T_1'' , К | Макси-мальная температура рас-твора T_2 , К | Начальная температура раствора T_1 , К | Темпера-турный скачок ΔT , К |
| | | | | | | | |
| Результаты расчетов | | | | | | Выводы | |
| Масса жид-кости в калориметр. стакане $m_{\text{ж}}$, г | Суммарная теплоем-кость кало-риметр. системы $c_{\text{р сумм}}$, Дж/К | Количество теплоты, выделив-шейся в калориметр. Стакане Q , Дж | Количество вещества образовав-шейся воды $n_{\text{H}_2\text{O}}$, моль | Энтальпия реакции нейтрализа-ции $\Delta H^0_{\text{нейтр. эксп}}$, Дж/моль H_2O | Термохимическое уравнение реакции | | |
| | | | | | | | |

3) сравните полученное экспериментальное значение энтальпии нейтрализации с теоретическим ($\Delta H_{\text{нейтр. теор}}^0 = -55,6 \text{ кДж/моль H}_2\text{O}$). Рассчитайте абсолютную $\eta_{\text{абс}}$ и относительную $\eta_{\text{отн}}$ погрешности эксперимента (Дж/моль H_2O):

$$\eta_{\text{абс}} = \Delta H_{\text{нейтр. эксп}}^0 - \Delta H_{\text{нейтр. теор}}^0,$$

$$\eta_{\text{отн}} = \frac{\eta_{\text{абс}}}{\Delta H_{\text{нейтр. теор}}^0} \cdot 100\%;$$

4) занесите в табл. Л.4.1 выводы по проделанной работе.

Опыт 2. Определение энтальпии процесса растворения соли в воде. Процесс растворения соли в воде, как правило, сопровождается изменением энтальпии системы (тепловым эффектом) $\Delta H_{\text{раств}}^0$. Например, безводные сульфат цинка ZnSO_4 или хлорид кальция CaCl_2 растворяются с выделением теплоты, а нитраты калия KNO_3 и аммония NH_4NO_3 — с поглощением. Как и в случае химической реакции, соответствующая величина изменения температуры ΔT может быть измерена в опыте и использована при расчете энтальпии растворения соли. Упрощенно процесс растворения кристаллической соли в воде можно представить в виде суммы двух последовательных стадий.

1. Постепенное разрушение ионной кристаллической решетки соли полярными молекулами воды, атакующими поверхность кристалла, которое сопровождается поглощением теплоты ($\Delta H_{\text{разр. реш}}^0 > 0$).

2. Гидратация образующихся катиона и аниона соли молекулами воды с образованием устойчивых гидратных оболочек, происходящая с выделением теплоты ($\Delta H_{\text{гидр}}^0 < 0$).

В соответствии с законом Гесса, $\Delta H_{\text{раств}}^0 = \Delta H_{\text{разр. реш}}^0 + \Delta H_{\text{гидр}}^0$. В зависимости от соотношения абсолютных величин энтальпий этих составляющих стадий суммарный процесс растворения соли характеризуется определенным знаком энтальпии:

а) если кристаллическая решетка прочная, а энтальпия гидратации сравнительно невелика ($|\Delta H_{\text{разр. реш}}^0| > |\Delta H_{\text{гидр}}^0|$), соль растворяется с поглощением теплоты:

$$\Delta H_{\text{раств}}^0 > 0;$$

б) если прочность кристаллической решетки мала, а энтальпия гидратации большая ($|\Delta H_{\text{разр. реш}}^0| < |\Delta H_{\text{гидр}}^0|$), соль растворяется с выделением теплоты: $\Delta H_{\text{раств}}^0 < 0$.

Калориметрическая установка для проведения данного опыта аналогична использованной в опыте 1, но в отверстие крышки 4 вместо воронки 7 вставляется пробирка с навеской исследуемой соли.

При проведении опыта необходимо учесть, что физико-химический процесс растворения соли в воде является гетерогенным (протекает на границе раздела твердой и жидкой фаз), скорость его значительно меньше скорости гомогенной ионообменной реакции нейтрализации и сильно зависит от перемешивания. По этой причине перемешивание в опыте 2 должно быть более интенсивным, чем в опыте 1.

Последовательность проведения:

- 1) с помощью мензурки или мерного цилиндра отмерьте 200 мл дистиллированной воды и вылейте ее в калориметрический стакан, масса которого известна из опыта 1;
- 2) на лабораторных весах взвесьте навеску исследуемой соли (5–10 г) с точностью 0,01 г и перенесите вещество в пробирку;
- 3) вставьте пробирку в отверстие крышки калориметрической установки. В течение 10 мин выдержите систему для уравнивания температуры всех ее частей;
- 4) измерьте начальную температуру установки T_1 с точностью 0,1 К;
- 5) включите электродвигатель мешалки, выньте пробирку с солью из отверстия в крышке, вставьте туда воронку и высыпьте соль в воду;
- 6) с помощью термометра 5 зафиксируйте с точностью 0,1 К максимальную (минимальную) конечную температуру T_2 , наблюдаемую после высыпания навески соли;
- 7) по окончании эксперимента отключите мешалку.

Обработка результатов:

- 1) исходные данные и результаты измерений занесите в табл. Л.4.2;

Таблица Л.4.2

Результаты эксперимента

| Исходные данные | | | Результаты измерений | | Результаты расчетов | | |
|---|-----------------------|---|---------------------------------|--|-------------------------------------|-----------------------------------|---|
| Масса калориметрического стакана, $m_{\text{ст}}$, г | Объем воды V_1 , мл | Масса навески соли $m_{\text{с}}$, г | Начальная температура T_1 , К | Конечная температура T_2 , К | Температурный скачок ΔT , К | Масса раствора $m_{\text{р}}$, г | Суммарная теплоемкость $c_{\text{р сумм}}$, Дж/К |
| | | | | | | | |
| Результаты расчетов | | | | | | | Выводы |
| Количество выделенной (поглощенной) теплоты Q , Дж | | Количество растворенного вещества $n_{\text{с}}$, моль | | Энтальпия растворения, $\Delta H_{\text{раств. эксп}}^0$, Дж/моль | | | |
| | | | | | | | |

2) по исходным данным рассчитайте следующие величины и результаты расчетов запишите в табл. Л.4.2:

а) температурный скачок (К) $\Delta T = T_2 - T_1$;

б) массу раствора m_p , (г) в калориметрическом стакане: $m_p = \rho_{H_2O} V_1 + m_c$;

в) суммарную теплоемкость калориметрической системы (Дж/К):

$$c_{p\text{ сумм}} = c_{p\text{ ст}} m_{ст} + 4,18 m_p$$

(теплоемкость разбавленного раствора соли примите равной теплоемкости воды 4,18 Дж/(г · К));

г) количество теплоты Q (Дж), выделенной или поглощенной в процессе растворения: $Q = c_{p\text{ сумм}} \Delta T$;

д) количество растворенного вещества n_c (моль) при его известных массе и молярной массе: $n_c = m_c / M_c$;

е) энтальпию процесса растворения соли в воде, измеренную в опыте (Дж/моль):

$$\Delta H_{\text{раств. эксп}}^0 = \frac{Q}{n_c};$$

3) сравните полученное экспериментальное значение энтальпии растворения с теоретическим при бесконечном разбавлении:

$$K_m A_{n(t)} + \infty H_2 O_{(ж)} = m K_{(p)}^{n+} + n A_{(p)}^{m-} (\Delta H_{\text{раств}}^0);$$

$$\Delta H_{\text{раств. теор}}^0 = m \Delta_f H_{298}^0 (K_{(p)}^{n+}) + n \Delta_f H_{298}^0 (A_{(p)}^{m-}) - \Delta_f H_{298}^0 (K_m A_{n(t)}).$$

При расчете воспользуйтесь данными табл. П.5.1. Рассчитайте абсолютную и относительную погрешности эксперимента по формулам, аналогичным приведенным в описании опыта 1;

4) занесите в табл. Л.4.2 выводы по проделанной работе.

IV ♦

КИНЕТИКА ХИМИЧЕСКИХ ПРОЦЕССОВ

7 ♦ Кинетика гомогенных химических реакций

8 ♦ Особенности кинетики гетерогенных реакций

9 ♦ Основы катализа

Химическая кинетика — раздел химии, изучающий скорости протекания химических процессов. Цель изучения — установление механизма реакции и выяснение возможности управления скоростью химической реакции. Химическая кинетика наряду с термодинамикой является теоретической основой химической технологии, поскольку позволяет интенсифицировать и оптимизировать промышленно важные реакции.

Все химические процессы, наблюдаемые в природе и осуществляемые человеком в его практической деятельности, протекают во времени с определенными скоростями. Направление и глубина химических превращений диктуются законами термодинамики. Однако термодинамическое рассмотрение химических процессов не дает ответа на вопросы о том, с какой скоростью и через какие промежуточные стадии система перешла из начального состояния в конечное. Время протекания химической реакции является предметом рассмотрения химической кинетики.

В настоящее время химическая кинетика проникла во все разделы химии. Эта наука универсальна, ее законы могут быть использованы для описания широкого круга химических реакций — от образования руд в геохимических процессах с длительностью во много миллионов лет до взрыва, происходящего за миллионные доли секунды.

Химические процессы могут протекать в системах, состоящих из одной или нескольких фаз. Гомогенные химические реакции протекают в одной фазе (в смеси газов, жидком растворе или твердой фазе). При протекании химической реакции с течением времени изменяются количества реагирующих веществ. Однако изменение количества вещества в реакционном пространстве может быть обусловлено как протеканием реакции, так и обменом веществом с окружающей средой. Поэтому отдельно рассматривают кинетику химических реакций в закрытых и открытых системах.

В этой главе рассмотрены кинетические закономерности гомогенных химических реакций в закрытых системах. В закрытой системе изменение количества вещества с течением времени происходит только за счет протекания химической реакции.

7.1. Основные понятия и определения

Химическая кинетика — раздел физической химии, изучающий скорости протекания химических процессов и их механизм. *Механизмом* реакции называют совокупность элементарных стадий, из которых складывается химическая реакция. *Элементарной* называют реакцию, которая осуществляется путем непосредственного превращения реагентов в продукты реакции (в одну стадию).

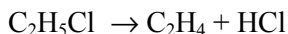
Каждая элементарная реакция (стадия) представляет собой совокупность большого числа однотипных превращений исходных частиц — элементарных актов химического превращения.

Элементарным химическим актом называют единичный акт превращения частиц (молекул, атомов, радикалов, ионов) исходных веществ в частицы продуктов реакции.

Для характеристики элементарных реакций, происходящих в одну стадию, используют понятие молекулярности реакции. Число молекул реагентов, участвующих в элементарном акте химического превращения, называют *молекулярностью реакции*.

Для сложных реакций молекулярность устанавливается для каждой элементарной стадии. Различают мономолекулярные, бимолекулярные и тримолекулярные реакции.

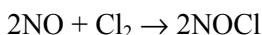
В *мономолекулярной реакции* участвует одна молекула реагента. Это может быть реакция изомеризации ($A \rightarrow B$) или реакция разложения ($A \rightarrow B + C$), например:



В *бимолекулярных реакциях* две молекулы реагентов взаимодействуют с образованием одной или нескольких молекул продукта. Это могут быть или реакции соединения ($\text{A} + \text{B} \rightarrow \text{AB}$), или реакции обмена ($\text{A} + \text{B} \rightarrow \text{C} + \text{D}$), например:

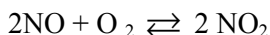


Тримолекулярные реакции происходят при одновременном столкновении трех молекул с образованием продукта ($\text{A} + \text{B} + \text{C} \rightarrow \text{P}$) и встречаются относительно редко. Одновременное столкновение трех молекул менее вероятное событие, чем столкновение двух молекул. Например:



Тетрамолекулярные реакции экспериментально не наблюдаются. Главная причина — очень малая вероятность одновременного столкновения четырех молекул.

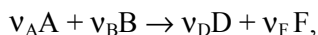
Во многих случаях продукты реакции могут взаимодействовать между собой, образуя исходные вещества. Тогда считают, что химическая реакция обратима. Примером обратимого процесса может служить реакция:



Строго говоря, обратимыми являются любые химические реакции. На практике же обратная реакция может быть настолько медленной по сравнению с прямой, что обратимостью реакции можно пренебречь. Такую реакцию можно рассматривать как необратимую или одностороннюю. В дальнейшем рассматриваются гомогенные односторонние химические реакции.

Гомогенными называют реакции, протекающие в одной фазе (в смеси газов, жидком растворе или в твердой фазе). Скорость — важнейшая количественная кинетическая характеристика любой химической реакции. Наиболее общим является определение скорости реакции r как скорости возрастания степени завершенности реакции ξ , которую называют химической переменной.

Пусть в закрытой системе протекает необратимая химическая реакция



где $\nu_A, \nu_B, \nu_D, \nu_F$ — соответствующие стехиометрические коэффициенты; A, B, D, F — участники реакции. Тогда *химическая переменная* ξ_i , характеризующая глубину протекания реакции по i -му компоненту, определяется как

$$\xi_i = \frac{n_i - n_i^0}{\nu_i}, \quad (7.1)$$

где n_i — число молей i -го компонента в момент времени t ; n_i^0 — число молей того же компонента в начальный момент времени ($t = 0$); ν_i — стехиометрический коэффициент при i -м компоненте в уравнении реакции. Стехиометрические коэффициенты у исходных веществ берутся со знаком «–», а у продуктов реакции — со знаком «+». Это связано с тем, что количество исходных веществ убывает, а количество продуктов реакции увеличивается. При таком выборе знаков ξ_i всегда положительна независимо от выбора участников реакции. *Скорость гомогенной химической реакции* в целом определяется как изменение глубины протекания реакции в единицу времени в единице объема:

$$r = \frac{1}{V} \frac{d\xi_i}{dt}, \quad (7.2)$$

где V — объем системы; t — время. Определенная таким образом скорость реакции не зависит от выбора компонента и будет практически одинаковой для разных веществ, участвующих в реакции. Дифференциальная форма (7.1) имеет вид

$$d\xi_i = \frac{dn_i}{\nu_i},$$

отсюда из уравнения (7.2) для r получают

$$r = \frac{1}{\nu_i V} \frac{dn_i}{dt}.$$

Величину

$$r_i = \pm \frac{1}{V} \frac{dn_i}{dt} \quad (7.3)$$

называют *скоростью реакции по i -му компоненту*. Она характеризует изменение количества i -го вещества n_i (в молях) в единицу времени в единице объема. Таким образом, скорость реакции в целом и скорости реакции по отдельным компонентам связаны следующим соотношением:

$$r = \frac{1}{\nu_i} r_i.$$

Выражения (7.2) и (7.3) определяют скорости реакции для системы с переменным объемом. На практике часто используют более простое уравнение, пригодное для реакции в системе постоянного объема. Так как отношение n_i/V равно концентрации вещества C_i , то при постоянном объеме

$$r_i = \pm \frac{dC_i}{dt}. \quad (7.4)$$

Вообще говоря, *скорость реакции при постоянном объеме* представляет собой изменение концентрации данного компонента в единицу времени. Скорость реакции есть положительная величина. В выражении (7.4) используют знак «+», если скорость определяется по образующемуся в реакции компоненту (продукту), и знак «-», если скорость определяется по расходуемому в реакции компоненту (реагенту). Тем самым учитываются разные знаки стехиометрических коэффициентов реагентов и продуктов реакции.

Например, для реакции $2\text{HI} = \text{H}_2 + \text{I}_2$

$$r = \frac{dC_{\text{H}_2}}{dt} = \frac{dC_{\text{I}_2}}{dt} = -\frac{1}{2} \frac{dC_{\text{HI}}}{dt}.$$

Уравнение (7.4) наиболее часто применяют для реакций, протекающих в растворах, и для газофазных реакций, осуществляемых в замкнутых реакционных сосудах. Если концентрация измеряется в молях на литр, а время в секундах, то скорость реакции имеет размерность [моль/(л · с)].

Уравнение (7.4) характеризует *мгновенную скорость реакции*, т.е. скорость реакции в данный момент времени. На практике иногда используют понятие «средняя скорость реакции». *Средняя скорость реакции* $r_{\text{ср}}$ в интервале времени от t_1 до t_2 определяется соотношением

$$r_{\text{ср}} = \pm \frac{C_2 - C_1}{t_2 - t_1} = \pm \frac{\Delta C}{\Delta t},$$

где C_1 и C_2 — молярные концентрации любого участника реакции в моменты времени t_1 и t_2 соответственно.

Кинетический эксперимент заключается в том, что при проведении реакции по мере ее протекания определяют тем или иным методом концентрации исходных веществ и продуктов реакции. Результаты такого эксперимента представляют в виде кинетических кривых образования и расходования соответствующих веществ.

Под *кинетической кривой* понимают график зависимости концентрации реагента или продукта реакции от времени.

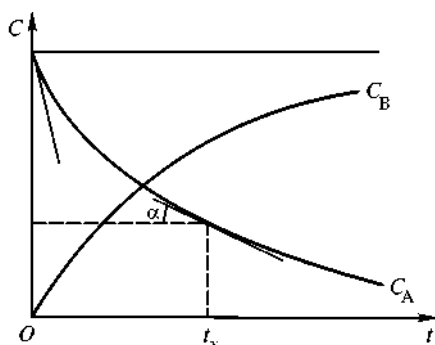


Рис. 7.1. Типичные кинетические кривые для исходного вещества *A* и продукта реакции *B* ($r = \operatorname{tg} \alpha$)

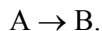
соответствующей моменту времени t . На рис. 7.1 показан угол наклона касательной к кинетической кривой, соответствующий начальному моменту времени ($t = 0$). Поскольку скорость расходования исходного компонента наивысшая в начальный момент времени, то наклон касательной, соответствующий начальной скорости, максимален. По мере протекания реакции наклон касательной к кривой в каждой следующей точке уменьшается.

Другой важной кинетической характеристикой реакции является *время (период) полупревращения* ($t_{1/2}$) — время, необходимое для химического превращения половины начального количества компонента.

На скорость гомогенной химической реакции могут оказывать влияние следующие факторы: природа реагирующих веществ; концентрации реагирующих веществ; давление (если в реакции участвуют газы); температура; наличие специфических веществ, ускоряющих реакцию (катализаторы) или замедляющих ее (ингибиторы); световое или радиационное излучения.

Влияние природы и концентраций реагирующих веществ определяет-ся основным законом химической кинетики.

Рассмотрим простейшую химическую реакцию превращения вещества *A* в продукт *B* в одну стадию:



В процессе реакции концентрация реагента *A* уменьшается, а продукта *B* — возрастает (рис. 7.1).

Как следует из уравнения (7.4), скорость реакции по данному компоненту в момент времени t соответствует тангенсу угла наклона касательной, проведенной к кинетической кривой этого компонента в точке, соответ-

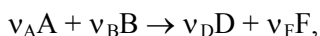
7.2. Основной постулат химической кинетики

При постоянной температуре системы скорость реакции определяется концентрациями веществ, составляющих систему. В первую очередь имеются в виду концентрации исходных веществ (реагентов). Концентрации продуктов также могут влиять на скорость, но при малых степенях превращения реагентов этим влиянием можно пренебречь, поскольку концентрации продуктов еще малы. Уравнение, описывающее зависимость скорости

химического процесса от концентрации участников реакции, называется *кинетическим уравнением процесса*.

Основной постулат химической кинетики базируется на большом числе экспериментальных данных и выражает зависимость скорости реакции от концентраций реагирующих веществ: скорость реакции в каждый момент времени при постоянной температуре пропорциональна произведению концентраций реагирующих веществ, возведенных в некоторые степени.

Если записать уравнение реакции в виде



то математическую формулировку основного закона можно представить так:

$$r = k C_A^n C_B^m \quad (7.5)$$

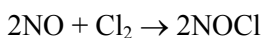
Коэффициент пропорциональности k называют *константой скорости химической реакции*. Константы скоростей значительно отличаются для разных реакций и сильно зависят от температуры. Константа скорости химической реакции численно равна скорости при концентрациях реагирующих веществ, равных единице. Поэтому иногда ее называют *удельной скоростью реакции*. В учебной и научной литературе основной постулат химической кинетики часто называют *законом действующих масс*, который для элементарных реакций был сформулирован К. Гульдбергом и П. Вааге (1879).

Показатель степени, в которой концентрация реагента входит в кинетическое уравнение, называют *порядком реакции* по данному реагенту или *частным порядком реакции*. Общий порядок реакции q есть алгебраическая сумма показателей степеней при концентрациях всех реагентов, которые входят в кинетическое уравнение:

$$q = n + m.$$

Частные порядки реакции определяются экспериментально. Размерность константы скорости химической реакции определяется общим порядком реакции $q = n + m$ (см. (7.5)): $[k] = [\text{время}]^{-1} [\text{концентрация}]^{1-q}$.

Вид кинетического уравнения нельзя предсказать исходя из стехиометрического уравнения, он зависит от механизма протекания реакции. Для элементарного процесса порядок по данному реагенту равен числу его частиц, участвующих в элементарном химическом акте. Например, для элементарной реакции:



молекулярность равна 3. Порядок по NO равен 2, а по Cl_2 — 1. Общий порядок реакции равен 3. Для элементарных процессов он всегда положителен

и целочислен ($q = 1, 2, 3$). Порядок сложной реакции в общем случае может быть целочисленным, дробным и даже отрицательным, что обусловлено ее механизмом.

Большинство встречающихся на практике химических реакций являются сложными, многостадийными. Они включают быстрые и медленные стадии. Скорость многостадийного процесса определяется скоростью самой медленной стадии, которую называют *лимитирующей*.

Все химические реакции по скорости их протекания условно можно подразделить на медленные и быстрые. К медленным относят реакции, у которых значения констант скорости лежат в интервале $10^{-8} \dots 1,0$ (концентрации выражены в молях на литр, время — в секундах). Реакции, константы скорости которых находятся в интервале значений $10 \dots 10^{11}$, относят к быстрым реакциям. Примером быстрого процесса служит реакция нейтрализации:



Константа скорости для нее $k = 1,4 \cdot 10^{11} \text{ л} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$ ($T = 298 \text{ К}$).

7.3. Кинетические уравнения односторонних реакций

Рассмотрим результаты решения дифференциальных уравнений для простых односторонних реакций нулевого, первого и второго порядков.

Реакции нулевого порядка. Кинетическое уравнение для процесса нулевого порядка имеет вид

$$-\frac{dC}{dt} = k.$$

Разделяя переменные ($-dC = kdt$) и интегрируя в пределах концентраций от начальной C_0 ($t = 0$) до текущей C в момент времени t :

$$-\int_{C_0}^C dC = \int_0^t k dt,$$

получают

$$C = C_0 - kt. \quad (7.6)$$

Реакции нулевого порядка имеют следующие особенности.

1. В соответствии с (7.6) концентрация исходного вещества линейно уменьшается во времени (рис. 7.2).
2. Константа скорости

$$k = \frac{C_0 - C}{t}.$$

Ее размерность такая же, как и размерность скорости реакции ($[k] = [r]$).

3. Время полупревращения $t_{1/2}$, согласно (7.6), при $C = C_0/2$:

$$t_{1/2} = \frac{C_0}{2k},$$

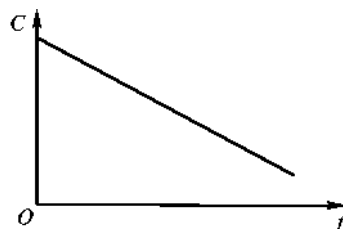


Рис. 7.2. Зависимость концентрации от времени для реакции нулевого порядка

т.е. для реакции нулевого порядка $t_{1/2}$ пропорционально начальной концентрации исходного вещества.

Нулевой порядок имеет место в тех случаях, когда убыль вещества в результате протекания химической реакции восполняется доставкой его из другой фазы. Примером служит реакция разложения малорастворимых в воде сложных эфиров на границе раздела эфир — вода. Нулевой порядок наблюдается также, если скорость процесса лимитируется подачей энергии, необходимой для активации реагирующих молекул. Например, при фотохимических реакциях определяющим фактором может служить количество поглощенного излучения, а не концентрация веществ. Часто в каталитических реакциях скорость зависит от концентрации катализатора, а не от концентрации реагирующих веществ.

Реакции первого порядка. Для реакции первого порядка кинетическое уравнение имеет вид

$$-\frac{dC}{dt} = k_1 C. \quad (7.7)$$

Разделяя переменные

$$-\frac{dC}{C} = k_1 t$$

и интегрируя полученное уравнение, находят

$$\int_{C_0}^C -\frac{dC}{C} = \int_0^t k_1 dt, \quad -(\ln C - \ln C_0) = k_1 t,$$

$$\ln \left(\frac{C_0}{C} \right) = k_1 t, \quad (7.8)$$

$$\ln C = \ln C_0 - k_1 t, \quad (7.9)$$

$$C = C_0 \exp(-k_1 t). \quad (7.10)$$

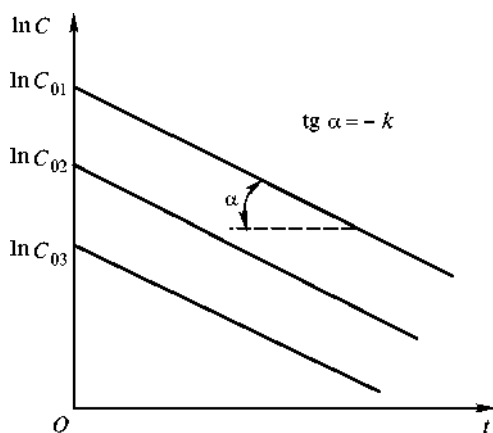


Рис. 7.3. Зависимость $\ln C$ от t для реакции первого порядка при различных начальных концентрациях

Реакции первого порядка имеют следующие особенности.

1. Согласно (7.9), график зависимости $\ln C$ от t выражается прямой линией. Это означает, что в полулогарифмических координатах при разных начальных концентрациях прямые будут параллельны между собой (рис. 7.3).

2. Концентрация исходного вещества (7.10) стремится к нулю при $t \rightarrow \infty$. Полностью вещество реагирует за бесконечно большой промежуток времени.

3. Скорость реакции также отличается экспоненциальной зависимостью:

$$r = k_1 C_0 e^{-k_1 t}.$$

4. В соответствии с (7.8)

$$k_1 = \frac{1}{t} \ln \left(\frac{C_0}{C} \right),$$

следовательно, размерность константы скорости реакции первого порядка соответствует обратному времени и ее можно выразить в обратных секундах, минутах, часах и т.д.

5. Время полупревращения с учетом (7.8) при $C = C_0/2$

$$t_{1/2} = \frac{\ln 2}{k_1},$$

т.е. $t_{1/2}$ не зависит от начальной концентрации реагирующего вещества.

6. Кинетическая кривая реакции первого порядка инвариантна при линейном преобразовании концентрации. Заменяя в (7.7) C на пропорциональную величину nC , получают

$$-\frac{d(nC)}{dt} = k_1 nC.$$

Поскольку n постоянная величина, то ее можно вынести за знак дифференциала и затем сократить:

$$-n \frac{dC}{dt} = k_1 n C.$$

Это означает, что кинетическое уравнение остается неизменным при умножении концентрации на какую-либо постоянную величину. Таким образом, для оценки скорости реакции вместо концентрации можно использовать любую другую пропорциональную ей величину, например, спектральную оптическую плотность, электропроводность, объем раствора, израсходованного на титрование. Логарифм такой величины также меняется линейно во времени, и наклон прямой определяется значением $-k$.

7. Скорость реакции в заданный момент времени определяется тангенсом угла наклона касательной к кинетической кривой. Начальная скорость превращения исходного вещества $r_0 = C_0/t_x$, где t_x — время пересечения касательной к начальному участку кинетической кривой с осью времени. Подставляя эту величину в кинетическое уравнение, получают

$$r_0 = \frac{C_0}{t_x} = k_1 C_0, \text{ т.е. } t_x = \frac{1}{k_1}.$$

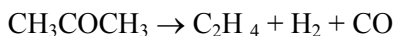
Следовательно, при любых начальных концентрациях C_0 касательные к начальному участку (начальные скорости) пересекут ось времени при одном и том же значении t_x (рис. 7.4).

8. Среднее время жизни молекул исходного вещества составляет

$$\tau = \frac{1}{k_1}$$

и соответствует уменьшению исходной концентрации в e раз.

Например, для реакции термического разложения ацетона при $T = 777 \text{ K}$ (504°C)



константа скорости $k = 4,27 \cdot 10^{-4} \text{ с}^{-1}$. Тогда при $T = 777 \text{ K}$ средняя продолжительность жизни молекул ацетона

$$\tau = 1/k = 2342 \text{ с} \approx 39 \text{ мин.}$$

9. Согласно (7.10), в начальный момент времени при малых значениях t разложение экспоненты

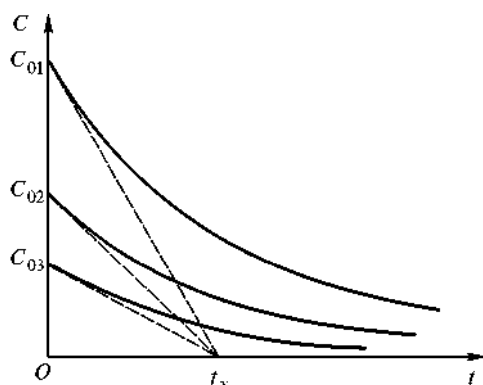


Рис. 7.4. Касательные к кинетическим кривым реакции первого порядка в точках, соответствующих начальным концентрациям

в ряд (при $x \rightarrow 0$ $\exp x \approx 1 + x$) дает приближенное равенство для количества прореагировавшего вещества ($C_0 - C$):

$$C_0 - C = C_0(1 - \exp(-k_1 t)) \approx C_0 k_1 t,$$

отсюда

$$-\frac{dC}{dt} \approx k_1 C_0,$$

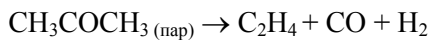
где C_0 — постоянная величина. Тогда

$$-\frac{dC}{dt} \approx k_{\text{эф}}$$

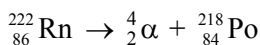
есть кинетическое уравнение нулевого порядка. Поэтому не имеет смысла изучать кинетику реакции при малых степенях превращения. Обычно трудно заметить отклонения от прямой линии при превращении исходного вещества менее чем на 10...15 %. Для однозначного отличия одного порядка от другого необходимо проследить за реакцией до глубины ее протекания на 60...70 %.

Примеры реакций первого порядка:

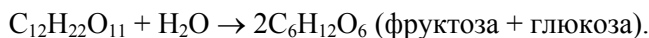
разложение ацетона



радиоактивный распад



инверсия тростникового сахара в кислотной среде



Реакции второго порядка. Рассмотрим три случая.

1. В реакции участвуют два реагента, начальные концентрации которых равны: $A + B \rightarrow P$.

Дифференциальное уравнение для скорости реакции имеет вид

$$-\frac{dC}{dt} = k_2 C^2.$$

Разделение переменных и интегрирование в пределах от C_0 до C приводит к следующему результату:

$$\frac{1}{C} - \frac{1}{C_0} = k_2 t. \quad (7.11)$$

Из уравнения (7.11) следует, что концентрация исходных веществ зависит от времени следующим образом:

$$C = \frac{C_0}{1 + k_2 C_0 t}.$$

Полученные уравнения позволяют отметить следующие особенности реакций второго порядка:

а) согласно (7.11), для реакций второго порядка при равенстве начальных концентраций реагирующих веществ обратная концентрация линейно зависит от времени (рис. 7.5):

$$\frac{1}{C} = \frac{1}{C_0} + k_2 t;$$

б) константа скорости

$$k_2 = \frac{1}{t} \left(\frac{1}{C} - \frac{1}{C_0} \right) = \frac{1}{t} \frac{C_0 - C}{CC_0},$$

где k — в л · моль⁻¹ · с⁻¹;

в) вычислим в соответствии с (7.11) при $C = C_0/2$ время полупревращения для реакции второго порядка

$$\frac{1}{C_0/2} - \frac{1}{C_0} = k_2 t_{1/2},$$

отсюда

$$t_{1/2} = \frac{1}{k_2 C_0}.$$

В отличие от реакций первого порядка время полупревращения реакций второго порядка обратно пропорционально начальной концентрации.

2. В реакции начальные концентрации реагентов А и В не равны, и кинетическое уравнение имеет вид

$$-\frac{dC_A}{dt} = k_2 C_A C_B.$$

Интегрирование приводит к следующему результату:

$$\frac{1}{C_{0B} - C_{0A}} \ln \frac{C_{0A} C_B}{C_{0B} C_A} = k_2 t. \quad (7.12)$$

Если обозначить через $D = \frac{C_{0A} C_B}{C_{0B} C_A}$, то зависимость $\ln D$ от времени t

будет иметь вид прямой линии (рис. 7.6).

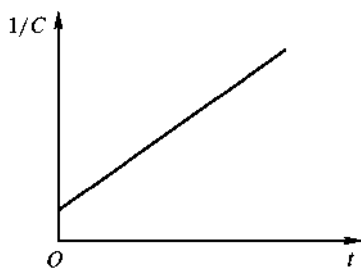


Рис. 7.5. Зависимость обратной концентрации от времени для реакции второго порядка

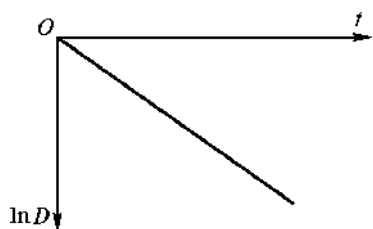


Рис. 7.6. Линейная зависимость от времени параметра D для реакции второго порядка

На протяжении всей реакции выполняется уравнение материального баланса:

$$C_{0A} - C_A = C_{0B} - C_B.$$

С учетом этого соотношения из уравнения (7.12) получают выражение для времени полупревращения вещества А ($C_A = C_{0A}/2$):

$$t_{1/2} = \frac{\ln \frac{(2C_{0B} - C_{0A})}{C_{0B}}}{k_2(C_{0B} - C_{0A})}.$$

3. Реакция $2A \rightarrow P$, кинетическое уравнение которой имеет вид

$$-\frac{dC_A}{dt} = 2k_2 C_A^2.$$

Множитель 2 означает, что в каждой элементарной реакции превращаются две молекулы вещества А. Интегрирование приводит к следующему результату:

$$\frac{1}{C_A} - \frac{1}{C_{0A}} = 2k_2 t. \quad (7.13)$$

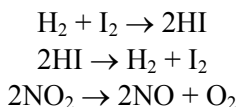
Отсюда текущая концентрация

$$C_A = \frac{C_{0A}}{1 + 2k_2 C_{0A} t}.$$

Время полупревращения в соответствии с (7.13) при $C_A = C_{0A}/2$

$$t_{1/2} = \frac{1}{2k_2 C_{0A}}.$$

Примеры реакций второго порядка:



Аналогично можно получить решение для дифференциального уравнения реакции n -го порядка. Результаты интегрирования приведены в табл. 7.1.

Таблица 7.1

Кинетические уравнения необратимых элементарных реакций

| Порядок реакции | Дифференциальное уравнение | Интегральное уравнение | Размерность константы скорости | Время полупревращения $t_{1/2}$ |
|-----------------|----------------------------|--|--|---|
| Нулевой | $-\frac{dC}{dt} = k$ | $C_0 - C = kt$ | $\frac{\text{моль}}{\text{л} \cdot \text{с}}$ | $\frac{C_0}{2k}$ |
| Первый | $-\frac{dC}{dt} = k_1 C$ | $\ln \frac{C_0}{C} = k_1 t$ | с^{-1} | $\frac{\ln 2}{k_1}$ |
| Второй | $-\frac{dC}{dt} = k_2 C^2$ | $\frac{1}{C} - \frac{1}{C_0} = k_2 t$ | $\frac{\text{л}}{\text{моль} \cdot \text{с}}$ | $\frac{1}{C_0 k_2}$ |
| Третий | $-\frac{dC}{dt} = k_3 C^3$ | $\frac{1}{C^2} - \frac{1}{C_0^2} = 2k_3 t$ | $\frac{\text{л}^2}{\text{моль}^2 \cdot \text{с}}$ | $\frac{3}{2k_3 C_0^2}$ |
| n | $-\frac{dC}{dt} = k_n C^n$ | $\frac{1}{C^{n-1}} - \frac{1}{C_0^{n-1}} = (n-1)k_n t$ | $\left(\frac{\text{л}}{\text{моль}}\right)^{n-1} \cdot \frac{1}{\text{с}}$ | $\frac{2^{n-1} - 1}{k_n (n-1) C_0^{n-1}}$ |

Рассмотрим реакцию $A + B \rightarrow P$, когда один из реагентов берется в большом избытке. Если предположить, что вещество В присутствует в значительном избытке, тогда его концентрация остается практически постоянной в ходе реакции, т.е. $C_B \approx C_{0B}$. В этом случае кинетическое уравнение упрощается:

$$r = k_2 C_A C_B \approx k_2 C_A C_{0B} \approx k'_2 C_A.$$

Здесь $k'_2 = k_2 C_{0B}$ — эффективная константа скорости. Полученное уравнение представляет собой уравнение скорости процесса первого порядка. В этом случае говорят, что реакция протекает в *условиях псевдопервого порядка* (по отношению к веществу А). Например, такой кинетике могут подчиняться реакции в водных растворах, происходящие с участием молекул воды (гидролиз сложных эфиров).

7.4. Методы определения порядка химических реакций

Современные методы вычислительной математики (различные методы минимизации) позволяют с помощью ЭВМ по кинетическим кривым, полученным из эксперимента, непосредственно найти порядки реакции по отдельным реагентам. На практике часто используют более простые методы определения порядков реакций по экспериментальным данным.

Рассмотрим некоторые методы определения порядка реакции.

Метод подстановки основан на подстановке экспериментальных данных в какое-либо из известных уравнений реакций нулевого, первого и второго порядков (см. табл. 7.1). Правильность выбора уравнения проверяется по тому, как хорошо сохраняется константа скорости, вычисленная по уравнению соответствующего порядка. Постоянные значения k в пределах ошибок эксперимента свидетельствуют о правильности выбора порядка реакции.

Следует отметить, что этот способ довольно трудоемок. Если порядок дробный, то, вообще говоря, трудно выяснить его истинную величину.

Метод Вант-Гоффа (определение порядка реакции по начальным скоростям). Если протекает реакция $A + B \rightarrow \text{продукты}$, то в соответствии с основным законом химической кинетики начальная скорость реакции

$$r_0 = k C_{0A}^n C_{0B}^m.$$

Для определения порядка реакции по веществу A проводят серию экспериментов при постоянной начальной концентрации вещества B ($C_{0B} = \text{const}$) и различных начальных концентрациях вещества A ($C_{0A} \neq \text{const}$). При этих условиях

$$\lg r_0 = \lg k + \lg C_{0B}^m + n \lg C_{0A} = \lg k' + n \lg C_{0A},$$

где $k' = k C_{0B}^m$. При различных значениях C_{0A} измеряют начальные скорости и строят график зависимости $\lg r_0$ от $\lg C_{0A}$, который выражается прямой линией. Тангенс угла наклона прямой равен порядку реакции по веществу A ($\lg \alpha = n$) (рис. 7.7). Аналогично по данным другой серии экспериментов, когда $C_{0A} = \text{const}$, а $C_{0B} \neq \text{const}$, можно определить порядок реакции по веществу B.

Порядок реакции можно оценить и расчетным путем, если известны начальные скорости при двух начальных концентрациях вещества

$$r_{01} = k_1' C_{01A}^n \quad \text{и} \quad r_{02} = k_1' C_{02A}^n.$$

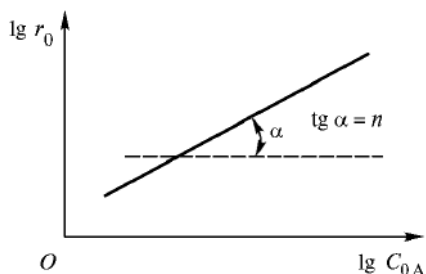


Рис. 7.7. Графическое определение порядка реакции по начальным скоростям ($C_{0B} = \text{const}$, $C_{0A} \neq \text{const}$)

Отношение этих скоростей логарифмируют:

$$\lg \left(\frac{r_{01}}{r_{02}} \right) = n \lg \left(\frac{C_{01A}}{C_{02A}} \right).$$

Отсюда

$$n = \frac{\lg \left(\frac{r_{01}}{r_{02}} \right)}{\lg \left(\frac{C_{01A}}{C_{02A}} \right)}.$$

Метод определения порядка реакции по периоду полупревращения (частный случай метода Оствальда—Нойеса). Основан на изучении зависимости периода полупревращения от начальной концентрации вещества. Для реакции n -го порядка кинетическое уравнение записывают в виде

$$-\frac{dC}{dt} = k_n C^n.$$

Интегрирование этого уравнения приводит к следующему результату:

$$\frac{1}{C^{n-1}} - \frac{1}{C_0^{n-1}} = (n-1)k_n t.$$

Отсюда время полупревращения при $C = C_0/2$

$$t_{1/2} = \frac{2^{n-1} - 1}{k_n(n-1)C_0^{n-1}} = \frac{Q}{C_0^{n-1}}, \quad (7.14)$$

где Q — постоянная величина для данной реакции. Логарифм периода полупревращения линейно зависит от логарифма начальной концентрации вещества:

$$\lg t_{1/2} = \lg Q - (n-1) \lg C_0.$$

Тангенс угла наклона определяет порядок реакции n по данному веществу. В наиболее простом случае порядок реакции по веществу можно оценить, определив периоды полупревращения для двух начальных концентраций. Тогда

$$\lg(t_{1/2})_1 = \lg Q - (n-1) \lg C_{01},$$

$$\lg(t_{1/2})_2 = \lg Q - (n-1) \lg C_{02}.$$

Вычитая из второго уравнения первое:

$$\lg(t_{1/2})_2 - \lg(t_{1/2})_1 = (n-1)(\lg C_{01} - \lg C_{02}),$$

после преобразований получают

$$\lg \frac{(t_{1/2})_2}{(t_{1/2})_1} = (n-1) \lg \frac{C_{01}}{C_{02}}, \quad n = \frac{\lg \left[\frac{(t_{1/2})_2}{(t_{1/2})_1} \right]}{\lg \left(\frac{C_{01}}{C_{02}} \right)} + 1.$$

Уравнение (7.14) не применимо для реакции первого порядка ($n = 1$). Для реакции первого порядка

$$t_{1/2} = \frac{\ln 2}{k_1}$$

и не зависит от начальной концентрации вещества.

7.5. Влияние температуры на скорость химических реакций

Основное влияние температура оказывает на константу скорости. Опираясь на опытные данные, Вант-Гофф установил, что при повышении температуры на 10 К скорость реакции увеличивается в 2–4 раза (*правило Вант-Гоффа*). Коэффициент

$$\gamma = \frac{r_{T+10}}{r_T} = \frac{k_{T+10}}{k_T}$$

был назван *температурным коэффициентом скорости реакции Вант-Гоффа*. Правило Вант-Гоффа является приближенным и было установлено для реакций в растворах, протекающих при сравнительно низких температурах (0...120 °С). Оно хорошо выполняется для таких реакций, которые идут с удобной для измерения скоростью, т.е. не слишком быстро и не слишком медленно. При повышении температуры γ не остается постоянным, а уменьшается и стремится к единице. Соответственно, если известны скорость реакции при температуре T_1 и температурный коэффициент, то скорость реакции при температуре T_2 можно определить по уравнению

$$r_{T_2} = r_{T_1} \gamma^{\frac{T_2 - T_1}{10}}.$$

Более точную зависимость константы скорости реакции от температуры устанавливает *уравнение Аррениуса*:

$$k = k_0 \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right), \quad (7.15)$$

где k_0 — предэкспоненциальный множитель, мало зависящий от температуры; E_a — *аррениусовская* или *опытная энергия активации*; R — универсальная газовая постоянная; T — абсолютная температура.

Уравнение Аррениуса часто представляют в логарифмической форме:

$$\ln k = \ln k_0 - E_a/RT, \quad (7.16)$$

удобной для графического определения энергии активации. Энергию активации (энтальпию активации) можно вычислить по значениям константы

скорости, измеренным при нескольких разных температурах. По экспериментальным данным строят график зависимости $\ln k$ от $1/T$ (рис. 7.8). Тангенс угла наклона полученной прямой линии равен $(-E_a/R)$.

Энергию активации можно также оценить, если известны константы скорости при двух температурах T_1 и T_2 . Тогда для каждой температуры можно записать

$$\begin{aligned}\ln k_1 &= \ln k_0 - E_a/RT_1, \\ \ln k_2 &= \ln k_0 - E_a/RT_2.\end{aligned}$$

Вычитая из второго уравнения первое, получают

$$\ln k_2 - \ln k_1 = (\ln k_0 - E_a/RT_2) - (\ln k_0 - E_a/RT_1).$$

Отсюда

$$\ln \left(\frac{k_2}{k_1} \right) = \frac{E_a(T_2 - T_1)}{RT_2T_1}.$$

Тогда выражение для энергии активации имеет вид

$$E_a = \frac{RT_1T_2 \ln \left(\frac{k_2}{k_1} \right)}{T_2 - T_1}, \quad (7.17)$$

где E_a имеет размерность мольной энергии: $[E_a] = [RT] = \text{Дж/моль}$.

Энергия активации представляет собой избыток энергии (в расчете на 1 моль) по сравнению со средней энергией молекул при данной температуре, необходимый для того, чтобы реагирующие частицы могли вступить в химическую реакцию, и определяется свойствами реагирующих частиц, их энергетическим состоянием.

Чтобы написать уравнение Аррениуса в дифференциальной форме, дифференцируют уравнение (7.16) по температуре и получают

$$\frac{d \ln k}{dT} = \frac{E_a}{RT^2}. \quad (7.18)$$

Из (7.18) следует, что чем больше энергия активации, тем быстрее увеличивается константа скорости реакции с возрастанием температуры.

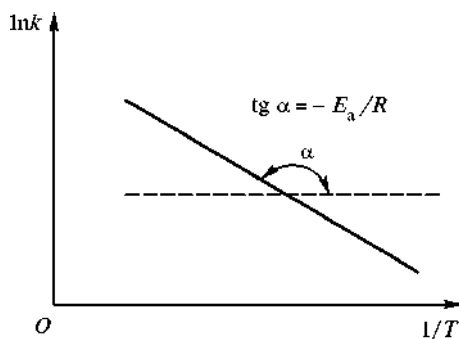


Рис. 7.8. Графическое определение энергии активации

7.6. Теоретические представления о скоростях элементарных реакций

В настоящее время разработаны две основные теории, объясняющие кинетику протекания элементарных реакций.

Теория активных столкновений. Эта теория базируется на двух общих положениях:

- реакция осуществляется в момент столкновения двух молекул А и В;
- столкновение молекул приводит к химическому превращению только в том случае, когда молекулы А и В обладают достаточно большим запасом энергии. Эта энергия необходима для преодоления действия сил отталкивания, проявляющихся при сближении любых валентно-насыщенных молекул. Если относительная скорость движения молекул А и В (вдоль линии, соединяющей центры) достаточно велика, молекулы могут сблизиться до таких малых расстояний, на которых возможно перераспределение химических связей в реагентах.

Теория активных столкновений построена на использовании результатов, полученных в кинетической теории газов. Согласно кинетической теории газов, число двойных соударений

$$Z_{AB} = \left(\frac{8\pi k_B T}{\mu} \right)^{1/2} \sigma_{AB}^2 n_A n_B.$$

Здесь k_B — постоянная Больцмана; μ — приведенная масса молекул

$$\mu = \frac{m_A m_B}{m_A + m_B},$$

где m_A — масса молекулы А; m_B — масса молекулы В; $\sigma_{AB} = (\sigma_A + \sigma_B)/2$; σ_A — диаметр молекулы А; σ_B — диаметр молекулы В; n_A , n_B — число соответствующих молекул в единице объема.

Из кинетической теории газов также известно, что доля молекул, обладающих энергией больше некоторой величины E_0 , выражается множителем $\exp(-E_0/RT)$.

Для скорости реакции $A + B \rightarrow D + F$ можно записать выражение:

$$r = Z_{AB} \exp\left(-\frac{E_0}{RT}\right) = \left(\frac{8\pi k_B T}{\mu} \right)^{1/2} \sigma_{AB}^2 n_A n_B \exp\left(-\frac{E_0}{RT}\right).$$

Этому выражению соответствует константа скорости реакции второго порядка

$$k_2 = \left(\frac{8\pi k_B T}{\mu} \right)^{1/2} \sigma_{AB}^2 \exp\left(-\frac{E_0}{RT}\right) = Z_0 \exp\left(-\frac{E_0}{RT}\right), \quad (7.19)$$

где k_2 измеряется в $\text{с}^{-1} \cdot \text{молекул}^{-1} \cdot \text{см}^3$. В этой формуле параметр E_0 называют *истинной энергией активации* в отличие от опытной энергии активации в (7.15). Ясно, что (7.19) очень похоже на (7.15) и позволяет выразить константу скорости в виде двух сомножителей: предэкспоненциального множителя Z_0 , слабо зависящего от температуры ($\sim T^{1/2}$), и экспоненты $\exp(-E_0/RT)$, которая и выражает основную зависимость k_2 от температуры.

Следует отметить, что с помощью теории активных столкновений невозможно теоретически вычислить энергию активации. При расчете константы скорости необходимо использовать экспериментально полученные данные энергии активации.

Установим связь между опытной и истинной энергиями активации. Уравнение (7.19) можно представить в виде

$$k_2 = BT^{1/2} \exp\left(-\frac{E_0}{RT}\right),$$

где B — некоторая константа. Прологарифмируем это выражение:

$$\ln k_2 = \ln B + \frac{1}{2} \ln T - \frac{E_0}{RT}.$$

Дифференцируя полученное уравнение по температуре, получаем

$$\frac{d \ln k_2}{dT} = \frac{1}{2} \frac{1}{T} + \frac{E_0}{RT^2} = \frac{E_0 + \frac{1}{2} RT}{RT^2}.$$

Сопоставим это соотношение с дифференциальной формой уравнения (7.18) и получим

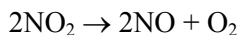
$$E_a = E_0 + \frac{1}{2} RT,$$

видим, что истинная энергия активации

$$E_0 = E_a - \frac{1}{2} RT.$$

Она зависит от температуры, если считать E_a в первом приближении постоянной величиной. Однако различие между E_0 и E_a обычно мало и часто находится в пределах ошибок опыта.

Уравнение (7.19) достаточно хорошо описывает k_2 для ряда элементарных реакций. Однако для реакций с участием довольно сложных молекул опытная константа скорости меньше, чем рассчитанная по (7.19). Различия обусловлены несовпадением величин предэкспоненциального множителя. Например, для реакции



отношение экспериментальной и расчетной констант скоростей $k_s/k_p \approx 0,05$. Это означает, что не все активные соударения приводят к химическому превращению.

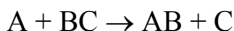
Для того чтобы привести теорию в соответствие с экспериментом, в уравнение (7.19) вводят так называемый стерический множитель P , учитывающий необходимую ориентацию молекул реагентов при столкновении. При этом уравнение для константы скорости записывают в виде

$$k_2 = PZ_0 \exp\left(-\frac{E_0}{RT}\right).$$

Для различных реакций P имеет значения от 1 до 10^{-8} . Установлено также, что скорость многих мономолекулярных реакций в газовой фазе и многих реакций в растворах больше предсказываемой теорией, т.е. множитель $P > 1$. Теория активных столкновений не позволяет предложить удовлетворительного объяснения этих результатов.

Теория активированного комплекса. В теории активированного комплекса для любой элементарной реакции предполагается, что начальная конфигурация атомов переходит в конечную в результате непрерывного изменения межъядерных расстояний.

Например, в ходе элементарной реакции



сближаются атомы А и В. Расстояние А—В (R_1) уменьшается, а расстояние В—С (R_2) увеличивается (рис. 7.9).

В соответствии с этой теорией на первом этапе строят поверхность потенциальной энергии системы. Установлено, что подобные реакции осуществляются с наименьшей затратой энергии, если атомы располагаются на линии, соединяющей их центры. Тогда ход реакции можно описать, используя всего два межъядерных расстояния R_1 и R_2 . В процессе непрерывного изменения межъядерных расстояний всегда образуется промежуточная конфигурация А...В...С, в которой связь В—С уже ослаблена, но еще не полностью разорвана, а связь А—В уже начала образовываться. Такая конфигурация является критической для данной ре-

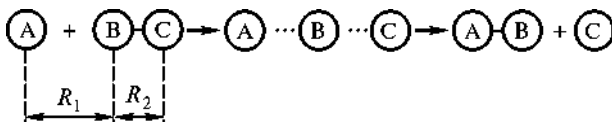


Рис. 7.9. Схема протекания реакции $\text{A} + \text{BC} \rightarrow \text{AB} + \text{C}$ через образование активированного комплекса

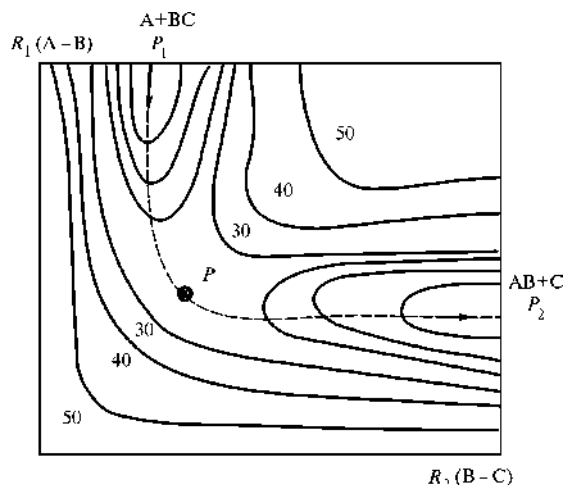


Рис. 7.10. Карта поверхности потенциальной энергии реакции $A + BC = AB + C$

акции. Продукты реакции могут появиться только при условии образования этой конфигурации, которая называется *переходным состоянием* или *активированным комплексом*.

При изменении межъядерных расстояний изменяется и потенциальная энергия E системы за счет электронного взаимодействия. С помощью квантово-механических методов можно рассчитать потенциальную энергию системы как функцию межъядерных расстояний $E = f(R_1, R_2)$ и представить расчеты в виде поверхности потенциальной энергии. Для наглядности обычно изображают карту поверхности на плоском чертеже. Поверхность рассекают равноудаленными горизонтальными плоскостями ($E = \text{const}$) и проецируют контуры сечения на плоскость. На плоскости получаются линии равной энергии (изоэнергетические линии). Карта поверхности потенциальной энергии представлена на рис. 7.10. Цифры около линий обозначают энергию в условных единицах. На энергетической карте можно выделить «долину» P_1 , в которой система ($A + BC$) находилась до реакции, и «долину» P_2 , в которой находится система ($AB + C$), образовавшаяся в результате реакции. Путь реакции проходит по «дну долины» от P_1 до «перевала» P (помечен точкой) и затем спускается по «долине» P_2 .

Наиболее энергетически выгодный путь перехода от исходной системы к конечной — по линии, соединяющей точки, соответствующие минимуму потенциальной энергии (пунктирная линия на рис. 7.10), называют *координатой реакции*. Высшая точка этого пути — точка «перевала» P соответствует активированному комплексу. Достигнув этой точки, система может начать спуск в «долину» продуктов ($AB + C$).

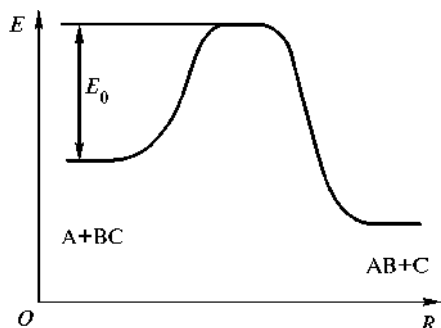
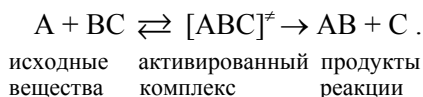


Рис. 7.11. Изменение потенциальной энергии системы вдоль координаты реакции $A + BC \rightarrow AB + C$; E_0 — энергия активации; E — потенциальная энергия системы; R — координата реакции

позволяет теоретически рассчитать энергии активации и непосредственно найти межъядерные расстояния в активированном комплексе. Однако такие расчеты можно проводить для не очень сложных систем.

Принципиальная возможность теоретического расчета энергии активации открывает путь для расчета констант скоростей химических реакций. Кинетическая схема для элементарной реакции имеет вид



Основной постулат теории активированного комплекса — исходные вещества всегда находятся в равновесии с активированным комплексом. Константа равновесия реакции образования активированного комплекса:

$$K^\ddagger = \frac{C_{[ABC]^\ddagger}}{C_A C_{BC}}.$$

Скорость образования продуктов реакции:

$$r = k C_{[ABC]^\ddagger} = k K^\ddagger C_A C_{BC} = k_r C_A C_{BC},$$

где $k_r = k K^\ddagger$ — константа скорости реакции (без вывода):

$$k_r = \chi \frac{k_B T}{h} K^\ddagger. \quad (7.20)$$

Здесь χ — *трансмиссионный коэффициент*, учитывающий вероятность перехода активированного комплекса в продукты реакции. Константу K^\ddagger рассчитывают методами статистической физики.

Для большей наглядности путь реакции преобразуют в прямую линию и откладывают участки этого пути по оси абсцисс, а на оси ординат наносят значения энергии, соответствующие точкам пути. Тогда получается кривая с максимумом, которую называют *энергетическим профилем пути реакции* (рис. 7.11). Высота максимума E_0 характеризует энергию активации. Она равна разнице нулевых энергий активированного комплекса и исходных молекул, т.е. соответствует энергии активации при температуре $T = 0$ К.

Таким образом, построение поверхности потенциальной энергии

Достоинство метода заключается в возможности связать константу скорости с изменением термодинамических функций реакции образования активированного комплекса. Из химической термодинамики известно, что константа равновесия

$$K^{0\neq} = \exp\left(-\frac{\Delta G^{0\neq}}{RT}\right). \quad (7.21)$$

Используя выражение для изменения энергии Гиббса

$$\Delta G^{0\neq} = \Delta H^{0\neq} - T\Delta S^{0\neq},$$

получают следующее выражение для константы скорости реакции, которое называется *уравнением Эйринга*

$$k_r = \chi \frac{k_B T}{h} \exp\left(\frac{\Delta S^{0\neq}}{R}\right) \exp\left(-\frac{\Delta H^{0\neq}}{RT}\right), \quad (7.22)$$

где $\Delta S^{0\neq}$ — стандартное изменение энтропии (энтропия активации); $\Delta H^{0\neq}$ — стандартное изменение энтальпии (энтальпия активации). Уравнение (7.22) справедливо для мономолекулярных реакций в газовой фазе и для реакций в растворах. Уравнения (7.21) и (7.22) показывают, что, строго говоря, константу скорости определяет энергия активации Гиббса, а не опытная энергия активации, как это следует из (7.15). Уравнение (7.22) позволяет объяснить существование быстрых процессов с большими энергиями активации и медленных с малыми энергиями активации. Энтальпию активации обычно находят экспериментально, используя зависимость наблюдаемой константы скорости от температуры, а энтропию активации вычисляют теоретически для разных моделей активированного комплекса.

Чтобы установить связь между опытной энергией активации и энтальпией активации, следует прологарифмировать (7.22):

$$\ln k_r = \ln \chi \frac{k_B}{h} + \ln T + \frac{\Delta S^{0\neq}}{R} - \frac{\Delta H^{0\neq}}{RT}$$

и далее продифференцировать это уравнение по температуре:

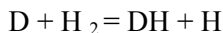
$$\frac{d \ln k_r}{dT} = \frac{1}{T} + \frac{\Delta H^{0\neq}}{RT^2} = \frac{\Delta H^{0\neq} + RT}{RT^2}.$$

Сравнивая это выражение с уравнением (7.18), получают следующие соотношения:

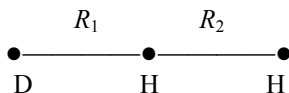
$$E_a = \Delta H^{0\neq} + RT; \quad \Delta H^{0\neq} = E_a - RT.$$

Рассмотрим в качестве примера результаты квантово-механического

расчета для достаточно простой реакции атома дейтерия D с молекулой водорода H_2 :



Для этой системы удалось с высокой точностью найти энергию системы как функцию двух параметров — величин R_1 и R_2 , определяемых при расположении трех ядер на одной прямой:



Функция $E(R_1, R_2)$ описывает некоторую поверхность. Приведем более простой для рассматриваемой системы график, показывающий изменение энергии системы E вдоль «пути реакции» (рис. 7.12).

Отметим две особенности. Во-первых, величина E_0 — энергетический барьер, который нужно преодолеть на пути от исходного состояния ($D + H_2$) к конечному состоянию ($DH + H$) системы, составляет небольшую величину (7...8 %) от энергии диссоциации молекулы H_2 . Тем самым с помощью теоретического расчета можно объяснить известный из опыта факт, что энергия активации реакции замещения обычно оказывается значительно меньше энергии разрыва связей. Иными словами, акт замены одних химических связей на другие протекает во много раз легче, чем разрыв самих связей. Во-вторых, он примечателен тем, что при значениях $R_1 = R_2 \approx 0,85 \text{ \AA}$ ($R_2 = 0,74 \text{ \AA}$ — равновесное межъядерное расстояние) для конфигурации $D...H...H$ движение по пути реакции на сравнительно большом отрезке $\Delta R \approx 0,3 \text{ \AA}$ происходит практически при постоянной энергии. Таким образом, «активированное состояние», достигаемое после затраты энергии, равной 34 кДж/моль, в действительности представляет собой целый набор состояний

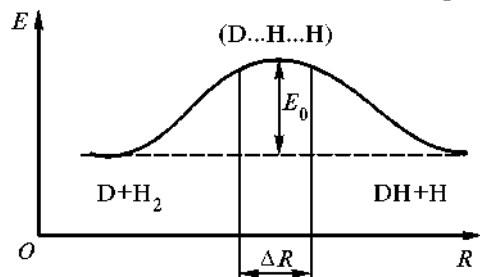


Рис. 7.12. Изменение энергии линейной системы $D...H...H$ от межъядерных расстояний (R — функция от R_1 и R_2 , для $D + H_2$ $R_2 = 0,74 \text{ \AA}$, $R_1 \gg R_2$, для $DH + H$ $R_1 = 0,74 \text{ \AA}$, $R_2 \gg R_1$; $E_0 \approx 34 \text{ кДж/моль}$)

с примерно одинаковой энергией, но с различными значениями R_1 и R_2 . Это означает также, что химическое превращение в системе — уменьшение одних длин связей и увеличение других — не требует какого-либо изменения энергии, если только удастся достичь одной из конфигураций, отвечающих активированному состоянию. Считается, что аналогичным образом (качественно) происходит перестройка и многих других химических систем.

8 ♦ Особенности кинетики гетерогенных реакций

Химические реакции, протекающие на границе раздела фаз, называют *гетерогенными*. Гетерогенные процессы широко распространены в природе и часто используются на практике. Примерами могут служить процессы растворения, кристаллизации, испарения, конденсации, химические реакции на границе двух фаз, электрохимические процессы на границе твердое тело — раствор электролита, гетерогенный катализ. Гетерогенные процессы могут протекать на границе между разными фазами: твердая — твердая (T_1-T_2), твердая — жидкая ($T-J$), твердая — газообразная ($T-G$), жидкая — жидкая (J_1-J_2), жидкая — газообразная ($J-G$).

В этой главе рассмотрены гетерогенные реакции с участием твердых веществ. Кинетика реакций с участием твердых веществ в настоящее время занимает одно из первых мест среди проблем химической кинетики. Химические процессы в гетерогенных системах очень сильно отличаются от процессов, протекающих в гомогенных системах. Природа этих процессов значительно сложнее.

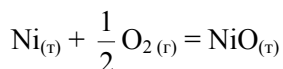
Экспериментальное изучение кинетики гетерогенных реакций — довольно трудная задача. Во-первых, это обусловлено природой твердых веществ. Для одной и той же системы скорость процесса зависит от структуры твердого вещества, наличия дефектов в кристаллической решетке и содержания различных примесей. В этом заключается основная причина затруднений для получения удовлетворительной воспроизводимости результатов. Во-вторых, проблема состоит в отделении особенностей химических реакций от закономерностей явлений переноса. Явления переноса могут проявляться в большей или меньшей степени в зависимости от экспериментальных условий протекания процесса.

8.1. Реакции на границе раздела твердое тело — газ и твердое тело — жидкость

Гетерогенные реакции этого типа широко используются в химической технологии. К ним относятся реакции горения твердого и жидкого топлива, окисления металлов, восстановления металлов из оксидов и сульфидов, реакции, идущие на поверхности твердых катализаторов.

Примерами некоторых типов гетерогенных реакций являются:

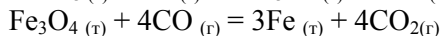
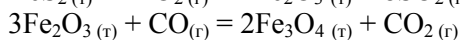
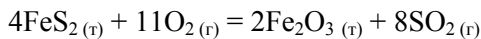
1) реакции окисления металлов ($T_1 + G \rightarrow T_2$), например



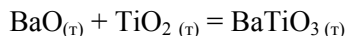
2) реакция разложения карбоната кальция ($T_1 \rightarrow T_2 + \Gamma$)



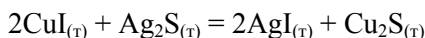
3) реакции обжига и восстановления, играющие важную роль в металлургии ($T_1 + \Gamma_1 \rightarrow T_2 + \Gamma_2$):



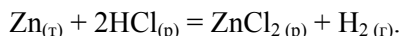
4) реакции с участием трех твердых фаз ($T_1 + T_2 \rightarrow T_3$), например



5) реакции двойного обмена в твердой фазе ($T_1 + T_2 \rightarrow T_3 + T_4$), например



6) взаимодействие металлического цинка с раствором соляной кислоты ($T_1 + \text{Ж} \rightarrow \text{Ж} + \Gamma$):



В гетерогенных реакциях, как правило, можно выделить по меньшей мере три стадии: 1 — перенос реагирующих веществ к поверхности раздела фаз, т.е. в реакционную зону; 2 — собственно химическое взаимодействие; 3 — перенос продуктов реакции из реакционной зоны. Могут быть и другие стадии, например адсорбция и десорбция; дополнительные химические превращения продукта реакции у поверхности твердого тела: комплексообразование, димеризация, протонирование.

Скорость всего процесса определяется лимитирующей (наиболее медленной) стадией. Если скорость собственно химического взаимодействия значительно больше скорости подвода реагентов к реакционной зоне и отвода продуктов от нее, то общая скорость процесса будет соответствовать скорости переноса реагентов и продуктов, и для самопроизвольных термически инициируемых реакций она будет определяться процессами диффузии веществ. В этом случае говорят, что реакция протекает в *диффузионном режиме* или находится в *диффузионной области*.

Перенос вещества к границе между фазами может осуществляться за счет конвекции и диффузии. *Конвекцией* называют перемещение всей среды в целом. Конвекция раствора на границе с твердой поверхностью может происходить из-за разной плотности в объеме раствора и вблизи поверхности твердого тела, что вызывается неодинаковой концентрацией или температурой раствора. Конвекцию можно создавать также перемещением твердого тела в растворе или раствора вблизи поверхности твердого тела (вращение твердого тела, перемешивание раствора).

Диффузия — это направленное перемещение вещества из области с большей концентрацией в область с меньшей концентрацией. Подвод вещества диффузией определяется *первым законом Фика*, согласно которому: количество dn вещества, продиффундировавшего через площадку S , перпендикулярную потоку в направлении от большей концентрации к меньшей, пропорционально времени dt и градиенту концентрации (dC/dx)

$$dn = -DS \frac{dC}{dx} dt.$$

Коэффициент D называют *коэффициентом диффузии*. Он зависит от природы диффундирующего вещества и среды, а также от температуры.

В том случае, когда собственно химическое взаимодействие является наиболее медленной стадией, т.е. диффузия протекает сравнительно быстро, говорят, что реакция протекает в *кинетическом режиме* или находится в *кинетической области*. В том случае, когда скорости реакции и диффузии приблизительно равны, говорят о *переходном режиме* или *переходной области* гетерогенной реакции.

При повышении температуры лимитирующая стадия и соответственно механизм гетерогенной реакции могут измениться. Это связано с разным характером зависимости константы скорости химической реакции k и коэффициента диффузии от температуры. Константа скорости химической реакции зависит от температуры в соответствии с (7.15):

$$k = k_0 \exp\left(-\frac{E_{a.p}}{RT}\right), \text{ или } \ln k = \ln k_0 - \frac{E_{a.p}}{RT},$$

где $E_{a.p}$ — энергия активации гетерогенной реакции. Зависимость коэффициента диффузии от температуры определяется аналогичным выражением:

$$D = D_0 \exp\left(-\frac{E_{a.d}}{RT}\right) \text{ или } \ln D = \ln D_0 - \frac{E_{a.d}}{RT},$$

где $E_{a.d}$ — энергия активации процесса диффузии.

Предположим, что при низкой температуре лимитирующей стадией гетерогенного процесса является химическая реакция (кинетическая область). При повышении температуры константа скорости химической реакции быстро увеличивается и, начиная с некоторой температуры, когда скорость реакции станет больше скорости диффузии, лимитирующей стадией становится диффузионный процесс (диффузионная область). При этом происходит постепенный переход из кинетической области гетерогенного процесса в диффузионную. Для гетерогенной реакции типичная форма зависимости логарифма скорости $\ln r$ от $(1/T)$ приведена на рис. 8.1. При повы-

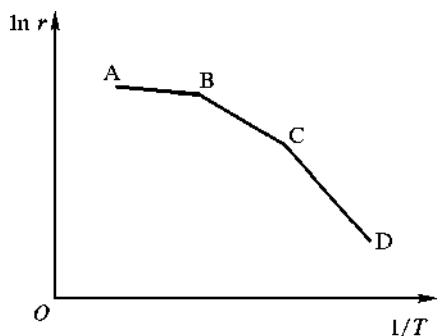


Рис. 8.1. Зависимость логарифма скорости гетерогенной реакции от $1/T$

шении температуры на графике изменяется тангенс угла наклона от $(-E_{a.p}/R)$ (прямая DC) до $(-E_{a.d}/R)$ (прямая BA). По величине энергии активации можно судить о механизме процесса. Для диффузионного процесса энергия активации имеет значения в пределах 5...20 кДж/моль. В кинетической области энергия активации обычно равна 50...200 кДж/моль. В промежуточной области (прямая CB) гетерогенная реакция контролируется как диффузией, так и химической реакцией на границе раздела фаз.

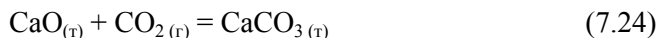
8.2. Скорость гетерогенных реакций

Для количественного описания гетерогенного процесса существуют разные подходы к определению скорости реакции. В одном из них используют понятие поверхностной концентрации. *Скорость гетерогенной химической реакции* измеряется изменением поверхностной концентрации одного из веществ (газа или жидкости), участвующих в реакции, за единицу времени

$$r = \pm \frac{dC_s}{dt}. \quad (7.23)$$

Здесь r — в моль/(м² · с) или моль/(см² · с); C_s — поверхностная концентрация вещества, т.е. количество молей вещества, приходящееся на единицу реакционной поверхности, моль/м² или моль/см².

Концентрации веществ в твердом состоянии постоянны, поэтому в кинетическое уравнение гетерогенных реакций они не входят. Например, в реакции



соударения между молекулами CO₂ и твердого вещества могут происходить только на поверхности раздела фаз. В этом случае, согласно основному закону химической кинетики, в выражение скорости реакции будет входить только поверхностная концентрация CO₂:

$$r = kC_{s\text{CO}_2}.$$

Следует заметить, что определять поверхностную концентрацию вещества довольно трудно. Поэтому на практике часто вычисляют скорость гетерогенной реакции, используя вместо поверхностной концентрации объемную концентрацию. Например, скорость реакции (7.24) рассчитывают по уравнению

$$r' = kC_{\text{CO}_2},$$

где r' — скорость реакции, моль/(л · с); k — константа скорости, с⁻¹; C_{CO_2} — объемная концентрация CO_2 в газовой фазе, моль/л.

Выражение скорости гетерогенных реакций r' в моль/(л · с) приводит к тому, что r' становится функцией площади реакционной поверхности S , так как чем больше эта площадь, тем больше число столкновений молекул реагирующих веществ, находящихся в разных фазах гетерогенной системы. Отметим, что при постоянной температуре на единице поверхности раздела фаз число столкновений молекул постоянно. Поэтому при правильном толковании основного закона химической кинетики (см. § 7.2) применительно к гетерогенным реакциям ее скорость (7.23) не зависит от площади поверхности раздела фаз, так же как скорость гомогенной реакции не зависит от объема системы.

В другом подходе скорость гетерогенной реакции с участием твердого вещества определяют через степень превращения реагента.

Степень превращения реагента представляет собой относительное изменение количества исходного реагирующего вещества к моменту времени t :

$$\alpha = \frac{n_0 - n_t}{n_0} = \frac{m_0 - m_t}{m_0},$$

где n_0 — начальное количество исходного вещества, моль; n_t — количество исходного вещества в момент времени t ; m_0 — начальная масса исходного вещества; m_t — масса исходного вещества в момент времени t .

На рис. 8.2 показан типичный график зависимости степени превращения от времени. Участок 1 соответствует периоду индукции, когда реакция протекает очень медленно. После индукционного периода следует участок ускорения 2, продолжающийся до точки перегиба (обозначена крестиком). Участок 3 соот-

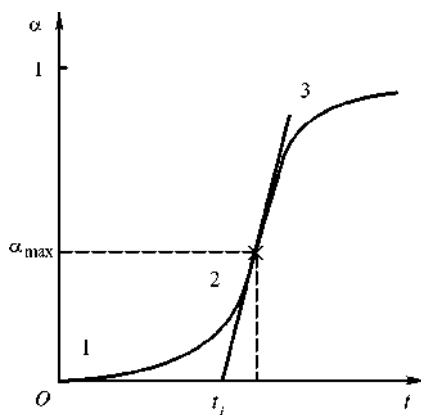


Рис. 8.2. Кинетическая кривая для гетерогенной реакции с участием твердого вещества

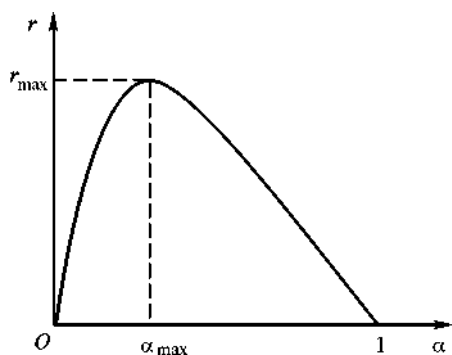


Рис. 8.3. Зависимость скорости гетерогенного процесса от степени превращения твердого реагента

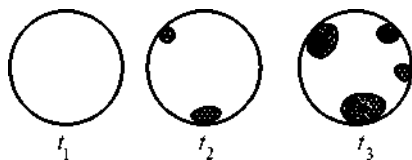


Рис. 8.4. Схема образования зародышей при протекании гетерогенной реакции с участием твердого реагента

отдельных островков, зародышей, что схематично показано на рис. 8.4. Обычно процесс образования зародышей происходит на поверхности твердого реагента.

ответствует замедлению реакции. Скорость реакции в данный момент определяется по углу наклона касательной в точке кинетической кривой, соответствующей этому моменту времени. Можно отметить, что для многих процессов кривая $\alpha = f(t)$ имеет S-образный вид (сигмоидная кривая). Пересечение касательной, проведенной в точке перегиба, с осью абсцисс дает значение времени, называемого периодом индукции t_i .

Зависимость скорости реакции от степени превращения твердого реагента представлена на рис. 8.3. На нем отчетливо видно увеличение скорости реакции, достигающей максимума в момент времени, соответствующий точке перегиба на рис. 8.2.

В реакциях, ход которых описывается сигмоидной кривой, продукты реакции не появляются равномерно по всему образцу. Они возникают в виде

8.3. Твердофазные реакции

Реакции между веществами в твердой фазе и реакции полиморфных превращений называют *твердофазными*. Рассмотрим реакции, происходящие между различными кристаллическими веществами на границе их раздела. Подобные реакции существенно отличаются от реакций, проходящих в жидкой или газовой фазах. Различие обусловлено тем, что атомы, ионы или молекулы кристаллических фаз значительно менее подвижны, и взаимодействие возможно лишь в местах контакта реагирующих веществ. При этом образуется слой продукта на границе раздела двух реагирующих веществ и дальнейшее прохождение твердофазной реакции зависит от скорости диффузии взаимодействующих веществ через слой продукта. Заметим,

что продукт тоже участвует в процессах диффузии. Это обстоятельство делает механизм протекания твердофазного процесса еще более сложным.

Твердофазная реакция термодинамически возможна, т.е. может протекать самопроизвольно, если изменение энергии Гиббса $\Delta_r G < 0$. Изменения энтальпий твердофазных реакций очень малы по сравнению с изменениями энтальпий реакций, в которых хотя бы один из реагентов или продуктов не является твердой фазой. Твердофазные взаимодействия сопровождаются также малыми изменениями энтропии, поскольку в твердых фазах реагентов более высокая степень упорядоченности по сравнению с газо- и жидкофазными веществами. В качестве примера в табл. 8.1 представлены значения изменения энтальпии и энтропии некоторых твердофазных реакций.

Таблица 8.1

Стандартные изменения энтальпий и энтропий
некоторых гетерогенных реакций

| Реакция | $\Delta_r H_{298}^0$, кДж/моль | $\Delta_r S_{298}^0$, Дж/(моль · К) |
|--|---------------------------------|--------------------------------------|
| $\text{Fe} + \frac{1}{2}\text{O}_2 = \text{FeO}$ | –265 | –69,9 |
| $\text{FeO} + \text{Fe}_2\text{O}_3 = \text{Fe}_3\text{O}_4$ | –30 | –1,6 |
| $\text{Si} + \text{O}_2 = \text{SiO}_2$ | –911 | –182 |
| $\text{Si} + \text{C (графит)} = \text{SiC}$ | –66 | –7,9 |

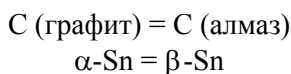
Другой характерной особенностью твердофазных реакций является их *топохимический характер*, т.е. локализация реакционной зоны на поверхности раздела фаз реагентов и продуктов. В отличие от этого в газо- и жидкофазных системах при интенсивном перемешивании эффективные столкновения молекул реагентов могут происходить в любой точке пространства, занимаемого системой.

Важнейшие типы твердофазных реакций можно выразить следующими схемами:

- 1) $T_1 \rightarrow T_2$,
- 2) $T_1 + T_2 \rightarrow T_3$,
- 3) $T_1 + T_2 \rightarrow T_3 + T_4$,

где T_i — твердофазный реагент или продукт.

Типичным примером реакций типа 1 являются полиморфные превращения простых и сложных веществ, широко используемые при создании неорганических материалов. Например,



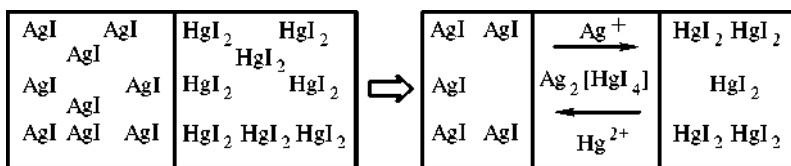
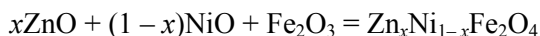


Рис. 8.5. Схема, иллюстрирующая механизм твердофазной реакции

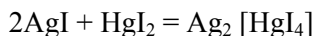
Реакции типа 2 широко используют для синтеза многочисленных функциональных материалов. Примером может служить синтез ферритов — магнитных диэлектриков, например, по реакции



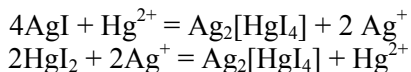
Возможность протекания реакции типа 3 необходимо учитывать при эксплуатации композиционных материалов, когда взаимодействуют матрица и наполнитель. Реакции этого типа необходимо учитывать также при получении гетероструктур специальными методами (например, плазменным или лазерным напылением), при этом возможно взаимодействие пленки с подложкой, на которую эта пленка наносится. В обоих случаях реакции типа 3 нежелательны и их пытаются избежать, подбирая соответствующие компоненты и учитывая условия эксплуатации.

При протекании твердофазных процессов особую роль играют содержание дефектов в кристаллах реагирующих веществ и скорость диффузии, которая обеспечивает подход реагентов друг к другу (т.е. скорость переноса веществ через слой продукта). Для осуществления реакции между твердыми веществами необходимо обеспечить доступ реагентов друг к другу и отвод продуктов. Реакция практически не проходит, если исходные вещества не способны перемещаться навстречу друг другу через слой продуктов.

Например, при взаимодействии йодидов серебра и ртути с образованием комплексной соли



обе частицы (катионы серебра Ag⁺ и ртути Hg²⁺) диффундируют через слой продукта, и количество исходных веществ уменьшается за счет роста слоя продукта (рис. 8.5). На поверхностях раздела слоя продукта и двух исходных веществ протекают реакции:



Материалы, изложенные в данной главе, свидетельствуют о чрезвычайной сложности гетерогенных процессов, при изучении которых необходимо учитывать влияние множества факторов.

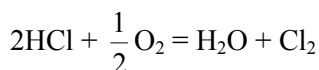
Катализ — важный раздел химической кинетики, который имеет практическое значение и динамично развивается в настоящее время. Гомогенные и гетерогенные катализаторы широко используются в промышленности основного органического синтеза, нефтехимической, фармацевтической и пищевой отраслях промышленности. С помощью каталитических процессов производится около 80 % продукции.

Каталитические процессы составляют основу производства различных видов топлива, удобрений, пестицидов, фармацевтических препаратов, огромного числа химических продуктов. Каталитические процессы широко распространены в природе и эффективно используются в различных отраслях промышленности, науки и техники. Например, в нефтехимической промышленности более половины добываемой нефти перерабатывается с помощью каталитических процессов в моторное топливо, различные момеры для получения полимерных волокон и пластмасс.

9.1. Основные понятия и определения

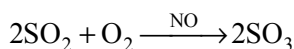
Термин «катализ» был введен шведским ученым Й. Берцелиусом (1835) в работе, обобщившей уже известные факты ускорения реакций. К тому времени химики уже знали о влиянии на протекание многих реакций веществ, участие которых в химических превращениях явно не проявляется. В то время уже были известны такие примеры каталитических реакций, как дегидратация спиртов на глине (Дж. Пристли, 1783); этерификация уксусной кислоты в присутствии минеральных кислот (К. Шееле, 1797); влияние оксидов азота на окисление диоксида серы (Ш. Дезорм, Н. Клеман, 1806); разложение аммиака и пероксида водорода под влиянием различных твердых веществ (Л. Тенар, 1813–1818); окисление углеводов до оксида углерода и водорода при комнатной температуре в присутствии платины (Г. Дэви, 1817; И. Деберейнер, 1821); быстрое горение водорода в присутствии измельченной платины (И. Деберейнер, 1821).

После обобщений Берцелиуса были развернуты систематические исследования явлений катализа. Основой первого промышленного процесса с использованием гетерогенного катализа явился процесс Дикона — получение хлора окислением хлористого водорода при температуре 400 °С в присутствии солей меди, нанесенных на Al_2O_3 :

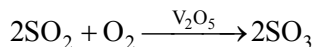


Катализом называют явление изменения скорости термодинамически возможной химической реакции под влиянием *катализаторов* — веществ, участвующих в реакции, но остающихся в неизменном количестве и составе после ее завершения.

Все каталитические процессы подразделяют на две группы. К *гомогенному катализу* относятся процессы, в которых реагирующие вещества и катализатор находятся в одной фазе и образуют гомогенную систему, например, некоторые газофазные каталитические реакции, многие каталитические реакции в растворах. Примером гомогенной каталитической реакции является окисление оксида серы (IV) кислородом в присутствии оксида азота (II):



При *гетерогенном катализе* катализатор представляет собой самостоятельную фазу, граничащую с фазой реагентов. В этом случае каталитическая реакция протекает на поверхности раздела фаз: газ — твердое тело, жидкость — твердое тело, жидкость — газ. Наибольшее практическое значение имеют каталитические реакции, когда катализатор находится в твердой фазе, а реагенты — в жидкой или газообразной. Примером гетерогенного каталитического процесса служит окисление оксида серы (IV) кислородом в присутствии оксида ванадия (V):



В особую группу выделяют *ферментативные каталитические реакции*, что связано с происхождением катализаторов, называемых ферментами. *Ферменты* (или *энзимы*) — это специфические белки, выполняющие каталитические функции в живых системах. Они отличаются от обычных катализаторов высокой активностью и уникальной селективностью (избирательностью).

Можно выделить следующие общие закономерности каталитических реакций.

1. Катализатор не влияет на положение термодинамического равновесия, а только ускоряет наступление равновесия. Он не входит в состав исходных веществ и продуктов реакции и не может оказать влияние на изменение энергии Гиббса реакции $\Delta_r G$, являющейся функцией состояния. Следовательно, он не может вызвать протекание реакций, для которых в данных условиях $\Delta_r G > 0$, а может увеличить скорость реакции в том случае, если $\Delta_r G < 0$.

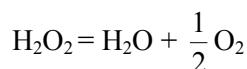
2. Катализатор принимает химическое участие в реакции. Действие катализатора заключается в том, что он образует с реагирующими веществами про-

межуточный комплекс, который затем разрушается с образованием продуктов реакции, а сам катализатор освобождается и переходит в исходное состояние.

3. Скорость каталитической реакции пропорциональна концентрации катализатора (гомогенный катализ) или площади поверхности катализатора (гетерогенный катализ).

4. Основной причиной увеличения скорости в результате катализа является значительное уменьшение энергии активации реакции E_a .

Например, пероксид водорода в водном растворе медленно разлагается на воду и кислород по уравнению:

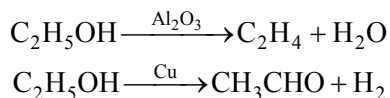


Энергия активации этой реакции $E_a = 75,6$ кДж/моль. В присутствии ионов трехвалентного железа Fe^{3+} энергия активации уменьшается до 54,6 кДж/моль. Наименьшее значение энергии активации соответствует каталитическому разложению под действием фермента каталазы — 20 кДж/моль. В его присутствии скорость реакции увеличивается приблизительно в 10^8 раз по сравнению с некаталитической реакцией.

Уменьшение энергии активации не единственная причина увеличения скорости реакции в присутствии катализатора. В некоторых случаях ускорение процесса обусловлено увеличением предэкспоненциального множителя k_0 (см. (7.15)).

5. Катализатор по своему действию селективен, т.е. избирателен. Он увеличивает скорость преимущественно одной из возможных реакций и не влияет заметно на скорость других реакций.

Например, при пропускании паров этанола над оксидом алюминия при $T = 300$ К образуется этилен, а с медным катализатором — ацетальдегид:



Селективность — важное технологическое свойство катализатора, так как при ее повышении уменьшается количество побочных веществ и повышается качество целевого продукта. Селективность катализатора может быть охарактеризована долей реагента, превратившегося в целевой продукт (*интегральная селективность*), или отношением скорости образования целевого продукта к сумме скоростей химического превращения реагентов по всем возможным направлениям (*дифференциальная селективность*). Наибольшей селективностью (95...100 %) обладают ферменты и некоторые гомогенные катализаторы. Селективность гетерогенных катализаторов обычно не превышает 70 %.

Всем катализаторам в той или иной мере свойственна *специфичность*. Она заключается в том, что реакции данного типа ускоряются катализаторами определенного химического состава независимо от того, гомогенные они или гетерогенные. Так, кислотно-основные реакции ускоряются кислотами или основаниями, а окислительно-восстановительные реакции — переходными металлами и их соединениями. Это явление обусловлено специфичностью химических связей (ковалентной донорно-акцепторной, водородной). В образовании химической связи с реагентами участвуют лишь определенные группы атомов катализатора. Такую группу атомов принято называть *каталитическим* или *активным центром*.

В гомогенном катализе каждую молекулу катализатора можно рассматривать как активный центр. Активные центры гетерогенных катализаторов находятся на поверхности твердого тела и представляют собой атом или группу атомов, ионов кристаллической решетки. Более сложное строение имеют активные центры ферментов. Специфичность действия того или иного катализатора определяется химическим составом, строением и структурой его активных центров.

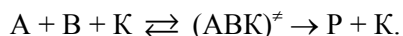
9.2. Механизм протекания каталитических реакций

Основным положением теории каталитических процессов является представление об образовании неустойчивых промежуточных соединений катализатора с реагирующими веществами, которые затем распадаются с освобождением катализатора. Для описания механизма протекания каталитических реакций в настоящее время используют две концепции. Одна из них соответствует *слитной (одностадийной)* схеме катализа, другая — *стадийной (раздельной)* схеме катализа.

Согласно *слитной схеме катализа*, некаталитическая реакция типа



в присутствии катализатора К проходит по схеме

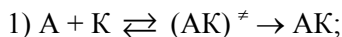


Здесь $(ABK)^{\ddagger}$ — активированный комплекс исходных веществ и катализатора. Этот процесс в присутствии катализатора проходит в одну стадию, и его скорость описывается кинетическим уравнением:

$$r = kC_A C_B C_K.$$

Энергетическая диаграмма каталитической реакции, осуществляемой по слитному механизму, представлена на рис. 9.1. В присутствии катализатора процесс идет с меньшей энергией активации (нижняя кривая).

Чаще протекают каталитические реакции, осуществляемые по *стадийной схеме*. В соответствии с этой схемой вещества-реагенты последовательно взаимодействуют, образуя на каждой стадии соответствующий активированный комплекс:



Согласно записанным уравнениям, промежуточное соединение АК может превратиться по обратной реакции с константой скорости k_{-1} в исходное вещество и катализатор или в продукты реакции Р и катализатор по второй реакции (константа скорости k_2). Соответствующая энергетическая диаграмма представлена на рис. 9.2. Она характеризуется несколькими максимумами (активированные комплексы отдельных стадий) и минимумами (промежуточные соединения).

Каталитические реакции протекают по слитной и стадийной схемам обычно в разных температурных интервалах. По слитной схеме часто осуществляются гомогенные каталитические реакции при температурах 300...400 К и ферментативные реакции. По стадийной схеме протекают, как правило, гетерогенные каталитические реакции при температурах 600...800 К.

Обе приведенные схемы отражают общую характерную особенность механизма протекания каталитических реакций, а именно его *цикличность*. В каталитических реакциях один и тот же активный центр или молекула катализатора может многократно (10^3 – 10^{11} раз) вступать в химическое взаимодействие с молекулами реагента.

Активность катализаторов. Мера каталитической активности есть число оборотов катализатора. Число циклов, совершаемых на одном активном центре за единицу времени, называют *числом оборотов катализатора*. Для гомогенных катализаторов число оборотов n_k можно определить, если разделить скорость реакции на молярную концентрацию катализатора:

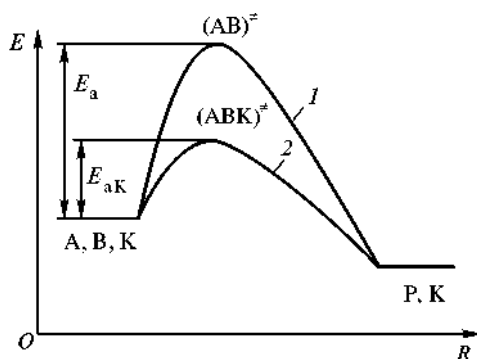


Рис. 9.1. Энергетическая диаграмма гомогенной каталитической реакции, протекающей по слитному механизму:

1 — без катализатора; 2 — с катализатором; E_a — энергия активации некаталитической реакции; E_{aK} — энергия активации каталитической реакции; $(AB)^{\ddagger}$ — активированный комплекс некаталитической реакции; $(ABK)^{\ddagger}$ — активированный комплекс каталитической реакции; R — координата реакции

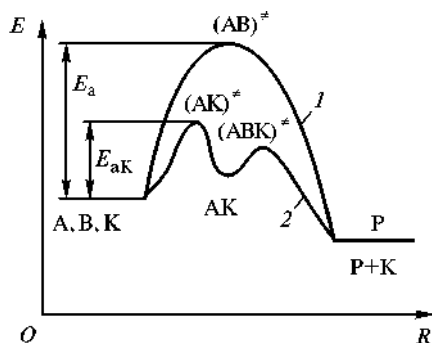


Рис. 9.2. Энергетическая диаграмма для гомогенной каталитической реакции, протекающей по стадийному механизму:

1 — некаталитическая реакция; 2 — каталитическая реакция; $(AB)^{\ddagger}$ — активированный комплекс некаталитической реакции; $(AK)^{\ddagger}$, $(ABK)^{\ddagger}$ — активированные комплексы каталитической реакции; АК — промежуточное соединение

$$n_k = \frac{r_k}{C_k},$$

где r_k — скорость реакции; C_k — концентрация катализатора, моль/л. Например, для гомогенных кислотно-основных катализаторов при $T = 298$ К число оборотов $n_k = 10^{-7} \dots 10^{-2} \text{ с}^{-1}$, а для ферментов $n_k = 10^2 \dots 10^5 \text{ с}^{-1}$.

Для гетерогенных катализаторов число оборотов, как правило, не удается определить, так как природа и число активных центров на поверхности катализатора обычно неизвестны. Поэтому их активность A_k характеризуют скоростью реакции, отнесенной к единице площади поверхности S_k катализатора:

$$A_k = \frac{r_k}{S_k}.$$

Активность катализатора зависит от условий протекания процесса: температуры, концентрации реагентов, давления, от природы растворителя, если реакция протекает в жидкой фазе. Поэтому сравнение каталитической активности катализаторов проводят при одинаковых условиях.

Одним из важных отличий гетерогенных катализаторов от гомогенных являются зависимость их свойств от условий приготовления и высокая чувствительность к действию небольших количеств посторонних веществ. Добавление некоторых каталитически неактивных веществ иногда значительно увеличивает эффективность катализатора. Такие вещества называют *промоторами* или *модификаторами*. Например, промоторами железного катализатора при синтезе аммиака являются примеси Al_2O_3 и K_2O .

Присутствие в реакционной системе некоторых веществ, даже в очень малом количестве, способно понижать или полностью подавлять активность катализатора. Подобные вещества называют *каталитическими ядами*, а само явление — *отравлением катализатора*. К типичным каталитическим ядам относятся соединения серы (H_2S , CS_2 , тиофен, тиоспирты), соли ртути, соединения фосфора, мышьяка, свинца. Например, железный катализатор синтеза аммиака полностью теряет каталитические свойства в присутствии 0,1 % серы. Существенная особенность процессов промотирования, модифицирования и отравления состоит в том, что все многообразие действия добавок часто проявляется при их очень малых концентрациях. Воздействие

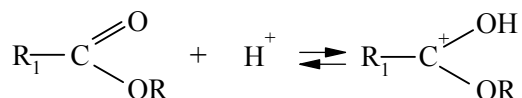
микроколичества примесей — одна из важнейших характеристик гетерогенного катализа как физико-химического явления.

9.3. Гомогенный катализ

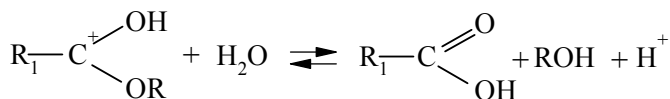
По характеру промежуточного взаимодействия можно выделить две основные группы каталитических процессов, свойственных как гомогенным, так и гетерогенным каталитическим реакциям. К первой группе относятся процессы, осуществляющиеся по кислотно-основному механизму, а ко второй группе — по окислительно-восстановительному механизму.

Кислотно-основный катализ. Многие гомогенные реакции в растворах катализируются кислотами и основаниями. Примером служит гидролиз сложных эфиров, который может ускоряться или кислотой, или основанием.

Гидролиз сложных эфиров в кислотной среде включает обратимую стадию присоединения иона водорода к кислороду карбонильной группы за счет донорно-акцепторного взаимодействия с образованием карбоний-катиона:



Карбоний-катион затем реагирует с молекулой воды:

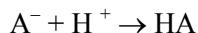


В результате получаются спирт и кислота, а также ион водорода, который вновь вступает в реакцию.

Согласно теории Брёнстеда—Лоури, *кислота* — это вещество, способное отдавать ион водорода (протон):

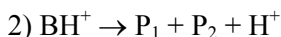
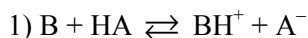


а *основание* — вещество, склонное к присоединению иона водорода:



В этом случае говорят, что частица A^- является *сопряженным основанием* по отношению к кислоте HA .

Рассмотрим вещество В, которое вступает в элементарные реакции с кислотой, основанием или с ними обоими. Например, механизм кислотного катализа можно представить следующей схемой:



Здесь HA — кислота (H_2O , CH_3COOH); A^- — сопряженное основание (H_2O , OH^- , CH_3COO^-); P_1 и P_2 — продукты реакции.

Скорость каталитической реакции

$$r = k_k C_B,$$

где k_k — константа скорости каталитической реакции:

$$k_k = k_r + k_{H^+} C_{H^+} + k_{OH^-} C_{OH^-} + k_{HA} C_{HA} + k_{A^-} C_{A^-} \quad (9.1)$$

Здесь k_r — константа скорости некаталитической реакции; k_{H^+} , k_{OH^-} , k_{HA} , k_{A^-} — константы скорости каталитических реакций с участием соответствующих частиц.

Выделяют два типа кислотно-основного катализа: специфический и общий кислотно-основный катализ.

Скорость некоторых реакций пропорциональна концентрации иона H^+ или OH^- . Такие реакции относятся к реакциям со *специфическим кислотно-основным катализом*. В этом случае одна или обе константы (k_{H^+} и k_{OH^-}) велики по сравнению с k_{HA} и k_{A^-} и уравнение (9.1) упрощается:

$$k_k = k_r + k_{H^+} C_{H^+} + k_{OH^-} C_{OH^-} \quad (9.2)$$

Константы скорости каталитических реакций определяют измерением скоростей в широком интервале значений водородного показателя pH .

Если реакция протекает в сильно кислотной среде, то (9.2) принимает вид

$$k_k = k_{H^+} C_{H^+}$$

Логарифмируем это выражение и получаем, учитывая, что $pH = -\lg C_{H^+}$:

$$\lg k_k = \lg k_{H^+} + \lg C_{H^+} \quad \text{или} \quad \lg k_k = \lg k_{H^+} - pH \quad (9.3)$$

Таким образом, в интервале значений pH , отвечающих кислотной среде, зависимость $\lg k_k$ от pH линейна с тангенсом угла наклона, равным (-1) .

В сильно основном растворе уравнение (9.2) преобразуется к виду

$$k_k = k_{OH^-} C_{OH^-} = k_{OH^-} \frac{K_{H_2O}}{C_{H^+}},$$

где $K_{\text{H}_2\text{O}}$ — ионное произведение воды. Логарифмирование этого выражения приводит к уравнению

$$\lg k_k = \lg(k_{\text{OH}^-} K_{\text{H}_2\text{O}}) + \text{pH}.$$

Следовательно, зависимость $\lg k_k$ от pH линейная и имеет тангенс угла наклона, равный (+1). В области промежуточных значений pH $\lg k_k$ не зависит от концентраций C_{H^+} и C_{OH^-} . В этом случае k_k зависит толь-

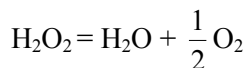
ко от k_r , но не от pH. На рис. 9.3 представлена зависимость $\lg k_k$ от pH для гидролиза сложных эфиров. Из рисунка следует, что каталитическое действие на эту реакцию оказывают и кислота, и основание.

Реакции, катализируемые всеми кислотами и основаниями, относятся к случаю общего кислотно-основного катализа. Если применяют такие условия, когда концентрации ионов H^+ и OH^- не влияют на скорость, т.е. если константами k_{H^+} и k_{OH^-} можно пренебречь, скорость многих реакций зависит от концентраций недиссоциированной кислоты и сопряженного основания A^- . Считая, что вклад некаталитической реакции в скорость процесса мал, вместо выражения (9.1) получаем

$$k_k = k_{\text{HA}} C_{\text{HA}} + k_{\text{A}^-} C_{\text{A}^-}.$$

Окислительно-восстановительный катализ. Определяющей стадией многих окислительно-восстановительных реакций (см. гл. 1) является перенос электрона от одного реагента к другому. Этот процесс в ряде случаев протекает медленно. Тогда применяют катализаторы, ускоряющие стадию переноса электрона. К реакциям окислительно-восстановительного катализа относят разложение пероксида водорода, гидрирование, окисление органических соединений молекулярным кислородом.

Рассмотрим характерные особенности окислительно-восстановительных каталитических реакций на примере разложения пероксида водорода. Как уже упоминалось, пероксид водорода в водных растворах самопроизвольно медленно разлагается на воду и кислород по уравнению



Энергия активации этой реакции $E_a = 75,6$ кДж/моль. В присутствии катализатора дихромата калия $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ скорость разложения резко увеличивается.

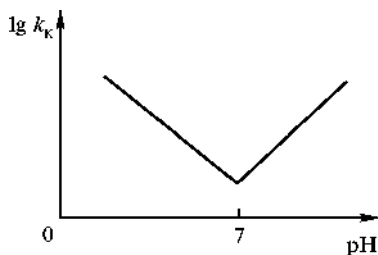
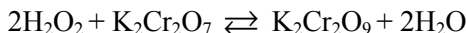
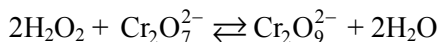


Рис. 9.3. Зависимость константы скорости реакции гидролиза сложных эфиров от pH среды

Упрощенно эту реакцию можно представить следующим образом. На первой стадии (обратимой) при взаимодействии $K_2Cr_2O_7$ с H_2O_2 быстро образуется промежуточное соединение:



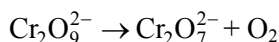
или в ионно-молекулярном виде



Образовавшееся промежуточное соединение $K_2Cr_2O_9$ распадается по уравнению:



или в ионно-молекулярном виде



В результате выделяется кислород и освобождается катализатор. Таким образом, дихромат калия $K_2Cr_2O_7$ отвечает двум важнейшим требованиям, входящим в определение катализатора. Он ускоряет процесс распада пероксида водорода и в то же время после окончания процесса возвращается в исходное состояние и присутствует в той же концентрации.

Скорость реакции в целом определяется скоростью лимитирующей стадии последовательных реакций. В данном случае вторая стадия процесса более медленная. Следовательно, она лимитирует процесс. Поэтому скорость всего процесса разложения пероксида водорода в присутствии катализатора $K_2Cr_2O_7$ прямо пропорциональна концентрации промежуточного соединения:

$$r = k[K_2Cr_2O_9],$$

где k — константа скорости реакции. Чтобы найти концентрацию промежуточного соединения, нужно записать выражение константы равновесия для первой стадии в виде

$$K = \frac{[K_2Cr_2O_9]}{[H_2O_2]^2 (C_{0K} - [K_2Cr_2O_9])}, \quad (9.4)$$

где C_{0K} — начальная концентрация катализатора; $(C_{0K} - [K_2Cr_2O_9])$ — концентрация катализатора после установления химического равновесия.

Из уравнения (9.4) можно получить

$$[K_2Cr_2O_9] = \frac{K[H_2O_2]^2}{1 + K[H_2O_2]^2} C_{0K}.$$

Скорость процесса разложения H_2O_2

$$r = k \frac{K[\text{H}_2\text{O}_2]^2}{1 + K[\text{H}_2\text{O}_2]^2} C_{0\text{K}}, \quad (9.5)$$

где k — константа скорости реакции разложения промежуточного соединения; $[\text{H}_2\text{O}_2]$ — концентрация неразложившегося пероксида водорода в данный момент времени; $C_{0\text{K}}$ — начальная концентрация катализатора.

Из уравнения (9.5) следует, что скорость процесса при гомогенном катализе прямо пропорциональна первоначальной концентрации катализатора, а порядок реакции по пероксиду водорода может изменяться от нуля до двух в зависимости от условий проведения эксперимента. Возможны следующие предельные случаи.

1. При $K[\text{H}_2\text{O}_2]^2 \gg 1$

$$r = kC_{0\text{K}},$$

т.е. реакция имеет нулевой порядок по H_2O_2 .

2. При $K[\text{H}_2\text{O}_2]^2 \ll 1$

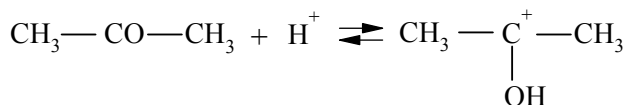
$$r = kK[\text{H}_2\text{O}_2]^2 C_{0\text{K}},$$

т.е. реакция имеет второй порядок по H_2O_2 .

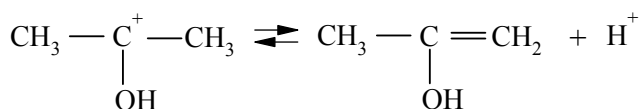
Автокатализ. Явление ускорения реакции под действием продукта самой химической реакции называют *автокатализом*. В этом случае концентрация катализатора в процессе химического превращения непрерывно возрастает. Вначале скорость реакции очень низка, затем она резко увеличивается и лишь на заключительном этапе уменьшается, когда концентрация реагентов становится малой. Начальный промежуток времени, в течение которого реакция протекает с очень малой скоростью, называют *индукционным периодом*.

Примером автокаталитической реакции может служить реакция йодирования ацетона, катализируемая в водных растворах ионами водорода. Реакция протекает в три стадии.

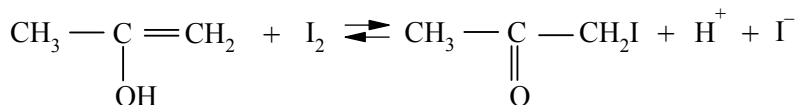
На первой стадии в результате присоединения к молекуле ацетона иона водорода образуется промежуточное соединение:



На второй стадии ион водорода отщепляется и промежуточное соединение переходит в енольную форму:



На третьей стадии происходит быстрое и необратимое взаимодействие енольной формы с молекулой йода:



Наиболее медленной, определяющей скорость, является первая стадия. Поэтому скорость реакции пропорциональна концентрациям ацетона и ионов водорода:

$$r = kC_{\text{ац}}C_{\text{H}^+}.$$

В ходе реакции непрерывно возрастает концентрация ионов водорода. Следовательно, йодирование ацетона происходит с ускорением, т.е. является автокаталитическим процессом.

Гидролиз сложных эфиров при отсутствии в реакционной смеси кислоты также является автокаталитической реакцией. Продуктом гидролиза является органическая кислота, поэтому по мере ее накопления в растворе скорость реакции будет постепенно возрастать. Автокатализ наблюдается и для окислительно-восстановительных реакций.

Зависимость скорости автокаталитической реакции от времени представлена на рис. 9.4. Реакция начинается с очень малой скоростью, но по мере накопления продукта реакции скорость возрастает и проходит через максимум. Достигнув максимального значения, скорость реакции уменьшается за счет снижения концентрации исходного реагента.

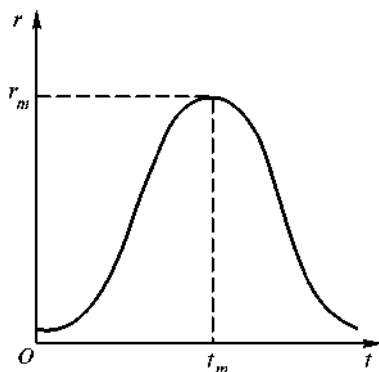


Рис. 9.4. Зависимость скорости автокаталитической реакции от времени

9.4. Адсорбция

Важное значение в гетерогенных реакциях играют процессы адсорбции. *Адсорбцией* называют процесс самопроизвольного увеличения концентрации вещества на границе раздела фаз. Адсорбирующее вещество носит название *адсорбата*,

адсорбирующее — *адсорбента*. Процесс, обратный адсорбции, называют *десорбцией*.

Адсорбционное равновесие определяется двумя процессами: притяжением молекул к поверхности под действием межмолекулярных сил и тепловым движением, стремящимся восстановить равенство концентраций в поверхностном слое и объеме фазы. Количественно адсорбцию характеризуют числом молей или массой вещества, накапливающегося на границе раздела фаз, в расчете на единицу площади поверхности раздела.

Адсорбция является поверхностным процессом, который заключается во взаимодействии молекул или ионов адсорбата (газа или растворенного вещества) с поверхностью адсорбента за счет сил Ван-дер-Ваальса, водородных связей (см. гл. 4), электростатических сил.

Существует два вида адсорбции: адсорбция на твердой поверхности и адсорбция в поверхностном слое жидкости.

Рассмотрим подробнее адсорбцию на твердой поверхности. Поверхность твердых тел, как и жидкостей, обладает избыточной энергией Гиббса. Тенденция к уменьшению избыточной поверхностной энергии Гиббса проявляется у твердых тел в способности удерживать на поверхности молекулы газа или растворенного вещества.

Различают физическую и химическую адсорбцию. Адсорбцию, обусловленную действием сил Ван-дер-Ваальса, называют *физической адсорбцией* (*физисорбцией*). Физическая адсорбция — обратимый экзотермический процесс ($\Delta H_a < 0$). Обратимость можно объяснить следующим образом. Когда частица адсорбируется на поверхности, ее поступательное движение ограничивается, и поэтому процесс сопровождается уменьшением энтропии. Так как $\Delta G_a = \Delta H_a - T\Delta S_a < 0$, это значит, что ΔH_a должна быть меньше нуля, чтобы ΔG_a была отрицательной. Отрицательное изменение энтальпии соответствует экзотермическому процессу. При повышении температуры адсорбция уменьшается, а десорбция увеличивается. Значения энтальпии физической адсорбции невелики и обычно составляют $-8 \dots -20$ кДж/моль. Физическая адсорбция не имеет специфического избирательного характера.

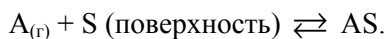
При физической адсорбции быстро устанавливается равновесие между адсорбированными частицами и частицами в газовой фазе. О поверхностной концентрации реагентов можно судить по равновесному распределению молекул адсорбата между поверхностью твердого тела и газовой фазой. Это распределение зависит от давления, температуры, химической природы веществ, площади поверхности. Равновесное распределение оценивают по изотермам адсорбции. Простейшим уравнением изотермы адсорбции является *уравнение изотермы Ленгмюра*.

Вывод уравнения изотермы Ленгмюра основан на следующих допущениях:

- поверхность адсорбента однородна;
- взаимодействие между адсорбированными молекулами отсутствует;
- адсорбция протекает лишь до образования монослоя, т.е. каждый центр может присоединить только одну частицу (мономолекулярная адсорбция);
- процесс динамичен, и при заданных условиях устанавливается равновесие между адсорбцией и десорбцией.

При анализе гетерогенных процессов с участием адсорбции и десорбции вместо закона действующих масс применяют *закон действующих поверхностей*: скорость адсорбции пропорциональна числу столкновений частиц адсорбата со свободными адсорбционными центрами на поверхности (оно пропорционально давлению газа и числу свободных центров); скорость десорбции пропорциональна числу занятых адсорбционных центров; скорость элементарной реакции между адсорбированными частицами реагентов пропорциональна произведению долей покрытия поверхности при адсорбции каждым из них в степенях, равных стехиометрическим коэффициентам.

Рассмотрим газ А, находящийся при давлении p_A в равновесии с поверхностью:



Пусть N_0 — общее количество центров на поверхности; N_A — количество центров, занятых адсорбированными молекулами А. Доля поверхности, занятая адсорбированным газом, $\theta = N_A/N_0$. Тогда доля свободной поверхности равна $(1 - \theta)$.

Скорость адсорбции пропорциональна давлению и доле свободной поверхности:

$$r_a = k_a p_A (1 - \theta).$$

Скорость десорбции зависит от количества адсорбированного газа и поэтому пропорциональна θ :

$$r_d = k_d \theta.$$

При равновесии скорости адсорбции и десорбции равны:

$$k_a p_A (1 - \theta) = k_d \theta.$$

Отсюда

$$\theta = \frac{k_a p_A}{k_d + k_a p_A}.$$

Разделим числитель и знаменатель дроби на k_d и обозначим $k_a/k_d = b_A$ (адсорбционный коэффициент). Тогда

$$\theta = \frac{b_A p_A}{1 + b_A p_A}. \quad (9.6)$$

Выражение (9.6) называют *уравнением изотермы Ленгмюра*. Оно определяет долю площади поверхности, покрытой молекулами в момент равновесия. Зависимость адсорбции от давления газа характеризуется кривой на рис. 9.5.

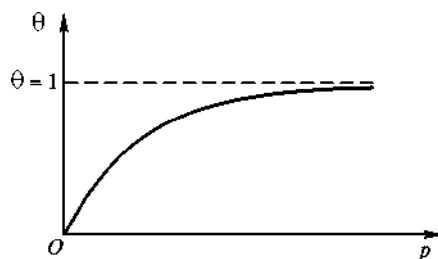


Рис. 9.5. Изотерма адсорбции Ленгмюра

Приведем два предельных случая уравнения изотермы Ленгмюра.

1. Если вещество адсорбируется слабо или давление в системе низкое, то можно считать, что $b_A p_A \ll 1$. При этом уравнение (9.6) переходит в уравнение *изотермы Генри*:

$$\theta = b_A p_A. \quad (9.7)$$

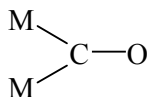
2. При высоких давлениях или при сильной адсорбции $b_A p_A \gg 1$, тогда $\theta \approx 1$, что отвечает полному заполнению поверхности. При этом адсорбция не зависит от давления (состояние насыщения).

Важное значение имеет ситуация, когда адсорбируются два газа А и В, в связи с возможной реакцией между двумя веществами на поверхности. Можно показать, что в этом случае

$$\theta_A = \frac{b_A p_A}{1 + b_A p_A + b_B p_B}; \quad (9.8)$$

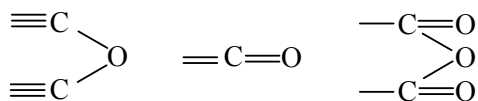
$$\theta_B = \frac{b_B p_B}{1 + b_A p_A + b_B p_B}. \quad (9.9)$$

Химическая адсорбция (сокращенно *хемосорбция*) — процесс адсорбции, который протекает в результате образования химической связи (обычно ковалентной). Энергия связи адсорбент — адсорбат достаточно велика и примерно равна энтальпии связи химических соединений (80...800 кДж/моль). Хемосорбция характеризуется высокой специфичностью, т.е. для определенного адсорбата количество хемосорбированного вещества очень чувствительно к химической природе адсорбента. Например, оксид углерода (II) удерживается на поверхности меди и платины сравнительно слабо, а на никеле и палладии довольно прочно из-за образования поверхностных соединений типа



где М — атом металла на поверхности.

Принципиальное отличие хемосорбции от физической адсорбции заключается в том, что в результате образования более прочных связей хемосорбированное вещество с трудом удаляется с адсорбента, причем десорбция может сопровождаться химическими превращениями. Например, при адсорбции кислорода на поверхности угля образуется настолько прочная связь, что при десорбции в газовую фазу выделяются оксиды CO и CO₂. Это связывают с наличием так называемых «оксидов Шилова», образующихся при взаимодействии кислорода с углем:



Особенностью таких соединений является то, что в них атомы углерода сохраняют связь с остальными атомами, образующими кристаллическую решетку угля. Между атомами углерода и атомами кислорода, образующими поверхностные соединения, нельзя установить стехиометрического соотношения. Невозможно провести физическую границу раздела между объемом твердого адсорбента и возникшим химическим соединением. Такое химическое соединение не образует самостоятельной фазы, и его нельзя получить в свободном виде.

Экспериментально установлено, что хемосорбция на оксидных металлических катализаторах (к ним относится большая часть реальных катализаторов) является процессом, идущим во времени с измеримой скоростью. Иногда состояние насыщения поверхности при данных температуре и давлении достигается в течение многих часов и даже дней. Замедленность реальных процессов адсорбции объясняют представлением об активированной адсорбции, требующей, как и химические реакции, некоторой энергии активации. Поэтому хемосорбция с измеримой скоростью может осуществляться в определенном температурном интервале. Гипотеза об активированной адсорбции позволила дать удовлетворительное объяснение многим аномалиям, установленным при изучении процессов адсорбции. Например, теплоты (энтальпии) адсорбции часто малы при низких температурах и имеют значительную величину при высоких температурах. Это обусловлено тем, что при низких температурах преобладает физическая адсорбция, имеющая нулевую энергию активации. При высоких температурах преобладает хемосорбция, характеризующаяся большим тепловым эффектом. Например, теплота (энтальпия) физической адсорбции водорода на вольфраме составляет $-8,3$ кДж/моль, а теплота хемосорбции равна -154 кДж/моль.

Энергетическая диаграмма адсорбционного процесса (рис. 9.6) представляет собой зависимость энергии E взаимодействия частиц адсорбата и адсорбента от координаты процесса x (расстояния от поверхности адсор-

бента). При больших значениях x определяющую роль играют силы межмолекулярного взаимодействия, происходит физическая адсорбция ($\Delta H_{\text{ф}}$), которая всегда протекает с нулевой энергией активации. При дальнейшем сближении частиц адсорбата и адсорбента начинают преобладать силы химического взаимодействия с образованием химических связей, т.е. имеет место хемосорбция ($\Delta H_{\text{х}}$). Подобно химической реакции хемосорбция (в некоторых ее формах) может осуществляться со значительной энергией активации ($E_{\text{х}}$). Если энергия активации равна нулю, то хемосорбцию называют *неактивированной* (например, адсорбция многих газов на очень чистых металлических поверхностях). При наличии активационного энергетического барьера хемосорбцию называют *активированной* (например, на загрязненной примесями поверхности металла). Такая активированная адсорбция будет протекать с заметной скоростью, но только выше определенной минимальной температуры.

Десорбция хемосорбированных частиц всегда является активационным процессом ($E_{\text{д}}$ — энергия активации десорбции), так как частицам необходимо подняться со дна «потенциальной ямы» хемосорбции.

Хемосорбция играет важную роль при протекании гетерогенных реакций, которые имеют сложный многостадийный механизм, включающий хемосорбционные процессы.

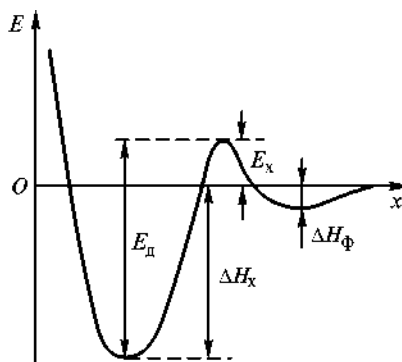


Рис. 9.6. Энергетическая диаграмма адсорбционного процесса

9.5. Гетерогенный катализ

В гетерогенном катализе реагирующие вещества и катализатор находятся в разных агрегатных состояниях. Наиболее часто катализатор представляет собой твердое вещество, а реагенты являются газами или жидкостями. Реакция протекает на поверхности катализатора. Следовательно, свойства поверхности (площадь, химический состав поверхностного слоя, его структура) существенно влияют на активность катализатора.

Гетерогенные каталитические процессы очень сложны. Если катализатор имеет достаточно развитую поверхность, то можно выделить семь стадий каталитического процесса:

1) диффузия реагирующих веществ к поверхности катализатора (внешняя диффузия);

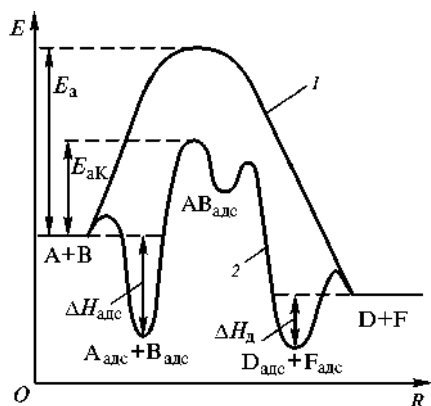


Рис. 9.7. Условные энергетические диаграммы реакций с гетерогенным катализатором 2 и без него 1:

E_a и E_{aK} — энергии активации некаталитической и каталитической реакций; $\Delta H_{адс}$ — энтальпия адсорбции, ΔH_d — энтальпия десорбции

ориентированы к поверхности, причем уменьшение энергии активации происходит за счет перераспределения связей и повышения энтропии активации.

На рис. 9.7 изображены энергетические диаграммы реакции, проходящей с участием гетерогенного катализатора и без него. От аналогичной энергетической диаграммы с участием гомогенного катализатора данная диаграмма отличается наличием энтальпий адсорбции и десорбции. Очень сильное адсорбционное взаимодействие может препятствовать прохождению химического процесса. Молекулы продуктов должны быть оторваны (десорбированы) от поверхности. На это затрачивается энергия (энтальпия десорбции $\Delta H_d > 0$). Слишком большое значение энтальпии десорбции также может затруднять протекание процесса. Только некоторое оптимальное сочетание энергии активации, энтальпии адсорбции и десорбции будет способствовать ускорению каталитического процесса.

В настоящее время нет единой теории катализа. Для объяснения механизма гетерогенных каталитических реакций предложено несколько теоретических подходов: мультиплетная теория катализа Баландина, теория активных ансамблей Кобозева, электронная теория катализа Волькенштейна. Общим для этих теорий является представление о существовании активных центров — активных участков на поверхности катализатора. Различие заключается в трактовке природы поверхностных соединений и природы активных центров поверхности катализатора, участвующих в обра-

2) диффузия в поры катализатора (внутренняя диффузия);

3) адсорбция реагентов на поверхности катализатора;

4) химическое превращение на поверхности катализатора (которое может происходить в несколько стадий);

5) десорбция продуктов с поверхности катализатора;

6) диффузия продуктов реакции в порах к внешней поверхности гранул катализатора;

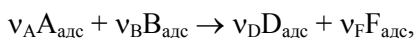
7) диффузия продуктов от внешней поверхности катализатора.

В гетерогенном катализе значительную роль играет адсорбция, так как каталитическая реакция протекает в поверхностном слое. Адсорбированные молекулы определенным образом

зовании поверхностных соединений. Рассмотрение основных положений этих теорий выходит за рамки данной книги.

Кинетика гетерогенных каталитических реакций. Для гетерогенных каталитических процессов роль одного из реагентов играют адсорбционные центры твердой поверхности, которые следует включать в соответствующие уравнения.

Рассмотрим элементарную химическую реакцию между адсорбированными частицами:



где v_A , v_B , v_D , v_F — соответствующие стехиометрические коэффициенты; А и В — реагенты; D и F — продукты. Если продукты реакции занимают на поверхности больше адсорбционных центров, чем исходные вещества на величину Δn , то превращение в адсорбционном слое окажется возможным при наличии недостающего числа свободных центров Q адсорбции. Поэтому стехиометрическое уравнение для химической реакции, протекающей в адсорбционном слое, можно записать в виде

$$v_A A_{\text{адс}} + v_B B_{\text{адс}} + \Delta n Q = v_D D_{\text{адс}} + v_F F_{\text{адс}}. \quad (9.10)$$

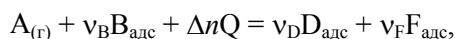
Если процесс (9.10) протекает в одну стадию, то скорость его в прямом направлении

$$r_1 = k_1 \theta_A^{v_A} \theta_B^{v_B} \theta^{\Delta n} \quad (\Delta n > 0) \quad (9.11)$$

а для обратной реакции

$$r_{-1} = k_{-1} \theta_D^{v_D} \theta_F^{v_F}. \quad (9.12)$$

Если в элементарном акте принимают участие молекулы вещества А, не занимающие адсорбционных центров на поверхности катализатора (т.е. поступающие из газовой фазы), то уравнение реакции принимает вид



а выражение для скорости реакции —

$$r_1 = k_1 p_A \theta_B^{v_B} \theta^{\Delta n}. \quad (9.13)$$

Уравнения (9.10)–(9.13) относятся к элементарным процессам. Кинетическое уравнение для процесса в целом должно выражать скорость реакции через измеряемые в опыте величины — парциальные давления веществ, участвующих в реакции. Для составления таких уравнений необходимо знать (или постулировать) механизм реакции и относительные скорости отдельных процессов. Несмотря на то что уравнению изотермы Ленгмюра

подчиняются немногие системы, оно полезно при определении формального кинетического порядка реакции. В основе метода определения порядка гетерогенных каталитических реакций лежит закон действующих поверхностей.

Рассмотрим простейший случай элементарного химического превращения адсорбированных молекул вещества А:



Считая, что адсорбция подчиняется уравнению изотермы Ленгмюра, уравнение для скорости реакции можно записать в виде

$$r = k\theta_A = k \frac{b_A p_A}{1 + b_A p_A + b_B p_B + b_D p_D}.$$

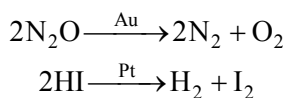
Существенное отличие гетерогенного процесса от гомогенного состоит в том, что для данной элементарной реакции порядок и эффективная энергия активации зависят от адсорбционной способности всех присутствующих в системе веществ.

Предположим, что вещества В и D адсорбируются слабо, тогда $b_B p_B \ll 1$ и $b_D p_D \ll 1$. При этом возможны следующие случаи.

1. Вещество А адсорбируется слабо, т.е. $b_A p_A \ll 1$. Уравнение для скорости принимает вид

$$r = k b_A p_A = k' p_A. \quad (9.14)$$

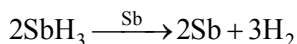
Реакция следует кинетике первого порядка. Уравнение (9.14) выполняется для следующих реакций каталитического разложения:



2. Вещество А адсорбируется со средней силой, тогда

$$r = k \frac{b_A p_A}{1 + b_A p_A} = k p_A^m.$$

Здесь показатель степени m обычно меньше единицы, что приводит к кинетике дробного порядка. Так как адсорбционный коэффициент зависит от температуры, то порядок реакции также зависит от температуры. Например, для реакции

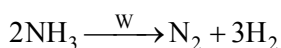


$m = 0,6$ при $T = 298$ К. Вследствие уменьшения адсорбции при повышении температуры $m \rightarrow 1$.

3. Вещество А адсорбируется сильно, тогда $b_A p_A \gg 1$. В этих условиях доля поверхности, занятая реагентом, близка к единице, и кинетическое уравнение имеет вид

$$r = k.$$

Реакция подчиняется кинетике нулевого порядка. Например, нулевой порядок наблюдается при разложении аммиака на вольфраме при давлениях, превышающих 2666 Па (20 Торр):



Рассмотренные здесь простейшие примеры наглядно показывают, как разнообразны могут быть кинетические закономерности гетерогенных каталитических реакций.

♦ Практические занятия

Кинетика химических реакций

Примеры решения задач

Задача 1. Константа скорости реакции первого порядка в газовой фазе



при $T = 856 \text{ K}$ равна $k = 4,83 \cdot 10^{-4} \text{ с}^{-1}$. Определить, какой процент этана разложится при температуре $T = 856 \text{ K}$ за время $t = 120 \text{ мин}$.

Решение. Реакция первого порядка подчиняется уравнению

$$\ln \frac{C_0}{C} = kt,$$

которое в экспоненциальной форме имеет вид

$$C = C_0 \exp(-kt).$$

Количество распавшегося этана

$$x = C_0 - C.$$

Подставляя в уравнение $C = C_0 - x$, получают

$$C_0 - x = C_0 \exp(-kt), \quad x = C_0 - C_0 \exp(-kt), \quad x = C_0(1 - \exp(-kt)).$$

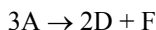
Доля распавшегося этана

$$y = \frac{x}{C_0} = 1 - \exp(-kt),$$

$$y = 1 - \exp(-4,83 \cdot 10^{-4} \cdot 120 \cdot 60) \approx 1 - \exp(-3,478) \approx 0,969.$$

Следовательно, за 120 мин разложится 96,9 % этана.

Задача 2. Реакция превращения вещества А протекает по следующей схеме:



и описывается кинетическим уравнением реакции 2-го порядка с константой скорости, равной $9,3 \cdot 10^{-4} \text{ л/(моль} \cdot \text{с)}$. Исходная концентрация вещества А $C_{0\text{A}} = 0,1 \text{ моль/л}$. За какое время прореагирует 30 % исходного количества вещества А?

Решение. В соответствии с уравнением

$$\frac{1}{C_A} - \frac{1}{C_{0A}} = kt$$

для нахождения времени необходимо предварительно определить текущую концентрацию вещества А (C_A). По условию задачи, $C_A = 0,7C_{0A}$. Следовательно,

$$\frac{1}{0,7C_{0A}} - \frac{1}{C_{0A}} = kt; \quad t = \frac{0,3}{0,7C_{0A}k}; \quad t = \frac{0,3}{0,7 \cdot 0,1 \cdot 9,3 \cdot 10^{-4}} = 4,61 \cdot 10^3 \text{ с.}$$

Задача 3. Для элементарной реакции $A + B = D + F$ при начальных концентрациях реагентов $C_{0A} = C_{0B} = 0,6$ моль/л через 20 мин после начала реакции концентрация вещества А уменьшилась до значения $C_{1A} = 0,4$ моль/л. Определить концентрацию вещества А через 60 мин после начала реакции.

Решение. Поскольку данная реакция элементарная, то это реакция второго порядка. При равных начальных концентрациях реагентов для реакции второго порядка решение дифференциального уравнения

$$-\frac{dC_A}{dt} = kC_A^2$$

приводит к следующему результату:

$$\frac{1}{C_A} - \frac{1}{C_{0A}} = kt.$$

Отсюда константа скорости и текущая концентрация равны

$$k = \frac{1}{t} \frac{C_{0A} - C_A}{C_{0A}C_A}, \quad C_A = \frac{C_{0A}}{1 + C_{0A}kt}.$$

По заданным условиям вычисляют константу скорости

$$k = \frac{1}{20} \frac{0,6 - 0,4}{0,6 \cdot 0,4} = 0,0417 \frac{\text{л}}{\text{моль} \cdot \text{мин}}.$$

Далее находят концентрацию вещества А через 60 мин после начала реакции:

$$C_{2A} = \frac{0,6}{1 + 0,6 \cdot 0,0417 \cdot 60} = 0,24 \frac{\text{моль}}{\text{л}}.$$

Задача 4. Используя приближенное правило Вант-Гоффа, вычислить, на сколько градусов нужно повысить температуру, чтобы скорость реакции возросла в 80 раз? Температурный коэффициент скорости реакции равен 3.

Решение. Используя уравнение

$$r_2 = r_1 \gamma^{\frac{T_2 - T_1}{10}},$$

можно выразить из него отношение скоростей и прологарифмировать обе его части:

$$\lg \frac{r_2}{r_1} = \frac{T_2 - T_1}{10} \lg \gamma,$$

$$T_2 - T_1 = \frac{10 \lg \frac{r_2}{r_1}}{\lg \gamma}, \quad T_2 - T_1 = \frac{10 \lg 80}{\lg 3} = 39,9^\circ.$$

Таким образом, чтобы скорость реакции возросла в 80 раз, необходимо повысить температуру примерно на $39,9^\circ$.

Задача 5. Воспользовавшись приближенным правилом Вант-Гоффа, вычислить, при какой температуре некоторая реакция закончится за 25 мин, если при $T = 20^\circ\text{C}$ на это требуется 2 ч. Температурный коэффициент скорости реакции равен 3.

Решение. Между константами скоростей и временем завершения реакции существует обратно пропорциональная зависимость

$$\frac{r_2}{r_1} = \frac{t_1}{t_2},$$

где t_1 и t_2 — время завершения реакции при температуре T_1 и T_2 соответственно.

Тогда уравнение для логарифма отношения t_1/t_2 (см. задачу 3) можно записать так:

$$\lg \frac{t_1}{t_2} = \frac{T_2 - T_1}{10} \lg \gamma.$$

Отсюда

$$T_2 - T_1 = \frac{10 \lg \frac{t_1}{t_2}}{\lg \gamma}, \quad T_2 = \frac{10 \lg \frac{t_1}{t_2}}{\lg \gamma} + T_1 = \frac{10 \lg \frac{120}{25}}{\lg 3} + 20 \cong 34,3^\circ\text{C}.$$

Задача 6. Для одной из реакций первого порядка были определены две константы скорости: $k_1 = 0,00670 \text{ с}^{-1}$ при $T_1 = 443^\circ\text{C}$ и $k_2 = 0,06857 \text{ с}^{-1}$ при $T_2 = 497^\circ\text{C}$. Определить константу скорости этой же реакции при температуре $T = 508^\circ\text{C}$.

Решение. По двум значениям констант скорости реакции, используя уравнение (7.17), определяют энергию активации реакции

$$E_a = \frac{RT_1T_2 \ln \frac{k_2}{k_1}}{T_2 - T_1}, \quad T_1 = 716 \text{ K}, \quad T_2 = 770 \text{ K},$$

$$E_a = \frac{8,314 \cdot 716 \cdot 770 \cdot \ln \frac{0,06857}{0,00670}}{770 - 716} \cong 197400 \text{ Дж/моль}.$$

Аналогичное выражение для энергии активации записывают через $T_2 = 770$ К и $T_3 = 781$ К (508°C) и выражают логарифм отношения констант скоростей:

$$E_a = \frac{RT_2T_3 \ln \frac{k_3}{k_2}}{T_3 - T_2}; \quad \ln \frac{k_3}{k_2} = \frac{E_a(T_3 - T_2)}{RT_2T_3}.$$

Таким образом,

$$\ln \frac{k_3}{k_2} = \frac{197400 \cdot 11}{8,314 \cdot 770 \cdot 781} \cong 0,434; \quad \frac{k_3}{k_2} = \exp(0,434) \cong 1,54;$$

$$k_3 = k_2 \cdot 1,54 = 0,06857 \cdot 1,54 = 0,10560 \text{ с}^{-1}.$$

Задача 7. Определить порядок гетерогенной реакции $A_{(г)} + B_{(г)} \rightarrow D_{(г)}$, если известно, что при увеличении концентрации вещества В в 3 раза скорость реакции возросла в 5,2 раза.

Решение. Так как реакция гетерогенная, то в кинетическое уравнение не будет входить концентрация твердого вещества, и оно будет иметь следующий вид:

$$r = kC_B^n.$$

Концентрацию вещества В для первого случая обозначают через $C_{B1} = x$, тогда после увеличения концентрации она станет равной $C_{B2} = 3x$. Подставляя эти концентрации в кинетическое уравнение, записывают выражение для отношения скоростей

$$r_1 = kx^n; \quad r_2 = k(3x)^n; \quad \frac{r_2}{r_1} = \frac{k(3x)^n}{kx^n} = 3^n.$$

Логарифмируя это выражение, находят порядок реакции n :

$$\lg \frac{r_2}{r_1} = n \lg 3, \quad n = \frac{\lg \frac{r_2}{r_1}}{\lg 3} = \frac{\lg 5,2}{\lg 3} = \frac{0,716}{0,447} \cong 1,5.$$

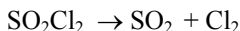
В данном случае частный порядок реакции по веществу В и общий порядок реакции совпадают.

Задачи для самостоятельного решения

1–8. Для данной химической реакции при заданных температуре, порядке n реакции, начальных концентрациях C_0 реагентов, времени $t_{1/2}$ полупревращения определите константу скорости реакции k и время, за которое прореагирует указанная доля y исходного вещества, %.

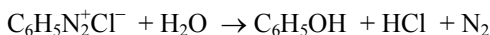
| № | Реакция | n | T , К | $t_{1/2}$, мин | C_0 , моль/л | y , % |
|---|---|-----|---------|-----------------|----------------|---------|
| 1 | $\text{SO}_2\text{Cl}_2 \rightarrow \text{SO}_2 + \text{Cl}_2$ | 1 | 593 | 577,6 | 0,6 | 60 |
| 2 | $2\text{NH}_3 \rightarrow \text{N}_2 + 3\text{H}_2$ | 0 | 1129 | 1035,0 | 0,2 | 30 |
| 3 | $\text{RBr} + \text{OH}^- \rightarrow \text{ROH} + \text{Br}^-$ | 2 | 293 | 78,25 | 0,1 | 60 |
| 4 | $\text{C}_2\text{H}_6 \rightarrow \text{C}_2\text{H}_4 + \text{H}_2$ | 1 | 823 | 462,0 | 0,3 | 90 |
| 5 | $\text{H}_2\text{O}_2 \rightarrow \text{H}_2\text{O} + 1/2\text{O}_2$ | 1 | 293 | 13,6 | 0,3 | 99 |
| 6 | $\text{C}_2\text{H}_5\text{Cl} \rightarrow \text{C}_2\text{H}_4 + \text{HCl}$ | 1 | 873 | 8,7 | 0,5 | 96 |
| 7 | $\text{HCOOH} \rightarrow \text{CO}_2 + \text{H}_2$ | 1 | 413 | 21,0 | 0,2 | 90 |
| 8 | $\text{HBr} + \text{O}_2 \rightarrow \text{HO}_2 + \text{Br}$ | 2 | 700 | 0,03 | 0,1 | 99 |

9. Константа скорости реакции первого порядка в газовой фазе



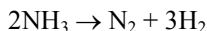
при $T = 320^\circ\text{C}$ равна $k = 2 \cdot 10^{-5} \text{ с}^{-1}$. Какой процент SO_2Cl_2 распадается при $T = 320^\circ\text{C}$ в течение 90 мин?

10. Разложение хлорида фенилдиазония в водном растворе при $T = 50^\circ\text{C}$ протекает как реакция первого порядка:



Константа скорости при этой температуре $k = 0,0689 \text{ мин}^{-1}$. Определите концентрацию хлорида фенилдиазония в растворе через 60 мин после начала реакции, если его начальная концентрация $C_0 = 0,2 \text{ моль/л}$.

11. Реакция разложения аммиака на вольфрамовой проволоке при $T = 856^\circ\text{C}$ подчиняется кинетике нулевого порядка:



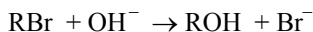
Константа скорости реакции $k = 1,61 \cdot 10^{-6} \text{ моль/(л} \cdot \text{с)}$. Определите период полупревращения этой реакции, если начальная концентрация аммиака $C_0 = 0,2 \text{ моль/л}$.

12. Реакция нейтрализации нитроэтана в водном растворе описывается кинетическим уравнением

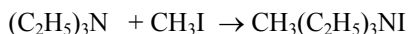
$$-\frac{dC_{\text{OH}^-}}{dt} = -\frac{dC_{\text{C}_2\text{H}_5\text{NO}_2}}{dt} = kC_{\text{C}_2\text{H}_5\text{NO}_2}C_{\text{OH}^-}$$

При $T = 0^\circ\text{C}$ и начальных концентрациях обоих реагентов $0,01 \text{ моль/л}$ время полупревращения составляет $t = 150 \text{ с}$. Вычислить константу скорости k реакции при $T = 0^\circ\text{C}$.

13. Гидролиз алкилбромидов в водно-спиртовом растворе протекает по схеме



Это реакция второго порядка. Константа скорости гидролиза при $T = 20^\circ\text{C}$ равна $k = 2,13 \cdot 10^{-3} \text{ л/(моль} \cdot \text{с)}$. Определите период полупревращения реакции, если начальные концентрации обоих реагентов равны $0,1 \text{ моль/л}$.

14. Реакция триэтиламина с метилйодидом

в растворе четыреххлористого углерода — реакция второго порядка. Константа скорости при $T = 20^\circ\text{C}$ равна $k = 2,48 \cdot 10^{-2}$ л/(моль · с). Вычислите период полупревращения при начальных концентрациях обоих реагентов 0,224 моль/л.

15–24. Для данной химической реакции n -го порядка известно, что при начальных концентрациях реагентов C_0 (моль/л) при некоторой температуре за время t_1 концентрация исходного вещества стала C_1 . Определите концентрацию исходных веществ C_2 через время t_2 после начала реакции.

| № | Реакция | Порядок реакции, n | C_0 , моль /л | t_1 , мин | C_1 , моль /л | t_2 , мин |
|----|---|----------------------|-----------------|-------------|-----------------|-------------|
| 15 | $2\text{NH}_3 \rightarrow \text{N}_2 + 3\text{H}_2$ | 0 | 0,1 | 300 | 0,071 | 500 |
| 16 | $\text{A} + \text{B} \rightarrow \text{D} + \text{F}$ | 2 | 0,5 | 120 | 0,215 | 180 |
| 17 | $\text{H}_2\text{O}_2 \rightarrow \text{H}_2\text{O} + 1/2\text{O}_2$ | 1 | 0,4 | 13,6 | 0,2 | 80 |
| 18 | $\text{HCOOH} \rightarrow \text{CO}_2 + \text{H}_2$ | 1 | 0,2 | 1,25 | 0,1 | 3 |
| 19 | $\text{C}_2\text{H}_5\text{Cl} \rightarrow \text{C}_2\text{H}_4 + \text{HCl}$ | 1 | 0,4 | 15 | 0,2 | 30 |
| 20 | $\text{SO}_2\text{Cl}_2 \rightarrow \text{SO}_2 + \text{Cl}_2$ | 1 | 0,4 | 200 | 0,3 | 600 |
| 21 | $\text{C}_2\text{H}_6 \rightarrow \text{C}_2\text{H}_4 + \text{H}_2$ | 1 | 0,5 | 50 | 0,4 | 150 |
| 22 | $\text{A} \rightarrow \text{B} + \text{D}$ | 1 | 0,2 | 300 | 0,08 | 600 |
| 23 | $2\text{NO}_2 \rightarrow 2\text{NO} + \text{O}_2$ | 2 | 0,4 | 200 | 0,15 | 400 |
| 24 | $2\text{NOBr} \rightarrow 2\text{NO} + \text{Br}_2$ | 2 | 0,2 | 0,1 | 0,05 | 0,5 |

25. Формальдегид, реагируя с пероксидом водорода, образует муравьиную кислоту. Реакция протекает по уравнению $\text{HCHO} + \text{H}_2\text{O}_2 \rightarrow \text{HCOOH} + \text{H}_2\text{O}$ и является реакцией второго порядка. Если смешать равные объемы одномолярных растворов H_2O_2 и HCHO , то через 2 ч при $T = 60^\circ\text{C}$ концентрация муравьиной кислоты становится равной 0,215 моль/л. Вычислите константу скорости реакции и определите, за какой промежуток времени прореагирует 90 % исходных веществ.

26. Определите константу скорости элементарной газофазной реакции $\text{A} + \text{B} \rightarrow \text{D} + \text{F}$, если при начальных концентрациях исходных веществ, равных по 0,04 моль/л, через 1 ч образовалось 0,01 моль/л продукта D.

27. Реакция газообразного аммиака с диоксидом азота на начальной стадии подчиняется кинетическому уравнению второго порядка. Вычислите энергию активации и предэкспоненциальный множитель. Константы скорости при $T = 600\text{ K}$ и $T = 716\text{ K}$ равны $k_1 = 0,385$ л/(моль · с) и $k_2 = 16,0$ л/(моль · с) соответственно.

28. Константы скорости реакции второго порядка



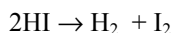
при $T = 298,2\text{ K}$ и $T = 328,2\text{ K}$ равны $k_1 = 0,001$ и $k_2 = 0,01\text{ мин}^{-1} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{л}$ соответ-

ственно. Вычислите скорость этой реакции при $T = 343,2$ К в начальный момент реакции, если концентрации обоих веществ одинаковы и равны $0,01$ моль/л.

29. Константы скорости реакции второго порядка при $T = 282,6$ К и $T = 287,6$ К равны $k_1 = 2,37$ и $k_2 = 3,20$ мин⁻¹ · моль⁻¹ · л соответственно. Вычислите скорость этой реакции при $T = 300$ К в начальный момент времени, если концентрации обоих веществ одинаковы и равны $0,01$ моль/л.

30. Термическое разложение этана — реакция первого порядка. Вычислите энергию активации и предэкспоненциальный множитель, если константа скорости при температуре $T_1 = 823$ К равна $k_1 = 2,5 \cdot 10^{-5}$ с⁻¹, а при $T_2 = 863$ К равна $k_2 = 23,1 \cdot 10^{-5}$ с⁻¹.

31. Константа скорости реакции второго порядка

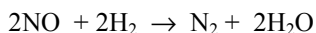


при $T_1 = 647$ К равна $k_1 = 8,96 \cdot 10^{-5}$ л/(моль · с), а при $T_2 = 700$ К равна $k_2 = 1,21 \cdot 10^{-3}$ л/(моль · с). Вычислите энергию активации и предэкспоненциальный множитель. Рассчитайте значение константы скорости k_3 при температуре $T_3 = 680$ К.

32. Константа скорости реакции разложения оксида азота (IV) NO_2 при $T = 592$ К равна $k_1 = 5,22 \cdot 10^{-5}$ л/(моль · с), а при $T_2 = 627$ К — $k_2 = 17,00 \cdot 10^{-5}$ л/(моль · с). Вычислите энергию активации.

33. В реакции первого порядка время, необходимое для уменьшения начальной концентрации наполовину, при $T = 325$ К составляет $t = 5000$ с, а при $T = 335$ К равно $t = 1000$ с. Вычислите константы скорости при обеих температурах и определите энергию активации.

34. Константа скорости реакции третьего порядка



при $T = 1000$ К равна $k = 0,4$ л²/(моль² · с), а энергия активации — $E_a = 184$ кДж/моль. Рассчитайте константу скорости при температуре $T = 973$ К.

35. Константа скорости мономолекулярной реакции при $T = 404$ К равна $4,14 \cdot 10^{-4}$ с⁻¹. Известно, что энергия активации составляет 108 кДж/моль. Вычислите значение константы скорости при $T = 440$ К и определите температурный коэффициент скорости реакции.

36. Некаталитическое разложение ацетальдегида CH_3CHO имеет энергию активации 198 кДж/моль. Катализируемое йодом разложение ацетальдегида 134 кДж/моль. Оцените, во сколько раз больше константа скорости каталитической реакции при $T = 800$ К, если предположить, что предэкспоненциальные множители этих реакций равны.

37. При изучении кинетики распада диэтилпероксида получены следующие константы скорости реакции при различной температуре:

| | | | | |
|---------------------------|----------------------|---------------------|----------------------|----------------------|
| $T, ^\circ\text{C}$ | 140,0 | 147,8 | 156,5 | 184,5 |
| $k, \text{с}^{-1}$ | $1,75 \cdot 10^{-4}$ | $3,6 \cdot 10^{-4}$ | $6,67 \cdot 10^{-4}$ | $7,88 \cdot 10^{-3}$ |

Определите графически энергию активации и предэкспоненциальный множитель.

38. Реакцию окисления бромоводорода, протекающую по уравнению $\text{HBr} + \text{O}_2 \rightarrow \text{HO}_2 + \text{Br}$, исследовали при различных значениях температуры. При этом была получена следующая зависимость константы скорости реакции от температуры:

| | | | |
|--|-----|------|-------|
| T, K | 700 | 762 | 800 |
| $k, \text{л}/(\text{моль} \cdot \text{с})$ | 5,1 | 46,2 | 151,0 |

Определите графически энергию активации.

39. Константы скорости щелочного гидролиза этилйодида в температурном интервале $20 \dots 80^\circ\text{C}$ следующие:

| | | | | | | | |
|---|-------|-------|------|------|------|------|------|
| $k \cdot 10^3, \text{л}/(\text{моль} \cdot \text{с})$ | 0,100 | 0,335 | 1,41 | 3,06 | 8,13 | 21,1 | 50,1 |
| $T, ^\circ\text{C}$ | 20 | 30 | 40 | 50 | 60 | 70 | 80 |

Определите графически энергию активации.

40. Для некоторой реакции первого порядка период полупревращения при $T = 378,5 \text{ K}$ равен 363 мин. Энергия активации $217,36 \text{ кДж/моль}$. Определите, сколько времени потребуется для разложения 75 % исходного вещества при $T = 450 \text{ K}$.

41. Разложение оксида азота (I) на поверхности золота при высоких температурах протекает по уравнению $\text{N}_2\text{O} = \text{N}_2 + \text{O}$. Константа скорости данной реакции при $T = 900^\circ\text{C}$ равна $k = 5 \cdot 10^{-4} \text{ с}^{-1}$. Начальная концентрация N_2O составляет 3,2 моль/л. Определите скорость реакции при указанной температуре в начальный момент времени и за какое время произойдет разложение 78 % начального количества оксида.

42. Элементарная реакция между веществами А и В протекает по уравнению $\text{A} + 2\text{B} = \text{D}$. Начальная концентрация вещества А равна $C_{0\text{A}} = 1,5 \text{ моль/л}$, а В — $C_{0\text{B}} = 3 \text{ моль/л}$. Константа скорости реакции $k = 0,4$. Вычислите скорость химической реакции в начальный момент времени и по истечении некоторого времени, когда прореагирует 75 % вещества А. Укажите размерность константы скорости, если время измеряется в минутах.

43. Разложение пероксида водорода в водном растворе описывается кинетическим уравнением первого порядка. Константа скорости этой реакции $k = 0,051 \text{ мин}^{-1}$. Определите время, за которое пероксид водорода распадается на 50 и 99 %.

44. Константа распада радия А равна $k = 3,79 \cdot 10^{-3} \text{ с}^{-1}$. Определите период полупревращения $t_{1/2}$ и время, за которое радий А распадается на 90 %.

45. Через какое время активность актиния В составит 40 % от первоначальной, если период полупревращения его $t_{1/2} = 36,1 \text{ мин}$?

46. Сколько граммов муравьиной кислоты образуется через 3 ч после начала реакции, если смешать 1 л 1М раствора муравьиного альдегида с 1 л 1М раствора H_2O_2 ? Константа скорости реакции второго порядка $\text{НСОН} + \text{H}_2\text{O}_2 = \text{НСООН} + \text{H}_2\text{O}$ при $T = 60^\circ\text{C}$ равна $k = 0,75$ (концентрация выражена в моль/л, время — в часах).
47. Константа скорости реакции второго порядка этилового эфира уксусной кислоты с едким натром при $T = 10^\circ\text{C}$ равна $k = 2,38$ (концентрация выражена в моль/л, время — в минутах). Какое время потребуется на омыление 80 % эфира, если смешать при температуре 10°C 1 л 0,04М раствора уксусноэтилового эфира с 1 л 0,04М раствора NaOH ? Как изменится время реакции, если исходные растворы будут разбавлены в 10 раз?
48. Вычислите, на сколько градусов необходимо повысить температуру, чтобы скорость реакции возросла в 50 и в 100 раз, если температурный коэффициент скорости реакции равен 3.
49. Температурный коэффициент скорости реакции разложения йодида водорода в интервале температур $356...374^\circ\text{C}$ равен 2. Используя приближенное правило Вант-Гоффа, вычислите константу скорости этой реакции при $T = 374^\circ\text{C}$, если при $T = 356^\circ\text{C}$ она равна $k = 8,09 \cdot 10^{-5}$ л/(моль \cdot с).
50. Муравьиная кислота разлагается на диоксид углерода и водород на поверхности золота. Константа скорости этой реакции при $T = 140^\circ\text{C}$ равна $k_1 = 5,5 \cdot 10^{-4} \text{ с}^{-1}$, а при $T = 185^\circ\text{C}$ — $k_2 = 9,2 \cdot 10^{-3} \text{ с}^{-1}$. Вычислите температурный коэффициент скорости реакции в указанном интервале температур.
51. При $T = 150^\circ\text{C}$ некоторая реакция заканчивается за $t = 16$ мин. Приняв температурный коэффициент скорости 2,5, вычислите, через сколько минут закончилась бы эта же реакция при $T = 180$ и 130°C .
52. Воспользовавшись приближенным правилом Вант-Гоффа, вычислите, при какой температуре реакция закончится в течение $t = 20$ мин, если при $T = 20^\circ\text{C}$ на это требуется 3 ч. Температурный коэффициент скорости реакции принять равным 2.
53. Во сколько раз увеличится время, необходимое для завершения реакции, если понизить температуру на 45° ? Температурный коэффициент скорости реакции принять равным 3.
54. Константа скорости омыления этилацетата едким натром при $T = 9,4^\circ\text{C}$ равна $k_1 = 2,37$ л/(моль \cdot мин), а при $14,4^\circ\text{C}$ — $k_2 = 3,204$ л/(моль \cdot мин). Вычислите по уравнению Аррениуса, при какой температуре константа скорости будет равна $k_2 = 15$ л/(моль \cdot мин).
55. Для реакции разложения паров уксусного альдегида (порядок реакции $n = 1,5$) константа скорости при $T = 460^\circ\text{C}$ равна $k_1 = 0,035$, а при $T = 518^\circ\text{C}$ — $k_2 = 0,343$ (концентрация выражена в моль/л, а время — в секундах). Определите константу скорости этой реакции при $T = 486^\circ\text{C}$. Сравните полученный результат с результатом, найденным с использованием приближенного правила Вант-Гоффа.

56. При $T = 25$ и 40 °С константы скорости реакции разложения гипохлорита натрия в растворе равны $k_1 = 0,0093 \text{ с}^{-1}$ и $k_2 = 0,0342 \text{ с}^{-1}$ соответственно. Вычислите по уравнению Аррениуса константу скорости этой реакции при 50 °С.

57. Термическое разложение оксида этилена является реакцией первого порядка. При температуре $T = 378,5$ °С период полупревращения оксида этилена равен $t_{1/2} = 363$ мин. Определите константу скорости реакции при $T = 450$ °С. Энергия активации данной реакции $E_a = 217$ кДж/моль.

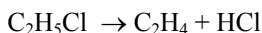
58. Вещество А в водном растворе разлагается по уравнению первого порядка. Константа скорости реакции при $T = 24,7$ и 30 °С равна $k_1 = 9 \cdot 10^{-3}$ и $k_2 = 1,3 \cdot 10^{-2} \text{ мин}^{-1}$ соответственно. Вычислите константу скорости реакции при $T = 35$ °С и время, в течение которого при этой температуре распадется 99 % вещества А.

59. В реакции первого порядка энергия активации равна $E_a = 104,5$ кДж/моль и предэкспоненциальный множитель в уравнении Аррениуса равен $k_0 = 5 \cdot 10^{13} \text{ с}^{-1}$. Определите, при какой температуре период полупревращения равен: 1) 1 мин; 2) 30 суток.

60. Протекают две реакции. Энергия активации первой из них на 9 кДж/моль меньше, чем второй. Определите, во сколько раз скорость первой реакции больше скорости второй при $T = 100$ и 700 °С, если предэкспоненциальные множители их одинаковы.

61. Энергия активации реакции разложения хлористого этила ($\text{C}_2\text{H}_5\text{Cl}$) в газовой фазе $E_{a1} = 237$ кДж/моль, а энергия активации реакции разложения бромистого этила ($\text{C}_2\text{H}_5\text{Br}$) $E_{a2} = 225$ кДж/моль. Определите, во сколько раз быстрее протекает разложение бромистого этила, чем хлористого этила при температуре $T = 70$ °С. Считать, что предэкспоненциальные множители этих реакций одинаковы.

62. Реакция разложения хлористого этила имеет первый порядок:



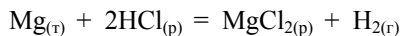
Энергия активации этой реакции равна $E_a = 237$ кДж/моль, предэкспоненциальный множитель $k_0 = 10^{13,5} \text{ с}^{-1}$. Рассчитайте константу скорости этой реакции при $T = 600$ °С и определите период полупревращения при этой температуре.

63. Напишите кинетическое уравнение для гетерогенной реакции $\text{A}_{(г)} + \text{B}_{(г)} \rightarrow \text{D}_{(г)}$, если известно, что при увеличении концентрации вещества В в 2 раза скорость реакции возрастает в 1,4 раза.

64. Рассчитайте скорость гетерогенной реакции $\text{A}_{(г)} + \text{B}_{(г)} \rightarrow \text{D}_{(г)}$, если известно, что общий порядок реакции $n = 1,5$, константа скорости $k = 0,3$, концентрация $\text{C}_\text{В} = 0,4$ моль/л. Укажите размерность константы скорости, если время измеряется в минутах.

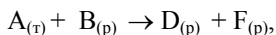
65. Рассчитайте скорость гетерогенной реакции $\text{A}_{(г)} + \text{B}_{(г)} \rightarrow \text{D}_{(г)} + \text{F}_{(г)}$, если известно, что порядок реакции равен $n = 0,5$, константа скорости $k = 0,02$, концентрация $\text{C}_\text{В} = 0,3$ моль/л. Укажите размерность константы скорости, если время измеряется в минутах.

66. Определите, как изменится скорость гетерогенной реакции второго порядка



если концентрацию HCl увеличить в 4 раза?

67. Определите, как изменится скорость гетерогенной реакции



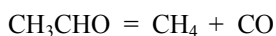
если начальную концентрацию вещества В увеличить в 4 раза. Порядок реакции $n = 1,5$. Укажите размерность константы скорости, если время измеряется в минутах.

68. Определите порядок гетерогенной реакции $\text{A}_{(\text{т})} + \text{B}_{(\text{г})} \rightarrow \text{D}_{(\text{г})}$, если известно, что при увеличении концентрации вещества В в 3 раза скорость реакции возрастает в 9 раз.

69–71. Энергия активации реакции $2\text{SO}_2 + \text{O}_2 = 2\text{SO}_3$ при температуре $T = 450^\circ\text{C}$ равна $E_a = 280$ кДж/моль. При применении данного катализатора энергия активации уменьшается до указанного значения. Оцените, во сколько раз увеличивается константа скорости каталитической реакции при $T = 450^\circ\text{C}$, если предположить, что предэкспоненциальные множители каталитической и некаталитической реакций равны.

| № | Катализатор | Энергия активации, кДж/моль |
|----|-------------------------|-----------------------------|
| 69 | Pt | 68 |
| 70 | V_2O_5 | 92 |
| 71 | Fe_2O_3 | 160 |

72. Некаталитическое разложение ацетальдегида при $T = 800$ К по уравнению:



имеет энергию активации $E_{a1} = 198$ кДж / моль. Применение йода в качестве катализатора уменьшает энергию активации до значения $E_{a2} = 134$ кДж / моль. Оцените температуру, при которой скорость некаталитической реакции станет равна скорости каталитической реакции при температуре $T = 800$ К, если предположить, что предэкспоненциальные множители каталитической и некаталитической реакций равны.

73. Константа скорости жидкофазной реакции второго порядка $\text{A} + \text{B} = \text{D} + \text{F}$ при $T = 25^\circ\text{C}$ равна $k_1 = 3,5 \cdot 10^{-8}$ л/(моль · с), а ее энергия активации $E_{a1} = 180$ кДж/моль. В присутствии катализатора константа скорости $k_2 = 1,6 \cdot 10^{-2}$ л/(моль · с). Оцените энергию активации каталитической реакции в предположении, что предэкспоненциальные множители каталитической и некаталитической реакций равны.

74. Определите время, за которое прореагирует 90 % вещества А, разлагающегося по реакции первого порядка $\text{A} \rightarrow \text{D} + \text{F}$, в отсутствии и при наличии катализатора,

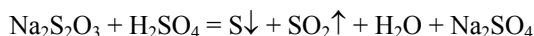
если известно, что время полупревращения некаталитической реакции составляет $(t_{1/2})_1 = 30$ мин, а каталитической — $(t_{1/2})_2 = 4$ мин.

75. Константа скорости жидкофазной реакции второго порядка $A + B = D + F$ при $T = 25$ °C равна $k_1 = 3,2 \cdot 10^{-5}$ л/(моль · с). В присутствии катализатора константа скорости равна $k_2 = 1,6 \cdot 10^{-1}$ л/(моль · с). Начальные концентрации равны $C_{0A} = C_{0B} = 0,5$ моль/л. Определите время, в течение которого начальная концентрация уменьшится до $C = 0,2$ моль/л для некаталитической и каталитической реакций.

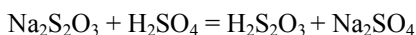
ЛР 5. Кинетика гомогенных химических реакций

Цель работы — знакомство с основными закономерностями протекания гомогенных химических реакций и факторами, влияющими на их скорость, а также определение их некоторых характеристик. У таких реакций реагенты и продукты находятся в одной фазе, чаще всего, в жидкой или газовой. Скорость гомогенных реакций определяется природой реагирующих веществ и зависит, главным образом, от условий проведения: температуры, концентрации реагентов, давления и др.

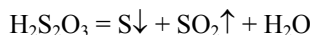
Опыт 1. Зависимость скорости химической реакции от концентрации реагирующих веществ. В данном опыте изучается влияние концентрации реагентов на скорость гомогенной реакции, протекающей в растворе между тиосульфатом натрия и серной кислотой:



Данная реакция протекает в две стадии. На первой стадии быстро образуется тиосерная кислота $\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_3$:



На второй стадии тиосерная кислота медленно разлагается с образованием свободной серы:



Таким образом, лимитирующей стадией всего процесса является вторая стадия реакции.

Гомогенная реакция сопровождается выделением коллоидной серы, что проявляется в помутнении раствора. Момент исчезновения из поля зрения линий на бумаге соответствует выделению определенного количества серы, одинакового во всех экспериментах. Так как степень мутности зависит от толщины слоя раствора, то все опыты следует проводить в одном и том же стакане, чтобы толщина слоя была одной и той же во всех опытах.

Началом реакции является момент сливания (смешения) растворов, условным окончанием реакции — выделение одного и того же количества серы (когда становятся невидимыми линии на подложенной под стакан бумаге). Время, необходимое для выделения этого количества серы, обратно пропорционально средней скорости $r_{\text{ср}}$ реакции.

Последовательность проведения:

- 1) ополосните два стакана небольшим количеством дистиллированной воды;
- 2) налейте в один стакан 10 мл 0,05М раствора серной кислоты ($V_{\text{H}_2\text{SO}_4}$) с помощью соответствующего цилиндра (см. этикетки на цилиндрах и стаканах). В другой стакан налейте 10 мл 0,3М раствора тиосульфата натрия ($V_{\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3}$) и 20 мл дистиллированной воды ($V_{\text{H}_2\text{O}}$);
- 3) поставьте стакан с раствором серной кислоты на лист линованной бумаги;
- 4) к раствору кислоты прилейте содержимое второго стакана и одновременно включите секундомер;
- 5) круговым движением перемешайте содержимое стакана;
- 6) глядя сверху через раствор, отметьте момент исчезновения линий из поля зрения и запишите время протекания реакции t_i в секундах;
- 7) выполняя операции пп. 1–6, проведите эксперимент еще пять раз с другими объемами растворов H_2SO_4 , $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ и воды в соответствии с данными табл. Л.5.1.

Обработка результатов:

- 1) исходные данные, результаты измерений и расчетов, а также выводы запишите в табл. Л.5.1;

Таблица Л.5.1

Результаты эксперимента

| Исходные данные | | | Результаты | | | | |
|---|--------------------------------|--------------------------------|---|--|--------------------------------|---|-------|
| Объем V , мл | | | измерений | расчетов | | | |
| раствора реагента | | среды | Время условного окончания реакции t_i , с | Начальная концен-трация реагента C_0 , моль/л | | Условная скорость реакции r_i , с ⁻¹ | |
| Na ₂ S ₂ O ₃ | H ₂ SO ₄ | H ₂ O | | Na ₂ S ₂ O ₃ | H ₂ SO ₄ | | |
| 10 | 10 | 20 | | | | | |
| 20 | 10 | 10 | | | | | |
| 30 | 10 | — | | | | | |
| 20 | 10 | 10 | | | | | |
| 10 | 20 | 10 | | | | | |
| 10 | 30 | — | | | | | |
| Результаты расчетов | | | Кинетическое уравнение изучаемой реакции | Выводы | | | |
| Порядок реакции по веществу | | | | Реакция имеет: а) порядок по Na ₂ S ₂ O ₃ , по H ₂ SO ₄ , общий; б) уравнение лимитирующей стадии | | | |
| Na ₂ S ₂ O ₃ | | H ₂ SO ₄ | | | | | |
| n_1 | n_2 | $n_{\text{ср}}$ | | | | | m_1 |
| | | | | | | | |

2) рассчитайте начальную концентрацию реагентов в реакционной смеси по формулам:

$$C_{0 \text{ Na}_2\text{S}_2\text{O}_3} = 0,3 \frac{V_{\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3}}{V_{\text{см}}}; \quad C_{0 \text{ H}_2\text{SO}_4} = 0,05 \frac{V_{\text{H}_2\text{SO}_4}}{V_{\text{см}}},$$

где $V_{\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3}$ и $V_{\text{H}_2\text{SO}_4}$ — объемы растворов реагентов $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ и H_2SO_4 соответственно, взятые для эксперимента; $V_{\text{см}}$ — объем реакционной смеси, $V_{\text{см}} = 40$ мл;

3) рассчитайте условную скорость реакции при различных начальных концентрациях реагентов по соотношению:

$$r_i = \frac{100}{t_i},$$

где 100 — коэффициент пропорциональности, принятый для удобства ведения расчетов и построения графической зависимости; t_i — время условного окончания реакции.

4) по полученным данным постройте графическую зависимость в координатах: условная скорость реакции — начальная концентрация тиосульфата натрия ($r = f(C_{0 \text{ Na}_2\text{S}_2\text{O}_3})$);

5) напишите в общем виде кинетическое уравнение для изучаемой реакции, в котором n — порядок реакции по $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$, а m — порядок реакции по H_2SO_4 ;

6) определите частные порядки реакции (по тиосульфату натрия и серной кислоте) методом Вант-Гоффа по уравнениям:

$$n_1 = \frac{\lg\left(\frac{r_2}{r_1}\right)}{\lg\left(\frac{C_2}{C_1}\right)}; \quad n_2 = \frac{\lg\left(\frac{r_3}{r_2}\right)}{\lg\left(\frac{C_3}{C_2}\right)}; \quad n_{\text{ср}} = \frac{n_1 + n_2}{2};$$

$$m_1 = \frac{\lg\left(\frac{r_4}{r_1}\right)}{\lg\left(\frac{C_4}{C_1}\right)}; \quad m_2 = \frac{\lg\left(\frac{r_5}{r_4}\right)}{\lg\left(\frac{C_5}{C_4}\right)}; \quad m_{\text{ср}} = \frac{m_1 + m_2}{2};$$

7) приведите кинетическое уравнение реакции (см. п. 5) в логарифмическом виде;

8) зависимость условной скорости реакции от начальной концентрации тиосульфата натрия (см. п. 4) представьте графически в координатах: $\lg r$ — $\lg C_{0 \text{ Na}_2\text{S}_2\text{O}_3}$. Из полученного графика определите порядок реакции по $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$. Сравните полученное значение со средним значением, рассчитанным согласно методу Вант-Гоффа (см. п. 6);

9) по полученным результатам напишите кинетическое уравнение для исследуемой реакции;

10) сделайте вывод относительно совпадения частных порядков реакции, определенных различными методами, и общего порядка реакции;

Опыт 2. Зависимость скорости реакции от температуры. В данном опыте на примере реакции взаимодействия тиосульфата натрия с серной кислотой проверяется справедливость правила Вант-Гоффа и оценивается энергия активации реакции.

Последовательность проведения:

- 1) по термометру определите температуру воздуха $T_{\text{комн}}$ в лабораторном помещении и запишите в тетрадь;
- 2) трижды ополосните небольшими порциями дистиллированной воды стаканы для растворов тиосульфата натрия и серной кислоты;
- 3) при помощи соответствующих мерных цилиндров (см. этикетки) налейте в один стакан 20 мл 0,05М раствора серной кислоты, а в другой — 20 мл 0,3М раствора тиосульфата натрия $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$;
- 4) поставьте стакан с кислотой на лист линованной бумаги;
- 5) из другого стакана быстро прилейте к нему раствор $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$, включив одновременно секундомер;
- 6) круговыми движениями перемешайте смесь и следите сверху через раствор за его помутнением;
- 7) остановите секундомер в момент исчезновения линий из поля зрения и запишите время t_i условного окончания реакции в секундах;
- 8) вылейте раствор в склянку для слива, ополосните оба стакана;
- 9) повторите эксперимент, нагрев реагирующие растворы на 10° выше температуры первого эксперимента. Для этого оба стакана с растворами поместите одновременно на горячую водяную баню. В одном из стаканов периодически измеряйте температуру (не оставляя термометр в стакане). По достижении требуемой температуры быстро смешайте растворы и отметьте по секундомеру условную продолжительность течения реакции (см. пп. 4–8);
- 10) повторите этот же эксперимент, повысив температуру обоих растворов на 20°C выше температуры первого эксперимента.

Обработка результатов:

- 1) исходные данные, условия проведения опыта, результаты измерений и расчетов, а также выводы занесите в табл. Л.5.2;
- 2) рассчитайте условную скорость реакции при разных температурах по формуле

$$r_i = \frac{100}{t_i};$$

- 3) полученные данные представьте в виде графической зависимости скорости в координатах: условная скорость реакции r_i — температура T и $\ln r$ — $(1/T)$;
- 4) приведите выражение закона (правила) Вант-Гоффа. По значениям условной скорости при разных температурах рассчитайте для данной реакции температурный коэффициент Вант-Гоффа:

$$\gamma_1 = \frac{r_2}{r_1}; \quad \gamma_2 = \frac{r_3}{r_2}; \quad \gamma_{\text{ср}} = \frac{\gamma_1 + \gamma_2}{2};$$

Таблица Л.5.2

Результаты эксперимента

| Исходные данные | | Условия проведения опыта | | | | Результаты измерений |
|---|-------------------------|---|---|---------------------------------------|----------------------|---|
| Объем раствора реагента V , мл | | Концентрация реагентов в смеси C_0 , моль/л | | Температура реакционной смеси T , К | | Время условного окончания реакции t_i , с |
| $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ | H_2SO_4 | $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ | H_2SO_4 | | | |
| 20 | 20 | | | $T_{\text{комн}}$ | | |
| 20 | 20 | | | $T_{\text{комн}} + 10$ | | |
| 20 | 20 | | | $T_{\text{комн}} + 20$ | | |
| Результаты расчетов | | | | | | Выводы |
| Условная скорость реакции r_i , с ⁻¹ | | | Температурный коэффициент Вант-Гоффа γ_i | | | Правило Вант-Гоффа соблюдается, нет |
| r_1 | r_2 | r_3 | γ_1 | γ_2 | $\gamma_{\text{ср}}$ | |
| | | | | | | |

5) рассчитайте энергию активации этой реакции для всего интервала температур по уравнению

$$E_a = \frac{RT_1T_3 \ln\left(\frac{r_3}{r_1}\right)}{T_3 - T_1};$$

6) определите энергию активации графически и сравните ее значение с рассчитанным по уравнению;

7) сделайте выводы о выполнении правила Вант-Гоффа.

ЛР 6. Гетерогенные химические реакции

Цель работы — ознакомление с основными факторами, влияющими на скорость гетерогенных реакций. На скорость гетерогенных реакций твердое тело — жидкость (т–ж) большое влияние оказывают состояние твердой фазы (аморфное, кристаллическое), площадь поверхности ее соприкосновения с жидкой фазой, концентрация и скорость движения жидкой фазы.

Опыт 1. Влияние площади поверхности раздела на скорость гетерогенной реакции твердое тело—жидкость. Влияние площади поверхности раздела изучается на примере двух реакций: взаимодействия твердого простого (цинка) с серной кислотой и сложного (карбоната кальция CaCO_3) вещества с соляной

кислотой. Скорость реакции оценивается по скорости выделения газа (соответственно H_2 и CO_2) и определяется по тангенсу угла наклона касательной к кинетической кривой, характеризующей зависимость общего объема выделившегося газа от времени в данный момент. Изучение проводят на установке, изображенной на рис. Л.6.1.

Последовательность проведения:

- 1) заполните бюретку 3 водой (см. рис. Л.6.1). Для этого кран 6 поставьте в положение а и с помощью уравнильного сосуда 2 доведите уровень воды в бюретке до верхней метки. Затем зафиксируйте уровень воды поворотом крана в положение б;
- 2) возьмите три гранулы цинка и поместите их в реакционную колбу 4 (объем 50 мл). В эту же колбу до метки налейте раствор серной кислоты (H_2SO_4) (объем раствора около 15 мл);
- 3) закройте колбу пробкой с газоотводной трубкой, переведите кран 6 в положение в и включите секундомер;
- 4) непрерывно, аккуратно потряхивая, перемешивайте содержимое колбы;
- 5) через определенные промежутки времени (например, через каждые 2 мин) измерьте положение уровня жидкости в бюретке по нижнему краю мениска с точностью до 0,1 мл. Проведите не менее семи замеров. Полученные результаты запишите в табл. Л.6.1;

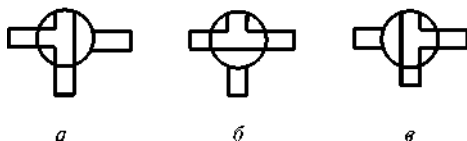
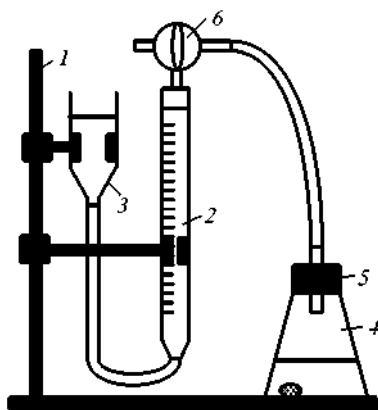


Рис. Л.6.1. Установка для определения скорости гетерогенной реакции:

1 — штатив; 2 — уравнильный сосуд; 3 — бюретка; 4 — реакционная колба; 5 — резиновая пробка с газоотводной трубкой; 6 — трехходовой кран (а — заполнение бюретки водой; б — фиксация уровня воды; в — рабочее положение)

стью до 0,1 мл. Проведите не менее семи замеров. Полученные результаты запишите в табл. Л.6.1;

б) повторяя операции пп. 1–5, проведите аналогичный эксперимент с приблизительно равной по массе навеской цинкового порошка (три лопаточки порошка);

7) по указанию преподавателя проведите эксперимент с CaCO_3 в компактном и порошкообразном состоянии и 3 %-ным водным раствором HCl . Положение уровня жидкости в бюретке замеряется в этом случае каждые 30 с.

Обработка результатов:

1) исходные данные, наблюдения, уравнения протекающих реакций, кинетические уравнения, результаты измерений, расчетов и выводы запишите в табл. Л.6.1;

2) приведите стехиометрическое уравнение протекающей реакции и кинетическое уравнение для нее (для компактного и порошкообразного состояний твердого вещества). Объясните различия;

3) по разности положений уровня воды в бюретке между начальным h_0 и текущим h показаниями вычислите общий объем V выделившегося газа в соответствующий момент времени для гранулы и порошка. Данные запишите в табл. Л.6.1;

4) начертите по полученным данным на миллиметровой бумаге кинетические кривые (в координатах общий объем газа V —время t) для реакций с гранулами и порошком вещества;

5) определите графически начальные скорости (в момент времени $t = 0$) по водороду (в мл/мин) для реакций с гранулами и порошком вещества, а также через 4 и 8 мин после начала реакции. Сравните их, рассчитав отношения $r_{\text{пор } i} / r_{\text{гран } i}$. Результаты занесите в табл. Л.6.1;

6) на основании полученных результатов сделайте вывод о влиянии площади поверхности раздела фаз на скорость гетерогенной реакции.

Таблица Л.6.1

Результаты эксперимента

| Исходные данные | | | | | | | | Наблюдения | | Уравнение протекающей гетерогенной реакции | | Кинетическое уравнение | |
|---|-------------------------------------|--|--|---|-----------------------------------|--|--|--|---|--|--------|------------------------|--|
| Реагирующие вещества (формула, агрегатное состояние, форма) | | | | | | | | Выделение пузырьков газа (интенсивное, слабое) | | | | | |
| первое | | | | второе | | | | | | | | | |
| Zn, тв., гранулы | | | | H ₂ SO ₄ , 20 %-ный | | | | | | | | $r_{\text{гран}} =$ | |
| Zn, тв., порошок | | | | водный раствор | | | | | | | | $r_{\text{пор}} =$ | |
| Результаты измерений | | | | | | | | | | | | | |
| Время t , положение уровня воды h в бюретке, $V = h_0 - h$ выделившегося газа | | | | | | | | | | | | | |
| с гранулами Zn | | | | | | | | с порошком Zn | | | | | |
| t , мин | 0 | | | | | | | 0 | | | | | |
| h | h_0 | | | | | | | h_0 | | | | | |
| V , мл | 0 | | | | | | | 0 | | | | | |
| Результаты графических определений и расчетов | | | | | | | | | | | Выводы | | |
| Время t , мин | Скорость (мл/мин) реакции, с | | | | | | | Отношение скоростей $r_{\text{пор } i} / r_{\text{гран } i}$ | Влияние площади поверхности на $r_{\text{гет}}$ | | | | |
| | с гранулами Zn $r_{\text{гран } i}$ | | | | с порошком Zn $r_{\text{пор } i}$ | | | | | | | | |
| 0 | | | | | | | | | | | | | |
| 4 | | | | | | | | | | | | | |
| 8 | | | | | | | | | | | | | |

Опыт 2. Влияние степени измельчения и смешения реагентов на скорость твердофазной реакции. Скорость гетерогенных твердофазных реакций твердое тело — твердое тело (т–т) в большей степени зависит от площади поверхности соприкосновения фаз (реагирующих веществ), чем для реакций т–ж. Последнее определяется степенью измельчения и смешения реагентов. Важную роль в твердофазных реакциях играет скорость диффузии частиц (атомов, ионов, молекул) реагирующих твердых веществ.

В данном опыте на примере двух твердофазных реакций, протекающих между: 1) нитратом свинца (II) и йодидом калия; 2) хлоридом (или нитратом) кобальта (II) и роданидом аммония изучается влияние этих факторов на скорость взаимодействия.

Одним из продуктов первой реакции является йодид свинца (II) PbI_2 — вещество ярко-желтого цвета, второй реакции — комплексное соединение синего цвета состава $(NH_4)_2 [Co(NCS)_4]$. По интенсивности окраски и времени ее появления судят соответственно о степени превращения реагентов в продукты и скорости протекания реакции.

Последовательность проведения:

- 1) на кончике шпателя возьмите кристаллы нитрата свинца (II) $Pb(NO_3)_2$ и поместите их в чистую сухую ступку;
- 2) аналогичным образом возьмите приблизительно равное количество кристаллов йодида калия KI и поместите их в ту же ступку рядом с нитратом свинца. Отметьте цвет, агрегатное состояние и форму веществ;
- 3) стеклянной палочкой тщательно перемешайте вещества в течение 1–2 мин, а затем отметьте цвет смеси;
- 4) после этого энергично разотрите полученную смесь пестиком в течение 1 мин. Отметьте произошедшие изменения;
- 5) в полученную смесь из капельницы добавьте 3–4 капли дистиллированной воды и содержимое ступки тщательно разотрите пестиком. Запишите в лабораторную тетрадь происходящие при этом изменения;
- 6) повторяя операции пп. 1–5 данного опыта, проведите по указанию преподавателя аналогичный эксперимент с хлоридом (или нитратом) кобальта (II) и роданидом аммония NH_4NCS .

Обработка результатов:

- 1) исходные данные, наблюдения, уравнения протекающих процессов и выводы занесите в табл. Л.6.2;

Таблица Л.6.2

Результаты эксперимента

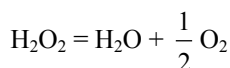
| Исходные данные | | Наблюдения | Уравнение протекающей гетерогенной реакции | Выводы |
|---|---|--|--|--|
| Реагирующие вещества (формула, агрегатное состояние, форма, цвет) | | | | Зависимость $r_{\text{гет}}$ от площади поверхности раздела фаз (S) Соотношение между $r_{\text{гет}}$ и $r_{\text{гом}}$ |
| первое | второе | Появление окраски (какой): при смешении, растирании, растирании с водой | | |
| $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$, твердый, кристаллический, белый порошок | KI , твердый, кристаллический, белый порошок | | | |
| $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ твердый, кристаллический, розовый | NH_4NCS , твердый, кристаллический, белый | | | |
| $(\text{NH}_4)_2[\text{Co}(\text{NCS})_4]$ | H_2O , жидкость | | | |

- 2) объясните причину появления окраски при интенсивном размешивании смеси, подтвердите соответствующим уравнением протекающей реакции;
- 3) почему интенсивность окраски резко усиливается или окраска изменяется на другую после добавления воды? Ответ аргументируйте;
- 4) приведите стехиометрические уравнения протекающих в жидкой фазе реакций в ионно-молекулярном виде и соответствующие им кинетические уравнения. Назовите комплексные соединения;
- 5) сделайте выводы относительно: а) влияния площади поверхности раздела на скорость $r_{\text{гет}}$ гетерогенных реакций; б) соотношения между скоростью гомогенной $r_{\text{гом}}$ и гетерогенной $r_{\text{гет}}$ реакций.

ЛР 7. Каталитические реакции

Цель работы — ознакомление с основными закономерностями каталитических реакций.

Опыт 1. Активность различных катализаторов в реакции разложения пероксида водорода. При гомогенном катализе реагирующие вещества и катализатор находятся в одной фазе — газовой или жидкой. На практике часто приходится иметь дело с гомогенными каталитическими реакциями, протекающими в растворах. Скорость таких реакций зависит от активности катализатора и его концентрации. В данном опыте предлагается сравнить эффективность действия различных катализаторов ($\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, FeCl_3 , KI) на реакцию разложения пероксида водорода:



Скорость реакции обратно пропорциональна времени ее протекания. Последнее определяется как разность между временем окончания и начала выделения пузырьков газа.

П о с л е д о в а т е л ь н о с т ь п р о в е д е н и я:

- 1) в две мерные конические пробирки налейте по 1 мл 3 %-ного водного раствора пероксида водорода;
- 2) в одну пробирку добавьте две капли 0,3М раствора дихромата калия ($\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$), а в другую пробирку — четыре капли. С помощью секундомера измерьте время протекания реакции (от начала и до окончания выделения пузырьков газа) в обеих пробирках, а также обратите внимание на окраску раствора;
- 3) повторяя пп. 1–2, проведите аналогичные эксперименты с 0,3М растворами FeCl_3 и KI в качестве катализаторов.

О б р а б о т к а р е з у л ь т а т о в:

- 1) исходные данные, наблюдения, результаты измерений и расчетов, а также выводы запишите в табл. Л.7.1;
- 2) отметьте окраску растворов в начале реакции и после ее завершения;

Таблица Л.7.1

Результаты эксперимента

| Исходные данные | | | Наблюдения | |
|--|--|--|--|---|
| Вид и состав раствора реагента, изучаемая реакция | Катализатор | | Выделение пузырьков газа (да, нет, быстрое, медленное) | Изменение окраски раствора |
| | 0,3М водный раствор | Объем или число капель | | |
| 3 %-ный водный раствор H ₂ O ₂ , H ₂ O ₂ = H ₂ O + $\frac{1}{2}$ O ₂ | 1. K ₂ Cr ₂ O ₇ 2. K ₂ Cr ₂ O ₇ 3. FeCl ₃ 4. FeCl ₃ 5. KI 6. KI | 2 4 2 4 2 4 | | |
| Результаты | | | | Выводы |
| измерений | | расчетов | | |
| Катализатор и количество (в каплях) | Время протекания реакции <i>t</i> , с | Условная скорость реакции <i>r</i> = 1000/ <i>t</i> , с ⁻¹ | | Активность катализаторов убывает в ряду |
| K ₂ Cr ₂ O ₇ (2) K ₂ Cr ₂ O ₇ (4) FeCl ₃ (2) FeCl ₃ (4) KI (2) KI (4) | | | | |

3) вычислите условную скорость реакции по формуле

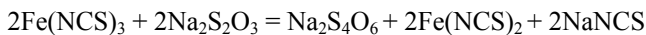
$$r = \frac{1000}{t},$$

где t — время протекания реакции;

4) сделайте вывод относительно эффективности действия различных катализаторов. Расположите их в убывающий ряд по активности;

5) укажите, как влияет на скорость разложения H_2O_2 концентрация катализатора.

Опыт 2. Каталитическое восстановление ионов железа (III). В данном опыте в качестве примера гомогенного катализа рассматривается реакция восстановления ионов Fe^{3+} ионами $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$



которая ускоряется в присутствии ионов Cu^{2+} .

Водные растворы роданида железа (III) имеют кроваво-красную окраску. Реакция его образования используется в аналитической химии для обнаружения ионов Fe^{3+} . По времени исчезновения окраски судят о скорости протекания реакции.

Последовательность проведения:

- 1) приготовьте раствор роданида железа (III) $\text{Fe}(\text{NCS})_3$, смешав в колбе 5 мл 0,1М раствора хлорида железа (III) FeCl_3 и 1 мл 0,1М раствора роданида аммония NH_4NCS ;
- 2) пипеткой отберите 1 мл приготовленного раствора в коническую пробирку;
- 3) в другую коническую пробирку налейте 1 мл 0,1М раствора тиосульфата натрия $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$;
- 4) содержимое обеих пробирок объедините, для чего раствор $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ быстро перелейте в пробирку с раствором $\text{Fe}(\text{NCS})_3$, включив при этом секундомер. Наблюдайте за происходящими изменениями;
- 5) отметьте по секундомеру время до полного обесцвечивания раствора, которое условно можно считать временем протекания реакции;
- 6) выполняя пп. 2–5, проведите аналогичный эксперимент, добавив в пробирку с раствором $\text{Fe}(\text{NCS})_3$ одну каплю 0,05М раствора CuSO_4 ;
- 7) повторите опыт с тремя каплями 0,05М раствора CuSO_4 .

Обработка результатов:

- 1) исходные данные, уравнение реакции, результаты измерений и расчетов, а также выводы запишите в табл. Л.7.2;

Таблица Л.7.2

Результаты эксперимента

| Исходные данные | | | Наблюдения |
|--|--|--|---|
| Растворы реагентов | | Катализатор, изучаемая реакция | Изменение цвета раствора |
| вид и состав | объем, мл | | |
| Первый: 0,1М водный раствор Fe(NCS) ₃ | 1 | Катализатор CuSO ₄ , 2Fe(NCS) ₃ + 2 Na ₂ S ₂ O ₃ = = Na ₂ S ₄ O ₆ + 2Fe(NCS) ₂ + + 2NaNCS, | |
| Второй: 0,1М водный раствор Na ₂ S ₂ O ₃ | 1 | | |
| Результаты | | | Выводы |
| измерений | | расчетов | |
| Количество катализатора (число капель) | Время протекания реакции <i>t</i> , с | Условная скорость реакции <i>r</i> = 100/ <i>t</i> , с ⁻¹ | Влияние на скорость изучаемой реакции катализатора и его концентрации |
| 0 | | | |
| 1 | | | |
| 3 | | | |

- 2) приведите уравнения, описывающие появление и исчезновение кроваво-красной окраски у растворов;

- 3) рассчитайте условную скорость реакции $r = \frac{100}{t}$;
- 4) на основании полученных результатов сделайте выводы относительно:
- а) влияния на скорость реакции восстановления Fe^{3+} присутствия ионов Cu^{2+} ;
 - б) влияния на скорость этой реакции концентрации ионов Cu^{2+} .

Опыт 3. Кинетика каталитического разложения пероксида водорода.

Этот опыт рекомендуется для студентов с высоким уровнем теоретической и экспериментальной подготовки. В данном опыте изучение кинетики каталитического разложения пероксида водорода основано на измерении объема выделяющегося при разложении кислорода. Работа проводится на установке, приведенной на рис. Л.6.1.

Последовательность проведения:

- 1) в уравнильный сосуд 2 налейте воду. Трехходовой кран 6 переведите в положение сообщения с атмосферой. Путем вертикального перемещения уравнильного сосуда добейтесь положения уровня воды в бюретке (на 100 мл) на нулевой отметке;
- 2) переведите кран в положение, отсекающее бюретку от сообщения с атмосферой;
- 3) отмерьте градуированной пипеткой 5 мл 3 %-ного раствора пероксида водорода и перенесите в реакционную колбу 4;
- 4) наберите в шприц 0,5 мл 0,1М раствора дихромата калия $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$. Герметично закройте реакционную колбу пробкой с отводной трубкой и шприцем;
- 5) введите шприцем раствор катализатора в колбу, одновременно включите секундомер, отметьте положение уровня воды в бюретке по нижнему краю мениска h_0 и запишите в тетрадь;
- 6) кислород, выделившийся в результате разложения пероксида водорода, вытесняет из бюретки воду. Уравнильный сосуд при этом опускайте и во время опыта старайтесь держать воду в нем и в бюретке на одном уровне, чтобы давление газа внутри прибора все время было близким к атмосферному;
- 7) записывайте положение уровня воды h в бюретке каждые 30 с (с точностью до 0,1 мл);
- 8) после кажущегося прекращения выделения кислорода нагрейте раствор, опустив реакционную колбу в стакан с горячей водой (80...90 °С) и подержите ее там 5 мин. Затем охладите колбу до комнатной температуры, приведите давление в приборе к атмосферному с помощью уравнильного сосуда и запишите положение нижнего края мениска h_∞ в бюретке;
- 9) повторите эксперимент, взяв 1 мл 0,1М раствора $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$.

Обработка результатов:

- 1) вычитанием из записанных текущих показаний бюретки (h) начального положения уровня воды (h_0) найдите объем выделившегося кислорода в каждый данный момент времени (V);
- 2) определите объем выделившегося кислорода, соответствующий полному разложению пероксида водорода ($V_\infty = h_\infty - h_0$);
- 3) результаты измерений запишите в табл. Л.7.3;

Таблица Л.7.3

Результаты измерений

| № | t , мин | Показания бюретки (h) | Объем выделившегося кислорода, см^3 ($V_t = h - h_0$) |
|---|-----------|---------------------------|---|
| | | | |

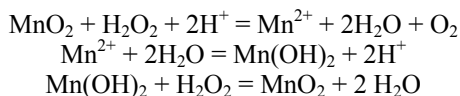
- 4) постройте график в координатах V (см^3)— t (мин) на миллиметровой бумаге;
- 5) определите графически начальную скорость реакции (в $\text{см}^3/\text{мин}$) в каждом случае (как тангенс угла наклона касательной к кинетической кривой);
- 6) определите графически скорость через 3 мин после начала реакции в каждом случае;
- 7) определите графически время полупревращения пероксида водорода в каждом эксперименте;
- 8) результаты расчетов занесите в табл. Л.7.4;
- 9) сделайте вывод о влиянии концентрации катализатора на скорость разложения пероксида водорода.

Таблица Л.7.4

Результаты эксперимента

| Количество раствора катализатора, мл | Результаты расчетов | | | | |
|--------------------------------------|---|--|---------------------|---------------------|---------------------------------------|
| | Начальная скорость r_0 , $\text{см}^3/\text{мин}$ | Скорость r_3 через 3 мин, $\text{см}^3/\text{мин}$ | Отношение скоростей | | Время полупревращения $t_{1/2}$, мин |
| | | | (r_{02}/r_{01}) | (r_{32}/r_{31}) | |
| 0,5 | | | | | |
| 1,0 | | | | | |

Опыт 4. Каталитическое разложение пероксида водорода в условиях гетерогенного катализа. Гетерогенный катализ характеризуется принадлежностью реагирующих веществ и катализатора к разным фазам. Обычно катализатор является твердым веществом, а реагенты — газами или жидкостями. Непосредственное химическое взаимодействие протекает на поверхности катализатора. Поэтому его активность зависит от свойств поверхности: ее величины, химического состава, структуры. Важную роль в гетерогенных каталитических процессах играет адсорбция. В данном опыте изучается влияние гетерогенных катализаторов (MnO_2 и PbO_2) на скорость разложения пероксида водорода. Предполагается, что реакция с участием диоксида марганца протекает через следующие стадии:



Последовательность проведения:

- 1) в две пробирки с помощью мерного цилиндра налейте по 3 мл 3 %-ного раствора пероксида водорода;

2) в первую пробирку добавьте немного (на кончике шпателя) порошка диоксида марганца MnO_2 и одновременно включите секундомер. Отметьте время протекания реакции до окончания выделения пузырьков газа;

3) во вторую пробирку добавьте столько же порошка диоксида свинца PbO_2 . Отметьте время протекания реакции;

4) повторяя операции пп. 1–3, проведите аналогичные эксперименты с большими в 2 раза количествами диоксидов марганца и свинца.

Обработка результатов:

1) исходные данные, наблюдения, результаты измерений и расчетов, а также выводы занесите в табл. Л.7.5;

Таблица Л.7.5

Результаты эксперимента

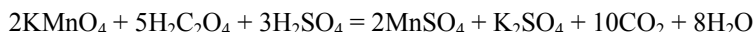
| Исходные данные | | | | Наблюдения (интенсивность выделения пузырьков газа) |
|---|-------------------------------------|--|--|--|
| Вид и состав раствора реагента, уравнение изучаемой реакции | Катализатор | | | |
| | № | Вид | Количество условных массо- вых частей | |
| 3 %-ный водный раствор H ₂ O ₂ H ₂ O ₂ → H ₂ O + $\frac{1}{2}$ O ₂ | 1 | MnO ₂ | 1 | |
| | 2 | PbO ₂ | 1 | |
| | 3 | MnO ₂ | 2 | |
| | 4 | PbO ₂ | 2 | |
| Результаты | | | Выводы | |
| измерений | | расчетов | Влияние природы и количества катализатора на скорость реакции | |
| № пробир- ки | Время протекания реакции t, с | Условная скорость реакции $r = 100/t, \text{с}^{-1}$ | | |
| 1 | | | | |
| 2 | | | | |
| 3 | | | | |
| 4 | | | | |

2) вычислите условную скорость реакции по формуле $r = \frac{100}{t}$;

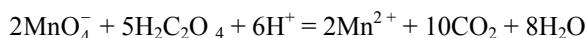
3) сравните каталитическую активность диоксида марганца и диоксида свинца. За меру каталитической активности принять скорость реакции разложения H_2O_2 ;

4) сделайте вывод о влиянии количества катализатора на скорость разложения пероксида водорода.

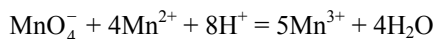
Опыт 5. Автокаталитическая реакция перманганата калия с щавелевой кислотой. Для автокаталитических реакций характерно самоускорение за счет образования в ходе процесса катализатора — конечного продукта. Автокаталитическая реакция перманганата калия с щавелевой кислотой выражается следующим уравнением:



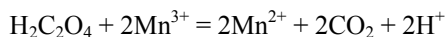
или в ионно-молекулярной форме



Реакция протекает очень медленно. По мере увеличения концентрации ионов Mn^{2+} возрастает скорость их взаимодействия с ионами MnO_4^- , при этом образуются ионы Mn^{3+} :



Затем ионы Mn^{3+} быстро взаимодействуют с щавелевой кислотой:



При этом ион Mn^{3+} вновь переходит в ион Mn^{2+} . Если в реакционную смесь сразу добавить ионы Mn^{2+} , скорость реакции резко увеличивается. Таким образом, реакция KMnO_4 с $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ является автокаталитической.

Последовательность проведения:

- 1) в каждую из двух пробирок налейте по 1 мл 0,02М растворов перманганата калия;
- 2) прибавьте в каждую пробирку по шесть капель 2М раствора серной кислоты для создания достаточной кислотности;
- 3) в одну из пробирок добавьте три капли 0,1М раствора соли двухвалентного марганца (MnCl_2 или MnSO_4);
- 4) в каждую пробирку добавьте по 1 мл 0,1М раствора щавелевой кислоты и включите секундомер;
- 5) отметьте время, через которое обесцветились растворы в первой и во второй пробирках.

Обработка результатов:

- 1) исходные данные, наблюдения, уравнение реакции, результаты измерений и расчетов, а также выводы запишите в табл. Л.7.6;
- 2) отметьте цвета растворов в начале реакции и после ее завершения;
- 3) вычислите условную скорость реакции по формуле $r = \frac{1000}{t}$ (множитель 1000 берется для того, чтобы числовое значение скорости было больше 1);
- 4) сделайте вывод относительно эффективности действия ионов двухвалентного марганца.

Таблица Л.7.6

Результаты эксперимента

| Исходные данные | | Уравнение реакции | Наблюдения |
|--|----------------------------------|--|--|
| Растворы реагентов | | | Скорость обесцвечивания раствора в отсутствии и в присутствии катализатора |
| Вид и состав | Объем, мл (или капли) | | |
| 1. 0,02М раствор KMnO_4 | 1 мл | | |
| 2. 0,1М раствор $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ | 1 мл | | |
| 3. 2М раствор H_2SO_4 | 6 капель | | |
| Результаты | | | Вывод |
| измерений | | расчетов | Влияние солей марганца (II) на скорость реакции |
| Наличие катализатора | Время протекания реакции t , с | Условная скорость реакции $r = 1000/t, \text{с}^{-1}$ | |
| Нет 3 капли 0,1М раствора MnCl_2 или MnSO_4 | | | |



ХИМИЧЕСКОЕ РАВНОВЕСИЕ

- 10 ♦ Виды, особенности и характеристики химического равновесия**
- 11 ♦ Термодинамическое описание химического равновесия**
- 12 ♦ Влияние различных факторов на химическое равновесие. Особенности равновесий в гетерогенных системах**

В химии приходится сталкиваться не столько со статическим, сколько с динамическим равновесием. Динамическое химическое равновесие — это термодинамическое равновесие в химически реагирующей системе, т.е. в системе между компонентами которой осуществляется обратимая реакция. Термодинамическим равновесием называют состояние термодинамической системы, не изменяющееся во времени и не сопровождающееся переносом через систему вещества или энергии.

Равновесие может устанавливаться в различных системах и процессах: в растворах электролитов, комплексных и малорастворимых соединений, при экстракции, адсорбции и гидролизе, в кислотно-основных и окислительно-восстановительных реакциях и др. В зависимости от внешних условий (температура, давление и др.) его положение может смещаться в сторону исходных веществ или продуктов реакции. Смещение положения равновесия лежит в основе получения аммиака и полупроводников, очистки металлов, варки стали и приготовления пищи. Им определяются также карстовые явления и большинство биохимических процессов, таких как дыхание, формирование и рост костной ткани и др.

На основе учения о химическом равновесии и влиянии на его положение различных факторов впервые удалось объяснить и предсказать направление большинства химических процессов, научно обосновать условия, обеспечивающие максимальный выход продуктов в них, разработать технологии важнейших крупнотоннажных производств.

В данном разделе рассмотрены примеры равновесия в обратимых гомогенных и гетерогенных реакциях, протекающих при высоких температурах преимущественно с участием газов. Критерии, закономерности и особенности установления таких равновесий показаны как с кинетических, так и с термодинамических позиций.

Виды, особенности и характеристики химического равновесия

В зависимости от способа классификации различают гомогенное и гетерогенное, истинное и заторможенное и другие виды химического равновесия. Те или иные его разновидности имеют свои характерные особенности и могут одновременно принадлежать к различным видам. Важнейшей количественной характеристикой всех видов и разновидностей химического равновесия является константа равновесия, которая указывает на степень завершенности (или степень продвинутоści) обратимой химической реакции. Константа равновесия может быть размерной или безразмерной величиной.

Обратимые реакции, согласно кинетическому подходу, представляют собой совокупность двух одновременно протекающих реакций (прямой и обратной) и составляют значительную часть промышленных процессов, таких как синтез аммиака из азота и водорода, окисление диоксида серы в триоксид, реакции этерификации и др.

10.1. Обратимые и необратимые химические реакции

Сущность любой химической реакции состоит в том, что исходные вещества (реагенты), записываемые в левой части уравнения, в результате взаимодействия их молекул, атомов или ионов превращаются в продукты (конечные вещества), записываемые в правой части уравнения. Реагенты и продукты часто объединяют под одним общим названием *участники*, или *компоненты* реакции. Различают *кинетически обратимые* и *кинетически необратимые* химические реакции.

Кинетически необратимые реакции. В дальнейшем будем называть их *необратимые*, или *односторонние*. Такие реакции протекают самопроизвольно только (или преимущественно) в одном направлении, которое в уравнениях указывают символом необратимости (односторонней направленности) процесса — стрелкой (\rightarrow) вместо знака равенства ($=$). При этом происходит практически полное превращение взятых в стехиометрическом соотношении исходных веществ и теоретический выход продуктов в них составляет 100 %. О таких реакциях говорят, что они идут до конца, т.е. до полного исчезновения реагентов.

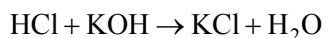
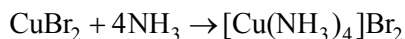
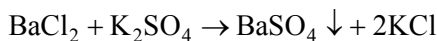
Рассмотрим *признаки необратимости* химических реакций.

1. Образование устойчивого (одного или нескольких) в условиях проведения реакции продукта:

а) соединения удаляющегося из сферы реакции, — малорастворимого вещества, выпадающего в осадок, и (или) газа, улетучивающегося из реакционной смеси;

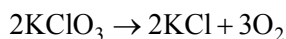
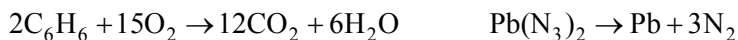
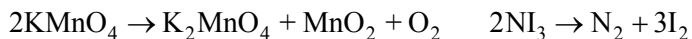
б) прочного комплекса и (или) малодиссоциирующего вещества — слабых электролитов.

В соответствии с этим признаком такие реакции, как



протекают полно и служат примерами *практически необратимых* процессов, хотя и BaSO_4 несколько растворим, и комплексный катион $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ не является абсолютно устойчивым, и молекулы H_2O немного диссоциируют.

2. Экзотермический характер (экзотермичность) реакции ($\Delta_r H < 0$), сопровождающейся образованием большего числа молей продуктов, чем исходных веществ, т.е. протекающей с увеличением энтропии ($\Delta_r S > 0$). Согласно этому признаку, реакции, в результате которых сложные вещества экзотермически превращаются в более простые, например:



относят к *истинно*, или *совершенно*, *необратимым* процессам независимо от условий, так как непосредственно из продуктов таких реакций в обычных условиях реагенты нельзя получить никаким известным способом.

На основании вышеизложенного можно сделать заключение, что необратимыми (практически, совершенно) являются реакции нейтрализации, комплексообразования, термического разложения сложных веществ, взаимодействия активных металлов с кислородом, водой и кислотами и др.

Для необратимых реакций, а их в природе больше, чем обратимых, в принципе, можно подобрать условия, при которых они будут протекать обратимо. Например, если в открытой системе реакция протекает необратимо, т.е. идет практически до конца, то в условиях закрытой системы во многих случаях она может быть доведена только до состояния равновесия. Обычно химики-практики стараются проводить процессы так, чтобы преобладала реакция, идущая в одном направлении, т.е. выбирают такие условия их проведения, при которых достигается максимально возможный выход продуктов при наибольшей скорости процесса их образования. Естественное или

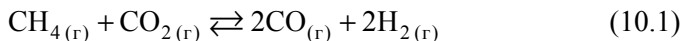
искусственное исключение возможности протекания обратной реакции позволяет довести процесс практически до конца.

Кинетически обратимые реакции. Понятие «химическое равновесие» применимо только к *кинетически обратимым химическим реакциям*. Кинетически обратимыми (в дальнейшем *обратимыми*, *двусторонними*, или *противоположно направленными*) называют реакции, протекающие самопроизвольно при данных условиях одновременно и независимо в двух противоположных направлениях: прямом (\rightarrow) — слева направо, т.е. от реагентов к продуктам, и обратном (\leftarrow) — справа налево, т.е. от продуктов к реагентам. В них наряду с превращением исходных веществ с заметной (сравнимой) скоростью осуществляется и противоположно направленная реакция превращения продуктов. В результате каждой реакции образуются исходные вещества, необходимые для осуществления противоположной реакции, причем уменьшение скорости одной реакции сопровождается увеличением скорости другой до тех пор, пока скорости обеих реакций не станут равными. В уравнениях таких реакций, чтобы подчеркнуть их обратимость, вместо знака равенства между левой и правой частями ставят символ обратимости (\rightleftharpoons).

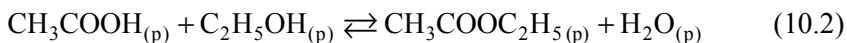
Понятие обратимой реакции не соответствует термодинамическому понятию «обратимый процесс». Обратимые химические реакции обратимы в термодинамическом смысле только в непосредственной близости от состояния равновесия, когда скорости прямой и обратной реакций различаются на бесконечно малую величину.

Обратимые (и необратимые) химические реакции бывают как *гомогенными*, так и *гетерогенными*. *Гомогенными* называют реакции, протекающие в одной фазе — газовой или жидкой. Они характеризуются отсутствием поверхности раздела между реагентами и продуктами, взаимодействие которых осуществляется во всем объеме реакционной смеси. У гомогенных обратимых реакций все участники находятся в одном агрегатном состоянии и составляют одну фазу, например:

реакции между газообразными веществами



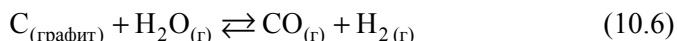
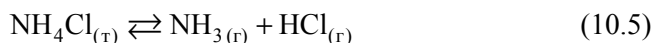
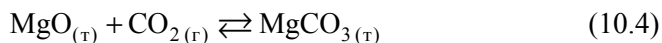
реакции этерификации, протекающие в растворах



Равновесие, имеющее место у таких реакций, называют *гомогенным*.

Обратимые гетерогенные реакции протекают на поверхности (границе) раздела между веществами (реагентами и продуктами), находящимися в различных фазах: т₁–т₂, т–ж, т–г, ж₁–ж₂, ж–г (т — твердое вещество, ж — жидкость,

г — газ), и равновесие в этом случае называют *гетерогенным* (или *фазовым*) *равновесием*. Примерами кинетически обратимых гетерогенных реакций служат следующие превращения:



При нахождении всех компонентов в одном агрегатном состоянии обратимую гомогенную или гетерогенную реакцию называют *гомофазной* (10.1)–(10.2), если компоненты находятся в разных фазах — *гетерофазной* (10.3)–(10.6).

Обратимые гомогенные и гетерогенные реакции в отличие от необратимых идут не до конца, т.е. не до полного исчезновения реагентов: они «прекращаются» прежде, чем будут полностью израсходованы их исходные вещества (если они были взяты в стехиометрических соотношениях), поэтому в реакционной смеси у таких реакций всегда присутствуют (сосуществуют) и исходные вещества, и продукты их взаимодействия. Максимальный выход продуктов у них менее 100 % и соответствует равновесному составу. Такие реакции протекают до установления в них определенного концентрационного предела, общего для их прямого и обратного направлений, называемого *состоянием химического равновесия*. Именно с наступлением последнего и связывают прекращение протекания реакции в целом.

10.2. Виды и особенности химического равновесия

Равновесие в системе наступает в результате стремления ее к минимальному значению энергии и максимальному хаотическому распределению в пространстве, характеризующемуся энтропией. Достигнутое и неизменное при состоянии химического равновесия соотношение достаточно больших, отчетливо определяемых аналитически концентраций всех веществ называют *положением химического равновесия*. В состоянии равновесия нельзя указать, какие из компонентов реакционной смеси фактически являются реагентами, а какие продуктами, поскольку все вещества, присутствующие в такой системе, а также процессы их взаимодействия участвуют в его создании. В равновесных химических системах вещества, образующие их, если и называют реагентами и продуктами, то формально, в соответствии с местом расположения в уравнении протекающей обратимой хими-

ческой реакции. Правильнее было бы их называть веществами-участниками равновесия.

Под *химическим равновесием* понимают достигаемое с двух противоположных сторон и неизменное во времени при постоянных давлении, объеме и температуре состояние системы, содержащей вещества, способные к химическому взаимодействию. Различают *истинное* и *заторможенное* (кажущееся) химическое равновесие.

Истинное химическое равновесие (в дальнейшем — химическое равновесие) устанавливается только в закрытых системах и характеризуется следующими основными особенностями (признаками):

термодинамической устойчивостью — постоянством (неизменностью) во времени состояния (равновесного состава) системы в отсутствие (или при неизменности) внешних воздействий (условий) в виде изменения температуры, давления или концентраций веществ, участвующих в образовании системы. В силу этого признака истинное химическое равновесие часто называют *устойчивым*. Его термодинамическая устойчивость обусловлена энергетической выгодностью такого состояния системы — минимальным значением энергии Гиббса (или энергии Гельмгольца) и отсутствием их изменения в состоянии равновесия;

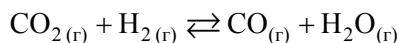
подвижностью — способностью положения равновесия легко смещаться в ту или иную сторону при наличии внешних воздействий, сколь малы бы они ни были. *Смещением* (или *сдвигом*) положения равновесия называют изменение состояния равновесия в результате изменения условий, т.е. переход системы из одного равновесного состояния в другое. После прекращения внешнего воздействия она вновь возвращается в исходное равновесное состояние. Для истинного равновесия характерна однозначная количественная связь между воздействием и его результатом;

возможностью достижения системой равновесного состояния с различным исходным соотношением компонентов при подходе к нему с двух сторон — как со стороны реагентов (в результате самопроизвольного процесса), так и со стороны продуктов (в результате несамопроизвольного процесса), т.е. как по прямой (слева направо), так и по обратной (справа налево) реакции. Следовательно, обе реакции — и прямая, и обратная — в зависимости от условий могут протекать самопроизвольно;

динамическим характером (динамичностью), означающим непрерывное протекание с одинаковой скоростью как прямой, так и обратной реакций, т.е. продолжение (не прекращение, не отсутствие) химического взаимодействия на атомно-молекулярном уровне между веществами-участниками. При этом за единицу времени по прямой реакции образуется такое же количество продуктов, какое по обратной реакции превращается в исходные вещества. В результате концентрации веществ-участников равновесия оста-

ются постоянными во времени (так называемые *равновесные концентрации*), а общая (результатирующая) или наблюдаемая скорость всего процесса становится равной нулю. Таким образом, установление химического равновесия не означает прекращение реакции.

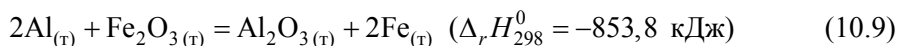
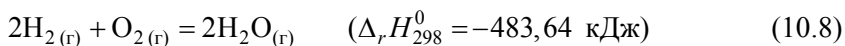
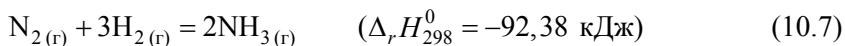
Примером системы, пребывающей в состоянии истинного химического равновесия, может служить находящаяся над катализатором при $T = 810\text{ }^{\circ}\text{C}$ смесь газов CO_2 , H_2 , CO , H_2O в эквимолярном соотношении, которое сохраняется сколь угодно долго во времени. При температуре выше $T = 810\text{ }^{\circ}\text{C}$ положение равновесия реакции смещается вправо:



однако система вновь возвращается в исходное состояние, как только эта температура восстанавливается.

Состояние равновесия сохраняется до тех пор, пока остаются неизменными температура, давление и в систему не вводится извне или не выводится из ее реакционного объема какое-то количество (одного или сразу нескольких) веществ-участников реакции.

Заторможенное химическое равновесие лишь по первому признаку тождественно истинному, поэтому, в сущности, его нельзя назвать равновесием. Так, азотно-водородную смесь можно нагревать до высоких температур и сжимать до больших давлений, но образования аммиака происходить не будет. В отсутствии возмущающих факторов сколь угодно долго могут существовать гремучая смесь (H_2 с O_2) и термит (смесь Al с Fe_2O_3) в условиях, когда пары этих веществ реакционноспособны. Но если в азотно-водородную и гремучую смеси ввести катализатор (мелкодисперсную платину), а термит поджечь, то начинается энергичное взаимодействие, сопровождающееся выделением большого количества теплоты:



Вышеприведенные реакции не происходили из-за различных по своему характеру препятствий, возникающих на их пути и тормозящих взаимодействие веществ. Торможение может наблюдаться на различных этапах их пути (в начале, середине и др.). После устранения причин торможения одни из них приходят в состояние истинного равновесия (10.7), другие (10.8)–(10.9) протекают практически до конца и уже не возвращаются самопроизвольно в прежнее заторможенное состояние, так как оно для них было метастабильным.

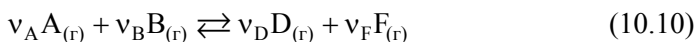
Заторможенное равновесие в природе и технологических процессах встречается довольно часто. Например, древесина, нефть и другие горючие вещества находятся в контакте с воздухом и не горят, закаленная сталь также пребывает в состоянии заторможенного равновесия и др.

10.3. Количественные характеристики химического равновесия

Количественно химическое равновесие характеризуют: равновесным составом реакционной смеси; равновесной степенью превращения (конверсии) реагентов; равновесным выходом продуктов; константой химического равновесия. Все эти характеристики взаимосвязаны, поэтому, зная одну, можно рассчитать остальные.

Равновесным называют состав реакционной смеси, соответствующий состоянию равновесия. Он зависит от природы веществ, участвующих в равновесии, соотношения их исходных количеств, а также от внешних условий (температуры, давления). Изменение любого из этих факторов ведет к изменению равновесного состава. Его обычно выражают через *равновесные молярные (мольные) доли* ($X_{\text{равн } i}$) веществ-участников равновесия, являющиеся безразмерными величинами.

Пусть в закрытой системе в изобарно-изотермических условиях ($p_{\text{общ}}$, $T = \text{const}$) протекает обратимая гомогенная реакция, описываемая уравнением



реагенты (A и B) и продукты (D и F) которой газообразные вещества. Тогда, согласно определению (см. § 2.2), равновесные молярные доли веществ-участников этой реакции рассчитывают следующим образом:

$$X_{\text{равн } i} = \frac{n_{\text{равн } i}}{\sum_i n_{\text{равн } i}} = \frac{p_{\text{равн } i}}{\sum_i p_{\text{равн } i}} = \frac{[i]}{\sum_i [i]},$$

где $n_{\text{равн } i}$, $p_{\text{равн } i}$ и $[i]$ — равновесные количество вещества (число молей), парциальное давление и молярная концентрация i -го участника соответственно. При этом $\sum_i p_{\text{равн } i} = p_{\text{общ}}$ — общее давление в равновесной системе (смеси), а $[i] = \frac{n_{\text{равн } i}}{V}$, где V — ее объем ($i \equiv A; B; D; F$).

Равновесному составу смеси отвечают равновесные концентрации или пропорциональные им равновесные парциальные давления (для реакций с

участием газов). *Равновесными* концентрациями веществ, образующих систему, называют концентрации, которые устанавливаются в ней при наступлении состояния равновесия. Они зависят от природы реагирующих веществ, температуры и общего давления, но не зависят друг от друга, и определяются только положением химического равновесия. При постоянных температуре и давлении они не изменяются во времени, т.е. постоянны, но могут принимать различные значения в зависимости от условий установления равновесия. Чаще всего равновесные концентрации выражают в молях на литр и называют их *равновесными молярными (мольно-объемными) концентрациями*, для обозначения которых обычно используют квадратные скобки с указанием внутри формулы соответствующего вещества, например $[HI]$, $[H_2]$, $[H^+]$, $[H_2O]$.

В отличие от равновесных, *неравновесные — текущие* (концентрации в каждый момент времени до наступления состояния равновесия), а также *начальные (исходные)* молярные концентрации веществ обозначают через C и C_0 соответственно с индексом в виде формулы вещества: C_{HI} , C_{H_2} , C_{H^+} , C_{H_2O} , C_{0HI} , C_{0H_2} , C_{0H^+} , C_{0H_2O} .

Равновесное состояние обратимых гомогенных и гетерогенных реакций, протекающих с участием газов, удобнее характеризовать *равновесными парциальными давлениями* газообразных веществ ($p_{\text{равн } i}$) или если эти реакции протекают еще и без участия растворителя (инертного газа), т.е. равновесная смесь состоит только из участников реакции, то — равновесными молярными долями.

Используя уравнение Клапейрона—Менделеева (2.5) и закон Дальтона (см. § 2.1) для смеси идеальных газов, получаем следующие соотношения между равновесными количеством вещества (числом молей), молярной долей, парциальным давлением и концентрацией:

$$p_{\text{равн } i} = n_{\text{равн } i} \frac{RT}{V} = [i]RT; \quad (10.11)$$

$$p_{\text{равн } i} = X_{\text{равн } i} p_{\text{общ}}; \quad (10.12)$$

$$[i] = X_{\text{равн } i} \frac{p_{\text{общ}}}{RT}. \quad (10.13)$$

У реальных систем (газовых смесей, находящихся при общем давлении порядка десятков мегапаскалей, и обратимых реакций, протекающих в растворах электролитов и концентрированных растворах неэлектролитов) наблюдаются отклонения от идеального поведения, обусловленные наличием в них сильного межмолекулярного и межионного взаимодействия. Для более точного описания существующего в них равновесия используют

предложенный Дж. Льюисом *метод активностей* (1901). Сущность его состоит в том, что в уравнениях концентрации и парциальные давления (равновесные, неравновесные, начальные) заменяют соответствующими активностями (эффективными, действующими концентрациями) и фугитивностями (летучестями, исправленными давлениями).

Активностью (фугитивностью) называют величину, при подстановке которой вместо концентрации (парциального давления) в выражения, выведенные для идеальных систем, можно применять их к реальным системам. Определения активности и фугитивности равноценны по смыслу. Активность a_i и молярные концентрация C_i и доля X_i , фугитивность f_i и парциальное давление p_i i -го компонента раствора (смеси) связаны соотношениями:

$$a_{C_i} = \gamma_{C_i} C_i; \quad a_{X_i} = \gamma_{X_i} X_i; \quad f_i = \gamma_i p_i,$$

где γ_{C_i} , γ_{X_i} и γ_i — молярный и рациональный коэффициенты активности и коэффициент фугитивности соответственно. Указанные коэффициенты, являясь безразмерными величинами, учитывают все виды взаимодействий между частицами в растворе, приводящих к отклонению от идеального поведения. Фугитивность имеет такую же размерность, как и давление, а активность — такую же, как и концентрация.

Равновесный выход продукта β есть отношение количества вещества (числа молей) продукта в состоянии равновесия к его стехиометрическому количеству, рассчитанному при условии необратимого протекания реакции, либо отношение соответствующих концентраций. Так, для реакции (10.10)

$$\beta_D = \frac{n_{\text{равн D}}}{n_{\text{стех D}}} = \frac{[D]}{C_{\text{стех D}}} \quad \text{и} \quad \beta_F = \frac{n_{\text{равн F}}}{n_{\text{стех F}}} = \frac{[F]}{C_{\text{стех F}}}$$

характеризуют глубину протекания обратимой химической реакции по веществам D и F.

Положение равновесия может быть охарактеризовано и *равновесной степенью превращения реагента* α — отношением количества вещества превратившегося реагента к его начальному количеству, либо отношением соответствующих концентраций:

$$\alpha_A = \frac{n_{\text{превр A}}}{n_{0A}} = 1 - \frac{n_{\text{равн A}}}{n_{0A}} \quad \text{или} \quad \alpha_A = \frac{C_{\text{превр A}}}{C_{0A}} = 1 - \frac{[A]}{C_{0A}};$$

$$\alpha_B = \frac{n_{\text{превр B}}}{n_{0B}} = 1 - \frac{n_{\text{равн B}}}{n_{0B}} \quad \text{или} \quad \alpha_B = \frac{C_{\text{превр B}}}{C_{0B}} = 1 - \frac{[B]}{C_{0B}}.$$

Одна из важнейших количественных характеристик химического равновесия — *константа равновесия*, позволяющая судить о полноте протека-

ния реакции при тех или иных условиях. В общем случае применительно к любым химическим системам, как идеальным, так и реальным, константа равновесия $K_{\text{равн}}$ обратимой химической реакции есть величина постоянная при данных температуре, давлении и в данном растворителе, равная отношению произведения равновесных активностей (или фугитивностей для газов) продуктов реакции, взятых в степенях, равных их стехиометрическим коэффициентам, к аналогичному произведению для исходных веществ в состоянии химического равновесия. Это определение представляет собой одну из формулировок *закона действующих масс Гильдберга—Вааге для химического равновесия*. В соответствии с определением константу равновесия $K_{\text{равн}}$ выражают и через равновесные активности, и через равновесные фугитивности исходных веществ и продуктов реакции. Таким образом, для обратимой реакции (10.10) можно записать следующие соотношения:

$$K_{\text{равн}} = \frac{a_{\text{C равн D}}^{\text{vD}} a_{\text{C равн F}}^{\text{vF}}}{a_{\text{C равн A}}^{\text{vA}} a_{\text{C равн B}}^{\text{vB}}} = K_{a_c};$$

$$K_{\text{равн}} = \frac{a_{\text{X равн D}}^{\text{vD}} a_{\text{X равн F}}^{\text{vF}}}{a_{\text{X равн A}}^{\text{vA}} a_{\text{X равн B}}^{\text{vB}}} = K_{a_X};$$

$$K_{\text{равн}} = \frac{f_{\text{равн D}}^{\text{vD}} f_{\text{равн F}}^{\text{vF}}}{f_{\text{равн A}}^{\text{vA}} f_{\text{равн B}}^{\text{vB}}} = K_f,$$

являющиеся термодинамическими выражениями основного закона химического равновесия — закона действующих масс, где K_{a_c} , K_{a_X} , K_f — *термодинамические константы равновесия*. Они как для идеальных, так и для неидеальных систем зависят от минимального числа факторов: температуры, давления и природы растворителя, поэтому являются наиболее фундаментальными характеристиками равновесия и чаще всего приводятся в справочниках.

Для гомогенных химических равновесий, устанавливающихся в идеальных жидких и газообразных (газовых смесях) растворах, константу равновесия можно выразить и через равновесные молярные концентрации и равновесные молярные доли, а для равновесий в газовых смесях — через равновесные парциальные давления:

$$K_{\text{равн}} = \frac{[\text{D}]^{\text{vD}} [\text{F}]^{\text{vF}}}{[\text{A}]^{\text{vA}} [\text{B}]^{\text{vB}}} = K_C; \quad (10.14)$$

$$K_{\text{равн}} = \frac{X_{\text{равн D}}^{\text{vD}} X_{\text{равн F}}^{\text{vF}}}{X_{\text{равн A}}^{\text{vA}} X_{\text{равн B}}^{\text{vB}}} = K_X; \quad (10.15)$$

$$K_{\text{равн}} = \frac{P_{\text{равн D}}^{v_D} P_{\text{равн F}}^{v_F}}{P_{\text{равн A}}^{v_A} P_{\text{равн B}}^{v_B}} = K_p. \quad (10.16)$$

Коэффициенты активности и фугитивности компонентов таких систем равны единице, поэтому активности становятся равными концентрациям, а фугитивности — давлениям.

Соотношения (10.14)–(10.16) представляют собой другие варианты (формы записи) термодинамического выражения закона действующих масс. Константы K_C , K_p и K_X иногда называют *концентрационными*, или *эмпирическими константами равновесия*, поскольку для их расчета используются экспериментально определяемые значения $[i]$, $p_{\text{равн } i}$ и $X_{\text{равн } i}$. Их размерности можно вывести непосредственно из этих уравнений: $[K_C] = [[i]^{\Delta v_r}] = (\text{моль/м}^3)^{\Delta v_r}$ или $(\text{моль/л})^{\Delta v_r}$, $[K_p] = [p_{\text{равн}}^{\Delta v_r}] = (\text{Па})^{\Delta v_r}$ или $(\text{атм})^{\Delta v_r}$, $[K_X] = [X_{\text{равн}}^{\Delta v_r}]$ — безразмерная величина, поскольку молярная доля безразмерна.

Взаимосвязь между эмпирическими константами легко установить, если в выражения (10.14)–(10.16) подставить соотношения (10.11)–(10.13). Тогда

$$K_p = K_C (RT)^{\Delta v_r}; \quad K_p = K_X p_{\text{общ}}^{\Delta v_r}; \quad K_C = K_X \left(\frac{p_{\text{общ}}}{RT} \right)^{\Delta v_r} = K_X V_M^{-\Delta v_r},$$

где $\Delta v_r = (v_D + v_F) - (v_A + v_B)$ — изменение числа молей газообразных веществ, рассчитываемое по разности между суммами стехиометрических коэффициентов продуктов и реагентов; V_M — молярный объем смеси (раствора). Стехиометрические коэффициенты конденсированных (жидких и твердых) индивидуальных веществ при этом не учитываются (см. § 5.3).

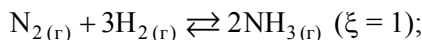
На основании выше приведенного можно сделать следующие выводы.

1. Если газофазная реакция протекает без изменения числа молей газообразных веществ-участников, т.е. $\Delta v_r = 0$, то все константы не зависят от общего (суммарного) давления в системе (при не очень высоких его значениях), безразмерны и их значения равны между собой: $K_p = K_C = K_X$.

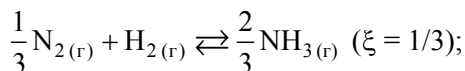
2. $K_p = K_X$ при $p_{\text{общ}} = 1$ атм. Это имеет место, если реакция проводится в системе при постоянном давлении (1 атм). Например, в потоке газов $K_C = K_X$ не только при $\Delta v_r = 0$, но и при $V_M = 1$ л/моль.

3. Для смеси идеальных газов константы K_p и K_C не зависят от общего давления и являются только функциями температуры. Константа равновесия K_X зависит и от температуры, и от общего давления в системе, так как равновесный состав реакционной смеси для реакций, идущих с изменением числа молей газообразных веществ, как указывалось ранее, зависит от этих параметров.

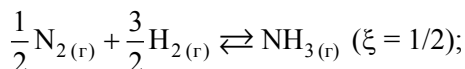
4. Математические выражения для эмпирических констант K_C , K_p и K_X , а также их числовые значения и размерности (только для K_C , K_p) зависят от выбора числа пробегов реакции ξ , т.е. от формы записи ее стехиометрического уравнения. Например:



$$K_{p1} = \frac{p_{\text{равн NH}_3}^2}{p_{\text{равн N}_2} p_{\text{равн H}_2}^3} = 0,016 \text{ МПа}^{-2} \text{ при } T = 673 \text{ К};$$



$$K_{p2} = \frac{p_{\text{равн NH}_3}^{2/3}}{p_{\text{равн N}_2}^{1/3} p_{\text{равн H}_2}} = (K_{p1})^{1/3} = 0,252 \text{ МПа}^{-2/3} \text{ при } T = 673 \text{ К};$$



$$K_{p3} = \frac{p_{\text{равн NH}_3}}{p_{\text{равн N}_2}^{1/2} p_{\text{равн H}_2}^{3/2}} = (K_{p1})^{1/2} = 0,126 \text{ МПа}^{-1} \text{ при } T = 673 \text{ К}.$$

Из рассмотренного примера следует, что для одной и той же реакции в зависимости от формы записи ее уравнения константа равновесия может иметь различные размерность и числовые значения.

5. Числовые значения констант равновесия K_p и K_f , рассчитанные через равновесные парциальные давления и фугитивности компонентов и выраженные в паскалях и атмосферах соответственно, не совпадают.

6. Константы равновесия K_f и K_a при невысоких давлениях обладают для реальных систем теми же свойствами, что и константы равновесия K_p и K_C для идеальных систем, т.е. зависят только от температуры.

7. Для газа активность равна фугитивности ($a = f$), поэтому для реакций, протекающих в газовой фазе, $K_a = K_f$. Если еще и давление в системе невелико, то $K_a = K_f = K_p$, так как $f_i = p_i$, поскольку $\gamma_i = 1$. Это справедливо и для растворов (жидких и твердых) невысокой концентрации $a_i = C_i$, $K_a = K_C$.

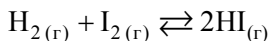
8. При высоком давлении фугитивность становится совершенно несравнимой с p величиной (может отличаться в несколько раз). В этом случае константы равновесия K_p и K_f значительно различаются и зависят не только от температуры, но и от общего давления, даже когда реакция протекает без изменения числа молей газообразных компонентов ($\Delta\nu_{\text{г}} = 0$). Зависимость констант равновесия от давления обусловлена различной сжимаемостью компонентов газовой смеси. Направление, в котором смещается положение равновесия при высоких значениях давления, определяется исключительно

знаком изменения объема ΔV , не всегда совпадающим со знаком изменения количества вещества $\Delta \nu_r$.

Значения констант химического равновесия определяют его положение, т.е. относительное содержание исходных веществ и продуктов в равновесной реакционной смеси. Они изменяются в пределах $0 < K_{\text{равн}} < \infty$ и никогда не равны нулю (исходные вещества не взаимодействуют) и бесконечности (исходные вещества практически полностью превращаются в продукты). В этих крайних случаях реакции необратимы и к ним закон действующих масс неприменим. Если $K_{\text{равн}} > 1$, то в равновесной реакционной смеси преобладают продукты: их относительное содержание в ней выше, чем исходных веществ, т.е. положение равновесия смещено вправо (\rightarrow). При $K_{\text{равн}} < 1$ в равновесной реакционной смеси преобладают исходные вещества: их относительное содержание в ней выше, чем продуктов, т.е. положение равновесия смещено влево (\leftarrow).

10.4. Кинетический вывод закона Гильберга—Вааге

Кинетический подход к описанию равновесия рассмотрим на примере хорошо изученной обратимой газовой реакции, протекающей в закрытом сосуде между водородом и йодом:



И прямая, и обратная реакции имеют общий второй порядок, поэтому изменение их скоростей происходит в соответствии с параболическим законом. При этом константа скорости прямой реакции превышает константу скорости обратной. Порядки реакций по компонентам в данном случае совпадают со стехиометрическими коэффициентами уравнения. Обратная реакция бимолекулярна.

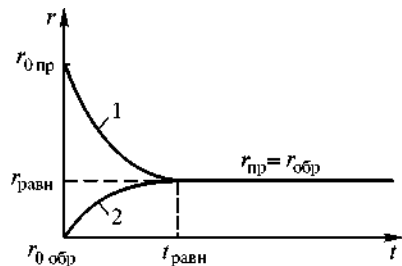


Рис. 10.1. Изменение во времени скоростей прямой $r_{\text{пр}}$ 1 и обратной $r_{\text{обр}}$ 2 реакций в процессе установления химического равновесия ($k_{\text{пр}} > k_{\text{обр}}$)

В начальный момент времени (сразу же после введения в сосуд газообразных H_2 и I_2), когда концентрации H_2 и I_2 максимальны ($C_{\text{H}_2} = C_{\text{max}}$, $C_{\text{I}_2} = C_{\text{max}}$), скорость прямой реакции максимальна ($r_{0 \text{ пр}} = r_{\text{max}}$), а обратной равна нулю ($r_{0 \text{ обр}} = 0$) (рис. 10.1). Затем, по мере уменьшения концентраций H_2 и I_2 и увеличения концентрации HI во времени, скорость прямой реакции уменьшается, а обратной — возрастает, но в любой момент времени их значения

определяются уравнениями кинетического выражения закона действующих масс (см. § 7.2):

$$r_{\text{пр}} = k_{\text{пр}} C_{\text{H}_2} C_{\text{I}_2}; \quad r_{\text{обр}} = k_{\text{обр}} C_{\text{HI}}^2,$$

где $k_{\text{пр}}$ и $k_{\text{обр}}$ — константы скорости прямой и обратной реакций соответственно.

И, наконец, наступает такой момент времени, когда скорости прямой и обратной реакций перестают меняться: $r_{\text{пр}} = r_{\text{обр}} = r_{\text{равн}}$. Кривые 1 $r_{\text{пр}} = f(t)$ и 2 $r_{\text{обр}} = f(t)$ сливаются в одну прямую линию, параллельную оси абсцисс. Общая скорость обратимой реакции, т.е. наблюдаемая экспериментально степень превращения веществ в единицу времени, определяемая как разность между скоростями прямой и обратной реакций ($r_{\text{общ}} = r_{\text{пр}} - r_{\text{обр}}$), становится равной нулю (см. рис. 10.1). Такое состояние химически реагирующей обратимой системы называют *состоянием динамического равновесия*. При равновесии действие противоположно протекающих реакций взаимно компенсируется, концентрации всех их участников, называемые равновесными, постоянны и не изменяются во времени, хотя продолжают одновременно протекать и прямая, и обратная реакции.

Таким образом, *кинетическим критерием (условием)* химического равновесия является равенство скоростей прямой и обратной реакций: $r_{\text{пр}} = r_{\text{обр}}$. Он указывает на динамический характер и подвижность химического равновесия: в системе непрерывно протекают и прямая ($r_{\text{пр}} > 0$), и обратная ($r_{\text{обр}} > 0$) реакции, происходит непрерывный процесс разрушения одних и образования других частиц.

Для обратимой реакции в условиях равенства скоростей, т.е. при равновесии, справедливо соотношение

$$k_{\text{пр}} [\text{H}_2] [\text{I}_2] = k_{\text{обр}} [\text{HI}]^2,$$

которое удобнее записать иначе:

$$\frac{k_{\text{пр}}}{k_{\text{обр}}} = \frac{[\text{HI}]^2}{[\text{H}_2] [\text{I}_2]},$$

так как константы скоростей не зависят от концентрации.

Отношение двух постоянных величин $\frac{k_{\text{пр}}}{k_{\text{обр}}}$ в левой части равенства

также постоянная величина, зависящая, как и сами константы скоростей, от природы реагирующих веществ и температуры. Ее принято называть кон-

стантой равновесия $K_{\text{равн}} = \frac{k_{\text{пр}}}{k_{\text{обр}}}$, а правую часть равенства, представляю-

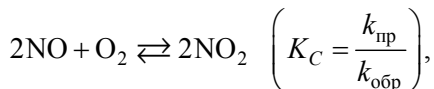
шую собой отношение равновесных концентраций участников, — выражением константы равновесия и обозначать как K_C :

$$K_C = \frac{[\text{HI}]^2}{[\text{H}_2][\text{I}_2]}.$$

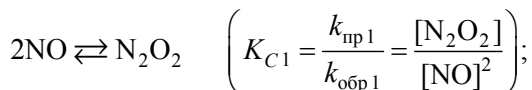
Это и есть кинетический вывод закона действующих масс для химического равновесия, впервые предложенный норвежскими учеными К. Гульдбергом и П. Вааге (1867). (В литературе этот закон часто называют их именами.) «Действующими или активными массами» они называли молярные концентрации реагирующих веществ. В их формулировке закон гласит: для идеальных систем в состоянии химического равновесия отношение произведения равновесных концентраций продуктов реакции в степенях, равных стехиометрическим коэффициентам, к аналогичному произведению для исходных веществ, есть величина постоянная при данных температуре, давлении и в данном растворителе, называемая константой равновесия. В такой формулировке он справедлив и для реальных разбавленных (с концентрацией менее 0,01M) жидких и газообразных растворов.

Константа равновесия K_C связывает равновесные молярные концентрации всех веществ, участвующих в обратимой химической реакции. Поэтому нельзя изменить концентрацию ни одного из них, чтобы это не повлекло за собой соответствующие изменения концентраций всех остальных участников обратимой химической реакции. Если изменить концентрации реагентов, то изменятся концентрации и продуктов реакции, но так, что значение константы равновесия K_C останется неизменным. Значение константы определяет, каким должно быть соотношение концентраций всех реагирующих веществ при равновесии.

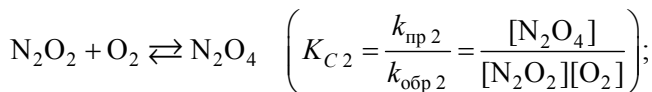
Для сложной обратимой реакции, осуществляемой через ряд последовательно протекающих стадий, константу равновесия можно выразить через константы равновесия этих стадий. Так, например, реакция окисления оксида азота (II) кислородом, описываемая суммарным стехиометрическим уравнением



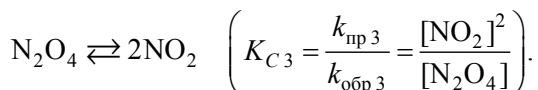
протекает следующим образом:
стадия 1



стадия 2



стадия 3



Каждая из стадий представляет собой обратимую элементарную реакцию со своим частным равновесием, поэтому ее молекулярность и порядок совпадают. После несложных преобразований получают соотношение между константой равновесия суммарной реакции и константами равновесия отдельных стадий:

$$K_C = K_{C1}K_{C2}K_{C3} \quad \text{или} \quad \frac{k_{\text{пр}}}{k_{\text{обр}}} = \frac{k_{\text{пр}1}k_{\text{пр}2}k_{\text{пр}3}}{k_{\text{обр}1}k_{\text{обр}2}k_{\text{обр}3}},$$

а также выражение константы равновесия K_C сложной обратимой реакции, записанной через равновесные концентрации участников реакции:

$$K_C = \frac{[\text{NO}_2]^2}{[\text{NO}]^2[\text{O}_2]}.$$

Константа скорости реакции в общем виде связана с энергией ($E_a = \Delta H^\ddagger + (1 - \Delta \nu_r)RT$) и энтропией ($S_a = \Delta S^\ddagger$) активации соотношением:

$$k = Z \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right) \exp\left(\frac{S_a}{R}\right),$$

которое подобно уравнению Эйринга (см. § 7.6). Подставляя его вместо констант скоростей прямой и обратной реакций, находят

$$K_{\text{равн}} = \frac{k_{\text{пр}}}{k_{\text{обр}}} = \frac{Z_{\text{пр}}}{Z_{\text{обр}}} \frac{\exp\left(-\frac{E_{a\text{ пр}}}{RT}\right) \exp\left(\frac{S_{a\text{ пр}}}{R}\right)}{\exp\left(-\frac{E_{a\text{ обр}}}{RT}\right) \exp\left(\frac{S_{a\text{ обр}}}{R}\right)}.$$

Принимая во внимание, что отношение $\frac{Z_{\text{пр}}}{Z_{\text{обр}}}$ есть величина постоянная, после несложных преобразований получают

$$\begin{aligned}
 K_{\text{равн}} &= \exp\left(-\frac{E_{\text{а пр}} - E_{\text{а обр}}}{RT}\right) \exp\left(\frac{S_{\text{а пр}} - S_{\text{а обр}}}{R}\right) = \\
 &= \exp\left(-\frac{\Delta_r H}{RT}\right) \exp\left(\frac{\Delta_r S}{R}\right) = \exp\left(\frac{T\Delta_r S - \Delta_r H}{RT}\right), \quad (10.17)
 \end{aligned}$$

где $\Delta_r H = E_{\text{а пр}} - E_{\text{а обр}}$ — изменение энтальпии (тепловой эффект), а $\Delta_r S = S_{\text{а пр}} - S_{\text{а обр}}$ — изменение энтропии реакции.

В заключение приведем ряд выводов, вытекающих из кинетического рассмотрения химического равновесия.

1. Существует некоторый общий для прямой и обратной реакций концентрационный предел, называемый *состоянием истинного динамического химического равновесия*, при котором парциальные давления или концентрации всех участников постоянны во времени.

2. Истинное динамическое химическое равновесие может устанавливаться только в том случае, если равновесны все элементарные стадии механизма реакции, — так называемый *принцип микроскопической обратимости*.

3. Выражение константы равновесия не зависит от пути и механизма реакции, т.е. сколь бы сложны ни были механизмы прямой и обратной реакций, в выражение константы входят равновесные концентрации исходных веществ и продуктов в степенных показателях, равных стехиометрическим коэффициентам суммарной обратимой реакции.

4. Константа равновесия не зависит от энергии активации реакции, т.е. от механизма реакции, поэтому его изменение (например, при использовании катализатора, который понижает энергию активации) не влияет на ее значение, но изменяет скорость достижения равновесного состояния.

5. Константа равновесия определяет соотношение только равновесных концентраций реагентов и продуктов реакции, поэтому изменение их исходных или текущих концентраций, а также общего давления в случае их невысоких значений не изменяет значение константы равновесия K_C (или K_p), но приводит к смещению положения равновесия. Например, если при каких-то условиях продуктов реакции оказалось больше их равновесных значений, то реакция самопроизвольно будет протекать справа налево (в обратном направлении) до тех пор, пока снова не установится новое положение химического равновесия, но с прежним значением константы.

6. Если для обратимой реакции $k_{\text{пр}} > k_{\text{обр}}$, то, независимо от соотношения скоростей $r_{\text{пр}} \geq r_{\text{обр}}$ до наступления равновесия, в равновесном состоянии концентрация продуктов в реакционной смеси будет выше концентрации исходных веществ и положение равновесия, как принято говорить, будет смещено вправо, и наоборот. Увеличивая или уменьшая концентрации

участвующих в реакции веществ, можно изменять скорости прямой и обратной реакций и смещать тем самым положение химического равновесия в ту или иную сторону.

7. В соответствии с (10.17) константа равновесия сильно зависит от изменения температуры: для эндотермических реакций (протекающих с поглощением энергии, т.е. $\Delta_r H > 0$) повышение температуры приводит к увеличению константы равновесия, для экзотермических (протекающих с выделением энергии, т.е. $\Delta_r H < 0$) — ее уменьшению.

8. Соотношение (10.17) показывает, что при постоянной температуре константа равновесия определяется изменениями энтальпии (тепловым эффектом) и энтропии реакции. Зависимость ее от этих двух факторов (энтальпийного и энтропийного) свидетельствует о влиянии на нее природы реагентов. Если $\Delta_r H$ и $\Delta_r S$ имеют разные знаки, то значение константы равновесия будет либо очень большим ($\Delta_r H < 0$, а $\Delta_r S > 0$), либо очень малым ($\Delta_r H > 0$, а $\Delta_r S < 0$). Если же $\Delta_r H$ и $\Delta_r S$ имеют одинаковые знаки, то должна существовать такая температура, при которой константа равновесия равна единице.

11 ♦ Термодинамическое описание химического равновесия

Как упоминалось ранее (см. § 10.2), химически реагирующая система может прийти в состояние равновесия в результате протекания и прямой, и обратной реакций. Следовательно, обе реакции могут протекать самопроизвольно. Однако, согласно законам химической термодинамики, возможность самопроизвольного протекания прямой реакции означает невозможность самопроизвольного осуществления обратной. Рассмотренный в данной главе термодинамический подход к описанию химического равновесия, являясь более строгим и универсальным, объясняет это кажущееся противоречие.

11.1. Термодинамические критерии. Термодинамический вывод закона Гильдберга—Вааге

Термодинамическими критериями (условиями) химического равновесия могут быть различные термодинамические функции состояния в зависимости от вида термодинамической системы и условий, в которых протекает в этой системе обратимая химическая реакция. Эти критерии вытекают из второго закона (начала) термодинамики (см. гл. 6). Рассмотрим их для каждого вида термодинамической системы.

В изолированной системе (см. § 5.1) протекают лишь самопроизвольные процессы, поскольку к ней нельзя подвести энергию. Все они адиабатны, так как не изменяются внутренняя энергия ($U = \text{const}$), масса ($m = \text{const}$) и объем ($V = \text{const}$). Если в такой системе протекает нестатический процесс, в результате которого она приходит в состояние термодинамического равновесия при заданных условиях, то в таком состоянии энтропия системы в целом достигает своего максимально возможного и неизменного во времени значения. В соответствии с этим в любой изолированной системе в состоянии равновесия ее энтропия максимальна и постоянна, т.е.

$$S = S_{\max}, \quad (\Delta_r S)_{U,V} = 0, \\ (dS)_{U,V} = 0, \quad (d^2 S)_{U,V} < 0.$$

Первые два соотношения соответствуют критериям равновесия в интегральной форме, вторые два — в дифференциальной.

Из равновесного состояния изолированная система самостоятельно, без вмешательства (сообщения ей энергии) извне, выйти уже не может. Для этого потребуется нарушение ее изолированности.

Равновесное состояние сохраняется неизменным сколь угодно долго, причем оно не поддерживается каким-либо внешним по отношению к системе процессом. Свойства изолированной системы в состоянии равновесия не изменяются.

На практике большинство процессов протекают в закрытых (замкнутых) системах (см. § 5.1). Чаше они осуществляются в изобарно-изотермических ($p, T = \text{const}$) и реже — в изохорно-изотермических ($V, T = \text{const}$) условиях. При этом критериями направленности и химического равновесия служат изменения других термодинамических функций состояния. Если в такой системе, находящейся в изобарно-изотермических или изохорно-изотермических условиях, протекает самопроизвольный процесс, в результате которого она приходит в состояние термодинамического равновесия, то в таком состоянии энергия Гиббса (или энергия Гельмгольца) системы в целом достигает своего минимально возможного и неизменного во времени значения, характерного для данной системы.

Изменение энергии Гиббса обратимой 1 и необратимой 2 химических реакций, описываемых (10.10) и осуществляемых в закрытой системе в изобарно-изотермических условиях, в зависимости от состава исходной реакционной смеси изображено на рис. 11.1. Точка Z отвечает состоянию равновесия в системе. Ей соответствует минимум на кривой 1 и равновесный состав смеси на оси абсцисс, которому отвечает максимально возможный в данных условиях выход продуктов. Как следует из рис. 11.1 (кривая 1), к состоянию равновесия система может подойти как слева, со стороны исходных веществ, так и справа, со стороны продуктов, что определяется исходным составом смеси. При этом прямая и обратная реакции протекают самопроизвольно, что отмечено стрелками, и $(\Delta_r G)_{p,T} < 0$. В состоянии равновесия энергия Гиббса минимальна, а ее изменение для обеих реакций равно нулю, т.е. $(\Delta_r G)_{p,T} = 0$. После прохождения (слева направо) прямой реакцией точки, соответствующей минимуму энергии Гиббса на кривой 1, $(\Delta_r G)_{p,T}$ для нее становится положительной величиной, что свидетельствует о самопроизвольном протекании в данной области уже обратной реакции, для которой $(\Delta_r G)_{p,T} < 0$. То же самое наблюдается и для обратной реакции.

Необратимая химическая реакция (рис. 11.1, кривая 2) самопроизвольно протекает лишь в одном направлении (слева направо), отвечающем

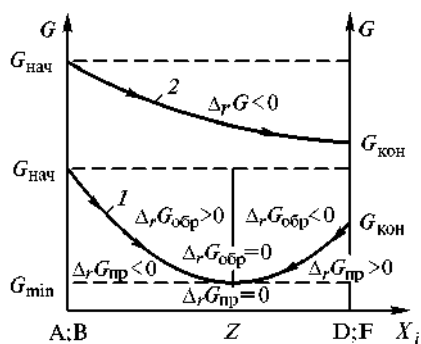


Рис. 11.1. Изменение энергии Гиббса обратимой 1 и необратимой 2 химических реакций, протекающих в закрытой системе при $p, T = \text{const}$, в зависимости от состава исходной реакционной смеси

превращению исходных веществ в продукты. При этом на протяжении всего процесса энергия Гиббса уменьшается. Самопроизвольный обратный процесс термодинамически невозможен.

Таким образом, химическое равновесие в закрытой системе характеризуется минимумом и постоянством энергии Гиббса в случае протекания в ней изобарно-изотермического процесса или энергии Гельмгольца — в случае изохорно-изотермического процесса, т.е.

$$G = G_{\min}, \quad (\Delta_r G)_{p,T} = 0 \quad \text{или} \quad A = A_{\min}, \quad (\Delta_r A)_{V,T} = 0;$$

$$(dG)_{p,T} = 0, \quad (d^2 G)_{p,T} > 0 \quad \text{или} \quad (dA)_{V,T} = 0, \quad (d^2 A)_{V,T} > 0.$$

До сих пор критерии равновесия, устанавливающегося в различных реагирующих системах, рассматривались с допущением, что его участники являются индивидуальными веществами, не влияющими на свойства друг друга. Такой подход для реальных систем весьма неточен, и поэтому для них используют уже другие термодинамические функции в качестве критериев. Если в закрытой реальной системе, находящейся в изобарно-изотермических условиях, протекает самопроизвольный процесс, в результате которого она приходит в состояние термодинамического равновесия при рассматриваемых условиях, то в таком состоянии алгебраическая сумма произведений стехиометрических коэффициентов ν_i и химических потенциалов μ_i для всех веществ, участвующих в процессе (реакции), равна нулю. В соответствии с этим термодинамический критерий равновесия для такой системы можно записать в виде соотношения

$$\sum_i \nu_i \mu_i = 0.$$

В выражении суммы слагаемые для исходных веществ берутся со знаком «–», для продуктов — со знаком «+». Это соотношение является общим условием химического равновесия в системе с переменным составом, так как аналогичные соотношения получаются и для других функций (критериев равновесия A , U , H) при постоянстве соответствующих условий.

Согласно этому критерию для реакции (10.10), все участники которой газообразные вещества, подчиняющиеся законам идеальных газов, можно записать:

$$\nu_D \mu_D + \nu_F \mu_F - \nu_A \mu_A - \nu_B \mu_B = 0. \quad (11.1)$$

Для смеси идеальных газов химический потенциал индивидуального i -го компонента определяется соотношением:

$$\mu_i = \mu_i^0 + RT \ln \tilde{p}_i, \quad (11.2)$$

где μ_i^0 — стандартный химический потенциал i -го компонента газовой смеси при его относительном парциальном давлении, равном единице ($\tilde{p}_i = 1$);

$\tilde{p}_i = \frac{p_i}{p^0}$ — относительное парциальное давление i -го компонента, равное отношению его парциального давления p_i в газовой смеси к стандартному давлению $p^0 = 1$ атм (\tilde{p}_i — безразмерная величина, которую для равновесной газовой смеси обозначают $\tilde{p}_{\text{равн } i}$).

После подстановки выражения (11.2) для состояния равновесия в уравнение (11.1) и последующего преобразования получают:

$$\exp\left(-\frac{\nu_D \mu_D^0 + \nu_F \mu_F^0 - \nu_A \mu_A^0 - \nu_B \mu_B^0}{RT}\right) = \frac{\tilde{p}_{\text{равн } D}^{\nu_D} \tilde{p}_{\text{равн } F}^{\nu_F}}{\tilde{p}_{\text{равн } A}^{\nu_A} \tilde{p}_{\text{равн } B}^{\nu_B}}. \quad (11.3)$$

Поскольку μ_i^0 зависит только от природы i -го индивидуального компонента и температуры, то при $T = \text{const}$ левая часть (11.3) есть величина постоянная, следовательно, постоянна и его правая часть. Левую часть (11.3) называют *стандартной константой равновесия* K^0 :

$$K^0 = \exp\left(-\frac{\nu_D \mu_D^0 + \nu_F \mu_F^0 - \nu_A \mu_A^0 - \nu_B \mu_B^0}{RT}\right), \quad (11.4)$$

правую — ее выражением:

$$K_p^0 = \frac{\tilde{p}_{\text{равн } D}^{\nu_D} \tilde{p}_{\text{равн } F}^{\nu_F}}{\tilde{p}_{\text{равн } A}^{\nu_A} \tilde{p}_{\text{равн } B}^{\nu_B}}. \quad (11.4')$$

Используя (11.4) и (11.4'), получают

$$\nu_D \mu_D^0 + \nu_F \mu_F^0 - \nu_A \mu_A^0 - \nu_B \mu_B^0 = -RT \ln K_p^0. \quad (11.5)$$

Как следует из (11.4), стандартная константа равновесия не зависит от общего давления в системе и является функцией температуры. Поскольку она безразмерна, то в ее выражение входят также безразмерные величины, в данном случае относительные равновесные парциальные давления компонентов $\tilde{p}_{\text{равн } i}$. Уравнение (11.4') описывает *закон действующих масс Гильдберга—Вааге для химического равновесия*, т.е. является одним из термодинамических выражений этого закона, вывод которого был сделан в 1885 г. нидерландским физико-химиком Я. Вант-Гоффом.

Используя соотношения

$$\mu_i = \mu_i^0 + RT \ln(X_i \tilde{p}_{\text{общ}}) = (\mu_i^0)' + RT \ln X_i; \quad \mu_i = (\mu_i^0)'' + RT \ln \tilde{C}_i, \quad (11.6)$$

справедливые для идеальных (газообразных и жидких) систем, и соотношения

$$\mu_i = (\mu_i^0)''' + RT \ln \tilde{a}_i; \quad \mu_i = (\mu_i^0)^{\text{IV}} + RT \ln \tilde{f}_i,$$

справедливые для реальных систем, можно получить другие выражения стандартной константы равновесия:

$$K_C^0 = \frac{[\tilde{D}]^{\nu_D} [\tilde{F}]^{\nu_F}}{[\tilde{A}]^{\nu_A} [\tilde{B}]^{\nu_B}}; \quad K_a^0 = \frac{\tilde{a}_{\text{равн D}}^{\nu_D} \tilde{a}_{\text{равн F}}^{\nu_F}}{\tilde{a}_{\text{равн A}}^{\nu_A} \tilde{a}_{\text{равн B}}^{\nu_B}}; \quad K_f^0 = \frac{\tilde{f}_{\text{равн D}}^{\nu_D} \tilde{f}_{\text{равн F}}^{\nu_F}}{\tilde{f}_{\text{равн A}}^{\nu_A} \tilde{f}_{\text{равн B}}^{\nu_B}},$$

где $[\tilde{i}]$, $\tilde{a}_{\text{равн } i}$, $\tilde{f}_{\text{равн } i}$ — относительные равновесные концентрация, активность

и фугитивность i -го компонента соответственно, $[\tilde{i}] = \frac{[i]}{C^0}$; $\tilde{a}_{\text{равн } i} = \frac{a_{\text{равн } i}}{a^0}$;

$\tilde{f}_{\text{равн } i} = \frac{f_{\text{равн } i}}{f^0}$. В последних соотношениях: $[i]$, $a_{\text{равн } i}$, $f_{\text{равн } i}$ — абсолютные

равновесные молярная концентрация, активность и фугитивность i -го компонента соответственно; $C^0 = 1$ моль/л, $a^0 = C^0 = 1$ моль/л; $f^0 = p^0 = 1$ атм — стандартные молярная концентрация, активность и фугитивность соответственно. Последние две величины принимают равными стандартной концентрации и стандартному давлению соответственно.

Согласно определению стандартного состояния для газов и конденсированных (жидких и твердых) веществ, $K_f^0 = K_p^0$, $K_a^0 = K_C^0$. Константы равновесия K_X^0 и K_X равны, так как обе являются безразмерными величинами. В связи с тем, что $(\mu_i^0)'$ в (11.6) зависит от температуры и давления, то и $K_X \equiv K_X^0 = f(p, T)$.

В учебной литературе часто стандартную константу равновесия как безразмерную величину обозначают K^0 . Ее значение вычисляют по термодинамическим данным: ΔG^0 , ΔA^0 или ΔH^0 , ΔS^0 .

Числовые значения стандартной и соответствующих эмпирической и термодинамической констант равновесия совпадают. Взаимосвязь между различными константами равновесия устанавливают, используя закон Дальтона, уравнение состояния Клапейрона—Менделеева и соотношения между относительными и абсолютными величинами, например:

$$K_C = K_C^0 (C^0)^{\Delta \nu_r}; \quad K_p = K_p^0 (p^0)^{\Delta \nu_r}; \quad K_X = K_p^0 (\tilde{p}_{\text{общ}})^{-\Delta \nu_r};$$

$$K_C = K_p^0 \left(\frac{RT}{p^0} \right)^{-\Delta v_r} ; \quad K_X = K_C (\sum [i])^{-\Delta v_r}.$$

Анализируя вышеприведенные соотношения, можно сделать два вывода:

если p_i и p^0 измерены в атмосферах, то константы K_p и K_p^0 численно равны. В единицах СИ такого совпадения нет;

если газофазная реакция протекает без изменения числа молей веществ-участников ($\Delta v_r = 0$), то все константы безразмерны, а их значения равны.

11.2. Уравнения изотермы, изобары и изохоры химической реакции

Связь между константами равновесия и термодинамическими характеристиками системы устанавливается уравнениями изотермы, изобары и изохоры химической реакции. Эти уравнения впервые были выведены Я. Вант-Гоффом (1886), поэтому в литературе их часто называют его именем, а именно: изотерма, изобара и изохора Вант-Гоффа. Каждое из них имеет несколько разновидностей и используется либо в дифференциальной, либо в интегральной формах. *Уравнение изотермы* в общем виде связывает энергию Гиббса, константу равновесия и начальные (или текущие), т.е. неравновесные концентрации (активности в случае реальных растворов) или неравновесные парциальные давления (фугитивности в случае реальных газовых смесей) всех компонентов химической реакции.

Рассмотрим смесь идеальных газов, находящуюся в закрытой системе в изобарно-изотермических условиях, в которой квазистатически (см. § 5.1) протекает реакция, описываемая уравнением (10.10). Предположим, что в начальный момент времени ($t = 0$) в реакционной смеси присутствуют и реагенты (А и В), и продукты (D и F), относительные неравновесные парциальные давления которых равны \tilde{p}_A , \tilde{p}_B , \tilde{p}_D , \tilde{p}_F соответственно. Если реакция совершает один пробег ($\xi = 1$), то

$$(\Delta_r G)_{p,T} = \sum_i \nu_i \mu_i = \nu_D \mu_D + \nu_F \mu_F - \nu_A \mu_A - \nu_B \mu_B.$$

Подставляя в последнее выражение уравнения (11.2) и (11.5), получают соотношение

$$(\Delta_r G)_{p,T} = -RT \ln K_p^0 + RT \ln \frac{\tilde{p}_D^{\nu_D} \tilde{p}_F^{\nu_F}}{\tilde{p}_A^{\nu_A} \tilde{p}_B^{\nu_B}},$$

которое и называют *уравнением изотермы химической реакции в общем виде*. Это уравнение имеет несколько разновидностей: для реакций, протекающих в идеальных растворах, в него входят константа равновесия K_C^0 (или K_X) и относительные неравновесные молярные концентрации \tilde{C}_i (или неравновесные молярные доли X_i) компонентов; при описании реальных систем (твердых, жидких, газообразных) неравновесные концентрации и неравновесные парциальные давления заменяют на активности \tilde{a}_i и парциальные фугитивности \tilde{f}_i соответственно.

По уравнению изотермы вычисляют энергию Гиббса реакции, а также определяют направление и глубину ее самопроизвольного протекания при данных условиях, если известны стандартная константа равновесия для данной температуры и исходный состав произвольно приготовленной реакционной смеси, т.е. неравновесные относительные, например, парциальные давления \tilde{p}_i всех компонентов в начальный момент времени. Очевидно, что чем больше абсолютное значение $(\Delta_r G)_{p,T}$, тем менее равновесна система.

Проанализируем это уравнение. Если в начальный момент времени компоненты газовой смеси взяты в таком соотношении, при котором:

а) в реакционной смеси присутствуют либо только исходные вещества ($\tilde{p}_D = \tilde{p}_F = 0$), либо только продукты ($\tilde{p}_A = \tilde{p}_B = 0$), то в соответствии с уравнением изотермы $(\Delta_r G)_{p,T} \rightarrow \pm\infty$ для любой реакции. При таких условиях величина $(\Delta_r G)_{p,T}$ не может служить критерием самопроизвольного протекания реакции, поэтому в термодинамике за исходное берут такое состояние, при котором в системе присутствуют все реагирующие вещества;

$$\text{б) } \frac{\tilde{p}_D^{\text{VD}} \tilde{p}_F^{\text{VF}}}{\tilde{p}_A^{\text{VA}} \tilde{p}_B^{\text{VB}}} > K_p^0, \text{ т.е. второе слагаемое по абсолютной величине больше}$$

первого в уравнении изотермы, тогда $(\Delta_r G)_{p,T} > 0$, что соответствует самопроизвольному протеканию реакции в обратном направлении (справа налево) до установления равновесия;

$$\text{в) } \frac{\tilde{p}_D^{\text{VD}} \tilde{p}_F^{\text{VF}}}{\tilde{p}_A^{\text{VA}} \tilde{p}_B^{\text{VB}}} < K_p^0, \text{ т.е. первое слагаемое по абсолютной величине больше}$$

второго в уравнении изотермы, тогда $(\Delta_r G)_{p,T} < 0$, что соответствует самопроизвольному протеканию реакции в прямом направлении (слева направо) до установления равновесия;

г) величины, стоящие под знаком логарифма у первого и второго слагаемых в уравнении изотермы становятся равными между собой, т.е.

$K_p^0 = \frac{\tilde{p}_D^{\text{vD}} \tilde{p}_F^{\text{vF}}}{\tilde{p}_A^{\text{vA}} \tilde{p}_B^{\text{vB}}}$, тогда $(\Delta_r G)_{p,T} = 0$, что отвечает состоянию химического равновесия в закрытой системе, так как исходная реакционная смесь в этом случае имеет равновесный состав;

д) величина, стоящая под знаком логарифма во втором слагаемом, будет равна единице. Это возможно, например, при начальных относительных парциальных давлениях всех компонентов, равных единице, т.е. когда компоненты находятся в стандартных состояниях. Тогда само слагаемое становится равным нулю, а уравнение изотермы трансформируется:

$$(\Delta_r G)_{p,T} = -RT \ln K_p^0 \quad \text{или} \quad \Delta_r G_T^0 = -RT \ln K_p^0 \quad (11.7)$$

и его называют *стандартным уравнением изотермы химической реакции*, или *уравнением стандартного сродства*. С помощью (11.7) можно вычислить значение K_p^0 без экспериментального изучения равновесия. Подставляя в него уравнение Гиббса—Гельмгольца для стандартных условий в виде

$$\Delta_r G_T^0 = \Delta_r H_T^0 - T \Delta_r S_T^0,$$

получают

$$\ln K_p^0 = -\frac{\Delta_r H_T^0}{RT} + \frac{\Delta_r S_T^0}{R}. \quad (11.8)$$

Соотношение (11.8) выражает зависимость константы равновесия от температуры в интегральной форме. Входящие в него величины $\Delta_r H_T^0$ и $\Delta_r S_T^0$ зависят от природы реагирующих веществ и температуры реакции в соответствии с уравнениями Кирхгофа (см. § 6.6). Для невысоких значений T и в узком температурном интервале такой зависимостью можно пренебречь и считать $\Delta_r H_T^0 = \text{const}$ и $\Delta_r S_T^0 = \text{const}$. Тогда с учетом этих допущений зависимость

$\ln K_p^0$ от $\frac{1}{T}$ (11.8) выражается прямой линией, тангенс угла наклона α к

оси абсцисс которой равен $\left(-\frac{\Delta_r H_T^0}{R} \right)$, а отрезок Oy , отсекаемый ею на оси

ординат, равен $\left(\frac{\Delta_r S_T^0}{R} \right)$ (рис. 11.2). Угол наклона прямой зависит от знака и

величины теплового эффекта реакции: для экзотермической ($\Delta_r H_T^0 < 0$) — $0^\circ < \alpha < 90^\circ$, а $\text{tg } \alpha > 0$, для атермической (с нулевым тепловым эффектом

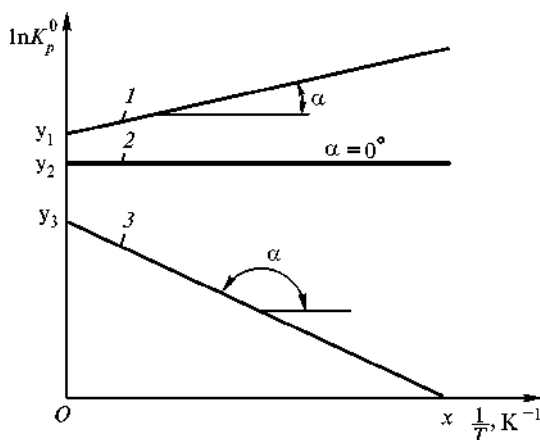


Рис. 11.2. Зависимость натурального логарифма стандартной константы равновесия от обратной абсолютной (термодинамической) температуры для экзотермической 1, атермической 2 и эндотермической 3 реакций

($\Delta_r H_T^0 = 0$)) — $\alpha = 0$ и $\operatorname{tg} \alpha = 0$, для эндотермической ($\Delta_r H_T^0 > 0$) — $90^\circ < \alpha < 180^\circ$, а $\operatorname{tg} \alpha < 0$ (см. рис. 11.2, прямые 1, 2, 3 соответственно).

Из уравнения (11.8) и рис. 11.2 следует, что

$$\Delta_r H_T^0 = -R \operatorname{tg} \alpha, \text{ а } \Delta_r S_T^0 = R \cdot Oy.$$

Такой метод вычисления теплового эффекта и энтропии реакции называют расчетом по второму закону термодинамики. Обычно его используют, если невозможно непосредственно экспериментально определить тепловой эффект (например, реакция осуществима только при

высоких температурах). Обращим внимание также на то, что в подобных графических расчетах тангенс угла вычисляют из отношения длин соответствующих катетов (Oy и Ox), взятых в определенных единицах измерения, но не по углу наклона на графике, зависящему от произвольно выбранного масштаба.

Уравнение (11.8) можно использовать и в относительно широком интервале температур, если в него вместо величин $\Delta_r H_T^0$ и $\Delta_r S_T^0$ подставить их средние значения $\Delta_r H_{\text{ср}}^0$ и $\Delta_r S_{\text{ср}}^0$ для выбранного температурного интервала.

Уравнение изобары химической реакции определяет зависимость константы равновесия K_p^0 от температуры и в дифференциальной форме выводится на основании стандартного уравнения изотермы (11.7):

$$\frac{\Delta_r G_T^0}{T} = -R \ln K_p^0 \quad (11.9)$$

и дифференциального уравнения Гиббса—Гельмгольца для стандартных условий:

$$\Delta_r G_T^0 = \Delta_r H_T^0 + T \frac{d(\Delta_r G_T^0)}{dT}.$$

Последнее соотношение после несложных преобразований принимает вид

$$\frac{d}{dT} \left(\frac{\Delta_r G_T^0}{T} \right) = - \frac{\Delta_r H_T^0}{T^2}. \quad (11.10)$$

Используя (11.9) и (11.10), получают искомое уравнение изобары:

$$\frac{d \ln K_p^0}{dT} = \frac{\Delta_r H_T^0}{RT^2}. \quad (11.11)$$

Его можно также записать в виде

$$\frac{d \ln K_p^0}{d(1/T)} = - \frac{\Delta_r H_T^0}{R}. \quad (11.12)$$

Анализируя (11.11), можно установить, что чем больше абсолютная величина теплового эффекта и чем ниже температура, тем больше значение производной, следовательно, сильнее сказывается изменение температуры на константе равновесия и в большей степени смещается положение равновесия.

Уравнение (11.12), как было показано выше, полезно при вычислении графическим путем тепловых эффектов реакций, если температурная зависимость константы равновесия выражена в координатах $\ln K_p^0 - \frac{1}{T}$.

Интегрируя уравнение (11.11) в узком интервале температур, в пределах которого можно считать $\Delta_r H_T^0 = \text{const}$, получают уравнение изобары в интегральной форме

$$\ln \frac{K_{p2}^0}{K_{p1}^0} = \frac{\Delta_r H_T^0 (T_2 - T_1)}{RT_2 T_1}.$$

С помощью этого уравнения можно рассчитать тепловой эффект реакции, если известны значения константы равновесия при двух температурах, и пересчитать их с одной температуры на другую, зная тепловой эффект.

Если газофазная реакция (10.10) осуществляется в закрытой системе при постоянном объеме ($V = \text{const}$), что характерно также и для реакций, протекающих в растворах, то уравнения Гиббса—Гельмгольца и стандартной изотермы Вант-Гоффа для таких процессов имеют следующий вид:

$$\begin{aligned} \Delta_r A_T^0 &= \Delta_r U_T^0 + T \frac{d(\Delta_r A_T^0)}{dT}, \\ \Delta_r A_T^0 &= -RT \ln K_C^0. \end{aligned}$$

Из последних выражений с помощью преобразований, аналогичных использованным при выводе уравнения изобары, можно получить следующие разновидности уравнения изохоры химической реакции:

в дифференциальной форме

$$\frac{d \ln K_C^0}{dT} = \frac{\Delta_r U_T^0}{RT^2}; \quad (11.13)$$

в интегральной форме

$$\ln \frac{K_{C2}^0}{K_{C1}^0} = \frac{\Delta_r U_T^0 (T_2 - T_1)}{RT_2 T_1};$$

в виде

$$\ln K_C^0 = -\frac{\Delta_r U_T^0}{RT} + \frac{\Delta_r S_T^0}{R},$$

где K_C^0 — безразмерная стандартная константа равновесия, выраженная через относительные равновесные молярные концентрации компонентов $[\tilde{i}]$; $\Delta_r U_T^0$ — изменение стандартной внутренней энергии реакции.

Из термодинамического рассмотрения химического равновесия следует ряд важных выводов.

1. Обратимая химическая реакция может самопроизвольно протекать как в прямом $(\Delta_r G_{\text{пр}})_{p,T} < 0$, так и в обратном $(\Delta_r G_{\text{обр}})_{p,T} < 0$ направлениях, все определяется исходными условиями, а именно температурой и соотношением компонентов в реакционной смеси в начальный момент времени.

2. И в прямом, и в обратном направлениях реакция протекает не до конца, а только до определенного предела, называемого состоянием динамического химического равновесия и определяемого равенством $(\Delta_r G_{\text{пр}})_{p,T} = (\Delta_r G_{\text{обр}})_{p,T} = 0$. Этому равенству удовлетворяет бесчисленное множество парциальных давлений или концентраций компонентов.

3. В состоянии равновесия энергия Гиббса системы минимальна, а парциальные давления или концентрации всех участников постоянны во времени. Система из любого произвольно заданного состояния самопроизвольно стремится к состоянию равновесия, что подчеркивает его термодинамическую устойчивость и выгодность. При этом к равновесному состоянию система может подойти как со стороны исходных веществ, так и со стороны продуктов.

4. Самопроизвольно выйти из равновесного состояния система не может, так как произойдет увеличение концентраций или парциальных давлений продуктов одной из реакций — либо прямой, либо обратной. Это приведет к тому, что значение $(\Delta_r G)_{p,T}$ такой реакции станет положительным и система самопроизвольно вернется к состоянию равновесия.

11.3. Правило фаз Гиббса

Правило фаз (уравнение) Гиббса, известное также как закон фазового равновесия, было сформулировано в 1876 г. Оно относится к одному из общих законов физики и химии и является выражением второго закона термодинамики применительно к фазовым равновесиям. С его помощью можно описать и гомогенные, и гетерогенные химические равновесия, а именно:

термодинамически установить (предсказать) возможность или невозможность существования данной гомогенной или гетерогенной системы;

вычислить максимальное число фаз, которые одновременно могут находиться в равновесии при данных условиях;

априори характеризовать фазовый состав сколь угодно сложной многокомпонентной системы при заданном числе независимых переменных, определяющих равновесие;

предсказать по числу степеней свободы поведение исследуемой системы, т.е. установить варианты возможных фазовых превращений при изменении одного, двух и более внешних условий (при сохранении остальных параметров состояния системы постоянными).

В общем виде *правило фаз Гиббса* формулируется следующим образом: число термодинамических степеней свободы, или вариантность равновесной термодинамической системы, S определяется как разность числа независимых компонентов системы K и числа сосуществующих фаз Φ плюс число внешних факторов n , влияющих на равновесие. Его математическое выражение записывается в виде простого соотношения:

$$S = K - \Phi + n.$$

Анализируя это соотношение, можно сделать следующие выводы:

число степеней свободы равновесной системы возрастает с увеличением числа независимых компонентов и понижается с увеличением числа сосуществующих фаз;

число степеней свободы может быть равно либо нулю, либо целому положительному числу, т.е. $S \geq 0$;

так как число степеней свободы не может быть отрицательным, то число сосуществующих фаз в равновесной термодинамической системе в общем случае не может превышать суммы $K + n$.

Числом термодинамических степеней свободы, или *вариантностью системы* C , называют максимальное число независимых интенсивных термодинамических параметров состояния фаз равновесной системы, произвольное и независимое изменение которых в определенных пределах не влияет на качественный и количественный фазовый состав системы (т.е. на вид и число фаз), а именно не вызывает исчезновения одних и образования других фаз.

По числу степеней свободы системы подразделяют: на ин- или безвариантные ($C = 0$); на одно- или моновариантные ($C = 1$); на двух- или дивариантные ($C = 2$) и т.д. У инвариантных систем изменение любого их параметра состояния ведет к изменению числа фаз. У моновариантных систем один из их параметров состояния может быть изменен без изменения числа фаз, находящихся в равновесии. Дивариантные системы позволяют изменять в них сразу два параметра состояния в определенных пределах без изменения числа фаз.

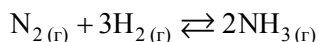
Независимыми компонентами называют составляющие систему вещества, наименьшее число которых необходимо и достаточно для образования и однозначного выражения состава каждой фазы данной системы при любых условиях ее существования. Понятие «независимый компонент» родственно, но не тождественно понятию «составляющее вещество» и является химическим аналогом математического понятия «независимая переменная». Независимые компоненты системы — это те ее составляющие вещества, равновесные концентрации которых можно изменять произвольно (в определенных пределах), не вызывая изменения числа и вида фаз в системе. По их числу различают системы одно-, двух-, трех- и т.д. компонентные.

Составляющими веществами (составными частями) или просто *компонентами* системы называют индивидуальные химические вещества (простые или сложные), которые входят в ее состав, могут быть выделены из нее простыми препаративными методами (кристаллизацией, выпариванием, осаждением и др.) и которые могут существовать вне ее самостоятельно, т.е. в изолированном виде. Так в системе, образованной солью и водой (например, водный раствор хлорида натрия), обе ее составные части независимые компоненты, поскольку они могут быть выделены из нее и существовать в виде индивидуальных химических соединений. Их количества можно изменять независимо друг от друга, пока раствор является ненасыщенным. Ионы Na^+ и Cl^- , содержащиеся в таком растворе, составляющими веществами не являются, так как они не могут быть выделены в химических реакциях и не могут существовать изолированно.

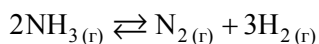
В системе, между составляющими веществами которой нет химического взаимодействия, число независимых компонентов равно числу составляющих веществ (B), т.е. все вещества, образующие систему, являются ее *независимыми компонентами*. Тогда эти понятия тождественны. Например, механическая смесь Zn , C_2H_5OH и KNO_3 представляет собой трехкомпонентную систему, каждое вещество которой является одновременно независимым компонентом и ее составной частью. Можно произвольно менять количество цинка, при этом количества этилового спирта и нитрата калия останутся без изменения.

В системе, между составными частями которой осуществляется взаимодействие и при этом протекает необратимая химическая реакция, число независимых компонентов определяется состоянием системы в момент прекращения реакции и равно числу ее составных частей. Например, в закрытой системе, в которой протекает необратимая реакция между стехиометрическими количествами цинка и серной кислоты в виде водного раствора, после ее окончания будут присутствовать сульфат цинка, вода и водород, т.е. три независимых компонента. Если же взять для реакции избыток цинка, то число независимых компонентов при этом возрастает на единицу и становится равным четырем, так как в системе после окончания реакции будет присутствовать еще и непрореагировавший цинк.

При установлении в системе равновесия в результате протекания обратимой химической реакции появляются дополнительные количественные связи, определяемые уравнением закона действующих масс и другими независимыми математическими соотношениями. В этом случае число независимых компонентов всегда меньше числа всех реально присутствующих в системе веществ и находится как разность между числом составляющих веществ системы (B) и числом независимых математических уравнений (соотношений) (Y), связывающих равновесные концентрации или равновесные парциальные давления этих веществ: $K = B - Y$. В зависимости от способа образования и условий существования равновесной системы при одном и том же числе составляющих ее веществ число независимых компонентов может быть различным. Например, равновесная смесь газов N_2 , H_2 и NH_3 может быть получена двумя способами: либо по реакции, описываемой уравнением



либо по обратной реакции



Число составляющих веществ в обоих случаях равно трем, но в первом мы имеем дело с двухкомпонентной системой, а во втором — с одно-

компонентной. Если азот и водород в первом процессе взять в произвольном соотношении, то равновесные концентрации либо пропорциональные им равновесные парциальные давления всех трех газов системы связаны между собой только одним уравнением:

$$K_C = \frac{[\text{NH}_3]^2}{[\text{N}_2][\text{H}_2]^3} \quad \text{или} \quad K_p = \frac{p_{\text{равн NH}_3}^2}{p_{\text{равн N}_2} p_{\text{равн H}_2}^3}, \quad (11.14)$$

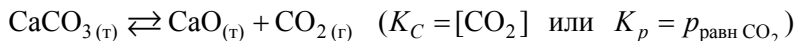
поэтому число независимых компонентов равно двум, т.е. для получения равновесного состава газовой фазы достаточно произвольно задать концентрации или парциальные давления любых двух из трех составляющих веществ системы. Концентрацию (парциальное давление) третьего вещества при равновесии можно определить из уравнения (11.14), т.е. она будет иметь строго определенное значение.

Во втором случае равновесные концентрации или равновесные парциальные давления трех газов системы связаны между собой уже двумя уравнениями:

$$\begin{cases} K_C = \frac{[\text{N}_2][\text{H}_2]^3}{[\text{NH}_3]^2}, \\ [\text{H}_2] = 3[\text{N}_2] \end{cases} \quad \text{или} \quad \begin{cases} K_p = \frac{p_{\text{равн N}_2} p_{\text{равн H}_2}^3}{p_{\text{равн NH}_3}^2}, \\ p_{\text{равн H}_2} = 3p_{\text{равн N}_2}, \end{cases} \quad (11.15)$$

поэтому число независимых компонентов равно единице, т.е. равновесный состав газовой фазы может быть получен, если взять только один компонент (NH_3), при термическом разложении которого остальные (N_2 и H_2) получаются в таких соотношениях, которые удовлетворяют системе уравнений (11.15).

При подсчете числа независимых компонентов в системе необходимо учитывать уравнения, связывающие только равновесные концентрации или пропорциональные им равновесные парциальные давления, но не равновесные количества составляющих веществ. Это особенно важно в случае гетерогенных систем. Например, в равновесных системах, образующихся в результате термического разложения $\text{CaCO}_{3(\text{т})}$ и $\text{NH}_4\text{Cl}_{(\text{т})}$ по реакциям:



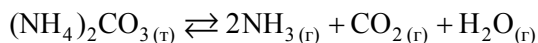
$$\begin{cases} K_C = [\text{NH}_3][\text{HCl}], \\ [\text{NH}_3] = [\text{HCl}] \end{cases} \quad \text{или} \quad \begin{cases} K_p = p_{\text{равн NH}_3} p_{\text{равн HCl}}, \\ p_{\text{равн NH}_3} = p_{\text{равн HCl}} \end{cases}$$

при одинаковом числе составляющих веществ, равном трем, число независимых компонентов различно: для первой оно равняется двум, для второй — единице.

Хотя в первой системе число молей $\text{CaO}_{(т)}$ равно числу молей $\text{CO}_{2(г)}$, но $[\text{CaO}] \neq [\text{CO}_2]$, $p_{\text{равн CaO}} \neq p_{\text{равн CO}_2}$, так как фазы различны по своим объемам, а равновесная молярная концентрация $\text{CaO}_{(т)}$ постоянна и равна отношению плотности вещества к его молярной массе ($p_{\text{равн CaO}}$ — равновесное парциальное давление паров CaO над твердым CaO). Такая система может быть построена из CaCO_3 и CaO , CaO и CO_2 , CaCO_3 и CO_2 , но она не может стать однокомпонентной, даже если число молей CaO окажется равным числу молей CO_2 .

Во второй системе оба продукта реакции (NH_3 и HCl) газообразные вещества, поэтому появляется еще одно независимое дополнительное математическое уравнение, связывающее их равновесные молярные концентрации или равновесные парциальные давления между собой. Благодаря ему число независимых компонентов в этой системе по сравнению с первой снижается на единицу.

Число независимых компонентов в системе зависит от характера взаимодействия ее веществ и условий, в которых она находится. Так, при нагревании достаточного количества карбоната аммония в закрытой системе устанавливается при некоторой постоянной температуре гетерогенное равновесие, описываемое уравнением



Число независимых уравнений, связывающих равновесные концентрации или равновесные парциальные давления всех веществ системы, равно трем: уравнение закона действующих масс:

$$K_C = [\text{NH}_3]^2 [\text{CO}_2] [\text{H}_2\text{O}] \quad \text{или} \quad K_p = p_{\text{равн NH}_3}^2 p_{\text{равн CO}_2} p_{\text{равн H}_2\text{O}};$$

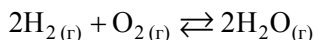
уравнения, связывающие равновесные концентрации или равновесные парциальные давления газообразных продуктов:

$$\begin{aligned} [\text{CO}_2] &= [\text{H}_2\text{O}], & p_{\text{равн CO}_2} &= p_{\text{равн H}_2\text{O}}, \\ [\text{H}_2\text{O}] &= 0,5[\text{NH}_3] & \text{или} & & p_{\text{равн H}_2\text{O}} &= 0,5 p_{\text{равн NH}_3}. \end{aligned}$$

Тогда число независимых компонентов $K = 4 - 3 = 1$.

Если смешать эти четыре вещества при очень низкой температуре, когда они все будут находиться в кристаллическом состоянии, и химического взаимодействия между ними при этом происходить практически не будет, то система окажется уже четырехкомпонентной.

Аналогичными рассуждениями можно показать, что при высоких температурах гомогенная система $\text{H}_{2(г)} - \text{O}_{2(г)} - \text{H}_2\text{O}_{(г)}$, в которой имеет место равновесие:



является двухкомпонентной, а при низких (например, комнатных), когда можно считать, что химического взаимодействия практически не происходит, так как крайне низка скорость реакции, число независимых компонентов в этой системе становится равным трем и совпадает с числом ее составляющих веществ.

Рассмотренные примеры показывают, что для ряда систем не всегда удается установить, из каких конкретно независимых компонентов они состоят. Для них можно определить лишь их число, которое всегда равно тому наименьшему числу химически индивидуальных веществ, которое достаточно для образования всех фаз данной системы.

Число сосуществующих фаз Φ в системе определяется индивидуально в каждом конкретном случае. При этом считают:

а) идеальные газы, неограниченно смешивающиеся друг с другом, образуют однофазную систему, поэтому смесь индивидуальных газов, т.е. любое их число, составляет одну фазу;

б) конденсированные (твердые и жидкие) вещества, неограниченно растворяющиеся друг в друге, образуют также одну фазу;

в) при их ограниченной взаимной растворимости или практически полной нерастворимости друг в друге число фаз равно числу индивидуальных веществ в системе.

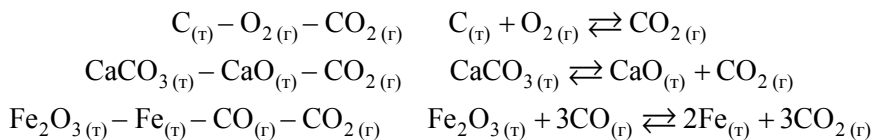
По числу фаз системы подразделяют на одно-, двух-, трех- и т.д. фазные. Системы, состоящие из одной фазы, называют гомогенными, из двух и более — гетерогенными.

Смесь газообразных азота, водорода и аммиака ($\text{N}_{2(\text{г})} - \text{H}_{2(\text{г})} - \text{NH}_{3(\text{г})}$), равновесие в которой описывается уравнением реакции (10.7), представляет собой гомогенную однофазную систему. Твердые и жидкие сплавы золота и серебра, растворы воды и этилового спирта также являются однофазными системами. Совокупность кристаллов какой-либо соли составляет одну фазу, так как каждый из кристаллов однороден по химическому составу и физическим свойствам и подобен любому другому кристаллу из их совокупности, хотя и отделен поверхностью раздела. Отсюда следует, что наличие поверхности раздела — только один из признаков фазы.

Системы вода—анилин ($\text{H}_2\text{O}_{(\text{ж})} - \text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_{2(\text{ж})}$) и свинец—олово ($\text{Pb}_{(\text{т})} - \text{Sn}_{(\text{т})}$) двухфазны, механическая смесь кристаллов CsNO_3 , CuSO_4 , PbS , KCl состоит из четырех твердых фаз. Неустойчивая смесь кристаллов Na_2SO_4 , $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$, $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ представляет собой трехфазную систему, так как каждое вещество не только отличается от остальных по содер-

жанию воды, но и имеет определенную кристаллическую структуру, а следовательно, отличается и по физическим свойствам.

Системы, содержащие твердые и газообразные вещества, а также равновесия, устанавливающиеся в них, всегда являются гетерогенными, например:



Первая из этих систем — двухфазная и состоит из одной твердой и одной газовой фазы, вторая и третья — трехфазные и состоят из двух твердых и одной газовой фазы. Фазы могут существовать в любом из трех агрегатных состояний вещества. Примером многофазной системы, все фазы которой представляют собой различные агрегатные состояния веществ, служит трехфазная система вида: пар воды—водный раствор соли—твердая соль.

К *внешним факторам*, влияющим на состояние равновесия любой системы (гомогенной или гетерогенной), относятся температура, давление, внешние поля (электрическое, магнитное, гравитационное и др.). Их общее число обозначают n . Хотя влияние внешних полей на поведение химических систем велико, о нем говорят лишь в тех случаях, когда их напряженности существенно отличаются от нормальных значений. В обычных условиях (температура комнатная, т.е. $T \approx 20^\circ\text{C}$, давление атмосферное, т.е. $p \approx 101$ кПа, ускорение силы тяжести $g \approx 9,8 \text{ м} \cdot \text{с}^{-2}$, напряженность магнитного поля $H \approx 40$ А/м, напряженность электрического поля $E \approx 130$ В/м, освещенность видимым светом $E_v \approx 500$ лк) влияние этих полей на состояние равновесия настолько незначительно, что его обычно не учитывают, и рассматривают воздействие только двух важнейших факторов: температуры и давления, поэтому $n = 2$, а математическое выражение правила фаз для таких условий принимает вид

$$C = K - \Phi + 2.$$

Если в системе один из факторов (давление или температура) сохраняется постоянным, тогда $n = 1$, а число степеней свободы, называемое в этом случае *условным*, рассчитывают следующим образом:

$$C_{\text{усл}} = K - \Phi + 1.$$

Это же уравнение применяют в тех случаях, когда давление вообще не влияет на смещение положения равновесия, например для реакции $2\text{HI}_{(г)} \rightleftharpoons \text{H}_{2(г)} + \text{I}_{2(г)}$, либо когда изучаемая система находится под атмосферным внешним давлением и не содержит летучих веществ.

Если оба фактора (и температура, и давление) в системе поддерживаются постоянными, то $n = 0$, а

$$C_{\text{усл}} = K - \Phi.$$

Для однокомпонентных систем, у которых составы двух равновесных фаз, например жидкой и парообразной, одинаковы, при расчете условного числа степеней свободы следует учитывать еще одно уравнение, связывающее концентрации компонентов, выраженные в массовых или мольных долях $\omega_{\text{равн } i_{(ж)}} = \omega_{\text{равн } i_{(п)}}$, $X_{\text{равн } i_{(ж)}} = X_{\text{равн } i_{(п)}}$. В этом случае следует пользоваться уравнением

$$C_{\text{усл}} = K - \Phi + 1.$$

Физический смысл правила фаз Гиббса прост: вариантность системы C выводится как разность между числом независимых термодинамических параметров состояния и числом связывающих их независимых уравнений. Из линейной алгебры известно, что при равенстве числа независимых переменных и числа уравнений система имеет единственное решение, что соответствует инвариантной термодинамической системе (все параметры жестко связаны друг с другом). Если число независимых переменных на единицу больше числа уравнений, то одна переменная (при постоянных значениях других) может принимать любые значения (в термодинамике — в определенных пределах), что соответствует моновариантной системе и т.д.

В табл. 11.1 обобщены результаты рассмотрения по правилу фаз Гиббса различных равновесных систем (гомогенных и гетерогенных, химически реагирующих и не реагирующих).

Таблица 11.1

Характеристика различных равновесных систем

| Равновесная система | Число | | | |
|--|------------|-----------------------------|----------------------|----------------------|
| | фаз Φ | независимых компонентов K | внешних факторов n | степеней свободы C |
| Гетерогенная реагирующая | | | | |
| $C_{(г)} + CO_{2(г)} \rightleftharpoons 2CO_{(г)}$ | 2(г, г) | $3 - 1 = 2$ | $2(p, T)$ | 2 |
| $CaCO_{3(г)} \rightleftharpoons CaO_{(г)} + CO_{2(г)}$ | 3(2г, г) | $3 - 1 = 2$ | $2(p, T)$ | 1 |
| $2Fe_{(г)} + 3CO_{2(г)} \rightleftharpoons Fe_2O_{3(г)} + 3CO_{(г)}$ | 3(2г, г) | $4 - 1 = 3$ | $1(T)$ | 1 |
| $NH_4Cl_{(г)} \rightleftharpoons NH_{3(г)} + HCl_{(г)}$ | 2(г, г) | $3 - 2 = 1$ | $2(p, T)$ | 1 |
| $(NH_4)_2CO_{3(г)} \rightleftharpoons 2NH_{3(г)} + CO_{2(г)} + H_2O_{(г)}$ | 2(г, г) | $4 - 3 = 1$ | $2(p, T)$ | 1 |

Окончание табл. 11.1

| Равновесная система | Число | | | |
|--|------------|---------------------------------------|------------------------------|----------------------------|
| | фаз Φ | независи- мых ком- понентов K | внешних факто- ров l | степеней свободы S |
| Гомогенная реагирующая | | | | |
| $2\text{HI}_{(г)} \rightleftharpoons \text{H}_{2(г)} + \text{I}_{2(г)}$ | 1(г) | $3 - 2 = 1$ | 1(T) | 1 |
| $\text{H}_{2(г)} + \text{I}_{2(г)} \rightleftharpoons 2\text{HI}_{(г)}$ | 1(г) | $3 - 1 = 2$ | 1(T) | 2 |
| $\text{N}_{2(г)} + 3\text{H}_{2(г)} \rightleftharpoons 2\text{NH}_{3(г)}$ | 1(г) | $3 - 1 = 2$ | 2(p, T) | 3 |
| $2\text{NH}_{3(г)} \rightleftharpoons \text{N}_{2(г)} + 3\text{H}_{2(г)}$ | 1(г) | $3 - 2 = 1$ | 2(p, T) | 2 |
| $2\text{H}_{2(г)} + \text{O}_{2(г)} \rightleftharpoons 2\text{H}_2\text{O}_{(г)}$ | 1(г) | $3 - 1 = 2$ | 2(p, T) | 3 |
| Гетерогенная нереагирующая | | | | |
| $\text{NaCl}_{(т)} \rightleftharpoons \text{NaCl}_{(ж)}$ | 2(т, ж) | $1 - 0 = 1$ | 1(T) | 0 |
| $\text{PCl}_{3(ж)} \rightleftharpoons \text{PCl}_{3(г)}$ | 2(ж, г) | $1 - 0 = 1$ | 2(p, T) | 1 |
| $\text{CsNO}_{3(т)} - \text{KCl}_{(т)} - \text{CuSO}_{4(т)} - \text{PbS}_{(т)}$ | 4(4т) | $4 - 0 = 4$ | 1(T) | 1 |
| $\text{Na}_2\text{SO}_{4(т)} - \text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}_{(т)} - \text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}_{(т)}$ | 3(3т) | $3 - 0 = 3$ | 1(T) | 1 |
| $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_{3(т)} - \text{NH}_{3(т)} - \text{CO}_{2(т)} - \text{H}_2\text{O}_{(т)}$ | 4(4т) | $4 - 0 = 4$ | 1(T) | 1 |
| Гомогенная нереагирующая | | | | |
| $\text{H}_{2(г)} - \text{O}_{2(г)} - \text{H}_2\text{O}_{(г)}$ | 1(г) | $3 - 0 = 3$ | 2(p, T) | 4 |

Влияние различных факторов на химическое равновесие.

12 ♦ Особенности равновесий в гетерогенных системах

Различные факторы по-разному влияют на равновесие: одни ускоряют либо замедляют его наступление, другие смещают его положение. И то, и другое оказывается полезным в химической технологии: ускорение наступления состояния равновесия сокращает продолжительность технологического процесса (цикла), смещение положения равновесия в прямом направлении увеличивает выход продуктов и степень превращения реагентов.

12.1. Введение катализатора и изменение концентрации компонентов

Катализатор — вещество (твердое, жидкое или газообразное, ионы, молекулы или радикалы), изменяющее скорость термодинамически возможной реакции. Он вступает во взаимодействие на различных стадиях реакции, но в конце ее пути остается химически неизменным, т.е. катализатор не является ни реагентом, ни продуктом обратимой химической реакции. Сущность каталитического действия, как правило, состоит в уменьшении энергии активации реакции вследствие сильного взаимодействия катализатора с активированным комплексом и слабого — с реагентами и продуктами (см. гл. 9).

Катализатор не влияет на константу равновесия, поэтому не вызывает смещения его положения. Ускоряя в равной степени как прямую, так и обратную реакции, он способствует более быстрому установлению равновесия, т.е. сокращению времени, необходимого для его достижения (рис. 12.1). Катализатор приводит реакцию к тому же состоянию равновесия, в которое она приходит самостоятельно без него, но только за больший промежуток времени. Если скорость реакции невелика, что чаще всего характерно для гетерогенных обратимых реакций, то равновесие в них устанавливается за десятки, а иногда даже и тысячи часов. Напротив, гомогенные обратимые реакции (в газовых системах или водных растворах) протекают с очень большой скоростью, поэтому равновесие в них устанавливается почти мгновенно. Придя в состояние равновесия, термодинамическая система будет находиться в нем до тех пор, пока

внешние условия (концентрации веществ, температура, давление), определяющие это состояние, будут оставаться неизменными.

Изменение состояния равновесия в результате изменения внешних условий называют, как уже упоминалось, смещением или сдвигом положения равновесия. Чаще всего приходится сталкиваться со смещением положения равновесия:

а) в результате изменения концентраций либо парциальных давлений (для обратимых гомогенных и гетерогенных химических реакций, протекающих с участием газов) одного или сразу нескольких веществ-участников равновесия; б) вследствие изменения температуры системы; в) в результате изменения общего давления в системе; г) за счет введения в газообразную равновесную систему инертного газа (газа, не участвующего в реакции), т.е. разбавления ее. Иногда изменяются одновременно все внешние условия.

Влияние изменения внешних условий на состояние равновесия устанавливается термодинамическим положением, впервые сформулированным А. Ле Шателье в общем виде в 1885 г. и затем в 1887 г. теоретически обоснованным К. Брауном, которое называют *правилом смещения* положения подвижного равновесия, или *принципом Ле Шателье—Брауна*: если на систему, находящуюся в состоянии истинного химического равновесия, оказывать внешнее воздействие путем изменения какого-либо из условий (C_i , T , p_i , $p_{\text{общ}}$), определяющих положение равновесия, то в системе происходит изменение равновесного состава и смещение положения равновесия в направлении того процесса, протекание которого ослабляет эффект (влияние) этого воздействия.

При изменении концентрации направление смещения положения равновесия определяется тем, какой из компонентов вводится в равновесную систему, т.е. берется в избытке, а степень его смещения — стехиометрическими коэффициентами в уравнении. Так, увеличение в равновесной системе концентрации одного или сразу всех исходных веществ путем введения в нее дополнительных их количеств вызывает смещение положения равновесия в сторону образования продуктов (т.е. расходования части дополнительно введенных веществ) и, наоборот, повышение концентрации одного или

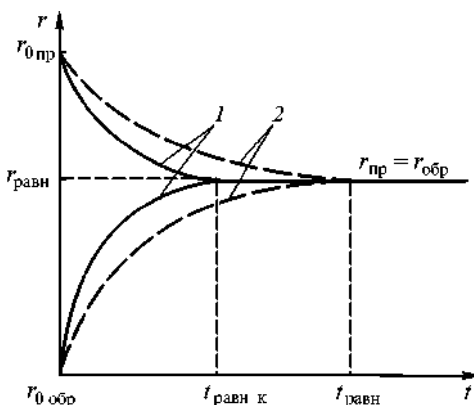


Рис. 12.1. Изменение во времени скоростей прямой $r_{\text{пр}}$ и обратной $r_{\text{обр}}$ реакций в процессе установления химического равновесия с катализатором 1 и без него 2 ($k_{\text{пр}} < k_{\text{обр}}$)

нескольких продуктов по той же причине смещает положение равновесия в сторону исходных веществ. При этом чем больше стехиометрический коэффициент при компоненте в уравнении реакции, тем существеннее смещается положение равновесия.

Влияние этого фактора можно рассмотреть на примере обратимой гомогенной реакции синтеза аммиака NH_3 (табл. 12.1). Увеличение концентрации либо водорода, либо азота (либо обоих компонентов) выводит систему из состояния равновесия и приводит к увеличению знаменателя в константном отношении. Значит, в системе должна пройти такая реакция, которая ослабила бы этот эффект, т.е. привела бы к увеличению числителя и уменьшению знаменателя в этом отношении. Для этого положение равновесия должно сместиться вправо, в сторону понижения концентрации введенного вещества. При переходе к новому равновесному состоянию концентрации H_2 и N_2 уменьшаются, а NH_3 — увеличивается до тех пор, пока их отношение вновь не будет равно K_C . При добавлении H_2 равновесие смещается в большей степени, чем при добавлении того же количества N_2 .

К аналогичному выводу можно прийти и на основании кинетического подхода к рассмотрению равновесия. Например, увеличение концентрации H_2 приведет к возрастанию скорости прямой реакции, не повлияв при этом на скорость обратной. Следовательно, концентрация NH_3 будет возрастать до тех пор, пока скорости обеих реакций вновь не сравняются, а это произойдет тогда, когда отношение новых концентраций всех веществ будет равно K_C . Уменьшение концентрации компонентов вызывает противоположное смещение положения равновесия. Во всех случаях система стремится либо восполнить убыль вещества за счет расходования других веществ системы, либо превратить в другие вещества его избыток.

Изменяя состав системы, можно добиться протекания реакции в любом из двух противоположных направлений. Вводя в систему избыток того или иного вещества-участника равновесия или, наоборот, выводя его из системы, можно регулировать выход продуктов реакции, увеличивая или уменьшая его. Этим широко пользуются на практике. Так, в аналитической химии при необходимости более полного перевода какого-либо иона в осадок прибавляют избыток реактива, осаждающего этот ион из раствора.

Таким образом, изменение в равновесной системе концентрации любого из компонентов или концентраций всех компонентов: не влияет на константу равновесия K_C ; смещает положение равновесия в ту или иную сторону, изменяя тем самым равновесные состав реакционной смеси, концентрации компонентов, выход продуктов реакции, степень превращения исходных веществ.

Изменение парциальных давлений газообразных компонентов действует на смещение положения равновесия аналогично изменению их концентраций.

Таблица 12.1

Влияние изменения концентраций компонентов на смещение положения химического равновесия и изменение его количественных характеристик согласно принципу Ле Шателье — Брауна

| Равновесная гомогенная химически реагирующая система и ее константы равновесия | Изменение концентрации компонентов | Соотношение скоростей прямой $r_{\text{пр}}$ и обратной $r_{\text{обр}}$ реакций после изменения концентраций | Направление смещения положения равновесия | Изменение количественных характеристик равновесия |
|---|------------------------------------|--|--|---|
| $\text{N}_{2(\text{г})} + 3\text{H}_{2(\text{г})} \rightleftharpoons 2\text{NH}_{3(\text{г})}$ $\Delta \nu_r = 2 - (1 + 3) = -2 < 0$ $K_p = \frac{p_{\text{равн}}^2 \text{NH}_3}{p_{\text{равн}} \text{N}_2 \cdot p_{\text{равн}}^3 \text{H}_2}$ $K_c = \frac{[\text{NH}_3]^2}{[\text{N}_2][\text{H}_2]^3}$ $K_x = \frac{X_{\text{равн}}^2 \text{NH}_3}{X_{\text{равн}} \text{N}_2 \cdot X_{\text{равн}}^3 \text{H}_2}$ $K_p = K_c (RT)^{-2} = K_x p_{\text{общ}}^{-2}$ | Повышение концентрации реагентов | $r_{\text{пр}} > r_{\text{обр}}$. Возрастает скорость прямой реакции, по которой вводимое вещество расходуется | Вправо (\rightarrow) – в сторону прямой реакции, по которой вводимое вещество расходуется | Равновесные выход и концентрации продуктов увеличиваются. Константа равновесия не изменяется. Изменяется равновесный состав смеси |
| | Понижение концентрации реагентов | $r_{\text{пр}} < r_{\text{обр}}$. Уменьшается скорость прямой реакции, в которой реагентом является вещество, концентрация которого уменьшается | Влево (\leftarrow) – в сторону обратной реакции, по которой образуется вещество, концентрация которого уменьшается | Равновесные выход и концентрации продуктов уменьшаются. Константа равновесия не изменяется. Изменяется равновесный состав смеси |
| | Повышение концентрации продуктов | $r_{\text{пр}} < r_{\text{обр}}$. Возрастает скорость обратной реакции, по которой вводимое вещество расходуется | Влево (\leftarrow) – в сторону обратной реакции, по которой вводимое вещество расходуется | Равновесная степень превращения реагентов уменьшается, их равновесные концентрации увеличиваются. Константа равновесия не изменяется. Изменяется равновесный состав смеси |
| | Понижение концентрации продуктов | $r_{\text{пр}} > r_{\text{обр}}$. Уменьшается скорость обратной реакции, в которой реагентом является вещество, концентрация которого уменьшается | Вправо (\rightarrow) – в сторону прямой реакции, по которой образуется вещество, концентрация которого уменьшается | Равновесная степень превращения реагентов увеличивается, их равновесные концентрации уменьшаются. Константа равновесия не изменяется. Изменяется равновесный состав смеси |
| | | | | |

12.2. Изменение температуры

Чтобы предсказать направление смещения положения равновесия при изменении температуры, необходимо знать знак теплового эффекта реакции. Большинство химических реакций сопровождаются либо поглощением энергии в виде теплоты (эндотермические реакции, $\Delta_r H > 0$), либо ее выделением (экзотермические реакции, $\Delta_r H < 0$). При этом если прямая реакция эндотермическая, то обратная экзотермическая и наоборот. Для прямой и обратной реакций $\Delta_r H$ ($\Delta_r H^0$), а также $\Delta_r S$ ($\Delta_r S^0$), $\Delta_r G$ ($\Delta_r G^0$), $\ln K$ ($\ln K^0$) равны по абсолютной величине и противоположны по знаку. Влияние температуры на эндотермические и экзотермические реакции, а следовательно, на состояние и положение химического равновесия различно.

При повышении температуры положение равновесия всегда смещается в направлении протекания эндотермической реакции, при понижении — в направлении протекания экзотермической реакции. Для гипотетических атермических реакций, не сопровождающихся тепловыми эффектами, $\Delta_r H = 0$, и изменение температуры не нарушает равновесия. Этот вывод Я.Х. Вант-Гоффа является частным случаем принципа Ле Шателье—Брауна. Он применим ко всем химическим системам вне зависимости от агрегатного состояния реагентов и продуктов в них.

При изменении температуры прежде всего изменяются константы скоростей прямой и обратной реакций, причем в различной степени. Следовательно, изменяется значение константы равновесия и равновесный состав реакционной смеси.

Более детальное рассмотрение вопроса о смещении положения равновесия при изменении температуры решается путем анализа дифференциального уравнения изобары (11.11) или изохоры (11.13) химической реакции. Из (11.11) и (11.13) следует, что направление температурного изменения константы равновесия определяется только знаком теплового эффекта реакции $\Delta_r H_T^0$ ($\Delta_r U_T^0$). Чем больше числовое значение $\Delta_r H_T^0$ ($\Delta_r U_T^0$) для одного и того же температурного интервала, тем сильнее сказывается влияние изменения температуры на смещение положения равновесия.

Для эндотермических реакций $\Delta_r H_T^0 > 0$. В правой части выражения (11.11) $T > 0$, $R > 0$, следовательно, первая производная логарифма константы равновесия по температуре положительна $\left(\frac{d \ln K_p^0}{dT} > 0 \right)$, т.е. $\ln K_p^0$ и сама величина K_p^0 — возрастающие функции температуры. При повышении

температуры значения K_p^0 и K_p увеличиваются, что, согласно закону действующих масс (10.16), (10.14') соответствует смещению положения равновесия в сторону прямой (эндотермической) реакции.

Для экзотермических реакций $\Delta_r H_T^0 < 0$, что соответствует отрицательной производной логарифма константы равновесия по температуре $\left(\frac{d \ln K_p^0}{dT} < 0 \right)$, таким образом, $\ln K_p^0$, K_p^0 , K_p являются убывающими

функциями температуры, т.е., согласно закону действующих масс, при увеличении T равновесие смещается в сторону обратной (эндотермической) реакции.

Для атермических превращений $\Delta_r H_T^0 = 0$, $\left(\frac{d \ln K_p^0}{dT} = 0 \right)$, следовательно, $\ln K_p^0$, K_p^0 , K_p не зависят от температуры, т.е. положение химического равновесия не смещается с изменением температуры.

Итак, по знаку $\Delta_r H_T^0$ можно точно предсказать характер изменения константы равновесия и направление смещения его положения при изменении температуры, но невозможно указать в каком интервале значений будет происходить ее изменение.

Примеры влияния изменения температуры на смещение положения химического равновесия рассмотрены в табл. 12.2.

12.3. Изменение давления и разбавление системы инертным газом

Влияние изменения *давления* на смещение положения равновесия, а следовательно, и на значение равновесных концентраций компонентов проявляется практически только при наличии в системе газов. Чтобы установить взаимосвязь между характером изменения давления и направлением смещения положения равновесия, логарифмируют уравнение $K_X = K_p^0 \tilde{p}_{\text{общ}}^{-\Delta \nu_r}$, а затем полученное соотношение $(\ln K_X = \ln K_p^0 - \Delta \nu_r \ln \tilde{p}_{\text{общ}})$ дифференцируют при постоянной температуре (при этом $K_p^0 = \text{const}$, $\ln K_p^0 = \text{const}$):

$$d \ln K_X = -\Delta \nu_r d \ln \tilde{p}_{\text{общ}} = -\Delta \nu_r \frac{d \tilde{p}_{\text{общ}}}{\tilde{p}_{\text{общ}}} = -\Delta \nu_r \frac{dp_{\text{общ}}}{p_{\text{общ}}}. \quad (12.1)$$

Таблица 12.2

Влияние изменения температуры на смещение положения химического равновесия и изменение его количественных характеристик согласно принципу Ле Шателье—Брауна

| Равновесная гомогенная химически реагирующая система и ее константы равновесия | Тепловой эффект прямой реакции и изменение температуры | Соотношение скоростей прямой $r_{пр}$ и обратной $r_{обр}$ реакций после изменения температуры системы | Направление смещения положения равновесия | Изменение количественных характеристик равновесия |
|--|--|--|---|---|
| $\text{COCl}_{2(g)} \rightleftharpoons \text{CO}_{(г)} + \text{Cl}_{2(г)}$ $\Delta \nu_r = (1 + 1) - 1 = 1 > 0$ $K_p = \frac{p_{\text{равн CO}} p_{\text{равн Cl}_2}}{p_{\text{равн COCl}_2}}$ $K_c = \frac{[\text{CO}][\text{Cl}_2]}{[\text{COCl}_2]}$ $K_x = \frac{X_{\text{равн CO}} X_{\text{равн Cl}_2}}{X_{\text{равн COCl}_2}}$ $K_p = K_p^0 (p^0)^1 = K_c (RT)^1$ | $\Delta_r H > 0$, повышение температуры | $r_{пр} > r_{обр}$. В большей степени возрастает скорость прямой (эндотермической) реакции | Вправо (\rightarrow) — в сторону прямой (эндотермической) реакции | Равновесные концентрации реагентов уменьшаются, а продуктов увеличиваются. Константы равновесия, равновесные степени превращения реагентов и выход продуктов увеличиваются. Изменяется равновесный состав смеси |
| | $\Delta_r H < 0$, понижение температуры | $r_{пр} < r_{обр}$. В большей степени понижается скорость прямой (эндотермической) реакции | Влево (\leftarrow) — в сторону обратной (экзотермической) реакции | Равновесные концентрации реагентов увеличиваются, а продуктов уменьшаются. Константы равновесия, равновесные степени превращения реагентов и выход продуктов уменьшаются. Изменяется равновесный состав смеси |

Окончание табл. 12.2

| Равновесная гомогенная химически реагирующая система и ее константа равновесия | Тепловой эффект прямой реакции и изменение температуры | Соотношение скоростей прямой $r_{пр}$ и обратной $r_{обр}$ реакций после изменения температуры системы | Направление смещения положения равновесия | Изменение количественных характеристик равновесия |
|---|--|--|---|---|
| $\text{N}_{2(r)} + 3\text{H}_{2(r)} \rightleftharpoons 2\text{NH}_{3(r)}$ $\Delta v_r = 2 - (1 + 3) = -2 < 0$ $K_p = \frac{p_{\text{равн}}^2 \text{NH}_3}{p_{\text{равн}} \text{N}_2 p_{\text{равн}}^3 \text{H}_2}$ $K_C = \frac{[\text{NH}_3]^2}{[\text{N}_2][\text{H}_2]^3}$ $K_X = \frac{X_{\text{равн}}^2 \text{NH}_3}{X_{\text{равн}} \text{N}_2 X_{\text{равн}}^3 \text{H}_2}$ $K_p = K^0(p^0)^{-2} = K_C(RT)^{-2}$ | $\Delta_r H < 0,$ повышение температуры | $r_{пр} < r_{обр}.$ В большей степени возрастает скорость обратной (эндотермической) реакции | Влево (\leftarrow) — в сторону обратной (эндотермической) реакции | Равновесные концентрации реагентов увеличиваются, а продуктов уменьшаются. Константы равновесия, равновесные степени превращения реагентов и выход продуктов уменьшаются. Изменяется равновесный состав смеси |
| | $\Delta_r H < 0,$ понижение температуры | $r_{пр} > r_{обр}.$ В большей степени понижается скорость обратной (эндотермической) реакции | Вправо (\rightarrow) — в сторону прямой (экзотермической) реакции | Равновесные концентрации реагентов уменьшаются, а продуктов увеличиваются. Константы равновесия, равновесные степени превращения реагентов и выход продуктов увеличиваются. Изменяется равновесный состав смеси |

Преобразуя (12.1), получают:

$$\frac{d \ln K_X}{d \ln \tilde{p}_{\text{общ}}} = -\Delta \nu_r; \quad \frac{d \ln K_X}{dp_{\text{общ}}} = -\frac{\Delta \nu_r}{p_{\text{общ}}} \quad (12.2)$$

или

$$\frac{d \ln K_X}{dp_{\text{общ}}} = -\frac{\Delta V}{RT}, \quad (12.2')$$

так как для реакций с участием газов, согласно уравнению состояния идеального газа, $p_{\text{общ}} \Delta V = \Delta \nu_r RT$. Поскольку константа равновесия K_X зависит и от температуры, и от давления, то в уравнениях (12.2) и (12.2') полную производную при $T = \text{const}$ заменяют на частную:

$$\left(\frac{\partial \ln K_X}{\partial \ln \tilde{p}_{\text{общ}}} \right)_T = -\Delta \nu_r; \quad \left(\frac{\partial \ln K_X}{\partial p_{\text{общ}}} \right)_T = -\frac{\Delta \nu_r}{p_{\text{общ}}}; \quad \left(\frac{\partial \ln K_X}{\partial p_{\text{общ}}} \right)_T = -\frac{\Delta V}{RT}. \quad (12.3)$$

Соотношения (12.3) называют *дифференциальными уравнениями Планка—Ван Лаара*. Анализируя их, можно сделать следующие выводы:

чем меньше изменение числа молей газообразных веществ в обратимой химической реакции, т.е. чем меньше изменение объема системы, тем менее значительно общее давление влияет на смещение положения химического равновесия;

если обратимая реакция протекает без изменения числа молей газообразных веществ, т.е. если объем системы не меняется ($\Delta \nu_r = 0$, $\Delta V = 0$), то

$$\left(\frac{\partial \ln K_X}{\partial p_{\text{общ}}} \right)_T = 0; \text{ константа равновесия } K_X \text{ не зависит от давления, изменение}$$

его практически не влияет на смещение положения химического равновесия и его количественные характеристики. Например, ни увеличение, ни уменьшение общего давления не сказывается на равновесном выходе HI в реакции $\text{H}_{2(\text{г})} + \text{I}_{2(\text{г})} \rightleftharpoons 2\text{HI}_{(\text{г})}$, так как $\Delta \nu_r = 2 - (1 + 1) = 0$;

для реакций, сопровождающихся увеличением числа молей газообразных веществ, т.е. увеличением объема системы ($\Delta \nu_r > 0$, $\Delta V > 0$), частная производная логарифма константы равновесия K_X по общему давлению (или логарифму общего давления) при постоянной температуре отрицательна, $\left(\frac{\partial \ln K_X}{\partial p_{\text{общ}}} \right)_T < 0$, $\left(\frac{\partial \ln K_X}{\partial \ln \tilde{p}_{\text{общ}}} \right)_T < 0$; $\ln K_X$ и K_X являются убывающими функциями общего давления, следовательно, с его увеличением величины

$\ln K_X$ и K_X уменьшаются, положение равновесия смещается в сторону исходных веществ, т.е. обратной реакции, идущей с уменьшением объема, или числа молей газов;

для реакций, протекающих с уменьшением числа молей газообразных веществ, т.е. уменьшением объема системы ($\Delta V_r < 0$, $\Delta V < 0$), частная производная

$\left(\frac{\partial \ln K_X}{\partial p_{\text{общ}}} \right)_T$ положительна; с ростом общего давления значения $\ln K_X$

и K_X увеличиваются, положение равновесия смещается в сторону прямой реакции, т.е. продуктов.

Эти выводы согласуются с принципом Ле Шателье—Брауна, в соответствии с которым при увеличении давления равновесие смещается в сторону той (прямой или обратной) реакции, которая сопровождается уменьшением объема (газообразных продуктов или реагентов соответственно), а при уменьшении давления — в противоположную сторону.

Примеры влияния изменения общего давления на смещение положения химического равновесия в различных системах рассмотрены в табл. 12.3. Если в реакциях участвуют только конденсированные фазы (твердые вещества и жидкости), то влияние изменения давления на смещение положения равновесия подчиняется тем же закономерностям, что и для газофазных реакций, рассмотренных в табл. 12.3. Так как данное количество вещества, находящегося в конденсированном состоянии, занимает объем примерно на три порядка меньший, чем в газообразном, то относительное изменение объема у таких реакций очень незначительно. В связи с этим существенного смещения положения равновесия таких процессов можно достигнуть лишь при очень больших давлениях (порядка 10^2 МПа и выше). Поэтому в реальных условиях считают, что изменение внешнего давления в таких системах не приводит к заметному нарушению равновесия. При изменении давления, как и при изменении концентрации компонентов, значения K_p и K_C не изменяются.

Как видно из табл. 12.1–12.3, максимальный выход аммиака достигается при увеличении концентраций азота и водорода, уменьшении концентрации образующегося аммиака, при высоком давлении и низкой температуре.

Разбавление равновесной газовой смеси путем накачивания в нее инертного газа, например аргона, можно осуществлять:

при постоянных давлении и температуре, т.е. в изобарно-изотермических условиях ($p_{\text{общ}} = \text{const}$, $T = \text{const}$);

при постоянных объеме и температуре, т.е. в изохорно-изотермических условиях ($V = \text{const}$, $T = \text{const}$).

Таблица 12.3

Влияние изменения общего давления на смещение положения равновесия и изменение его количественных характеристик согласно принципу Ле Шателье — Брауна

| Равновесная гомогенная химически реагирующая система и ее константы равновесия | Изменение общего давления | Соотношение скоростей прямой $r_{\text{пр}}$ и обратной $r_{\text{обр}}$ реакций после изменения $P_{\text{общ}}$ в системе | Направление смещения положения равновесия | Изменение количественных характеристик равновесия |
|---|---------------------------|---|--|---|
| 1) $2\text{NO}_{2(g)} \rightleftharpoons 2\text{NO}_{(g)} + \text{O}_{2(g)}$ $\Delta \nu_r = (2 + 1) - 2 = 1 > 0$ $K_p = \frac{p_{\text{равн NO}}^2 p_{\text{равн O}_2}}{p_{\text{равн NO}_2}^2}$ $K_c = \frac{[\text{NO}]^2 [\text{O}_2]}{[\text{NO}_2]^2}$ $K_X = \frac{X_{\text{равн NO}}^2 X_{\text{равн O}_2}}{X_{\text{равн NO}_2}^2}$ $K_p = K_c (RT)^1 = K_X p_{\text{общ}}^1$ | Повышение | $r_{\text{пр}} < r_{\text{обр}}$. В большей степени возрастает скорость обратной реакции, протекающей с уменьшением числа молей газообразных веществ, т.е. справа налево | Влево (\leftarrow) — в сторону реагентов, т.е. меньшего числа молей газообразных веществ | Равновесные концентрации реагентов увеличиваются, а продуктов уменьшаются. Константа равновесия K_c , равновесные степень превращения реагентов и выход продуктов уменьшается равнотенно. Изменяется равновесный состав смеси |
| | Понижение | $r_{\text{пр}} > r_{\text{обр}}$. В большей степени убывает скорость обратной реакции, протекающей с уменьшением числа молей газообразных веществ, т.е. справа налево | Вправо (\rightarrow) — в сторону продуктов, т.е. большего числа молей газообразных веществ | Равновесные концентрации реагентов уменьшаются, а продуктов увеличиваются. Константа равновесия K_c , равновесные степень превращения реагентов и выход продуктов увеличивается равнотенно. Изменяется равновесный состав смеси |

Продолжение табл. 12.3

| Равновесная гомогенная химически реагирующая система и ее константы равновесия | Изменение общего давления | Соотношение скоростей прямой $r_{\text{пр}}$ и обратной $r_{\text{обр}}$ реакций после изменения $p_{\text{общ}}$ в системе | Направление смещения положения равновесия | Изменение количественных характеристик равновесия |
|--|---------------------------|---|--|--|
| <p>2) $\text{N}_{2(\text{г})} + 3\text{H}_{2(\text{г})} \rightleftharpoons 2\text{NH}_{3(\text{г})}$</p> <p>$\Delta \nu_{\text{г}} = 2 - (1 + 3) = -2 < 0$</p> $K_p = \frac{p_{\text{равн}}^2 \text{NH}_3}{p_{\text{равн}} \text{N}_2 p_{\text{равн}}^3 \text{H}_2}$ $K_C = \frac{[\text{NH}_3]^2}{[\text{N}_2][\text{H}_2]^3}$ $K_X = \frac{X_{\text{равн}}^2 \text{NH}_3}{X_{\text{равн}} \text{N}_2 X_{\text{равн}}^3 \text{H}_2}$ $K_p = K_C (RT)^{-2} = K_X p_{\text{общ}}^{-2}$ | Повышение | <p>$r_{\text{пр}} > r_{\text{обр}}$. В большей степени возрастает скорость прямой реакции, протекающей с уменьшением числа молей газообразных веществ, т.е. слева направо</p> | Вправо (\rightarrow) — в сторону продуктов, т.е. меньшего числа молей газообразных веществ | Равновесные концентрации реагентов уменьшаются, а продуктов увеличиваются. Константа равновесия K_X , равновесные степень превращения реагентов и выход продуктов увеличиваются. Изменяется равновесный состав смеси |
| | Понижение | <p>$r_{\text{пр}} < r_{\text{обр}}$. В большей степени убывает скорость прямой реакции, протекающей с уменьшением числа молей газообразных веществ, т.е. слева направо</p> | Влево (\leftarrow) — в сторону реагентов, т.е. большего числа молей газообразных веществ | Равновесные концентрации реагентов увеличиваются, а продуктов уменьшаются. Константа равновесия K_X , равновесные степень превращения реагентов и выход продуктов уменьшаются. Изменяется равновесный состав смеси |

Окончание табл. 12.3

| Равновесная гомогенная химически реагирующая система и ее константы равновесия | Изменение общего давления | Соотношение скоростей прямой $r_{\text{пр}}$ и обратной $r_{\text{обр}}$ реакций после изменения $p_{\text{общ}}$ в системе | Направление смещения положения равновесия | Изменение количественных характеристик равновесия |
|--|---------------------------|---|--|--|
| <p>3) $\text{N}_{2(\text{г})} + \text{O}_{2(\text{г})} \rightleftharpoons 2\text{NO}_{(\text{г})}$</p> <p>$\Delta \nu_{\text{г}} = 2 - (1 + 1) = 0$</p> $K_p = \frac{p_{\text{равн NO}}^2}{p_{\text{равн N}_2} p_{\text{равн O}_2}}$ $K_C = \frac{[\text{NO}]^2}{[\text{N}_2][\text{O}_2]}$ $K_X = \frac{X_{\text{равн NO}}^2}{X_{\text{равн N}_2} X_{\text{равн O}_2}}$ $K_p = K_C = K_X$ | Повышение или понижение | $r_{\text{пр}} = r_{\text{обр}}$. Скорости прямой и обратной реакций изменяются (увеличиваются или уменьшаются) в одинаковое число раз | Изменение общего давления не влияет на смещение положения химического равновесия | Количественные характеристики не изменяются, так как смещения положения химического равновесия не происходит |

В первом случае объем системы увеличивается (он пропорционален числу молей n газов, $V = \frac{nRT}{p}$), что приводит к уменьшению молярных

концентраций $C_i = \frac{n_i}{V}$ и парциальных давлений $p_i = X_i p_{\text{общ}}$ исходных веществ и продуктов реакции. Создается эффект уменьшения (понижения) давления в системе, ведущий к смещению положения равновесия в соответствующем направлении. Например, для обратимой реакции 2 (см. табл. 12.3) в сторону исходных веществ, т.е. влево, так как в ходе прямой реакции происходит уменьшение количества газообразных веществ и объема системы; произведение $p_{\text{равн } N_2} p_{\text{равн } H_2}^3$ уменьшается сильнее, чем $p_{\text{равн } NH_3}^2$, а это требует при $K_p = \text{const}$ дополнительного уменьшения p_{NH_3} за счет разложения аммиака. Поэтому разбавление инертным газом реакционной смеси в изобарно-изотермических условиях с целью увеличения выхода продуктов полезно только для тех обратимых реакций, которые протекают с увеличением объема и количества газообразных веществ (см. табл. 12.3, реакция 1). Действие инертного газа в этом случае равносильно уменьшению давления в системе. Если же $\Delta \nu_r = 0$, то система будет нечувствительна к присутствию инертного газа (табл. 12.3, реакция 3).

Во втором случае при накачивании инертного газа в автоклав* общее давление в равновесной газовой смеси возрастает пропорционально увеличению количества вводимого инертного газа, но при $n_i = \text{const}$ молярные концентрации $C_i = \frac{n_i}{V}$ и парциальные давления $p_i = C_i RT$ исходных веществ и продуктов реакции сохраняются постоянными, следовательно, разбавление инертным газом в этом случае не влияет на химическое равновесие, т.е. не смещает его положение.

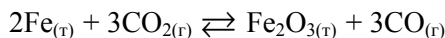
12.4. Особенности описания равновесия в гетерогенных химических системах

В гетерогенных системах вещества находятся в различных фазах. Если вещества химически не взаимодействуют, то такую систему называют гетерогенной *химически нереагирующей системой*. В гетерогенных химически реагирующих системах вещества чаще всего взаимодействуют на границе раздела фаз. Равновесие, устанавливающееся в таких системах, называют гетерогенным химическим равновесием. Основные закономер-

* Закрытый реакционный сосуд (реактор) ($V = \text{const}$).

ности и особенности его установления рассмотрим на трех важных в практическом отношении реакциях.

1. Гетерогенная реакция, протекающая при высокотемпературной коррозии железа в атмосфере углекислого газа



Чтобы вывести выражение стандартной константы равновесия K_p^0 , считают, что эта реакция протекает при $p_{\text{вн}}, T = \text{const}$. Применяя к ней общее условие равновесия $\Delta_r \mu = \sum \nu_i \mu_i = 0$, получают:

$$\mu_{\text{Fe}_2\text{O}_3} + 3\mu_{\text{CO}} - 2\mu_{\text{Fe}} - 3\mu_{\text{CO}_2} = 0. \quad (12.4)$$

Полагая, что газообразные вещества подчиняются законам идеальных газов, находят их химические потенциалы для равновесного состояния:

$$\mu_{\text{CO}} = \mu_{\text{CO}}^0 + RT \ln \tilde{p}_{\text{равн CO}}; \quad \mu_{\text{CO}_2} = \mu_{\text{CO}_2}^0 + RT \ln \tilde{p}_{\text{равн CO}_2}. \quad (12.5)$$

Химические потенциалы конденсированных (твердых и жидких) веществ (в данном случае Fe_2O_3 и Fe), если они не образуют твердых и жидких растворов, не зависят от парциальных давлений и являются в изобарно-изотермических условиях постоянными величинами, равными при $p^0 = 1$ атм значениям их стандартной энергии Гиббса образования: $\mu_{\text{Fe}_2\text{O}_3} = \Delta_f G_{T \text{ Fe}_2\text{O}_3}^0$;

$\mu_{\text{Fe}} = \Delta_f G_{T \text{ Fe}}^0$ (см. табл. П.5.1).

Подставляя (12.5) в (12.4), получают

$$-\frac{1}{RT} (\Delta_f G_{T \text{ Fe}_2\text{O}_3}^0 + 3\mu_{\text{CO}}^0 - 2\Delta_f G_{T \text{ Fe}}^0 - 3\mu_{\text{CO}_2}^0) = \ln \frac{\tilde{p}_{\text{равн CO}}^3}{\tilde{p}_{\text{равн CO}_2}^3}. \quad (12.6)$$

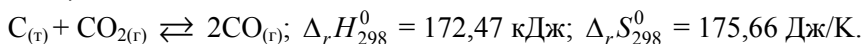
Левая часть этого равенства при $T = \text{const}$ — постоянная величина, поэтому и правая часть, а значит, и $\frac{\tilde{p}_{\text{равн CO}}^3}{\tilde{p}_{\text{равн CO}_2}^3}$, должны быть постоянными величинами.

Согласно определению стандартной константы равновесия применительно к рассматриваемой обратной гетерогенной химической реакции,

$$K_p^0 = \exp \left(-\frac{\Delta_r \mu^0}{RT} \right) = \frac{\tilde{p}_{\text{равн CO}}^3}{\tilde{p}_{\text{равн CO}_2}^3}; \quad K_p = \frac{p_{\text{равн CO}}^3}{p_{\text{равн CO}_2}^3} = f(T). \quad (12.7)$$

Уравнение (12.7) показывает, что в выражение константы равновесия данной (и любой) гетерогенной реакции входят только равновесные парциальные давления газообразных компонентов.

2. Гетерогенная реакция, в которой участвует только одно твердое вещество, а все остальные газы:



Данную реакцию используют для получения генераторного газа CO. Она является эндотермической, поэтому при нагревании углерода в атмосфере CO₂ в условиях закрытой системы с ростом температуры положение равновесия смещается вправо. При этом часть твердого углерода переходит в газовую фазу. Наоборот, при понижении температуры положение равновесия смещается влево так, что часть углерода выделяется из газовой фазы. Таким образом, углерод транспортируется через газовую фазу. Подобные реакции называют *транспортными* и широко применяют в технике для очистки цветных, редких и рассеянных металлов, выращивания кристаллов нелетучих и неплавких веществ, получения металлических порошков и различных пленочных покрытий.

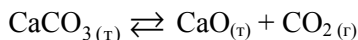
При $T \approx \frac{\Delta_r H_{298}^0}{\Delta_r S_{298}^0} \approx 918,84 \text{ К} \approx 708,69^\circ\text{С}$ (температурной зависимостью

$\Delta_r H_T^0$ и $\Delta_r S_T^0$ пренебрегают) в системе устанавливается состояние химического равновесия, характеризуемое минимумом энергии Гиббса, равенством скоростей прямой и обратной реакций и отсутствием изменений параметров и функций состояния системы. При этой температуре движущая сила реакции равна нулю, так как ее энтальпийный и энтропийный факторы взаимно

компенсируют (уравновешивают) друг друга, а $K_p^0 = \frac{\tilde{p}_{\text{равн CO}}^2}{\tilde{p}_{\text{равн CO}_2}} = 1$. В случае,

если $T < 918,84 \text{ К}$, то $\Delta_r G_T^0 > 0$, $K_p^0 < 1$, положение равновесия смещено влево, самопроизвольно протекает обратная реакция, которая приводит систему к состоянию равновесия. Если $T > 918,84 \text{ К}$, то $\Delta_r G_T^0 < 0$, $K_p^0 > 1$, положение равновесия смещено вправо, самопроизвольно протекает прямая реакция, которая приводит систему к состоянию равновесия.

3. Гетерогенная реакция, в которой участвует только одно газообразное вещество, а остальные находятся в твердых фазах:



$$(\Delta_r H_{298}^0 = 177,89 \text{ кДж; } \Delta_r S_{298}^0 = 160,48 \text{ Дж/К}).$$

Данная реакция лежит в основе промышленного способа получения негашеной извести CaO и углекислого газа CO₂ из известняка CaCO₃ путем его термического разложения. Она также является эндотермической, поэтому с повышением температуры положение равновесия смещается вправо. В этом же направлении оно смещается и при увеличении объема системы. При этом часть CaCO₃ разлагается, но равновесная концентрация CO₂ остается неизменной $\left(\frac{n_{\text{CO}_2}}{V_{\text{CO}_2}} \right)$. При уменьшении объема, т.е. повышении давления,

часть CO_2 реагирует с CaO с образованием CaCO_3 . О равновесии в этой реакции можно говорить только в том случае, если она протекает в условиях закрытой системы. Если карбонат кальция CaCO_3 нагревать в таких условиях, то с увеличением температуры давление CO_2 будет расти до тех пор, пока выдержат стенки аппарата (сосуда). Если его разлагать в условиях открытой

системы, то при $T \approx \frac{\Delta_r H_{298}^0}{\Delta_r S_{298}^0} \approx 1108,49 \text{ K}$ ($\approx 835,34 \text{ }^\circ\text{C}$) $K_p^0 = \tilde{p}_{\text{равн CO}_2} = 1$, т.е.

давление CO_2 , называемое *давлением диссоциации*, станет равным атмосферному (101,3 кПа). Температуру, при которой давление диссоциации равно атмосферному и установление равновесия в системе невозможно, называют *температурой разложения*. Остальные выводы аналогичны выводам для реакции 2. Дальнейшее повышение температуры системы оказывается невозможным вследствие того, что равновесное давление CO_2 должно превысить 101,3 кПа. Но так как система открытая, то CO_2 покидает ее, поэтому положение равновесия не может сдвинуться вправо и вся подводимая теплота расходуется на разложение CaCO_3 . Новое равновесное состояние в такой системе установиться не может, процесс идет до конца, т.е. до полного исчезновения фазы CaCO_3 . Таким образом, при $T > 1108,49 \text{ K}$ гетерогенная реакция протекает необратимо в прямом направлении вследствие того, что один из продуктов (CO_2) удаляется из сферы реакции и состояние системы в этом случае можно сравнить с состоянием кипящего чайника — вся подводимая теплота идет на испарение воды и так продолжается до тех пор, пока вся вода не выкипит.

Анализ уравнений (12.4)–(12.7) позволяет сделать следующие выводы об особенностях равновесия в гетерогенных системах.

1. Конденсированные фазы (жидкие и твердые), не улетучивающиеся в ходе реакции и не переходящие полностью в раствор, и их количества не оказывают влияния на равновесие и его положение.

2. В выражение константы равновесия K_p обратимых гетерогенных реакций входят только равновесные парциальные давления газообразных веществ, взятые в степенях стехиометрических коэффициентов, например, для

реакций 2 и 3 $K_p = \frac{p_{\text{равн CO}}^2}{p_{\text{равн CO}_2}}$, и $K_p = p_{\text{равн CO}_2}$ соответственно. Давление

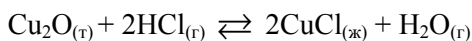
насыщенного пара чистых конденсированных веществ при данной температуре постоянно, поэтому при записи выражения K_p его вводят под знак константы равновесия.

3. В выражение констант равновесия K_C и K_C^0 гетерогенных обратимых реакций не входят равновесные молярные концентрации чистых твердых и жидких веществ. Это связано с тем, что эти концентрации не зависят

от количества конденсированной фазы и постоянны во всей области существования данных агрегатных состояний этих веществ. В соответствии с определением стандартного состояния конденсированных веществ их относительные молярные концентрации также постоянны, и их принимают равными единице. Таким образом, значения абсолютных и относительных молярных концентраций чистых твердых и жидких веществ, как молекулярные константы, входят в неявной форме в значения констант равновесия K_C и K_C^0 , которые определяются в этом случае только значениями равновесных концентраций газообразных веществ.

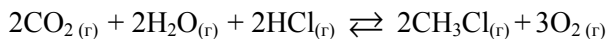
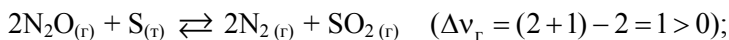
4. Константы K_p и K_p^0 , K_C и K_C^0 зависят от свойств всех веществ, участвующих в гетерогенной реакции, а не только газов. Например, для реакций термического разложения CaCO_3 и BaCO_3 выражения констант равновесия совпадают ($K_p = p_{\text{равн CO}_2}$, $K_C = [\text{CO}_2]$), но их значения при одной и той же температуре будут разными, так как различаются химические потенциалы веществ CaCO_3 , CaO , BaCO_3 , BaO .

5. Для обратимых гетерогенных реакций введение дополнительного количества жидких или твердых компонентов (реагентов или продуктов) в реакцию смесь или их выведение из нее не влечет за собой изменения состава и, следовательно, не нарушает состояния равновесия, т.е. не смещает его положения. Например, для обратимой гетерогенной реакции:



добавление в систему избытка хлороводорода смещает положение равновесия в ней вправо, в то время как введение дополнительных количеств твердого оксида меди (I) на состояние равновесия в этой системе не влияет.

6. При изучении влияния изменения давления на смещение положения равновесия в обратимых гетерогенных реакциях в отличие от гомогенных стехиометрические коэффициенты при формулах жидких и твердых веществ во внимание не принимаются, например:



$$(\Delta v_{\text{г}} = (2 + 3) - (2 + 2 + 2) = -1 < 0).$$

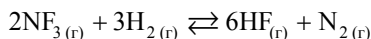
7. Смещение положения равновесия в обратимых гетерогенных реакциях при изменении температуры вне зависимости от агрегатного состояния реагентов и продуктов подчиняется общим закономерностям (правилам).

Практические занятия

Химическое равновесие в гомогенных и гетерогенных системах

Примеры решения задач

Задача 1. По равновесным концентрациям компонентов, равным, моль/л: 1,4 (NF_3), 1,0 (H_2), 0,8 (N_2) рассчитать начальные концентрации реагентов (исходных веществ) и константу равновесия K_C реакции



протекающей при $T = \text{const}$. Продукты в начальный момент времени отсутствовали.

Решение. Чтобы определить неизвестную равновесную концентрацию продукта — HF, необходимо проанализировать уравнение реакции. Равновесная концентрация HF в 6 раз превышает равновесную концентрацию N_2 , следовательно,

$$[\text{HF}] = 6[\text{N}_2] = 6 \cdot 0,8 = 4,8 \text{ моль/л.}$$

Зная равновесные концентрации всех компонентов, рассчитывают константу равновесия K_C :

$$K_C = \frac{[\text{HF}]^6 [\text{N}_2]}{[\text{NF}_3]^2 [\text{H}_2]^3} = \frac{4,8^6 \cdot 0,8}{1,4^2 \cdot 1,0^3} \cong 4992 \text{ (моль/л)}^2.$$

Начальное количество реагентов равно сумме равновесных и прореагировавших, следовательно, исходные концентрации реагентов составляют:

$$C_{0 \text{ NF}_3} = [\text{NF}_3] + C_{\text{прор NF}_3}; \quad C_{0 \text{ H}_2} = [\text{H}_2] + C_{\text{прор H}_2}.$$

Количество прореагировавших реагентов можно найти по количеству образовавшихся продуктов, если учитывать стехиометрические коэффициенты в уравнении реакции. Для наглядности можно составить таблицу:

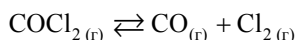
| Концентрация, моль/л | NF_3 | H_2 | HF | N_2 |
|---|---------------|--------------|----|--------------|
| Равновесная $[i]$ | 1,4 | 1,0 | 6x | 0,8 = x |
| Прореагировавшего вещества $C_{\text{прор } i}$ | 2x | 3x | — | — |
| Начальная $C_{0 i}$ | 1,4 + 2x | 1,0 + 3x | 0 | 0 |

$$\text{Ясно, что } C_{\text{прор NF}_3} = 0,8 \cdot 2 = 1,6 \text{ моль/л, } C_{\text{прор H}_2} = 0,8 \cdot 3 = 2,4 \text{ моль/л.}$$

Таким образом, начальные концентрации реагентов равны:

$$C_{0\text{ NF}_3} = 1,4 + 1,6 = 3,0 \text{ моль/л; } C_{0\text{ H}_2} = 1,0 + 2,4 = 3,4 \text{ моль/л.}$$

Задача 2. Для обратимой гомогенной реакции



протекающей в изобарно-изотермических условиях при температуре $T = 1000 \text{ К}$ и общем давлении $p_{\text{общ}} = 36,6 \text{ атм}$, рассчитать равновесную степень превращения реагента, которого было взято 5 моль. Каким образом можно увеличить равновесный выход продуктов? Температурной зависимостью стандартных энтальпии $\Delta_r H_T^0$ и энтропии $\Delta_r S_T^0$ реакции пренебречь.

Решение. По определению, равновесная степень превращения есть отношение количества вещества превратившегося реагента к его начальному количеству:

$$\alpha_{\text{COCl}_2} = \frac{n_{\text{превр COCl}_2}}{n_{0\text{ COCl}_2}}.$$

Чтобы найти количество превратившегося COCl_2 , используют константу равновесия

$$K_X = \frac{X_{\text{равн CO}} X_{\text{равн Cl}_2}}{X_{\text{равн COCl}_2}},$$

которая связана с константой равновесия K_p^0 соотношением:

$$K_X = K_p^0 (\tilde{p}_{\text{общ}})^{-\Delta \nu_r},$$

где $\tilde{p}_{\text{общ}} = p_{\text{общ}} / p^0$ — относительное общее давление, безразмерная величина (p^0 — стандартное давление, $p^0 = 1 \text{ атм} = 1,013 \cdot 10^5 \text{ Па}$); $\Delta \nu_r$ — изменение числа молей газообразных веществ в ходе реакции, $\Delta \nu_r = \nu_{\text{CO}} + \nu_{\text{Cl}_2} - \nu_{\text{COCl}_2} = 1 + 1 - 1 = 1$.

Стандартную константу равновесия K_p^0 рассчитывают по стандартному уравнению изотермы химической реакции

$$\Delta_r G_T^0 = -RT \ln K_p^0.$$

В последнем соотношении стандартную энергию Гиббса реакции можно вычислить по уравнению Гиббса—Гельмгольца:

$$\Delta_r G_T^0 \cong \Delta_r H_{298}^0 - T \Delta_r S_{298}^0.$$

Для того чтобы ответить на вопрос об увеличении равновесного выхода продуктов, необходимо знать стандартный тепловой эффект $\Delta_r H_{298}^0$ реакции, который согласно следствию из закона Гесса равен:

$$\Delta_r H_{298}^0 = \Delta_f H_{298}^0 \text{ CO} + \Delta_f H_{298}^0 \text{ Cl}_2 - \Delta_f H_{298}^0 \text{ COCl}_2,$$

где $\Delta_f H_{298}^0$ — стандартные энтальпии образования веществ (см. табл. П.5.1).

$$\Delta_r H_{298}^0 = -110,52 + 0 - (-220,30) = 109,78 \text{ кДж/моль COCl}_2.$$

Так как $\Delta_r H_{298}^0 > 0$, то реакция эндотермическая — идет с поглощением теплоты.

Аналогично вычисляют $\Delta_r S_{298}^0$:

$$\begin{aligned} \Delta_r S_{298}^0 &= S_{298}^0 \text{ CO} + S_{298}^0 \text{ Cl}_2 - S_{298}^0 \text{ COCl}_2 = \\ &= 197,54 + 222,98 - 283,90 = 136,62 \text{ Дж/(моль COCl}_2 \cdot \text{K)}. \end{aligned}$$

Отсюда $\Delta_r G_{1000}^0 = 109,78 \cdot 10^3 \text{ Дж/(моль COCl}_2) - 1000 \text{ K} \cdot 136,62 \text{ Дж/(моль COCl}_2 \cdot \text{K}) = -26840 \text{ Дж/(моль COCl}_2)$ и, соответственно,

$$\begin{aligned} \ln K_p^0 &= -\frac{\Delta_r G_T^0}{RT} = \frac{26840 \text{ Дж/моль}}{8,314 \text{ Дж/(моль} \cdot \text{K)} \cdot 1000 \text{ K}} \cong 3,23, \\ K_p^0 &\cong 25,3, \text{ а } K_X = 25,3(36,6)^{-1} \cong 0,69. \end{aligned}$$

Так как в условии задачи нет данных о количестве каждого из продуктов в начальный момент времени, то принимают их равными нулю. Все стехиометрические коэффициенты в уравнении реакции равны единице, поэтому при установлении состояния равновесия исходное число молей COCl_2 уменьшится, а число образовавшихся молей CO и Cl_2 увеличится на одну и ту же величину, которую обозначим x . Для наглядности можно составить таблицу:

| Количество вещества, моль | COCl_2 | CO | Cl_2 |
|--|---------------------------------------|-------------|---------------|
| Начальное n_{0i} | 5 | 0 | 0 |
| Прореагировавшее $n_{\text{проп}i}$ | x | — | — |
| Образовавшееся $n_{\text{обр}i}$ | — | x | x |
| Равновесное $n_{\text{равн}i}$ | $5 - x$ | $0 + x$ | $0 + x$ |
| Равновесное общее $n_{\text{равн. общ}}$ | $(5 - x) + (0 + x) + (0 + x) = 5 + x$ | | |

Молярные доли веществ-участников равновесия

$$X_{\text{равн COCl}_2} = \frac{n_{\text{равн COCl}_2}}{\sum_i n_{\text{равн } i}} = \frac{5-x}{5+x}.$$

Аналогично для CO и Cl₂

$$X_{\text{равн CO}} = \frac{x}{5+x}; \quad X_{\text{равн Cl}_2} = \frac{x}{5+x}.$$

Отсюда

$$K_X = \frac{\frac{x}{5+x} \frac{x}{5+x}}{\frac{5-x}{5+x}} = \frac{x^2(5+x)}{(5+x)^2(5-x)} = \frac{x^2}{25-x^2} = 0,69.$$

Решая уравнение, получают $x = 3,19$ (отрицательный корень не имеет физического смысла). Такое число молей COCl₂ распалось. Следовательно,

$$\alpha_{\text{COCl}_2} = \frac{3,19}{5} = 0,639 \text{ или } 63,9 \%.$$

Увеличить равновесный выход продуктов означает сместить положение равновесия реакции вправо. Это можно осуществить:

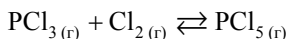
а) увеличением температуры, так как осуществляемая реакция является эндотермической, $\Delta_r H_T^0 > 0$;

б) снижением общего давления, поскольку реакция протекает с увеличением числа молей газообразных веществ, т.е. с возрастанием объема;

в) выводом продуктов реакции из равновесной смеси;

г) разбавлением равновесной газовой смеси путем накачивания в нее инертного газа — создается эффект понижения давления в системе, и его действие равносильно уменьшению общего давления (п. б.).

Задача 3. В каком направлении будет протекать обратимая гомогенная реакция



при $T = 450 \text{ K}$ и общем давлении $p_{\text{общ}} = 0,09 \text{ атм}$, если газовая смесь в начальный момент времени имеет состав, моль: 0,2 (PCl₃), 0,1 (Cl₂) и 0,1 (PCl₅)? Рассчитать объемный состав (в %) равновесной газовой смеси. Как повлияют на положение равновесия увеличение температуры и давления?

Решение. Направление самопроизвольного протекания реакции определяют по знаку ее энергии Гиббса, которую рассчитывают, используя уравнение изотермы Вант-Гоффа:

$$\Delta_r G_T = -RT \ln K_X + RT \ln \frac{X_{0 \text{ PCl}_5}}{X_{0 \text{ PCl}_3} X_{0 \text{ Cl}_2}},$$

где X_{0i} — молярные доли компонентов в начальный момент времени.

Константу равновесия K_X определяют из величины константы равновесия K_p^0 . Последняя вычисляется по стандартному уравнению изотермы химической реакции

$$\Delta_r G_T^0 = -RT \ln K_p^0$$

и связана с константой равновесия K_X соотношением:

$$K_p^0 = K_X (\tilde{p}_{\text{общ}})^{\Delta \nu_r},$$

где $\tilde{p}_{\text{общ}}$ — относительное общее давление, безразмерная величина; $\Delta \nu_r$ — изменение числа молей газообразных веществ в ходе реакции (см. задачу 2).

Суммарное число молей компонентов в начальный момент времени

$$n_0 = \sum_i n_{0i} = 0,2 + 0,1 + 0,1 = 0,4 \text{ моль.}$$

Отсюда молярные доли равны:

$$X_{0 \text{ PCl}_5} = \frac{n_{0 \text{ PCl}_5}}{\sum_i n_{0i}} = \frac{0,1}{0,4} = \frac{1}{4}; \quad X_{0 \text{ PCl}_3} = \frac{n_{0 \text{ PCl}_3}}{\sum_i n_{0i}} = \frac{0,2}{0,4} = \frac{1}{2}; \quad X_{0 \text{ Cl}_2} = \frac{n_{0 \text{ Cl}_2}}{n_{0i}} = \frac{0,1}{0,4} = \frac{1}{4}.$$

Стандартная энергия Гиббса реакции (см. задачу 2)

$$\Delta_r G_T^0 \cong \Delta_r H_{298}^0 - T \Delta_r S_{298}^0,$$

где

$$\begin{aligned} \Delta_r H_{298}^0 &= \Delta_f H_{298 \text{ PCl}_5}^0 - \Delta_f H_{298 \text{ PCl}_3}^0 - \Delta_f H_{298 \text{ Cl}_2}^0 = \\ &= -374,89 - (-287,02) - 0 = -87,87 \text{ кДж/моль,} \\ \Delta_r S_{298}^0 &= S_{298 \text{ PCl}_5}^0 - S_{298 \text{ PCl}_3}^0 - S_{298 \text{ Cl}_2}^0 = \\ &= 364,47 - 311,71 - 222,98 = -170,22 \text{ Дж/(моль} \cdot \text{K),} \end{aligned}$$

Отсюда $\Delta_r G_{450}^0 = -87,87 \cdot 10^3 - 450(-170,22) = -11271 \text{ Дж/моль} < 0$.

Затем рассчитывают K_p^0 , K_X и $\Delta_r G_{450}$:

$$\begin{aligned} \ln K_p^0 &= -\frac{\Delta_r G_{450}^0}{R \cdot 450} = \frac{11271}{8,314 \cdot 450} \cong 3,01 \text{ или } K_p^0 \cong 20,29, \\ K_X &= K_p^0 (\tilde{p}_{\text{общ}})^{-\Delta \nu_r} = 20,29 \cdot 0,09^1 \cong 1,83, \end{aligned}$$

$$\Delta_r G_{450} = -8,314 \cdot 450 \ln 1,83 + 8,314 \cdot 450 \ln \frac{(1/4)}{(1/2)(1/4)} \cong 332,34 \text{ Дж/моль} > 0.$$

Так как $\Delta_r G_{450} > 0$, то реакция в данных условиях самопроизвольно протекает в обратном направлении.

Для смеси идеальных газов при $p, T = \text{const}$ составы, выраженные в объемных φ_i и молярных X_i долях, совпадают. Объемный состав можно рассчитать по схеме, рассмотренной в задаче 2:

| Количество вещества, моль | PCl_3 | Cl_2 | PCl_5 |
|---------------------------------------|---|---------------|----------------|
| $n_{0i} \dots\dots\dots$ | 0,2 | 0,1 | 0,1 |
| $n_{\text{прор } i} \dots\dots\dots$ | — | — | x |
| $n_{\text{обр } i} \dots\dots\dots$ | x | x | — |
| $n_{\text{равн } i} \dots\dots\dots$ | $0,2 + x$ | $0,1 + x$ | $0,1 - x$ |
| $n_{\text{равн общ}} \dots\dots\dots$ | $(0,2 + x) + (0,1 + x) + (0,1 - x) = 0,4 + x$ | | |

Молярные доли компонентов в состоянии равновесия:

$$X_{\text{равн PCl}_5} = \frac{n_{\text{равн PCl}_5}}{\sum_i n_{\text{равн } i}} = \frac{0,1 - x}{0,4 + x}; \quad X_{\text{равн PCl}_3} = \frac{0,2 + x}{0,4 + x}; \quad X_{\text{равн Cl}_2} = \frac{0,1 + x}{0,4 + x},$$

отсюда

$$K_X = \frac{X_{\text{равн PCl}_5}}{X_{\text{равн PCl}_3} X_{\text{равн Cl}_2}} = \frac{(0,1 - x)(0,4 + x)(0,4 + x)}{(0,4 + x)(0,2 + x)(0,1 + x)} = \frac{(0,1 - x)(0,4 + x)}{(0,2 + x)(0,1 + x)} = 1,83.$$

Решая квадратное уравнение, получают $x \cong 3,95 \cdot 10^{-3}$ (отрицательный корень не имеет физического смысла). Соответственно, объемный состав равновесной газовой смеси:

$$\varphi_{\text{равн PCl}_5} = X_{\text{равн PCl}_5} = \frac{100 \cdot 10^{-3} - 3,95 \cdot 10^{-3}}{400 \cdot 10^{-3} + 3,95 \cdot 10^{-3}} = \frac{100 - 3,95}{400 + 3,95} = 0,2378 \text{ или } 23,78 \%;$$

$$\varphi_{\text{равн PCl}_3} = X_{\text{равн PCl}_3} = \frac{200 + 3,95}{403,95} = 0,5049 \text{ или } 50,49 \%;$$

$$\varphi_{\text{равн Cl}_2} = X_{\text{равн Cl}_2} = \frac{100 + 3,95}{403,95} = 0,2573 \text{ или } 25,73 \%.$$

Влияние изменения температуры на смещение положения равновесия определяется путем анализа дифференциального уравнения изобары химической реакции

$$\frac{d \ln K_p^0}{dT} = \frac{\Delta_r H_T^0}{RT^2}.$$

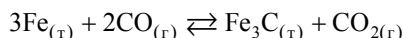
Так как $\Delta_r H_T^0 < 0$, то и первая производная логарифма константы равновесия по температуре также меньше нуля $\left(\frac{d \ln K_p^0}{dT} < 0 \right)$. Следовательно, $\ln K_p^0$ и величина K_p^0 является убывающими функциями температуры, т.е. увеличение температуры смещает положение равновесия реакции влево — в сторону исходных веществ.

Влияние изменения общего давления на смещение положения равновесия определяется дифференциальным уравнением Планка—Ван Лаара в виде

$$\left(\frac{\partial \ln K_X}{\partial p_{\text{общ}}} \right)_T = - \frac{\Delta v_r}{p_{\text{общ}}}.$$

Поскольку $\Delta v_r = v_{\text{PCl}_5} - v_{\text{PCl}_3} - v_{\text{Cl}_2} = 1 - 1 - 1 = -1 < 0$, то частная производная $\left(\frac{\partial \ln K_X}{\partial p_{\text{общ}}} \right)_T > 0$, значит, с ростом общего давления будет расти и величина K_X , т.е. положение равновесия реакции будет смещаться вправо — в сторону продуктов.

Задача 4. В реактор объемом 10 л поместили навеску железа, ввели газовую смесь, состоящую, моль: 1,05 (CO) и 0,05 (CO₂) и нагрели до температуры 1000 К. К моменту наступления равновесия количество диоксида углерода CO₂ увеличилось на 0,50 моль. Рассчитать константы равновесия K_p , K_p^0 , K_C и K_X обратимой гетерогенной реакции



а также общее давление в реакторе. Описать по правилу фаз Гиббса данную гетерогенную систему. Рассчитать новые равновесные концентрации газообразных компонентов реакции, если первоначально установившееся равновесие было нарушено путем уменьшения концентрации CO на $4 \cdot 10^{-3}$ моль/л. В каком направлении при этом сместилось положение равновесия?

Решение. Известно, что в гетерогенных системах молярные доли, концентрации или парциальные давления чистых конденсированных (жидких и твердых) фаз постоянны и поэтому не входят в выражения констант равновесия K_X , K_C и K_p .

Согласно условию, число молей CO₂ при равновесии составит 0,05 + 0,50 = 0,55 моль. Так как по уравнению реакции 2 моль прореагировавшего CO дают 1 моль CO₂, то к моменту наступления равновесия прореагирует $0,50 \cdot 2 = 1,00$ моль CO. Следовательно, в равновесии будет находиться 1,05 – 1,00 = 0,05 моль непрореагировавшего CO. Общее число молей газов в состоянии равновесия составит 0,05 моль + 0,55 моль = 0,60 моль. Отсюда константа равновесия K_X :

$$K_X = \frac{X_{\text{равн CO}_2}}{X_{\text{равн CO}}^2} = \frac{n_{\text{равн CO}_2} / \sum n_{\text{равн } i}}{(n_{\text{равн CO}} / \sum n_{\text{равн } i})^2} = \frac{0,55/0,60}{(0,05/0,60)^2} = 132.$$

Зная число молей газов в состоянии равновесия, рассчитывают их равновесные концентрации:

$$[\text{CO}] = \frac{n_{\text{равн CO}}}{V} = \frac{0,05}{10} = 5 \cdot 10^{-3} \text{ моль/л;}$$

$$[\text{CO}_2] = \frac{n_{\text{равн CO}_2}}{V} = \frac{0,55}{10} = 5,5 \cdot 10^{-2} \text{ моль/л.}$$

На основании последних вычисляют константу равновесия K_C по соотношению:

$$K_C = \frac{[\text{CO}_2]}{[\text{CO}]^2} = \frac{5,5 \cdot 10^{-2}}{(5 \cdot 10^{-3})^2} = 2,2 \cdot 10^3 \text{ л/моль} = 2,2 \text{ м}^3/\text{моль}.$$

Обе константы связаны между собой уравнением

$$K_C = K_X \left(\frac{p_{\text{общ}}}{RT} \right)^{\Delta v_r},$$

где Δv_r — изменение числа молей газообразных веществ в ходе реакции, $\Delta v_r = v_{\text{CO}_2} - v_{\text{CO}} = 1 - 2 = -1$.

Из последнего соотношения находят

$$p_{\text{общ}} = \frac{K_X}{K_C} RT = \frac{132}{2,2 \text{ м}^3/\text{моль}} \cdot 8,314 \frac{\text{Дж}}{\text{моль} \cdot \text{К}} \cdot 1000 \text{ К} \cong 498,8 \cdot 10^3 \text{ Па}.$$

Константы K_p , K_p^0 можно найти через константу K_X либо K_C , так как они объединены уравнением

$$K_p = K_p^0 (p^0)^{\Delta v_r} = K_C (RT)^{\Delta v_r} = K_X p_{\text{общ}}^{\Delta v_r}.$$

Тогда

$$K_p = K_C (RT)^{\Delta v_r} = 2,2 \text{ м}^3/\text{моль} (8,314 \text{ Дж}/(\text{моль} \cdot \text{К}) 1000 \text{ К})^{-1} \cong 2,65 \cdot 10^{-4} \text{ Па}^{-1},$$

$$K_p^0 = K_p (p^0)^{-\Delta v_r} = 2,65 \cdot 10^{-4} \text{ Па}^{-1} \cdot 1,013 \cdot 10^5 \text{ Па} \cong 26,8.$$

Исследуемая реакция является гетерогенной реагирующей системой, которая состоит из одной газовой и двух твердых фаз. Таким образом, общее число фаз равно 3.

Число независимых компонентов K находят по разности между числом веществ, присутствующих в системе и равных 4, и числом математических уравнений (соотно-

шений), связывающих равновесные концентрации (или равновесные парциальные давления) этих веществ. В данном случае такое математическое уравнение одно:

$$K_p = \frac{p_{\text{равн CO}_2}}{p_{\text{равн CO}}^2} \quad \text{или} \quad K_C = \frac{[\text{CO}_2]}{[\text{CO}]^2}.$$

Следовательно, $K = 3$.

Внешними факторами, влияющими на состояние равновесия в данной системе, являются давление и температура, т.е. $n = 2$.

Число степеней свободы, согласно правилу фаз Гиббса, $C = K - \Phi + n = 3 - 3 + 2 = 2$ — система дивариантна.

Парциальное давление CO_2 является функцией температуры и парциального давления CO . В данной системе можно одновременно в определенных пределах произвольно изменять и температуру, и давление, при этом не произойдет исчезновения прежних и образования новых фаз.

Новые концентрации, которые уже не будут равновесными, составят

$$C_{\text{CO}} = 5 \cdot 10^{-3} - 4 \cdot 10^{-3} = 10^{-3} \text{ моль/л}; \quad C_{\text{CO}_2} = 5,5 \cdot 10^{-2} \text{ моль/л}.$$

Стехиометрический коэффициент CO больше, чем CO_2 , поэтому изменение концентрации или парциального давления CO сильнее сказывается на смещении положения равновесия. В соответствии с принципом Ле Шателье—Брауна, уменьшение концентраций или парциальных давлений исходных веществ смещает положение равновесия влево, т.е. в сторону реагентов.

Пусть к моменту наступления нового равновесия концентрация CO_2 уменьшилась на x моль/л. Тогда концентрация CO увеличится на $2x$ моль/л (см. стехиометрическое уравнение) и составит $(10^{-3} + 2x)$ моль/л, а равновесная концентрация CO_2 будет равна $(5,5 \cdot 10^{-2} - x)$ моль/л.

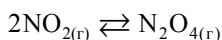
Поскольку константа равновесия K_C не зависит от концентрации компонентов, то для нового равновесия можно записать:

$$K_C = 2,2 \cdot 10^3 = \frac{[\text{CO}_2]}{[\text{CO}]^2} = \frac{5,5 \cdot 10^{-2} - x}{(10^{-3} + 2x)^2}.$$

Решая это уравнение, получают $x_1 = 1,96 \cdot 10^{-3}$, а $x_2 = -3,07 \cdot 10^{-3}$. Отрицательный корень не имеет физического смысла. Таким образом, новые равновесные концентрации будут составлять:

$$\begin{aligned} [\text{CO}] &= 10^{-3} + 2 \cdot 1,96 \cdot 10^{-3} = 4,92 \cdot 10^{-3} \text{ моль/л}; \\ [\text{CO}_2] &= 5,5 \cdot 10^{-2} - 1,96 \cdot 10^{-3} = 53,04 \cdot 10^{-3} \text{ моль/л}. \end{aligned}$$

Задача 5. Как изменятся константа равновесия K_p^0 и равновесные парциальные давления компонентов при увеличении температуры на 100° у обратимой гомогенной реакции



протекающей при температуре $T = 273 \text{ К}$ и общем давлении $p_{\text{общ}} = 1 \text{ атм}$?

Решение. Чтобы узнать, как изменится константа равновесия K_p , используют интегральную форму уравнения изобары Вант-Гоффа:

$$\ln \frac{K_{p\ 373}}{K_{p\ 273}} = \frac{\Delta_r H_T^0 (373 - 273)}{R \cdot 273 \cdot 373}.$$

Пренебрегая температурной зависимостью теплового эффекта реакции, рассчитывают $\Delta_r H_T^0$ для стандартной температуры согласно следствию из закона Гесса:

$$\Delta_r H_{298}^0 = \Delta_f H_{298\ \text{N}_2\text{O}_4}^0 - 2\Delta_f H_{298\ \text{NO}_2}^0 = 11,11 - 2(34,19) = -57,27 \text{ кДж},$$

отсюда

$$\ln \frac{K_{p\ 373}}{K_{p\ 273}} = \frac{-57270 \cdot 100}{8,314 \cdot 273 \cdot 373} \cong -6,76, \text{ или } \frac{K_{p\ 373}}{K_{p\ 273}} \cong 1,15 \cdot 10^{-3}, \text{ или } \frac{K_{p\ 273}}{K_{p\ 373}} \cong 866,7,$$

т.е. константа равновесия K_p реакции при увеличении температуры на 100° уменьшится в 866,7 раза. Константа равновесия K_p для заданной реакции

$$K_p = \frac{P_{\text{равн N}_2\text{O}_4}}{P_{\text{равн NO}_2}^2} = \frac{P_{\text{общ}} - P_{\text{равн NO}_2}}{P_{\text{равн NO}_2}^2}.$$

Решая это уравнение относительно $P_{\text{равн NO}_2}$, получают

$$P_{\text{равн NO}_2} = \frac{-1 \pm \sqrt{1 + 4K_p P_{\text{общ}}}}{2K_p}.$$

Зная K_p для двух значений температуры, находят отношения $\frac{P_{\text{равн NO}_2\ 373}}{P_{\text{равн NO}_2\ 273}}$ и

$\frac{P_{\text{равн N}_2\text{O}_4\ 373}}{P_{\text{равн N}_2\text{O}_4\ 273}}$. Значения K_p для температуры $T = 273 \text{ К}$ можно определить по термо-

динамическим данным (см. задачу 2):

$$\Delta_r S_{298}^0 = S_{298\ \text{N}_2\text{O}_4}^0 - 2S_{298\ \text{NO}_2}^0 = 304,35 - 2(240,06) = -175,77 \text{ Дж/К};$$

$$\Delta_r G_{273}^0 \cong \Delta_r H_{298}^0 - 273\Delta_r S_{298}^0 = -57,27 \cdot 10^3 - 273(-175,77) = -9284,79 \text{ Дж};$$

$$\ln K_{p\ 273}^0 = -\frac{\Delta_r G_{273}^0}{R \cdot 273} = \frac{9284,79}{8,314 \cdot 273} \cong 4,09 \text{ или } K_{p\ 273}^0 \cong 59,8;$$

$$K_{p\ 273} = K_p^0 (p^0)^{\Delta \nu_r} = 59,8 \cdot (1 \text{ атм})^{-1} \cong 59,8 \text{ атм}^{-1};$$

$$K_{p\ 373} = 59,8/866,7 \cong 6,9 \cdot 10^{-2} \text{ атм}^{-1}.$$

Далее вычисляют $p_{\text{равн NO}_2\ 273}$ и $p_{\text{равн NO}_2\ 373}$:

$$p_{\text{равн NO}_2\ 273} = \frac{-1 + \sqrt{1 + 4 \cdot 59,8 \cdot 1}}{2 \cdot 59,8} \cong 0,12 \text{ атм};$$

$$p_{\text{равн NO}_2\ 373} = \frac{-1 + \sqrt{1 + 4 \cdot 6,9 \cdot 10^{-2} \cdot 1}}{2 \cdot 6,9 \cdot 10^{-2}} \cong 0,94 \text{ атм},$$

отсюда

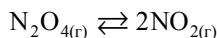
$$\frac{p_{\text{равн NO}_2\ 373}}{p_{\text{равн NO}_2\ 273}} = \frac{0,94}{0,12} \cong 7,8$$

и

$$\frac{p_{\text{равн N}_2\text{O}_4\ 373}}{p_{\text{равн N}_2\text{O}_4\ 273}} = \frac{p_{\text{общ}} - p_{\text{равн NO}_2\ 373}}{p_{\text{общ}} - p_{\text{равн NO}_2\ 273}} = \frac{1 - 0,94}{1 - 0,12} = \frac{0,06}{0,88} \cong 0,068 \text{ или } \frac{p_{\text{равн N}_2\text{O}_4\ 273}}{p_{\text{равн N}_2\text{O}_4\ 373}} \cong 14,7.$$

Таким образом, при повышении температуры на 100° равновесное парциальное давление NO_2 возрастет в 7,8 раза, а равновесное парциальное давление N_2O_4 уменьшится в 14,7 раза.

Задача 6. Определить температуру, при которой в начальный момент времени состав газовой смеси p_{0i} , атм: $2(\text{NO}_2)$, $1(\text{N}_2\text{O}_4)$ не изменяется и соответствует ее равновесному составу. В каком направлении протекает самопроизвольно обратимая гомогенная реакция:



выше и ниже этой температуры? Рассчитать ее константу равновесия K_p^0 .

Решение. По условию, равновесные парциальные давления компонентов равны их начальным, т.е. $p_{\text{равн NO}_2} = p_{0 \text{ NO}_2} = 2 \text{ атм}$, $p_{\text{равн N}_2\text{O}_4} = p_{0 \text{ N}_2\text{O}_4} = 1 \text{ атм}$. Константа равновесия K_p этой реакции равна:

$$K_p = \frac{p_{\text{равн NO}_2}^2}{p_{\text{равн N}_2\text{O}_4}} = 4 \text{ атм}.$$

Она связана с соответствующей стандартной константой K_p^0 соотношением

$$K_p = K_p^0 (p^0)^{\Delta \nu_r},$$

где $p^0 = 1$ атм — стандартное давление; $\Delta \nu_r$ — изменение числа молей газообразных веществ в ходе реакции, $\Delta \nu_r = \nu_{\text{NO}_2} - \nu_{\text{N}_2\text{O}_4} = 2 - 1 = 1$;

$$K_p^0 = \frac{\tilde{p}_{\text{равн NO}_2}^2}{\tilde{p}_{\text{равн N}_2\text{O}_4}} = 4.$$

где $\tilde{p}_{\text{равн } i} = p_{\text{равн } i} / p^0$ — относительное равновесное парциальное давление, безразмерная величина.

Далее в уравнение изотермы химической реакции

$$\Delta_r G_T = \Delta_r G_T^0 + RT \ln \left(\frac{\tilde{p}_{\text{NO}_2}^2}{\tilde{p}_{\text{N}_2\text{O}_4}} \right)$$

подставляют данные для состояния равновесия и получают

$$\Delta_r G_T = \Delta_r G_T^0 + RT \ln \left(\frac{\tilde{p}_{0 \text{ NO}_2}^2}{\tilde{p}_{0 \text{ N}_2\text{O}_4}} \right) = 0.$$

Изменение стандартной энергии Гиббса связано с соответствующими изменениями энтальпии и энтропии реакции уравнением Гиббса—Гельмгольца:

$$\Delta_r G_T^0 \cong \Delta_r H_{298}^0 - T \Delta_r S_{298}^0.$$

После преобразований находят искомую температуру:

$$T = \frac{\Delta_r H_{298}^0}{\Delta_r S_{298}^0 - R \ln \left(\frac{\tilde{p}_{0 \text{ NO}_2}^2}{\tilde{p}_{0 \text{ N}_2\text{O}_4}} \right)}.$$

Числовые значения $\Delta_r H_{298}^0$ и $\Delta_r S_{298}^0$ можно взять из предыдущей задачи, поменяв у них знаки, поскольку данная реакция обратна реакции задачи 5.

$$T = \frac{57270 \text{ Дж}}{(175,77 - 11,53) \text{ Дж/К}} = 348,7 \text{ К } (75,5 \text{ } ^\circ\text{C}).$$

При $T = 75,5 \text{ } ^\circ\text{C}$ исходная газовая смесь одновременно является равновесной смесью. При $T > 75,5 \text{ } ^\circ\text{C}$ реакция протекает преимущественно в прямом направлении (слева направо), при $T < 75,5 \text{ } ^\circ\text{C}$ — в обратном направлении (справа налево).

Задачи для самостоятельного решения

1–10. Для обратимой реакции напишите выражения констант равновесия K_C , K_p , K_X и установите связь между ними. Каким образом можно увеличить равновесный выход продуктов? Приведите все возможные способы. Ответ аргументируйте.

| № | Уравнение обратимой реакции | Тепловой эффект реакции, $\Delta_r H$ |
|----|---|---------------------------------------|
| 1 | $N_{2(r)} + 3H_{2(r)} \rightleftharpoons 2NH_{3(r)}$ | $\Delta_r H < 0$ |
| 2 | $2C_{(r)} + 2H_{2(r)} \rightleftharpoons C_2H_{4(r)}$ | $\Delta_r H > 0$ |
| 3 | $2CO_{(r)} + O_{2(r)} \rightleftharpoons 2CO_{2(r)}$ | $\Delta_r H < 0$ |
| 4 | $BaO_{(r)} + CO_{2(r)} \rightleftharpoons BaCO_{3(r)}$ | $\Delta_r H < 0$ |
| 5 | $CO_{(r)} + H_2O_{(r)} \rightleftharpoons CO_{2(r)} + H_{2(r)}$ | $\Delta_r H < 0$ |
| 6 | $NH_{3(r)} + HCl_{(r)} \rightleftharpoons NH_4Cl_{(r)}$ | $\Delta_r H < 0$ |
| 7 | $PCl_{5(r)} \rightleftharpoons PCl_{3(r)} + Cl_{2(r)}$ | $\Delta_r H > 0$ |
| 8 | $FeO_{(r)} + H_{2(r)} \rightleftharpoons Fe_{(r)} + H_2O_{(r)}$ | $\Delta_r H > 0$ |
| 9 | $2SO_{2(r)} + O_{2(r)} \rightleftharpoons 2SO_{3(r)}$ | $\Delta_r H < 0$ |
| 10 | $NH_4NO_{2(r)} \rightleftharpoons N_{2(r)} + 2H_2O_{(r)}$ | $\Delta_r H > 0$ |

11–14. Для следующих обратимых гомогенных и гетерогенных реакций напишите выражения соответствующих констант равновесия. Назовите константы равновесия.

| № | Уравнение обратимой реакции | № | Уравнение обратимой реакции |
|----|---|----|--|
| 11 | а) $NH_4NO_{2(r)} \rightleftharpoons N_{2(r)} + 2H_2O_{(r)}$ б) $HNO_{2(p)} \rightleftharpoons H^+_{(p)} + NO^-_{2(p)}$ в) $AgNO_{2(r)} \rightleftharpoons Ag^+_{(p)} + NO^-_{2(p)}$ г) $NO^-_{2(p)} + H_2O_{(ж)} \rightleftharpoons HNO_{2(p)} + OH^-_{(p)}$ | 13 | а) $NH_4Cl_{(r)} \rightleftharpoons NH_{3(r)} + HCl_{(r)}$ б) $NH_4OH_{(p)} \rightleftharpoons NH^+_{4(p)} + OH^-_{(p)}$ в) $CuCl_{(r)} \rightleftharpoons Cu^+_{(p)} + Cl^-_{(p)}$ г) $NH^+_{4(p)} + H_2O_{(ж)} \rightleftharpoons NH_4OH_{(p)} + H^+_{(p)}$ |
| 12 | а) $CaCO_{3(r)} \rightleftharpoons CaO_{(r)} + CO_{2(r)}$ б) $CaCO_{3(r)} \rightleftharpoons Ca^{2+}_{(p)} + CO^{2-}_{3(p)}$ в) $H_2CO_{3(p)} \rightleftharpoons H^+_{(p)} + HCO^-_{3(p)}$ г) $CO^{2-}_{3(p)} + H_2O_{(ж)} \rightleftharpoons HCO^-_{3(p)} + OH^-_{(p)}$ | 14 | а) $NH_4F_{(r)} \rightleftharpoons NH_{3(r)} + HF_{(r)}$ б) $HF_{(p)} \rightleftharpoons H^+_{(p)} + F^-_{(p)}$ в) $CaF_{2(r)} \rightleftharpoons Ca^{2+}_{(p)} + 2F^-_{(p)}$ г) $F^-_{(p)} + H_2O_{(ж)} \rightleftharpoons HF_{(p)} + OH^-_{(p)}$ |

15–20. По известным равновесным концентрациям компонентов рассчитайте: а) неизвестную равновесную концентрацию компонента; б) константы равновесия K_C и K_p реакции при $T = 298 \text{ K}$; в) начальные концентрации исходных веществ, если начальные концентрации продуктов были равны нулю.

| № | Уравнение реакции и значения равновесных концентраций компонентов, моль/л | № | Уравнение реакции и значения равновесных концентраций компонентов, моль/л |
|----|--|----|--|
| 15 | $4\text{NO}_{(r)} + 6\text{H}_2\text{O}_{(r)} \rightleftharpoons 4\text{NH}_{3(r)} + 5\text{O}_{2(r)}$ 0,20 0,30 0,04 | 18 | $\text{CH}_{4(r)} + \text{H}_2\text{O}_{(r)} \rightleftharpoons \text{CO}_{(r)} + 3\text{H}_{2(r)}$ 0,30 0,10 0,09 |
| 16 | $\text{CS}_{2(r)} + 3\text{O}_{2(r)} \rightleftharpoons \text{CO}_{2(r)} + 2\text{SO}_{2(r)}$ 1,00 0,06 1,20 | 19 | $2\text{HCl}_{(r)} + \text{F}_{2(r)} \rightleftharpoons 2\text{HF}_{(r)} + \text{Cl}_{2(r)}$ 0,20 0,05 0,10 |
| 17 | $2\text{CH}_{4(r)} \rightleftharpoons \text{C}_2\text{H}_{2(r)} + 3\text{H}_{2(r)}$ 0,10 0,50 | 20 | $4\text{HCl}_{(r)} + \text{O}_{2(r)} \rightleftharpoons 2\text{Cl}_{2(r)} + 2\text{H}_2\text{O}_{(r)}$ 0,20 0,10 0,60 |

21–26. По термодинамическим данным рассчитайте значения констант равновесия K_C и K_p обратимой гомогенной химической реакции, протекающей при стандартных условиях. Определите их размерность. В каком направлении (реагентов или продуктов реакции) сместится положение равновесия: а) при увеличении давления; б) при увеличении температуры; в) при введении избытка кислорода; г) в случае разбавления этой равновесной системы инертным газом (например, аргоном) в изобарно-изотермических условиях. Как при этом изменятся (увеличатся, уменьшатся) или останутся постоянными значения констант равновесия и равновесного выхода продуктов. Предложите такое одновременное изменение (увеличение, уменьшение) термодинамических параметров p и T , которое бы обеспечило увеличение равновесной степени превращения реагентов. Ответ аргументируйте.

| № | Уравнение обратимой реакции | № | Уравнение обратимой реакции |
|----|---|----|--|
| 21 | $2\text{H}_{2(r)} + \text{O}_{2(r)} \rightleftharpoons 2\text{H}_2\text{O}_{(r)}$ | 24 | $\text{CS}_{2(r)} + 4\text{O}_{2(r)} \rightleftharpoons \text{CO}_{2(r)} + 2\text{SO}_{3(r)}$ |
| 22 | $2\text{SO}_{3(r)} \rightleftharpoons 2\text{SO}_{2(r)} + \text{O}_{2(r)}$ | 25 | $2\text{Cl}_{2(r)} + 2\text{H}_2\text{O}_{(r)} \rightleftharpoons 4\text{HCl}_{(r)} + \text{O}_{2(r)}$ |
| 23 | $2\text{NO}_{(r)} \rightleftharpoons \text{N}_{2(r)} + \text{O}_{2(r)}$ | 26 | $2\text{CO}_{(r)} + \text{O}_{2(r)} \rightleftharpoons 2\text{CO}_{2(r)}$ |

27–34. Для обратимой гетерогенной химической реакции рассчитайте по правилу фаз Гиббса число степеней свободы, а по термодинамическим данным значения констант равновесия K_C и K_p при стандартных условиях. Какова их размерность? Определите, в каком направлении (реагентов или продуктов реакции) сместится положение равновесия: а) при уменьшении давления; б) при увеличении температуры; в) при введении избытка водорода; г) в случае разбавления этой равновесной системы инертным газом (например, аргоном) в изобарно-изотермических условиях. Как при этом изменятся (увеличатся, уменьшатся) или останутся постоянными значения констант равновесия и равновесного выхода продуктов. Предложите такое

одновременное изменение (увеличение, уменьшение) термодинамических параметров p и T , которое бы обеспечило повышение равновесного выхода продуктов. Ответ аргументируйте.

| № | Уравнение обратимой реакции | № | Уравнение обратимой реакции |
|----|---|----|---|
| 27 | $\text{CO}_{2(\text{r})} + 4\text{H}_{2(\text{r})} \rightleftharpoons \text{CH}_{4(\text{r})} + 2\text{H}_2\text{O}_{(\text{ж})}$ | 31 | $\text{MnO}_{2(\text{т})} + 2\text{H}_{2(\text{r})} \rightleftharpoons \text{Mn}_{(\text{т})} + 2\text{H}_2\text{O}_{(\text{r})}$ |
| 28 | $2\text{Fe}_{(\text{т})} + 3\text{H}_2\text{O}_{(\text{r})} \rightleftharpoons \text{Fe}_2\text{O}_{3(\text{т})} + 3\text{H}_{2(\text{r})}$ | 32 | $\text{Co}_{(\text{т})} + \text{H}_2\text{O}_{(\text{r})} \rightleftharpoons \text{CoO}_{(\text{т})} + \text{H}_{2(\text{r})}$ |
| 29 | $\text{Fe}_3\text{O}_{4(\text{т})} + 4\text{H}_{2(\text{r})} \rightleftharpoons 3\text{Fe}_{(\text{т})} + 4\text{H}_2\text{O}_{(\text{r})}$ | 33 | $\text{WO}_{3(\text{т})} + 3\text{H}_{2(\text{r})} \rightleftharpoons \text{W}_{(\text{т})} + 3\text{H}_2\text{O}_{(\text{r})}$ |
| 30 | $\text{Ni}_{(\text{т})} + \text{H}_2\text{O}_{(\text{r})} \rightleftharpoons \text{NiO}_{(\text{т})} + \text{H}_{2(\text{r})}$ | 34 | $2\text{HBr}_{(\text{r})} \rightleftharpoons \text{Br}_{2(\text{ж})} + \text{H}_{2(\text{r})}$ |

35–44. Для обратимой гомогенной реакции по ее константе равновесия K_C и одинаковым начальным концентрациям C_0 исходных веществ рассчитайте равновесные концентрации всех компонентов газовой смеси.

| № | Уравнение обратимой гомогенной реакции | K_C | C_0 , моль/л |
|----|---|-------|-------------------|
| 35 | $\text{SO}_{2(\text{r})} + \text{CO}_{2(\text{r})} \rightleftharpoons \text{SO}_{3(\text{r})} + \text{CO}_{(\text{r})}$ | 3,0 | 0,5 |
| 36 | $\text{CO}_{(\text{r})} + \text{H}_2\text{O}_{(\text{r})} \rightleftharpoons \text{CO}_{2(\text{r})} + \text{H}_{2(\text{r})}$ | 2,0 | 1,0 |
| 37 | $\text{SO}_{3(\text{r})} + \text{H}_{2(\text{r})} \rightleftharpoons \text{SO}_{2(\text{r})} + \text{H}_2\text{O}_{(\text{r})}$ | 1,6 | 0,5 |
| 38 | $\text{SO}_{3(\text{r})} + \text{CO}_{(\text{r})} \rightleftharpoons \text{SO}_{2(\text{r})} + \text{CO}_{2(\text{r})}$ | 2,0 | 1,0 |
| 39 | $\text{H}_{2(\text{r})} + \text{CO}_{2(\text{r})} \rightleftharpoons \text{CO}_{(\text{r})} + \text{H}_2\text{O}_{(\text{r})}$ | 3,0 | 1,0 |
| 40 | $\text{COCl}_{2(\text{r})} \rightleftharpoons \text{CO}_{(\text{r})} + \text{Cl}_{2(\text{r})}$ | 1,2* | 3,0 |
| 41 | $\text{SO}_2\text{F}_{2(\text{r})} \rightleftharpoons \text{SO}_{2(\text{r})} + \text{F}_{2(\text{r})}$ | 4,0* | 2,6 |
| 42 | $2\text{HBr}_{(\text{r})} \rightleftharpoons \text{H}_{2(\text{r})} + \text{Br}_{2(\text{r})}$ | 0,4 | 0,8 |
| 43 | $2\text{HCl}_{(\text{r})} \rightleftharpoons \text{H}_{2(\text{r})} + \text{Cl}_{2(\text{r})}$ | 0,3 | 0,5 |
| 44 | $\text{C}_2\text{H}_{6(\text{r})} \rightleftharpoons \text{C}_2\text{H}_{4(\text{r})} + \text{H}_{2(\text{r})}$ | 2,2* | 2,0 |

* K_C в моль/л.

45–54. Для обратимой гетерогенной реакции по ее константе равновесия K_C и начальной концентрации C_0 газообразного реагента рассчитайте равновесные концентрации всех газообразных компонентов.

| № | Уравнение обратимой гетерогенной реакции | K_C | C_0 , моль/л |
|----|---|-------|-------------------|
| 45 | $2\text{CuO}_{(\text{т})} + \text{CO}_{(\text{r})} \rightleftharpoons \text{Cu}_2\text{O}_{(\text{т})} + \text{CO}_{2(\text{r})}$ | 16,0 | 3,0 |
| 46 | $\text{NiO}_{(\text{т})} + \text{CO}_{(\text{r})} \rightleftharpoons \text{Ni}_{(\text{т})} + \text{CO}_{2(\text{r})}$ | 16,0 | 2,0 |

| № | Уравнение обратимой гетерогенной реакции | K_C | C_0 , моль/л |
|----|--|-------|----------------|
| 47 | $\text{Fe}_2\text{O}_{3(\text{т})} + \text{CO}_{(\text{г})} \rightleftharpoons 2\text{FeO}_{(\text{т})} + \text{CO}_{2(\text{г})}$ | 11,0 | 3,0 |
| 48 | $\text{Fe}_2\text{O}_{3(\text{т})} + \text{H}_{2(\text{г})} \rightleftharpoons 2\text{FeO}_{(\text{т})} + \text{H}_2\text{O}_{(\text{г})}$ | 7,0 | 2,0 |
| 49 | $\text{CoO}_{(\text{т})} + \text{H}_{2(\text{г})} \rightleftharpoons \text{Co}_{(\text{т})} + \text{H}_2\text{O}_{(\text{г})}$ | 6,5 | 2,0 |
| 50 | $\text{C}_{(\text{т})} + \text{CO}_{2(\text{г})} \rightleftharpoons 2\text{CO}_{(\text{г})}$ | 0,8* | 0,8 |
| 51 | $\text{C}_{(\text{т})} + 2\text{H}_{2(\text{г})} \rightleftharpoons \text{CH}_{4(\text{г})}$ | 0,8** | 2,0 |
| 52 | $2\text{C}_{(\text{т})} + \text{O}_{2(\text{г})} \rightleftharpoons 2\text{CO}_{(\text{г})}$ | 0,5* | 0,5 |
| 53 | $\text{C}_{(\text{т})} + \text{O}_{2(\text{г})} \rightleftharpoons \text{CO}_{2(\text{г})}$ | 0,8 | 1,0 |
| 54 | $2\text{C}_{(\text{т})} + \text{H}_{2(\text{г})} \rightleftharpoons \text{C}_2\text{H}_{2(\text{г})}$ | 0,7 | 1,4 |

* K_C в моль/л.** K_C в л/моль.

55–60. В реактор объемом V л ввели по 2 моль реагентов. К моменту наступления равновесия прореагировало 10 % начального количества первого реагента. Рассчитайте константу равновесия K_C обратимой гомогенной реакции.

| № | Уравнение обратимой гомогенной реакции | V , л | № | Уравнение обратимой гомогенной реакции | V , л |
|----|--|---------|----|--|---------|
| 55 | $2\text{SO}_{2(\text{г})} + \text{O}_{2(\text{г})} \rightleftharpoons 2\text{SO}_{3(\text{г})}$ | 11 | 58 | $4\text{HCl}_{(\text{г})} + \text{O}_{2(\text{г})} \rightleftharpoons 2\text{Cl}_{2(\text{г})} + 2\text{H}_2\text{O}_{(\text{г})}$ | 5 |
| 56 | $2\text{NO}_{(\text{г})} + \text{Cl}_{2(\text{г})} \rightleftharpoons 2\text{NOCl}_{(\text{г})}$ | 7 | 59 | $\text{CS}_{2(\text{г})} + 3\text{O}_{2(\text{г})} \rightleftharpoons \text{CO}_{2(\text{г})} + 2\text{SO}_{2(\text{г})}$ | 1 |
| 57 | $\text{N}_{2(\text{г})} + 3\text{H}_{2(\text{г})} \rightleftharpoons 2\text{NH}_{3(\text{г})}$ | 2 | 60 | $\text{CH}_{4(\text{г})} + \text{H}_2\text{O}_{(\text{г})} \rightleftharpoons \text{CO}_{(\text{г})} + 3\text{H}_{2(\text{г})}$ | 10 |

61–63. Выразите константу равновесия реакции 1 (K_{C1}) через константы равновесия реакций 2 и 3 (K_{C2} и K_{C3}).

| № | Уравнение реакции |
|----|--|
| 61 | 1. $2\text{C}_{(\text{т})} + \text{O}_{2(\text{г})} + 2\text{Cl}_{2(\text{г})} \rightleftharpoons 2\text{COCl}_{2(\text{г})}$ (K_{C1}) 2. $\text{COCl}_{2(\text{г})} \rightleftharpoons \text{CO}_{(\text{г})} + \text{Cl}_{2(\text{г})}$ (K_{C2}) 3. $2\text{CO}_{(\text{г})} \rightleftharpoons 2\text{C}_{(\text{т})} + \text{O}_{2(\text{г})}$ (K_{C3}) |
| 62 | 1. $\text{SO}_{3(\text{г})} + \text{CO}_{(\text{г})} \rightleftharpoons \text{SO}_{2(\text{г})} + \text{CO}_{2(\text{г})}$ (K_{C1}) 2. $2\text{CO}_{2(\text{г})} \rightleftharpoons 2\text{CO}_{(\text{г})} + \text{O}_{2(\text{г})}$ (K_{C2}) 3. $2\text{SO}_{2(\text{г})} + \text{O}_{2(\text{г})} \rightleftharpoons 2\text{SO}_{3(\text{г})}$ (K_{C3}) |
| 63 | 1. $4\text{HCl}_{(\text{г})} + \text{O}_{2(\text{г})} \rightleftharpoons 2\text{H}_2\text{O}_{(\text{г})} + 2\text{Cl}_{2(\text{г})}$ (K_{C1}) 2. $2\text{H}_2\text{O}_{(\text{г})} \rightleftharpoons 2\text{H}_{2(\text{г})} + \text{O}_{2(\text{г})}$ (K_{C2}) 3. $\text{H}_{2(\text{г})} + \text{Cl}_{2(\text{г})} \rightleftharpoons 2\text{HCl}_{(\text{г})}$ (K_{C3}) |

64–66. Рассчитайте константу равновесия реакции 1 (K_{C1}), если известны константы равновесия реакций 2 и 3 (K_{C2} и K_{C3}) при некоторой температуре.

| № | Уравнение реакции | |
|----|---|---|
| 64 | 1. $2\text{H}_2\text{O}_{(г)} + 2\text{Cl}_{2(г)} \rightleftharpoons 4\text{HCl}_{(г)} + \text{O}_{2(г)}$ (K_{C1}) | |
| | 2. $2\text{H}_{2(г)} + \text{O}_{2(г)} \rightleftharpoons 2\text{H}_2\text{O}_{(г)}$ ($K_{C2} = 1,3$ л/моль) | 3. $\text{H}_{2(г)} + \text{Cl}_{2(г)} \rightleftharpoons 2\text{HCl}_{(г)}$ ($K_{C3} = 24,1$) |
| 65 | 1. $\text{SO}_{2(г)} + \text{CO}_{2(г)} \rightleftharpoons \text{SO}_{3(г)} + \text{CO}_{(г)}$ (K_{C1}) | |
| | 2. $2\text{CO}_{(г)} + \text{O}_{2(г)} \rightleftharpoons 2\text{CO}_{2(г)}$ ($K_{C2} = 3,4$ л/моль) | 3. $2\text{SO}_{3(г)} \rightleftharpoons 2\text{SO}_{2(г)} + \text{O}_{2(г)}$ ($K_{C3} = 1,4$ моль/л) |
| 66 | 1. $\text{CO}_{2(г)} + \text{H}_{2(г)} \rightleftharpoons \text{CO}_{(г)} + \text{H}_2\text{O}_{(г)}$ (K_{C1}) | |
| | 2. $\text{Fe}_{(т)} + \text{H}_2\text{O}_{(г)} \rightleftharpoons \text{FeO}_{(т)} + \text{H}_{2(г)}$ ($K_{C2} = 160,0$) | 3. $\text{FeO}_{(т)} + \text{CO}_{(г)} \rightleftharpoons \text{Fe}_{(т)} + \text{CO}_{2(г)}$ ($K_{C3} = 5 \cdot 10^{-5}$) |

67–70. У какой из обратимых гетерогенных реакций (1 или 2) равновесный выход диоксида серы (SO_2) выше, если его равновесное количество в газовой смеси составляет 0,7 моль, а начальный объем кислорода был равен 56 л (н.у.)? Рассчитайте равновесную степень превращения кислорода в этих реакциях. Выведите соотношение между равновесным выходом SO_2 и равновесной степенью превращения O_2 для этих реакций.

| № | Уравнение обратимой гетерогенной реакции | |
|----|--|--|
| 67 | 1. $4\text{FeS}_{(т)} + 7\text{O}_{2(г)} \rightleftharpoons 2\text{Fe}_2\text{O}_{3(г)} + 4\text{SO}_{2(г)}$ | |
| | 2. $4\text{ReS}_{2(г)} + 15\text{O}_{2(г)} \rightleftharpoons 2\text{Re}_2\text{O}_{7(г)} + 8\text{SO}_{2(г)}$ | |
| 68 | 1. $2\text{Bi}_2\text{S}_{3(г)} + 9\text{O}_{2(г)} \rightleftharpoons 2\text{Bi}_2\text{O}_{3(г)} + 6\text{SO}_{2(г)}$ | |
| | 2. $2\text{MoS}_{2(г)} + 7\text{O}_{2(г)} \rightleftharpoons 2\text{MoO}_{3(г)} + 4\text{SO}_{2(г)}$ | |
| 69 | 1. $4\text{FeS}_{2(г)} + 11\text{O}_{2(г)} \rightleftharpoons 2\text{Fe}_2\text{O}_{3(г)} + 8\text{SO}_{2(г)}$ | |
| | 2. $2\text{Sb}_2\text{S}_{3(г)} + 9\text{O}_{2(г)} \rightleftharpoons 2\text{Sb}_2\text{O}_{3(г)} + 6\text{SO}_{2(г)}$ | |
| 70 | 1. $4\text{ReS}_{2(г)} + 15\text{O}_{2(г)} \rightleftharpoons 2\text{Re}_2\text{O}_{7(г)} + 8\text{SO}_{2(г)}$ | |
| | 2. $4\text{FeS}_{2(г)} + 11\text{O}_{2(г)} \rightleftharpoons 2\text{Fe}_2\text{O}_{3(г)} + 8\text{SO}_{2(г)}$ | |

71–74. Рассчитайте равновесные концентрации газообразных компонентов обратимой гетерогенной химической реакции, протекающей при некоторой температуре, если известна ее константа равновесия K_C и их начальные концентрации C_0 .

| № | Уравнение обратимой гетерогенной реакции | K_C | C_0 , моль/л |
|----|---|-----------|--|
| 71 | $2\text{Fe}_{(т)} + 3\text{CO}_{2(г)} \rightleftharpoons \text{Fe}_2\text{O}_{3(т)} + 3\text{CO}_{(г)}$ | 10^{-3} | 0,1 (CO_2); 1,0 (CO) |
| 72 | $\text{Fe}_2\text{O}_{3(т)} + 3\text{H}_{2(г)} \rightleftharpoons 2\text{Fe}_{(т)} + 3\text{H}_2\text{O}_{(г)}$ | 8 | 0,4 (H_2); 0,2 (H_2O) |
| 73 | $2\text{PbS}_{(т)} + 3\text{O}_{2(г)} \rightleftharpoons 2\text{PbO}_{(т)} + 2\text{SO}_{2(г)}$ | 101^* | 0,5 (O_2); 7,4 (SO_2) |
| 74 | $\text{LiH}_{(т)} + \text{H}_2\text{O}_{(г)} \rightleftharpoons \text{LiOH}_{(ж)} + \text{H}_{2(г)}$ | 10 | 2,7 (H_2O); 5,0 (H_2) |

* K_C в л/моль.

75–77. Рассчитайте новые равновесные концентрации газообразных компонентов обратимой гетерогенной химической реакции, протекающей при некоторой температуре, если первоначально установившееся равновесие с равновесными концентрациями было нарушено путем увеличения концентрации CO на 1,20 моль/л.

| № | Уравнение обратимой гетерогенной реакции | Равновесные концентрации, моль/л |
|----|---|--|
| 75 | $\text{Sb}_2\text{S}_{3(т)} + 3\text{CO}_{(г)} \rightleftharpoons 2\text{Sb}_{(т)} + 3\text{CSO}_{(г)}$ | 0,3 (CO); 0,3 (CSO) |
| 76 | $\text{Fe}_3\text{C}_{(т)} + \text{CO}_{2(г)} \rightleftharpoons 3\text{Fe}_{(т)} + 2\text{CO}_{(г)}$ | 0,15 (CO_2); 0,45 (CO) |
| 77 | $2\text{CuO}_{(т)} + \text{CO}_{(г)} \rightleftharpoons \text{Cu}_2\text{O}_{(т)} + \text{CO}_{2(г)}$ | 0,25 (CO); 1,50 (CO_2) |
| 78 | $2\text{FeO}_{(т)} + \text{CO}_{2(г)} \rightleftharpoons \text{Fe}_2\text{O}_{3(т)} + \text{CO}_{(г)}$ | 2,40 (CO_2); 0,24 (CO) |

79–82. Для обратимой реакции, протекающей в стандартных условиях, найдены значения константы равновесия K_p^0 при разных температурах. Установите, каким значениям K_p^0 соответствует: а) преимущественное протекание реакции в сторону продуктов; б) преимущественное протекание реакции в сторону реагентов; в) маловероятное протекание реакции в обоих направлениях; г) практически необратимое протекание реакции в сторону продуктов; д) практически необратимое протекание реакции в сторону реагентов; е) преобладание продуктов в реакционной равновесной смеси; ж) преобладание реагентов в реакционной равновесной смеси; з) отсутствие преобладания реагентов или продуктов в реакционной равновесной смеси; и) наибольший равновесный выход продуктов; к) наименьший равновесный выход продуктов. Определите знак изменения теплового эффекта реакции. Дайте обоснованный ответ.

| № | Значение K_p^0 в порядке возрастания температуры |
|----|---|
| 79 | $2 \cdot 10^{-3}$; $2 \cdot 10^{-2}$; 1; $3 \cdot 10^2$; $2 \cdot 10^5$ |
| 80 | $3 \cdot 10^9$; $3 \cdot 10^2$; 1; $4 \cdot 10^{-2}$; $6 \cdot 10^{-12}$ |
| 81 | $5 \cdot 10^{-4}$; $6 \cdot 10^{-2}$; 1; $3 \cdot 10^3$; $3 \cdot 10^7$ |
| 82 | $4 \cdot 10^{10}$; $4 \cdot 10^5$; 1; $5 \cdot 10^{-3}$; $7 \cdot 10^{-8}$ |

83–90. Опишите по правилу фаз Гиббса равновесия в системах, в которых протекают обратимые гетерогенные реакции, описываемые следующими уравнениями, а именно: а) установите, какие фазы присутствуют и их число; б) приведите независимые уравнения (математические соотношения), связывающие равновесные концентрации или пропорциональные им равновесные парциальные давления всех компонентов системы, и подсчитайте их общее число; в) найдите число независимых компонентов в системе; г) определите внешние факторы, влияющие на состояние равновесия, и подсчитайте их общее число; д) рассчитайте число термодинамических степеней свободы, или вариантность системы. Полученные результаты сведите в таблицу.

| № | Уравнение обратимой гетерогенной реакции |
|----|--|
| 83 | 1. $2\text{NH}_4\text{VO}_{3(\text{т})} \rightleftharpoons \text{V}_2\text{O}_{5(\text{т})} + 2\text{NH}_{3(\text{г})} + \text{H}_2\text{O}_{(\text{г})}$ 2. $\text{V}_2\text{O}_{5(\text{т})} + 2\text{NH}_{3(\text{г})} + \text{H}_2\text{O}_{(\text{г})} \rightleftharpoons 2\text{NH}_4\text{VO}_{3(\text{т})}$ |
| 84 | 1. $\text{N}_{2(\text{г})} + 2\text{SO}_{2(\text{г})} \rightleftharpoons 2\text{NO}_{2(\text{г})} + 2\text{S}_{(\text{т})}$ 2. $2\text{NO}_{2(\text{г})} + 2\text{S}_{(\text{т})} \rightleftharpoons \text{N}_{2(\text{г})} + 2\text{SO}_{2(\text{г})}$ |
| 85 | 1. $\text{Na}_2\text{CO}_{3(\text{т})} + \text{CO}_{2(\text{г})} + \text{H}_2\text{O}_{(\text{г})} \rightleftharpoons 2\text{NaHCO}_{3(\text{т})}$ 2. $2\text{NaHCO}_{3(\text{т})} \rightleftharpoons \text{Na}_2\text{CO}_{3(\text{т})} + \text{CO}_{2(\text{г})} + \text{H}_2\text{O}_{(\text{г})}$ |
| 86 | 1. $\text{CS}_{2(\text{г})} + 2\text{Cl}_{2(\text{г})} \rightleftharpoons \text{CCl}_{4(\text{г})} + 2\text{S}_{(\text{т})}$ 2. $\text{CCl}_{4(\text{г})} + 2\text{S}_{(\text{т})} \rightleftharpoons \text{CS}_{2(\text{г})} + 2\text{Cl}_{2(\text{г})}$ |
| 87 | 1. $\text{PH}_4\text{I}_{(\text{т})} \rightleftharpoons \text{PH}_{3(\text{г})} + \text{HI}_{(\text{г})}$ 2. $\text{PH}_{3(\text{г})} + \text{HI}_{(\text{г})} \rightleftharpoons \text{PH}_4\text{I}_{(\text{т})}$ |
| 88 | 1. $\text{NH}_4\text{HCO}_{3(\text{т})} \rightleftharpoons \text{NH}_{3(\text{г})} + \text{CO}_{2(\text{г})} + \text{H}_2\text{O}_{(\text{г})}$ 2. $\text{NH}_{3(\text{г})} + \text{CO}_{2(\text{г})} + \text{H}_2\text{O}_{(\text{г})} \rightleftharpoons \text{NH}_4\text{HCO}_{3(\text{т})}$ |
| 89 | 1. $\text{NH}_{3(\text{г})} + \text{HBr}_{(\text{г})} \rightleftharpoons \text{NH}_4\text{Br}_{(\text{т})}$ 2. $\text{NH}_4\text{Br}_{(\text{т})} \rightleftharpoons \text{NH}_{3(\text{г})} + \text{HBr}_{(\text{г})}$ |
| 90 | 1. $\text{TiO}_{2(\text{т})} + 2\text{C}_{(\text{т})} + 2\text{Cl}_{2(\text{г})} \rightleftharpoons \text{TiCl}_{4(\text{г})} + 2\text{CO}_{(\text{г})}$ 2. $\text{TiCl}_{4(\text{г})} + 2\text{CO}_{(\text{г})} \rightleftharpoons \text{TiO}_{2(\text{т})} + 2\text{C}_{(\text{т})} + 2\text{Cl}_{2(\text{г})}$ |

91–97. По исходному составу реакционной смеси (n_{0i} , C_{0i} , p_{0i}) и значению константы равновесия (K_p , K_C , K_X) при температуре T и общем давлении 1 атм (для задач 94–96) определите направление самопроизвольного протекания обратимой гомогенной реакции. Рассчитайте объемный состав (в %) равновесной газовой смеси. Напишите выражение указанной в таблице константы равновесия.

| № | Уравнение обратимой гомогенной реакции | Исходный состав реакционной смеси | T, K | Константа равновесия |
|----|--|--|--------|-----------------------------------|
| 91 | $CH_{4(r)} + H_2O_{(r)} \rightleftharpoons 3H_{2(r)} + CO_{(r)}$ | $n_{0 CH_4} = n_{0 H_2O} = n_{0 H_2} =$ $= n_{0 CO} = 2 \text{ моль}$ | 1000 | $K_X = 40$ |
| 92 | $2CH_{4(r)} \rightleftharpoons C_2H_{6(r)} + H_{2(r)}$ | $n_{0 CH_4} = n_{0 H_2} = 1 \text{ моль}$ $n_{0 C_2H_6} = 2 \text{ моль}$ | 2000 | $K_X = 8,5 \cdot 10^{-2}$ |
| 93 | $H_{2(r)} + I_{2(r)} \rightleftharpoons 2HI_{(r)}$ | $C_{0 H_2} = 2,2 \text{ моль/л}$ $C_{0 I_2} = 5,0 \text{ моль/л}$ $C_{0 HI} = 12,1 \text{ моль/л}$ | 700 | $K_C = 50$ |
| 94 | $PCl_{3(r)} + Cl_{2(r)} \rightleftharpoons PCl_{5(r)}$ | $p_{0 PCl_5} = 0,05 \text{ МПа}$ $p_{0 Cl_2} = 0,20 \text{ МПа}$ $p_{0 PCl_3} = 0,01 \text{ МПа}$ | 500 | $K_p = 3,3 \text{ МПа}^{-1}$ |
| 95 | $N_2O_{4(r)} \rightleftharpoons 2NO_{(r)}$ | $p_{0 N_2O_4} = 3,7 \text{ атм}$ $p_{0 NO_2} = 1,5 \text{ атм}$ | 1000 | $K_p^0 = 2,13$ |
| 96 | $C_6H_{12(r)} \rightleftharpoons C_4H_{6(r)} + C_2H_{6(r)}$ | $n_{0 C_6H_{12}} = 6 \text{ моль}$ $n_{0 C_4H_6} = 4 \text{ моль}$ $n_{0 C_2H_6} = 2 \text{ моль}$ | 800 | $K_p = 2,4 \cdot 10^6 \text{ Па}$ |
| 97 | $H_{2(r)} + Cl_{2(r)} \rightleftharpoons 2HCl_{(r)}$ | $C_{0 H_2} = C_{0 Cl_2} = 0,1 C_{0 HCl}$ | 300 | $K_C = 6,8$ |

98–103. Определите температуру, при которой в обратимой гомогенной реакции устанавливается равновесие, принимая, что все газы находятся в стандартном состоянии, а тепловой эффект и энтропия реакции не зависят от температуры. Сделайте вывод о направлении протекания реакции выше и ниже этой температуры.

| № | Уравнение обратимой гомогенной реакции | № | Уравнение обратимой гомогенной реакции |
|-----|--|-----|---|
| 98 | $N_{2(r)} + 3H_{2(r)} \rightleftharpoons 2NH_{3(r)}$ | 101 | $2H_2O_{(r)} \rightleftharpoons 2H_{2(r)} + O_{2(r)}$ |
| 99 | $2NO_{2(r)} \rightleftharpoons N_2O_{4(r)}$ | 102 | $CO_{(r)} + H_2O_{(r)} \rightleftharpoons CO_{2(r)} + H_{2(r)}$ |
| 100 | $2HBr_{(r)} \rightleftharpoons H_{2(r)} + Br_{2(r)}$ | 103 | $2NO_{(r)} + O_{2(r)} \rightleftharpoons 2NO_{2(r)}$ |

104–109. Определите температуру, при которой константа равновесия реакции $K_p = 1$. Рассчитайте равновесный состав (в объемных долях, %) реакционной смеси, если для реакции было взято n_0 моль реагентов. Все газы находятся в стандартном состоянии, а тепловой эффект и энтропия реакции не зависят от температуры.

| № | Уравнение обратимой гомогенной реакции | n_0 , моль | № | Уравнение обратимой гомогенной реакции | n_0 , моль |
|-----|---|--------------|-----|--|---------------------------------------|
| 104 | $2\text{HI}_{(г)} \rightleftharpoons \text{H}_{2(г)} + \text{I}_{2(г)}$ | 1 | 107 | $\text{CO}_{2(г)} + \text{H}_{2(г)} \rightleftharpoons \text{CO}_{(г)} + \text{H}_2\text{O}_{(г)}$ | 1(CO_2); 3(H_2) |
| 105 | $2\text{HCl}_{(г)} \rightleftharpoons \text{H}_{2(г)} + \text{Cl}_{2(г)}$ | 2 | 108 | $\text{H}_{2(г)} + \text{I}_{2(г)} \rightleftharpoons 2\text{HI}_{(г)}$ | 3(H_2); 5(I_2) |
| 106 | $2\text{HF}_{(г)} \rightleftharpoons \text{H}_{2(г)} + \text{F}_{2(г)}$ | 3 | 109 | $\text{H}_{2(г)} + \text{Br}_{2(г)} \rightleftharpoons 2\text{HBr}_{(г)}$ | 3(H_2); 2(Br_2) |

110–112. В закрытом сосуде смешано по n_0 моль реагентов. Реакция протекает при постоянной температуре. К моменту наступления равновесия прореагировало Z % первоначального количества второго реагента. Определите давление газовой смеси при равновесии, если исходное давление равнялось $p_{\text{исх}}$.

| № | Уравнение обратимой гомогенной реакции | n_0 , моль | Z , % | $p_{\text{исх}}$, кПа |
|-----|--|---------------------------------------|---------|------------------------|
| 110 | $\text{O}_{2(г)} + 2\text{SO}_{2(г)} \rightleftharpoons 2\text{SO}_{3(г)}$ | 5(O_2); 8(SO_2) | 80 | 300 |
| 111 | $\text{Cl}_{2(г)} + \text{CO}_{(г)} \rightleftharpoons \text{COCl}_{2(г)}$ | 3(Cl_2); 4(CO) | 50 | 100 |
| 112 | $\text{CO}_{2(г)} + \text{H}_{2(г)} \rightleftharpoons \text{CO}_{(г)} + \text{H}_2\text{O}_{(г)}$ | 5(CO_2); 5(H_2) | 80 | 100 |

113–120. Рассчитайте равновесную степень превращения (конверсии) реагентов реакции, протекающей в закрытой системе в следующих условиях: температура T , общее давление $p_{\text{общ}}$, исходные концентрации C_{0i} или количество n_{0i} (моль) веществ, константа равновесия K_C или K_p . Температурной зависимостью теплового эффекта и энтропии реакции пренебречь.

| № | Уравнение обратимой гомогенной реакции | T , К | $p_{\text{общ}}$, кПа | Константа равновесия | Исходный состав реакционной смеси |
|-----|--|---------|------------------------|----------------------|---|
| 113 | $\text{F}_{2(г)} \rightleftharpoons 2\text{F}_{(г)}$ | 1500 | 101,3 | — | n_{0i} , моль: 1(F_2); 0(F) |
| 114 | $\text{CO}_{2(г)} + \text{H}_{2(г)} \rightleftharpoons \text{CO}_{(г)} + \text{H}_2\text{O}_{(г)}$ | const | — | $K_C = 1$ | n_{0i} , моль: 0(CO); 0(H_2O); 1(CO_2); 2(H_2) |
| 115 | $\text{N}_2\text{O}_{4(г)} \rightleftharpoons 2\text{NO}_{2(г)}$ | const | — | $K_C = 1$ моль/л | C_{0i} , моль/л: 6(N_2O_4); 0(NO_2) |
| 116 | $\text{COCl}_{2(г)} \rightleftharpoons \text{CO}_{(г)} + \text{Cl}_{2(г)}$ | 550 | 101,3 | — | C_{0i} , моль/л: 0(CO); 0(Cl_2); 1(COCl_2) |

| № | Уравнение обратимой гомогенной реакции | T, K | $p_{\text{общ}}, \text{кПа}$ | Константа равновесия | Исходный состав реакционной смеси |
|-----|--|--------|------------------------------|--|---|
| 117 | $\text{HCON}_{(\text{r})} \rightleftharpoons \text{CO}_{(\text{r})} + \text{H}_{2(\text{r})}$ | 300 | — | $K_p = 2 \text{ атм}$ | $C_{0i}, \text{моль/л:}$ 0(CO); 0(H_2); 1(HCON) |
| 118 | $\text{Cl}_{2(\text{r})} \rightleftharpoons 2\text{Cl}_{(\text{r})}$ | const | — | $K_C =$ $= 3 \cdot 10^{-3}$ моль/л | $C_{0i}, \text{моль/л:}$ 0(Cl); 0,05(Cl_2) |
| 119 | $2\text{HI}_{(\text{r})} \rightleftharpoons \text{H}_{2(\text{r})} + \text{I}_{2(\text{r})}$ | const | — | $K_p = 0,02$ | $n_{0\text{H}_2} = n_{0\text{I}_2} = 0$ $n_{0\text{HI}} = 0,1 \text{ моль}$ |
| 120 | $\text{PCl}_{5(\text{r})} \rightleftharpoons \text{PCl}_{3(\text{r})} + \text{Cl}_{2(\text{r})}$ | const | — | $K_C = 0,04$ моль/л | $C_{0i}, \text{моль/л:}$ 0(PCl_3); 0(Cl_2); 1(PCl_5) |

121–124. Вычислите константу равновесия K_C обратимой гомогенной реакции и равновесные концентрации реагентов, если известен исходный состав реакционной смеси C_{0i} и равновесная концентрация продукта $[i]$.

| № | Уравнение обратимой гомогенной реакции | Исходный состав смеси $C_{0i}, \text{моль/л}$ | Равновесная концентрация продукта $[i], \text{моль/л}$ |
|-----|--|---|--|
| 121 | $\text{H}_{2(\text{r})} + \text{I}_{2(\text{r})} \rightleftharpoons 2\text{HI}_{(\text{r})}$ | 0,8(H_2); 1,8(I_2) | $[\text{HI}] = 0,8$ |
| 122 | $\text{N}_{2(\text{r})} + \text{O}_{2(\text{r})} \rightleftharpoons 2\text{NO}_{(\text{r})}$ | 0,7(N_2); 1,4(O_2) | $[\text{NO}] = 0,4$ |
| 123 | $\text{PCl}_{3(\text{r})} + \text{Cl}_{2(\text{r})} \rightleftharpoons \text{PCl}_{5(\text{r})}$ | 0,3(PCl_3); 0,5(Cl_2) | $[\text{PCl}_5] = 0,2$ |
| 124 | $\text{H}_{2(\text{r})} + \text{Cl}_{2(\text{r})} \rightleftharpoons 2\text{HCl}_{(\text{r})}$ | 0,1(H_2); 0,1(Cl_2) | $[\text{HCl}] = 0,05$ |

125–128. По известным равновесному составу газовой смеси, общему давлению $p_{\text{общ}}$ и температуре T рассчитайте константы равновесия K_p и K_C обратимой гомогенной реакции.

| № | Уравнение обратимой гомогенной реакции | Равновесный состав реакционной смеси, % (об.) | $p_{\text{общ}}, \text{кПа}$ | T, K |
|-----|--|---|------------------------------|--------|
| 125 | $\text{H}_{2(\text{r})} + \text{I}_{2(\text{r})} \rightleftharpoons 2\text{HI}_{(\text{r})}$ | 32(H_2); 38(I_2); 30(HI) | — | — |
| 126 | $2\text{NO}_{(\text{r})} + \text{O}_{2(\text{r})} \rightleftharpoons 2\text{NO}_{2(\text{r})}$ | 44(NO); 20(O_2); 36(NO_2) | 101,3 | 300 |
| 127 | $\text{CO}_{2(\text{r})} + \text{H}_{2(\text{r})} \rightleftharpoons$ $\rightleftharpoons \text{CO}_{(\text{r})} + \text{H}_2\text{O}_{(\text{r})}$ | 12(CO_2); 32(CO); 18(H_2); 38(H_2O) | 101,3 | 1300 |
| 128 | $2\text{CO}_{(\text{r})} + \text{O}_{2(\text{r})} \rightleftharpoons 2\text{CO}_{2(\text{r})}$ | 85(CO_2); 10(CO); 5(O_2) | 101,3 | 2000 |

129–132. Используя стандартные термодинамические характеристики, найдите температуру, при которой равновесное давление газообразного продукта реакции равно стандартному давлению. Температурной зависимостью стандартных теплового эффекта и энтропии реакции пренебречь. Сделайте выводы о направлении протекания реакции выше и ниже этой температуры. Приведите выражение константы равновесия K_p .

| № | Уравнение обратимой гетерогенной реакции | № | Уравнение обратимой гетерогенной реакции |
|-----|--|-----|--|
| 129 | $\text{BaCO}_{3(\text{т})} \rightleftharpoons \text{BaO}_{(\text{т})} + \text{CO}_{2(\text{г})}$ | 131 | $\text{SrCO}_{3(\text{т})} \rightleftharpoons \text{SrO}_{(\text{т})} + \text{CO}_{2(\text{г})}$ |
| 130 | $\text{CaCO}_{3(\text{т})} \rightleftharpoons \text{CaO}_{(\text{т})} + \text{CO}_{2(\text{г})}$ | 132 | $\text{MgCO}_{3(\text{т})} \rightleftharpoons \text{MgO}_{(\text{т})} + \text{CO}_{2(\text{г})}$ |

133. Константа равновесия реакции: $\text{H}_{2(\text{г})} + \text{I}_{2(\text{г})} \rightleftharpoons 2\text{HI}_{(\text{г})}$ при $T = 720 \text{ К}$ равна 50. Какое число моль водорода надо взять на 1 моль йода, чтобы 80 % последнего прореагировало?

134–139. Рассчитайте при температуре T константу равновесия K_p обратимой гомогенной реакции и объемный состав (в %) равновесной газовой смеси, если реагенты в исходной смеси были взяты в количествах (моль), соответствующих стехиометрическим коэффициентам уравнения реакции. Укажите, в каком направлении (исходных веществ или продуктов) будет смещаться положение равновесия при повышении температуры. Для ответа используйте дифференциальное уравнение изобары Вант-Гоффа. Температурной зависимостью стандартных теплового эффекта и энтропии реакции пренебречь.

| № | Уравнение обратимой гомогенной реакции | $T, \text{ К}$ | № | Уравнение обратимой гомогенной реакции | $T, \text{ К}$ |
|-----|--|----------------|-----|--|----------------|
| 134 | $2\text{HCl}_{(\text{г})} + \text{F}_{2(\text{г})} \rightleftharpoons 2\text{HF}_{(\text{г})} + \text{Cl}_{2(\text{г})}$ | 5000 | 137 | $\text{H}_{2(\text{г})} + \text{Cl}_{2(\text{г})} \rightleftharpoons 2\text{HCl}_{(\text{г})}$ | 700 |
| 135 | $\text{CO}_{2(\text{г})} + \text{H}_{2(\text{г})} \rightleftharpoons \text{CO}_{(\text{г})} + \text{H}_2\text{O}_{(\text{г})}$ | 1500 | 138 | $2\text{NO}_{(\text{г})} \rightleftharpoons \text{N}_{2(\text{г})} + \text{O}_{2(\text{г})}$ | 2000 |
| 136 | $2\text{CH}_{4(\text{г})} \rightleftharpoons \text{C}_2\text{H}_{6(\text{г})} + \text{H}_{2(\text{г})}$ | 2000 | 139 | $2\text{HI}_{(\text{г})} \rightleftharpoons \text{H}_{2(\text{г})} + \text{I}_{2(\text{г})}$ | 450 |

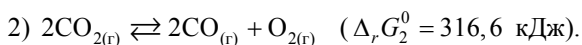
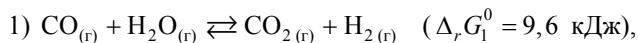
140. Используя стандартные термодинамические характеристики, рассчитайте при 800 К константу равновесия K_p обратимой гетерогенной реакции: $\text{FeO}_{(\text{т})} + \text{CO}_{(\text{г})} \rightleftharpoons \rightleftharpoons \text{Fe}_{(\text{т})} + \text{CO}_{2(\text{г})}$ и равновесные парциальные давления оксидов углерода, если общее давление в системе составляет 2 атм.

141–146. Рассчитайте объемный состав (в %) равновесной газовой смеси, образовавшейся в результате реакции, протекающей в изобарно-изотермических условиях при температуре T и общем давлении $p_{\text{общ}}$. Температурной зависимостью стандартных теплового эффекта и энтропии реакции пренебречь. Укажите, в каком направ-

лении (исходных веществ или продуктов) будет смещаться положение равновесия: а) при увеличении давления в системе; б) при уменьшении ее объема? Для ответа используйте дифференциальное уравнение Планка—Ван Лаара.

| № | Уравнение обратимой гомогенной реакции | T, K | $p_{\text{общ}}, \text{атм}$ | № | Уравнение обратимой гомогенной реакции | T, K | $p_{\text{общ}}, \text{атм}$ |
|-----|--|--------|------------------------------|-----|--|--------|------------------------------|
| 141 | $N_{2(g)} \rightleftharpoons 2N_{(г)}$ | 6000 | 1 | 144 | $2H_{(г)} \rightleftharpoons H_{2(г)}$ | 3500 | 1 |
| 142 | $2N_{(г)} \rightleftharpoons N_{2(г)}$ | 5000 | 10 | 145 | $O_{2(г)} \rightleftharpoons 2O_{(г)}$ | 4500 | 2 |
| 143 | $H_{2(г)} \rightleftharpoons 2H_{(г)}$ | 4000 | 2 | 146 | $2O_{(г)} \rightleftharpoons O_{2(г)}$ | 4000 | 0,1 |

147. Рассчитайте константы равновесия K_p , K_C и K_X реакции: $2H_{2(г)} + O_{2(г)} \rightleftharpoons 2H_2O_{(г)}$ при $T = 1400 K$ и $p_{\text{общ}} = 1 \text{ атм}$, если при этой температуре известны стандартные энергии Гиббса реакций:



На основании найденных значений констант укажите, в каком направлении смещено положение равновесия.

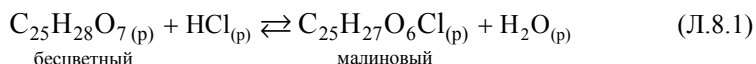
148. Вычислите константу равновесия K_C реакции $CO_{(г)} + H_2O_{(г)} \rightleftharpoons CO_{2(г)} + H_{2(г)}$ при $T = 600 K$, если при $T = 800 K$ ее константа равновесия $K_p = 4$. Считайте, что в этом интервале температур $\Delta_r H_T^0 = \text{const}$ и $\Delta_r S_T^0 = \text{const}$.

149. Рассчитайте равновесный выход (мольную или объемную долю) NO_2 в результате диссоциации его димера N_2O_4 по уравнению $N_2O_{4(г)} \rightleftharpoons 2NO_{2(г)}$ при $T = 340 K$ и $p_{\text{общ}} = 1 \text{ атм}$, если константа равновесия при этой температуре $K_p = 1,3 \text{ атм}$.

ЛР 8. Химическое равновесие

Цель работы — определение основных характеристик химического равновесия и изучение влияния различных факторов на смещение его положения.

Опыт 1. Определение количественных характеристик гомогенного химического равновесия. В данном опыте экспериментально предлагается определить равновесные концентрации всех компонентов обратимой гомогенной химической реакции, протекающей в растворе между гексаметокситрифенилкарбинолом (ГМТФК) $C_{25}H_{28}O_7$ и соляной кислотой HCl :



а затем по ним рассчитать остальные характеристики равновесия: равновесные выход продуктов β и степень превращения реагентов α , константу равновесия K_C :

$$K_C = \frac{[\text{C}_{25}\text{H}_{27}\text{O}_6\text{Cl}][\text{H}_2\text{O}]}{[\text{C}_{25}\text{H}_{28}\text{O}_7][\text{HCl}]}, \quad (\text{Л.8.2})$$

где [...] — равновесные молярные концентрации компонентов.

Принять равновесную концентрацию воды приблизительно равной концентрации чистой воды, а именно 55,56 моль/л, так как в опыте используются разбавленные водные растворы, т.е. растворы, близкие по составу к чистой воде.

Равновесная концентрация эфира $\text{C}_{25}\text{H}_{27}\text{O}_6\text{Cl}$ определяется экспериментально фотокolorиметрическим методом по интенсивности малиновой окраски исследуемого раствора, обусловленной присутствием в нем этого соединения.

Равновесные концентрации реагентов ГМТФК и HCl следует рассчитывать по разности между их исходными концентрациями и равновесной концентрацией эфира в растворе, так как, согласно стехиометрическому уравнению реакции, число молей образовавшегося эфира равно числу молей каждого из прореагировавших реагентов.

Последовательность проведения:

- 1) в мерную колбу на 50 мл слейте из бюреток заданные преподавателем объемы растворов реагентов: ГМТФК (10^{-3} М) и HCl (10^{-2} М). Отметьте происходящие при этом изменения;
- 2) дистиллированной водой доведите объем раствора до метки и, закрыв мерную колбу пробкой, тщательно его перемешайте;
- 3) налейте раствор в кювету на 3/4 высоты, протрите ее торцевые стенки фильтровальной бумагой и измерьте оптическую плотность раствора на фотоэлектроколориметре. Значение запишите. Правила работы на фотоэлектроколориметре смотрите в инструкции к прибору.

Обработка результатов:

- 1) исходные данные, результаты измерений и расчетов, а также выводы занесите в табл. Л.8.1;
- 2) объясните причину появления малиновой окраски при сливании растворов реагентов, подтвердив соответствующим уравнением реакции;
- 3) по объемам V растворов реагентов, взятых для эксперимента, с учетом их последующего разбавления до 50 мл рассчитайте их исходные концентрации C_0 в исследуемом растворе по формулам:

$$C_{0\text{HCl}} = 10^{-2} \text{ М} \frac{V_{\text{HCl}}}{50}; \quad C_{0\text{ГМТФК}} = 10^{-3} \text{ М} \frac{V_{\text{ГМТФК}}}{50};$$

- 4) по измеренной оптической плотности определите из калибровочного графика, полученного у лаборанта, равновесную концентрацию эфира $[\text{C}_{25}\text{H}_{27}\text{O}_6\text{Cl}]$ в исследуемом растворе;

Таблица Л.8.1

Результаты эксперимента

| Исходные данные | | Результаты измерений | Результаты расчетов | | | | | | |
|---|------------------|--|---|--|--|------------------|--------|-----|--|
| Объем раствора реагента V , мл | | Оптическая плотность исследуемого раствора | Исходная концентрация реагента C_0 , моль/л | | Равновесная концентрация компонента [...], моль/л | | | | |
| ГМТФК, 10^{-3} М | HCl, 10^{-2} М | | ГМТФК | HCl | Эфир | H ₂ O | ГМТФК | HCl | |
| | | | | | | | 55,56 | | |
| Результаты расчетов | | | | | | | Выводы | | |
| Равновесная степень превращения реагента α , % | | Равновесный выход эфира β , % | Константа равновесия $K_C \equiv K_C^0$ | Изменение стандартной энергии Гиббса $\Delta_r G_{298}^0$, кДж/моль | В равновесной смеси преобладают (реагенты, продукты) | | | | |
| ГМТФК | HCl | | | | | | | | |
| | | | | | | | | | |

- 5) рассчитайте равновесные концентрации реагентов (ГМТФК и HCl);
 6) направление и глубину протекания исследуемой реакции оцените, рассчитав:
 а) равновесную степень превращения каждого из реагентов

$$\alpha_{\text{ГМТФК}} = \frac{C_{0\text{ ГМТФК}} - [\text{ГМТФК}]}{C_{0\text{ ГМТФК}}} \cdot 100; \quad \alpha_{\text{HCl}} = \frac{C_{0\text{ HCl}} - [\text{HCl}]}{C_{0\text{ HCl}}} \cdot 100,$$

где [...] — равновесные молярные концентрации реагентов;

- б) равновесный выход эфира

$$\beta_{\text{C}_{25}\text{H}_{27}\text{O}_6\text{Cl}} = \frac{[\text{C}_{25}\text{H}_{27}\text{O}_6\text{Cl}]}{C_{\text{стех C}_{25}\text{H}_{27}\text{O}_6\text{Cl}}} \cdot 100,$$

где $C_{\text{стех C}_{25}\text{H}_{27}\text{O}_6\text{Cl}}$ — концентрация эфира, рассчитанная при условии полного превращения взятого в недостатке реагента в соответствии со стехиометрическим уравнением;

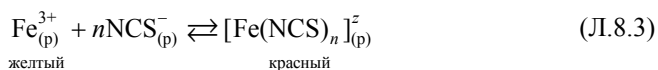
- в) константу равновесия K_C (см. (Л.8.1) и (Л.8.2));

г) изменение стандартной энергии Гиббса $\Delta_r G_{298}^0$, равное в данном случае изменению стандартной энергии Гельмгольца $\Delta_r A_{298}^0$, так как изучаемая реакция протекает в растворе при p , $V = \text{const}$ да еще и без изменения количества вещества ($\Delta v = 0$). Величина $\Delta_r A_{298}^0$ связана с константой равновесия K_C^0 соотношением

$$\Delta_r A_{298}^0 = -298,15R \ln K_C^0;$$

7) на основании полученных данных (результатов расчетов) сделайте выводы о том, какие вещества (реагенты или продукты) преобладают в равновесной смеси и в каком направлении смещено положение равновесия в исследуемой системе.

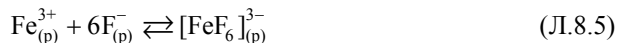
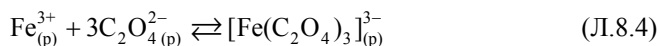
Опыт 2. Влияние посторонних веществ и изменения концентраций компонентов на положение химического равновесия. В данном опыте влияние посторонних веществ и изменения концентраций компонентов на положение химического равновесия изучается на примере обратимой гомогенной реакции, протекающей в растворе между ионом трехвалентного железа Fe^{3+} (ионом-комплекссообразователем) и изотиоцианат (роданид)-ионами NCS^- (анионами-лигандами):



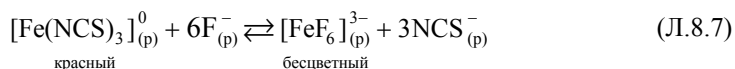
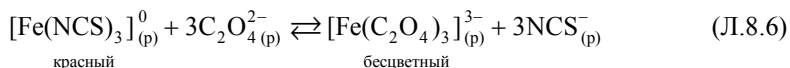
где соответственно $n = 1; 2; 3; 6$; $z = 2+; 1+; 0; 3-$.

Продуктами реакции, окрашивающими раствор в красный цвет, являются комплексы железа, состав которых зависит от концентрации реагирующих веществ. Поскольку реакция обратима, то для получения окрашенных комплексов следует брать избыток роданид-ионов. При их большом избытке красная окраска появляется даже при ничтожно малых концентрациях ионов Fe^{3+} , и продуктом, отвечающим за ее появление, является комплекс $[\text{Fe}(\text{NCS})_6]^{3-}$. При средних концентрациях ионов Fe^{3+} и NCS^- окрашенным соединением, преимущественно образующимся в растворе, является роданид железа $[\text{Fe}(\text{NCS})_3]^0$. По изменению интенсивности красной окраски судят о концентрации комплексов, т.е. о направлении смещения положения равновесия.

Протеканию данной реакции мешают анионы-лиганды, образующие с ионом Fe^{3+} более устойчивые, но бесцветные комплексы (см. табл. П.4.4). К их числу относятся фторид-, оксалат-, фосфат-ионы и некоторые другие:



В их присутствии положение равновесия реакции (Л.8.3) смещается влево из-за протекания реакций (Л.8.4), (Л.8.5), которые приводят к уменьшению концентрации Fe^{3+} -ионов. Вследствие чего роданидные комплексы разрушаются, а интенсивность красной окраски ослабевает. Объединяя (Л.8.3) и (Л.8.4), (Л.8.3) и (Л.8.5), запишем уравнения, описывающие процессы разрушения одних и образования других комплексов железа:



Положение равновесия реакций смещено вправо.

Последовательность проведения:

- 1) в химическом стакане на 50 мл смешайте по 10 мл 0,01М раствора FeCl_3 ($\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ или $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$) и 0,02М раствора NH_4NCS (или KNCS). Отметьте происходящие при этом изменения;
- 2) полученный раствор разлейте поровну в 5 конических пробирок;
- 3) первую оставьте в качестве эталона — образца сравнения окраски, во вторую, третью, четвертую и пятую добавьте на кончике шпателя кристаллическое вещество: соответственно FeCl_3 , NH_4NCS , NH_4Cl , NaF (или $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$), или по 2–3 капли их концентрированных растворов;
- 4) содержимое пробирок тщательно перемешайте интенсивным встряхиванием или с помощью стеклянных палочек до полного растворения солей. Отметьте изменение интенсивности окраски растворов в каждой из пробирок в сравнении с эталоном.

Обработка результатов:

- 1) исходные данные, наблюдения и выводы занесите в табл. Л.8.2;

Таблица Л.8.2

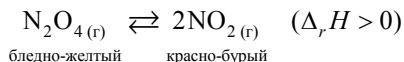
Результаты эксперимента

| Исходные данные | | Наблюдения | Выводы | | | | |
|-----------------|--|---|---|---------------------|----------------------|--------------------|---|
| № про- бирки | Добавляемое вещество | Изменение (ослабление, усиление) интенсивно- сти красной окраски раствора | Изменение (увеличение, уменьше- ние) равновесной концентрации | | | | Смещение (вправо, влево) положения равновесия в системе |
| | | | FeCl ₃ | NH ₄ NCS | Fe(NCS) ₃ | NH ₄ Cl | |
| 1 | Эталон | Красная | Первоначально установившееся равновесие в сис- теме FeCl ₃ + 3NH ₄ NCS ⇌ Fe(NCS) ₃ + 3NH ₄ Cl с равновесными концентрациями компонентов | | | | |
| 2 | FeCl ₃ | | | | | | |
| 3 | NH ₄ NCS | | | | | | |
| 4 | NH ₄ Cl | | | | | | |
| 5 | NaF(H ₂ C ₂ O ₄) | | | | | | |

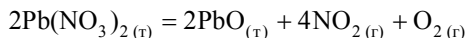
- 2) объясните причину появления интенсивной красной окраски при сливании растворов FeCl_3 и NH_4NCS ;
- 3) сформулируйте критерии химического равновесия, используя кинетическое и термодинамическое выражения закона действующих масс. Напишите выражение константы равновесия K_C ;
- 4) на основании наблюдений изменения интенсивности окраски раствора сделайте выводы об изменении равновесных концентраций компонентов и о смещении положения равновесия в системе при добавлении: а) FeCl_3 ; б) NH_4NCS ; в) NH_4Cl ; г) NaF (или $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$);
- 5) сместится ли положение равновесия в рассматриваемой системе при увеличении ее объема, т.е. при разбавлении? Ответ аргументируйте;

6) как согласуются полученные результаты с принципом Ле Шателье—Брауна и законом действующих масс?

Опыт 3. Влияние изменения температуры на смещение положения гомогенного химического равновесия. В данном опыте действие температуры на химическое равновесие изучается на примере обратимой гомогенной химической реакции термической диссоциации N_2O_4 , протекающей в газовой фазе:



Используемый для этой цели прибор (рис. Л.8.1) представляет собой запаянный стеклянный U -образный сосуд 1, колена которого погружены: одно — в стакан 2 со снегом или колотым льдом, другое — в стакан 3 с горячей водой. Сосуд заполнен газовой смесью из N_2O_4 и NO_2 , находящихся в состоянии динамического равновесия. Для ее получения в лабораторных условиях используют реакцию термического разложения нитрата свинца:



Красно-бурая окраска NO_2 обусловлена одним неспаренным электроном атома азота. Благодаря этому электрону две молекулы NO_2 объединяются в димер N_2O_4 — газ бледно-желтого цвета. Связь между атомами азота в нем осуществляется электронной парой. Предполагают, что атомы азота в N_2O_4 связаны π -связью.

При $T = 21 \dots 135^\circ\text{C}$ и $p = 760$ мм рт. ст. NO_2 существует в равновесии со своим димером N_2O_4 . Состав равновесной смеси зависит от температуры:

| | | | | | |
|--|----|----|----|-----|------|
| Температура T , $^\circ\text{C}$ | 27 | 40 | 50 | 100 | 135 |
| Массовая доля NO_2 | | | | | |
| в равновесной смеси, % | 20 | 31 | 40 | 89 | 98,7 |

Из приведенных данных видно, что нагревание газовой смеси приводит к увеличению равновесного содержания в ней NO_2 и, как следствие, к усилению интенсивности ее красно-бурой окраски. Наоборот, охлаждение увеличивает содержание в смеси N_2O_4 и тем самым ведет к ослаблению интенсивности окраски. Таким образом, процесс термической диссоциации N_2O_4 — эндотермический процесс ($\Delta_r H > 0$), обратный процесс — процесс димеризации NO_2 — экзотермический ($\Delta_r H < 0$).

Визуально оценивая интенсивность красно-бурой окраски газовой смеси в обоих коленах U -образного сосуда, можно судить о равновесной концентрации NO_2 , т.е. о смещении положения равновесия.

Последовательность проведения:

- 1) на фоне листа белой бумаги сравните интенсивность красно-бурой окраски газовой смеси в обоих коленах U -образного сосуда в исходном состоянии 1 (при комнатной температуре). Результаты запишите;
- 2) затем, перевернув его концами вниз, поместите левое колено в стакан с горячей водой, нагретой до температуры кипения, правое — в стакан со снегом или колотым льдом (см. рис. Л.8.1);

- 3) через 3...5 мин сосуд приподнимите над стаканами и на фоне листа белой бумаги наблюдайте произошедшее изменение интенсивности окраски газовой смеси в обоих коленах в сравнении с интенсивностью в исходном состоянии 1. Результаты запишите;
- 4) затем, поменяв колена местами (исходное состояние 2), снова опустите их в стаканы;
- 5) каждые 10...15 с сосуд приподнимайте и фиксируйте происходящие изменения интенсивности окраски в обоих коленах;
- 6) спустя 5 мин сосуд выньте из стаканов, положите на лист белой бумаги, отметив интенсивность бурой окраски в коленах. Далее наблюдайте ее постепенное изменение во времени в естественных условиях в течение 10...15 мин. Результаты запишите.

Обработка результатов:

- 1) условия проведения опыта, наблюдения и выводы запишите в табл. Л.8.3;

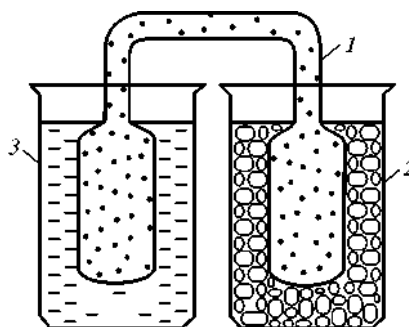


Рис. Л.8.1. Прибор для изучения влияния изменения температуры на смещение положения равновесия реакции термической диссоциации N_2O_4 :

1 — стеклянный U-образный сосуд, заполненный газовой смесью из N_2O_4 и NO_2 ; 2 — стакан со снегом или колотым льдом; 3 — стакан с горячей водой

Таблица Л.8.3

Результаты эксперимента

| Условия проведения опыта | | | | Наблюдения | Выводы | | | | |
|-----------------------------------|----------|-----------------------|--|--|--|--------|--|--|--|
| Колено <i>U</i> -образного сосуда | T , °C | Окраска газовой смеси | T , °C | Изменение (усиление, ослабление, увеличение, уменьшение) | | | Смещение (вправо, влево) положения равновесия реакции: | | |
| | | | | интенсивности красно-бурой окраски смеси | равновесной концентрации в газовой смеси | | | | величин K_x , K_p и K_C реакции: |
| | | | | | N_2O_4 | NO_2 | $N_2O_4 \rightleftharpoons 2NO_2$ | | |
| Исходное состояние 1 | | | Состояние 2 – после нагрева левого и охлаждения правого колена | | | | | | |
| Левое | | | | | | | | | |
| Правое | | | | | | | | | |
| Исходное состояние 2 | | | Состояние 3 – после нагрева правого и охлаждения левого колена | | | | | | |
| Левое | | | | | | | | | |
| Правое | | | | | | | | | |

- 2) с помощью уравнения реакции опишите равновесие, существующее в газовой смеси между ее компонентами. Приведите выражения констант равновесия K_x , K_p и K_c , согласно закону действующих масс, и установите взаимосвязь между ними для данной системы;

- 3) объясните наблюдаемые эффекты и их причину;

4) как изменяются равновесные концентрации (молярные доли) компонентов газовой смеси и степень превращения реагента α в каждом колене? Укажите, в каком направлении при этом смещается положение равновесия;

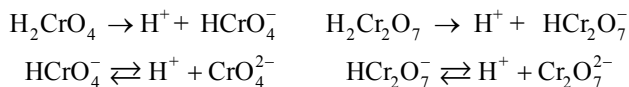
5) в какую сторону смещается положение равновесия: а) при увеличении общего давления в системе; б) при увеличении объема системы? Как при этом изменяются величины K_x , K_p , K_C ? При ответе используйте дифференциальное уравнение Планка—Ван Лаара (12.3);

6) используя термодинамические данные, рассчитайте константы равновесия K_p и K_C , а также степень превращения α реагента при $T = 0$ и 100°C процесса термической диссоциации N_2O_4 .

Опыт 4. Влияние кислотности (рН) среды на положение гомогенного равновесия. Действие кислотности среды изучается на примере протекающих в водных растворах солей и кислот реакций взаимного превращения хромат- (CrO_4^{2-}) и дихромат- ($\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$) ионов. Подобные реакции по своей природе близки к реакциям амфотерных переходов и гидролиза. Они протекают без изменения степени окисления (валентного состояния) атомов при изменении рН раствора и являются обратимыми. Равновесие в них очень подвижно и может наступать при подходе к нему с обеих сторон.

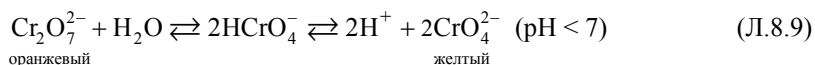
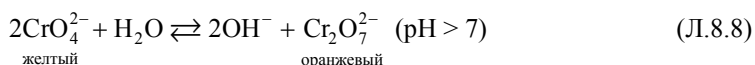
Хромовый ангидрид CrO_3 относится к кислотным оксидам, хорошо растворяется в воде, образуя хромовые кислоты $\text{H}_2\text{Cr}_n\text{O}_{3n+1}$ ($n = 1, 2, 3$). Им соответствуют соли: хроматы, дихроматы и т.д. Чем концентрированнее раствор (соли, кислоты) и выше его кислотность, тем больше степень поликонденсации в нем анионов. Образующиеся полихроматные анионы ($\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$, $\text{Cr}_3\text{O}_{10}^{2-}$, $\text{Cr}_4\text{O}_{13}^{2-}$) имеют цепочечное строение: у каждого атома хрома почти правильное тетраэдрическое окружение из атомов кислорода, один из которых выступает в роли мостика, связывающего тетраэдры CrO_4 между собой.

Из хромовых кислот наибольшее значение имеют хромовая H_2CrO_4 и дихромовая $\text{H}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ кислоты. В индивидуальном виде они не выделены, получены лишь их водные растворы, в которых они ведут себя как сильные электролиты, подвергаясь двухступенчатой диссоциации на ионы (см. табл. П.4.10):



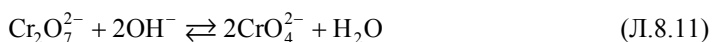
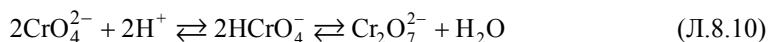
При этом лишь вторые их ступени являются обратимыми, причем положение равновесия в обеих сильно смещено влево — в сторону образования соответственно HCrO_4^- и HCr_2O_7^- ионов.

Водные растворы хроматов имеют щелочную, а дихроматов — кислотную реакцию вследствие протекающих в них реакций гидролиза, которые могут быть описаны следующими ионно-молекулярными уравнениями:



Ясно, что и в тех, и в других растворах всегда присутствуют оба аниона, находящиеся в кислотно-основном равновесии друг с другом. Положение равновесия в обеих реакциях смещено влево, поэтому водные растворы хроматов имеют желтую окраску вследствие большей концентрации в них CrO_4^{2-} -ионов, а водные растворы дихроматов — оранжевую, обусловленную преимущественным содержанием в них $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ -ионов. Хромат-ионы существуют преимущественно в нейтральных и щелочных средах, дихромат-ионы — в кислотных.

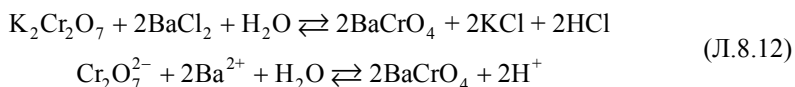
Равновесие, устанавливающееся в водных растворах хроматов и дихроматов, может быть нарушено либо действием кислот и оснований, либо введением в них катионов, образующих с хромат- или дихромат-ионами малорастворимые соединения, выпадающие в осадок. Так, увеличение концентрации водных растворов хроматов и дихроматов, подкисление первых и подщелачивание вторых приводит к смещению положения равновесия последних реакций вправо и превращению хромат-ионов в дихромат-, а дихромат-ионов, наоборот, в хромат-ионы по реакциям соответственно:



Следовательно, реакции (Л.8.10) и (Л.8.11) обратны реакциям (Л.8.8) и (Л.8.9) и близки к реакциям амфотерных переходов. О смещении положения равновесия в реакциях (Л.8.8)–(Л.8.11) в ту или иную сторону при изменении pH можно судить по изменению окраски раствора. При $\text{pH} < 6$ положение равновесия в реакции (Л.8.8) смещено уже вправо и раствор окрашен в ярко-оранжевый цвет, присущий дихромат-ионам. Положение равновесия в реакции (Л.8.9) при $\text{pH} > 6$ смещено также вправо, и при $\text{pH} > 13$ в растворе обнаруживаются только хромат-ионы. В слабокислотных растворах заметно присутствие HCrO_4^- -ионов.

При добавлении растворимых солей свинца, бария или серебра к водным растворам хроматов выпадают кристаллические осадки малорастворимых хроматов: желтые — свинца (PbCrO_4) и бария (BaCrO_4) и красно-бурый — серебра (Ag_2CrO_4). Положение равновесия в реакции (Л.8.8) при этом еще сильнее смещается влево. Аналогичные по составу осадки образуются и при добавлении таких солей к водным растворам дихроматов. Этот факт подтверждает существование равновесия между хромат- и дихромат-ионами в таких растворах, которое описывается уравнением (Л.8.9). Хотя положение равновесия реакции (Л.8.9) и смещено влево, тем не менее концентрация CrO_4^{2-} -ионов в растворе достаточна для образования осадков менее растворимых по сравнению с дихроматами хроматов свинца, бария и серебра.

По мере связывания ионов CrO_4^{2-} в малорастворимую соль происходит смещение положения равновесия реакции (Л.8.9) вправо, что приводит к накоплению в растворе водородных ионов, т.е. увеличению его кислотности. В конце концов кислотность раствора достигает такого значения, при котором образующаяся вначале малорастворимая соль становится растворимой, так что в системе устанавливается новое равновесие (на примере BaCl_2):



Для смещения приведенного равновесия вправо и практически полного осаждения BaCrO_4 необходимо связать ионы H^+ . Последнее достигается добавлением, например раствора ацетата натрия. Наоборот, увеличение концентрации водородных ионов смещает положение равновесия в реакции (Л.8.12) влево, не давая осаждаться BaCrO_4 .

В данном опыте на примере водных растворов хромата и дихромата калия предлагается проверить:

а) существование в таких растворах равновесия между хромат- и дихромат-ионами;

б) влияние на положение этого равновесия кислотности растворов и присутствия в них посторонних веществ.

П о с л е д о в а т е л ь н о с т ь п р о в е д е н и я:

1) налейте в одну пробирку 2–3 мл 0,1М водного раствора дихромата калия $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, в другую — такой же объем 0,1М водного раствора хромата калия K_2CrO_4 . Сравните окраску растворов, свои наблюдения запишите;

2) в пробирку с раствором $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ прибавьте по каплям 1М раствор NaOH , а в пробирку с раствором K_2CrO_4 — аналогичным образом 1М раствор H_2SO_4 . Отметьте изменения окраски растворов;

3) к раствору, полученному в пробирке 1, прилейте по каплям 0,5М раствор H_2SO_4 до изменения его окраски, а к полученному в пробирке 2 — аналогичным образом 2М раствор NaOH . Сравните окраску растворов с первоначальной;

4) повторив пп. 1, добавьте в обе пробирки по каплям 1М раствор BaCl_2 или $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$. Произошедшие изменения запишите;

5) осадок, полученный добавлением к раствору $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ раствора BaCl_2 , разделите поровну по трем пробиркам. В первую добавьте по каплям 5М раствор HNO_3 , во вторую и третью — растворы CH_3COOH и CH_3COONa соответственно такой же концентрации. Отметьте наблюдаемые изменения;

6) повторив пп. 1, 4, 5, проведите аналогичные эксперименты с использованием вместо BaCl_2 растворимых солей свинца и серебра: $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ или $\text{Pb}(\text{CH}_3\text{COO})_2$, AgNO_3 .

О б р а б о т к а р е з у л ь т а т о в:

1) исходные данные, уравнения протекающих реакций, наблюдения и выводы занесите в табл. Л.8.4а, Л.8.4б;

2) объясните, чем обусловлена различная окраска водных растворов $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ и K_2CrO_4 ? Какие ионы в них содержатся? Приведите в молекулярном виде уравнения реакций, обуславливающих существование этих ионов в растворах;

3) объясните изменение окраски растворов $K_2Cr_2O_7$ и K_2CrO_4 при добавлении соответственно $NaOH$ и H_2SO_4 с точки зрения смещения положения установившегося в них равновесия. Подтвердите свои выводы уравнениями протекающих реакций в молекулярном виде. Как согласуются полученные выводы с принципом Ле Шателье—Брауна?

4) укажите цвет и состав осадков, выпадающих из растворов хромата и дихромата калия при добавлении в них $BaCl_2$. Приведите в молекулярном виде уравнения соответствующих реакций. Объясните происходящие процессы с точки зрения смещения положения равновесия. Почему в обоих случаях образуется нерастворимый $BaCrO_4$? Для ответа на этот вопрос используйте числовые значения ПР (табл. П.4.11);

Таблица Л.8.4а

Результаты эксперимента

| № п/п | Исходные данные | | | Уравнение протекающей реакции |
|----------|--|--------------------------------------|---|----------------------------------|
| | Исходный раствор | | Добавляемый 1М водный раствор | |
| | Состав | Окраска | | |
| 1 | 0,1М K ₂ Cr ₂ O ₇ | | NaOH | |
| 2 | 0,1М K ₂ CrO ₄ | | H ₂ SO ₄ | |
| 3 | 0,1М K ₂ Cr ₂ O ₇ | | BaCl ₂ | |
| 4 | 0,1М K ₂ CrO ₄ | | BaCl ₂ | |
| № п/п | Наблюдения | | | Выводы |
| | Изменение окраски раствора | Образование, цвет и состав осадка | Смещение (вправо, влево) положения равновесия реакций (Л.8.8) и (Л.8.9) | |
| 1 | | | | |
| 2 | | | | |
| 3 | | | | |
| 4 | | | | |

Таблица Л.8.4б

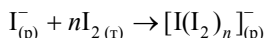
Результаты эксперимента

| Исходные данные | | Наблюдения | Выводы |
|-----------------|-------------------------------|---|--|
| № пробирки | Добавляемый 5М водный раствор | Растворение, увеличение количества осадка | Смещение (вправо, влево) положения равновесия реакции (Л.8.12) |
| 1 | HNO_3 | | |
| 2 | CH_3COOH | | |
| 3 | CH_3COONa | | |

5) почему осадок $BaCrO_4$ растворяется в растворе HNO_3 , но не растворяется в растворах CH_3COOH и CH_3COONa ? Объясните эти явления смещением положения равновесия реакции (Л.8.12). В каком направлении оно смещается при добавлении каждого из этих веществ?

Опыт 5. Влияние изменения температуры на смещение положения равновесия реакции образования йодом и крахмалом нестехиометрического соединения включения. Соединения постоянного состава в химии называют стехиометрическими, переменного — нестехиометрическими. К числу последних относят и соединения включения, или клатратные соединения (сокращенно клатраты). Они образуются в результате обратимого внедрения молекул одного вещества, называемого «гостем», в свободные полости кристалла (решетчатые клатраты) или одной большой молекулы (молекулярные клатраты) другого вещества, называемого «хозяином» X и условно обозначаются как $X \cdot mГ$, где m — среднее число молекул «гостя». Образование клатрата происходит, если размеры полостей «хозяина» достаточно велики для вхождения «гостя» и в то же время достаточно малы, чтобы его не выпустить. Молекулы включаемых соединений должны обладать определенной конфигурацией, соответствующей форме полости «хозяина» в зависимости от формы полостей различают клеточные, канальные и слоистые клатраты. Между «гостями» и «хозяевами» существует ван-дер-ваальсово взаимодействие или связи типа водородных.

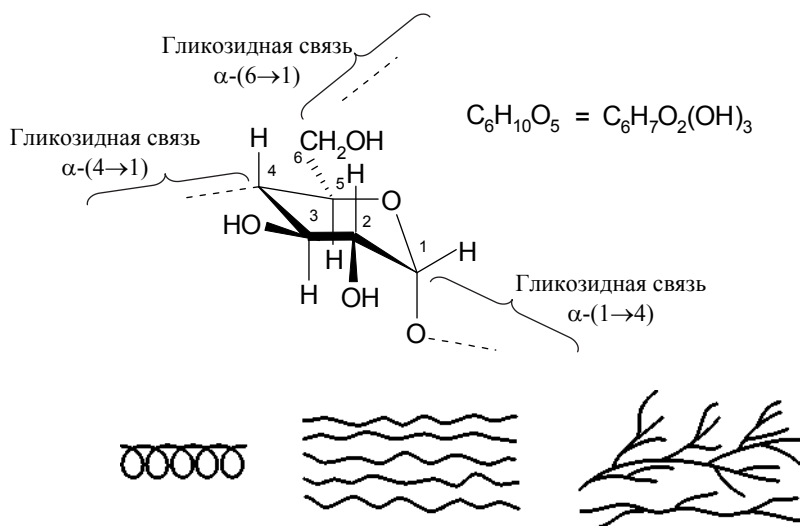
Свободный йод и крахмал образуют подобный клатрат темно-синего цвета, называемый йодокрахмалом. Йод I_2 как простое вещество представляет собой серо-черные молекулярные ромбические кристаллы с фиолетовым металлическим блеском и острым запахом. Он хорошо растворяется в этиловом спирте и плохо в воде. Его растворимость в воде значительно увеличивается в присутствии иодидов металлов. Например, он легко переходит в бесцветные водные растворы KI , окрашивая их в бурый цвет. Такие растворы получили название «йодной воды», а коричневые спиртовые растворы — «йодной настойки». Увеличение растворимости I_2 в растворах йодидов металлов обусловлено процессом комплексообразования, происходящим по схеме



где $n = 1, 2, 3$ и т.д. Образующиеся в таких растворах полийодид-ионы $[I(I_2)]^-$, $[I(I_2)_2]^-$ (или упрощенно I_3^- , I_5^-) непрочны, поэтому I_2 в них ведет себя как свободный йод.

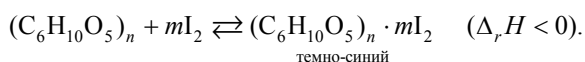
Крахмал — белое аморфное порошкообразное вещество, представляющее собой смесь двух полисахаридов: амилозы (10...20 %) и амилопектина (80...90 %). Первая хорошо растворяется в теплой воде, второй — с трудом даже в горячей воде, при этом набухает в ней с образованием растворов, похожих на вязкие коллоидные растворы крахмала (крахмальный клейстер).

Амилоза и амилопектин состоят из α -D (+) глюкопиранозных мономерных единиц (α -D-глюкозных остатков $C_6H_{10}O_5$), соединенных α -(1→4)-гликозидными связями в неразветвленные цепи у амилозы и многократно разветвленные — у амилопектина. У амилопектина в точках разветвления α -D-глюкозные остатки соединены α -(1→6)-гликозидными связями. Ниже показаны структура и строение α -D(+)-глюкопиранозной мономерной единицы макромолекул амилозы и амилопектина:



Макромолекула амилозы и отдельные участки полигликозидных цепочек амилопектина свернуты в спираль. При добавлении к водным растворам амилозы или амилопектина «йодной воды» полийодид-ионы, захватываясь во внутренний канал спирали, распадаются там с выделением свободного йода. Последний образует с амилозой аддукт характерного темно-синего цвета, а с амилопектином — темно-фиолетового. Это молекулярный канальный клатрат (кавитат), в котором макромолекулы амилозы или амилопектина являются «хозяином», а молекулы йода «гостями».

Общую формулу крахмала можно условно представить в виде $(\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_5)_n$, а уравнение реакции образования йодокрахмального соединения написать как:



Данная реакция обратима, и при комнатной температуре положение равновесия в ней смещено в сторону образования йодокрахмала, поэтому водные растворы, содержащие йод и крахмал, имеют темно-синюю окраску. Повышение температуры смещает его в противоположную сторону, вследствие чего такая окраска у нагретых растворов отсутствует. Охлаждение последних вновь приводит к ее появлению.

В данном опыте предлагается проверить изложенные факты и подтвердить основные особенности истинного химического равновесия: термодинамическую устойчивость, подвижность, динамический характер, возможность достижения системой равновесного состояния при подходе как со стороны исходных веществ, так и со стороны продуктов.

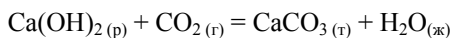
Последовательность проведения:

1) в коническую пробирку налейте 4–6 мл йодной воды или водного раствора йода. Добавьте затем туда 2–3 капли раствора крахмала (крахмального клейстера). Отметьте происходящие изменения;

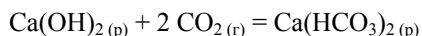
океанской воде, дает возможность морским организмам строить раковины, а птицам — нести яйца, защищенные скорлупой.

При контакте твердых карбонатных пород с водой, содержащей углекислый газ атмосферы, происходит образование гидрокарбоната. Последний существует только в растворах в условиях равновесия. Повышение или понижение парциального давления CO_2 в атмосфере изменяет его содержание в воде, а следовательно, смещает положение равновесия реакции (Л.8.13) соответственно вправо или влево.

Для получения гетерогенной системы, в которой твердая фаза в виде CaCO_3 находится в равновесии с водным раствором, содержащим CO_2 и $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$, через насыщенный водный раствор гидроксида кальция пропускают углекислый газ до образования вначале осадка CaCO_3 по реакции:



а затем его последующего полного растворения по реакции (Л.8.13). При этом суммарный процесс описывается уравнением



В полученный таким образом прозрачный раствор на кончике шпателя добавляют свежесажженного CaCO_3 так, чтобы был его небольшой избыток в виде нерастворившейся твердой равновесной фазы. Содержимое, тщательно перемешав интенсивным встряхиванием, хранят в плотно закупоренной склянке.

Растворимость углекислого газа в воде и формы нахождения его в водных растворах зависят от температуры, состава и кислотности его растворов.

П о с л е д о в а т е л ь н о с т ь п р о в е д е н и я:

- 1) содержимое склянки, представляющее собой водный раствор $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$ и CO_2 , содержащий в равновесии твердую фазу в виде CaCO_3 , хорошо взболтайте;
- 2) налейте его в три пробирки по 3–5 мл;
- 3) одну оставьте в качестве контрольного образца — эталона сравнения. Во вторую пропускайте углекислый газ из аппарата Киппа. Отметьте происходящие при этом изменения в сравнении с контрольным образцом;
- 4) третью пробирку нагрейте на пламени газовой горелки. Вновь отметьте происходящие изменения, сравнив с контрольным образцом.

О б р а б о т к а р е з у л ь т а т о в:

- 1) исходные данные, наблюдения, рассмотрение системы по правилу фаз Гиббса и выводы занесите в табл. Л.8.6;
- 2) напишите выражения констант равновесия K_C и K_X для реакции (Л.8.13), протекающей в исследуемой гетерогенной системе;
- 3) основываясь на растворимости углекислого газа, объясните причину полного растворения осадка при пропускании углекислого газа через раствор и увеличения его количества при нагревании раствора;
- 4) сделайте выводы относительно направления смещения положения равновесия реакции (Л.8.13) в зависимости от изменения концентрации CO_2 в растворе. Укажите, как они согласуются с принципом Ле Шателье — Брауна;

Таблица Л.8.6

Результаты эксперимента

| Исходные данные | | | Наблюдения | | |
|-----------------|--|---|---|------------------------------|-----------------------|
| № про- бирки | Исследуемый образец раствора | | Полное растворение или увеличение количества осадка | | |
| | Вид | Содержание CO ₂ | | | |
| 1 | Эталон: раствор, находящийся в равновесии с осадком в виде твердого CaCO ₃ : $\text{CaCO}_{3(\text{т})} + \text{CO}_{2(\text{г})} + \text{H}_2\text{O}_{(\text{ж})} \rightleftharpoons \text{Ca}(\text{HCO}_3)_2(\text{р})$; $K_C =$; $K_X =$ | | | | |
| 2 | После пропускания CO ₂ | больше, чем в эталоне | | | |
| 3 | После нагревания | меньше, чем в эталоне | | | |
| Выводы | | | Рассмотрение системы по правилу фаз Гиббса | | |
| № про- бирки | Положение равновесия реакции (Л.8.13) смещено (вправо, влево) | Преимуществен- но протекает сле- дующая реакция | Число | | |
| | | | фаз Ф | независимых компонентов К | степеней свободы С |
| 2 | | | | | |
| 3 | | | | | |

- 5) рассмотрите данную гетерогенную реагирующую систему по правилу фаз Гиббса:
 перечислите присутствующие в ней фазы и подсчитайте их общее число;
 определите число независимых компонентов;
 рассчитайте число (условное) степеней свободы;
- 6) почему число степеней свободы для одной и той же системы, находящейся в пробирках 2 и 3, одинаково? Чем это обусловлено? Приведите независимые математические уравнения (соотношения), связывающие равновесные концентрации (или равновесные молярные доли) веществ, присутствующих в системе для обоих случаев (пробирки 2 и 3).

VI♦

РАСТВОРЫ

13 ♦ Общие свойства растворов

14 ♦ Растворы электролитов

15 ♦ Свойства природной воды

Химически чистое вещество представляет собой предельное состояние, которое практически не достигается. Даже особо чистые металлы, получаемые методами вакуумной или зонной плавки, содержат определенное количество примесей, около 10^{-6} % (масс.) и по существу являются твердыми растворами. Образование растворов — фаз, не подчиняющихся стехиометрическим законам и обладающих переменным составом, существенно изменяет условия протекания химических реакций между компонентами. Растворы широко распространены в природе (особенно водные) и играют важную роль во многих отраслях промышленности и техники.

Изучение физико-химических свойств растворов, условий их образования обогащает и углубляет представления о механизме и закономерностях протекания химических процессов, поскольку непрерывность изменения состава системы — наиболее общий случай химического взаимодействия. Современная теория растворов играет важную роль в развитии неорганической и органической химии, коллоидной химии, биохимии, электрохимии, молекулярной физики, химической термодинамики, химической кинетики, науки о полимерах, тесно связана с проблемами разделения природных и промышленных смесей, получения чистых веществ.

При смешении двух и более веществ происходит образование либо новых соединений в результате протекания химической реакции, либо смеси, которую можно разделить на исходные составные части с помощью простых физических или механических методов. Такие смеси, называемые *дисперсными системами* (от лат. *dispergo* — рассеиваю, рассыпаю), могут быть неоднородными (гетерогенными) или однородными (гомогенными). Обычно термин «дисперсные системы» используют для указания на многофазность объекта. Гомогенные смеси двух и более компонентов, относительное количество которых может непрерывно меняться в различных пределах, называют *растворами*.

13.1. Основные понятия и определения

Дисперсные системы в зависимости от агрегатного состояния компонентов (твердое, жидкое, газообразное) подразделяют на 9 типов (табл. 13.1). Такие системы состоят, как правило, из двух фаз. Одна из них является сплошной и называется *дисперсионной средой*. Другая — *дисперсная фаза* — раздроблена и распределена в первой.

Свойства дисперсных систем зависят от размеров распределенных частиц. Если частицы велики по сравнению с молекулами, то дисперсные системы, называемые в этом случае *взвесями*, неустойчивы и со временем разделяются на отдельные фазы. Если распределенное вещество находится в виде отдельных молекул, то дисперсные системы состоят из одной фазы, устойчивы и не разделяются при сколь угодно долгом стоянии. Такие системы называют *молекулярными (истинными) растворами*, или просто *растворами*. Промежуточную область занимают *коллоидные растворы* (или *золи*), в которых размеры распределенных частиц находятся между размерами частиц взвесей и молекулярных растворов. К ним относятся микрогетерогенные, метастабильные системы с жидкой дисперсионной средой. Строго говоря, четких границ между рассматриваемыми областями не существует, условно принято считать взвеси системы с размерами распределенных частиц более 100 нм, а молекулярными растворами — с размерами менее 1 нм.

Дисперсные системы широко распространены в природе и играют важную роль в технике и технологии (см. табл. 13.1, а также табл. П.2.1). Так, природные воды всегда содержат взвешенные

частицы, к естественным эмульсиям относятся нефть, млечные соки растений, например каучуконосов. В живых организмах многие процессы протекают в коллоидных растворах. Примером сложной дисперсной системы может служить молоко, основными составными частями которого являются, помимо воды, жир, казеин и молочный сахар. Жир находится в виде эмульсии и со временем постепенно поднимается кверху (сливки). Казеин содержится в виде коллоидного раствора и самопроизвольно не выделяется, но может быть осажден при подкислении молока (творог). Молочный сахар находится в виде молекулярного раствора и выделяется лишь при испарении воды. В виде дисперсных систем выпускается большинство промышленных продуктов и веществ бытового потребления. Широко применяют взвеси, в частности суспензии, в химической, цементной, силикатной, горной, металлургической, бумажной, текстильной, пищевой, кожевенной и других областях промышленности. Эмульсии используют в процессах эмульсионной полимеризации, как составы для консервации изделий, смазочно-охлаждающие жидкости, препараты для обработки кожи и тканей, буровые растворы при проходке нефтяных и газовых скважин и т.д.

Таблица 13.1

Классификация дисперсных систем по агрегатному состоянию компонентов

| Дисперсионная среда | Распределенное вещество | Условное обозначение системы | Примеры гетерогенных дисперсных систем |
|---------------------|-------------------------|------------------------------|---|
| Твердая | Твердое | т–т | Твердые гетерогенные системы: минералы, сплавы, композиционные материалы, бетон |
| | Жидкое | ж–т | Капиллярные системы: жидкость в пористых телах, адсорбенты в растворах, почвы, грунты |
| | Газообразное | г–т | Пористые тела: адсорбенты и катализаторы в газах |
| Жидкая | Твердое | т–ж | Суспензии и золи: промышленные суспензии, пульпы, пасты, илы. |
| | Жидкое | ж–ж | Эмульсии: природная нефть, молоко, млечные соки растений, кремы. |
| | Газообразное | г–ж | Газовые эмульсии и пены: флотационные, противопожарные, мыльные пены |
| Газообразная | Твердое | т–г | Аэрозоли: пыли, дымы, порошки |
| | Жидкое | ж–г | Аэрозоли: туманы, в том числе промышленные, облака |
| | Газообразное | г–г | Гетерогенные системы отсутствуют |

Изучением процессов, протекающих в дисперсных системах, занимается *коллоидная химия*. В данном разделе рассмотрены основные свойства растворов.

С точки зрения термодинамики, все компоненты раствора равноценны, однако на практике используют понятия «растворитель» и «растворенное вещество». Обычно *растворителем* называют компонент, находящийся в избытке, или существующий в том же агрегатном состоянии, что и образовавшийся раствор. Остальные компоненты раствора относят к *растворенным веществам*. Для выражения состава раствора используют различные величины. Наиболее распространенные из них, такие как массовая доля, молярная доля, массовая концентрация, молярная концентрация, молярная концентрация эквивалентов и моляльная концентрация, рассмотрены в гл. 2.

По агрегатному состоянию различают *газовые*, *жидкие* и *твердые* растворы. Как известно, газы всегда самопроизвольно смешиваются и образуют гомогенные системы. Примером газового раствора служит воздух. Образование однородных твердых фаз переменного состава возможно, если растворенное вещество заменяет в кристаллической структуре растворителя атом на атом, ион на ион или молекулу на молекулу (твердый раствор замещения), или атомы (молекулы) растворенного вещества располагаются в междоузлиях кристаллической решетки растворителя (твердый раствор внедрения). К твердым растворам относятся многие металлические сплавы, например сплав серебра и золота. Изучением твердых растворов занимается *кристаллохимия*.

Образование жидких растворов обычно сопровождается процессом сольватации. Под *сольватацией* понимают совокупность энергетических и структурных изменений, происходящих в растворе. В результате межмолекулярных (ориентационных, индукционных, дисперсионных) и ион-молекулярных взаимодействий (см. гл. 4) в растворе возникают соединения — *сольваты*, представляющие собой частицы растворенного вещества, окруженные определенным (или переменным) числом молекул растворителя (*сольватной оболочкой*). Различают *ближнюю* и *дальнюю* сольватации, выделяя *первичную* и *вторичную* сольватные оболочки. В первичную сольватную оболочку входят молекулы растворителя, находящиеся в непосредственной близости к частице и совершающие движение в растворе вместе с ней. Число молекул растворителя в первичной сольватной оболочке называют *координационным числом сольватации*. Во вторичную сольватную оболочку входят молекулы растворителя, находящиеся на больших расстояниях от частицы растворенного вещества, но ориентированные вокруг частицы определенным образом.

Сольваты тем легче образуются и тем более устойчивы, чем более полярны частицы растворенного вещества и растворителя. Так, сольватация

очень сильно проявляется в водных растворах (в этом случае ее называют *гидратацией*) и особенно в водных растворах электролитов. Она является причиной образования аквакомплексов и кристаллогидратов.

Процесс растворения тесно связан с диффузией. В результате диффузии растворенное вещество равномерно распределяется по всему объему растворителя. По мере растворения новых порций концентрация растворенного вещества увеличивается, вязкость раствора возрастает, диффузия замедляется, уменьшается число свободных (не участвующих в образовании сольватов) молекул растворителя. Процесс растворения протекает самопроизвольно до тех пор, пока химический потенциал (см. гл. 6) чистого компонента μ_i^0 превышает химический потенциал данного компонента в растворе μ_i . При $\mu_i^0 = \mu_i$ в системе устанавливается равновесие:

чистый компонент \rightleftharpoons растворенный компонент.

Иными словами, больше вещества при данных условиях раствориться не может. Такой раствор называется *насыщенным*, а концентрация (состав) насыщенного раствора — *растворимостью*. В справочниках часто растворимость выражают через *коэффициент растворимости* k_s , равный отношению массы растворенного вещества m_i к массе растворителя m_s : $k_s = m_i / m_s$.

Растворимость веществ определяется физическим и химическим сродством молекул растворителя и растворенного вещества, т.е. зависит от энергии межмолекулярного взаимодействия в чистых компонентах. Если значения энергии взаимодействия близки, растворимость, как правило, высока, а если сильно различаются — мала. Отсюда следует эмпирическое правило, установленное еще алхимиками: подобное растворяется в подобном. Так вещества, состоящие из полярных молекул, и вещества с ионным типом связи хорошо растворяются в полярных растворителях (воде, этаноле, жидком аммиаке), а неполярные вещества — в неполярных растворителях (бензоле, сероуглероде). Например, наличие или отсутствие ион-дипольных, диполь-дипольных взаимодействий или водородной связи обуславливает при смешении жидкостей:

неограниченную взаимную растворимость. Как правило, это смеси полярных веществ, таких как вода H_2O —серная кислота H_2SO_4 , вода H_2O —этанол $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$, или неполярных веществ, таких как бензол C_6H_6 —толуол $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_3$;

полную взаимную нерастворимость. Обычно это смеси полярных и неполярных жидкостей, например вода H_2O —бензол C_6H_6 ;

ограниченную взаимную растворимость. В таких системах, состоящих из полярных и малополярных жидкостей, при определенных концентрациях и в определенном интервале температур образуются гомогенные растворы,

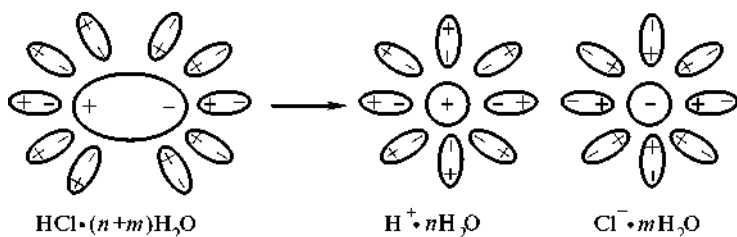


Рис. 13.1. Схема гидратации молекулы HCl

однако изменение условий приводит к расслоению жидкостей. Примером служит смесь воды H_2O и анилина $\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2$.

Растворенные вещества можно классифицировать по их исходному агрегатному состоянию: газы, жидкости, твердые соединения, а также по свойствам, проявляемым ими в растворах: электролиты и неэлектролиты.

Согласно теории электролитической диссоциации, *электролитами* называют вещества, которые в растворе или расплаве самопроизвольно частично или полностью распадаются на ионы — заряженные частицы, способные к самостоятельному существованию. К электролитам относятся твердые вещества с ионной кристаллической решеткой или вещества, состоящие из молекул с полярной связью, т.е. большинство кислот, оснований и солей. При попадании электролита в полярный растворитель (в частности, в воду) происходит ослабление и разрыв связей между атомами в молекуле растворенного вещества, что приводит к образованию сольватированных (гидратированных) заряженных частиц — положительно заряженных *катионов* и отрицательно заряженных *анионов*. Например, диссоциация газообразного хлороводорода HCl (рис. 13.1) и кристаллического хлорида натрия NaCl (рис. 13.2) в водном растворе может быть представлена следующим образом:

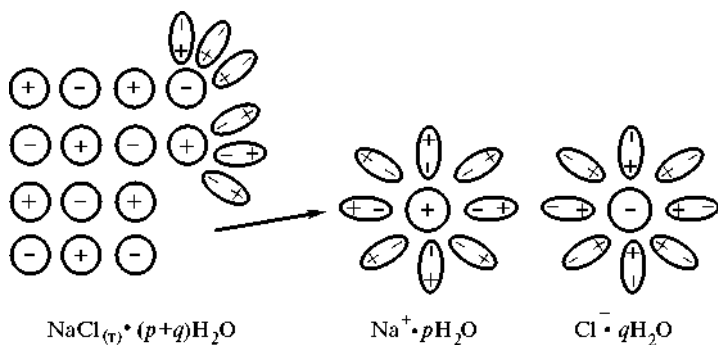
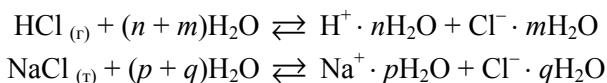


Рис. 13.2. Схема гидратации кристаллического NaCl



Процесс распада полярного вещества в растворе на ионы называют *электролитической диссоциацией* (ионного — *ионизацией*). По способности к электролитической диссоциации электролиты условно подразделяют на сильные и слабые. К *сильным электролитам* обычно относят вещества, которые в растворе практически полностью диссоциированы на ионы. *Слабыми электролитами* считают вещества, степень диссоциации которых невелика. Понятие *степени диссоциации электролита* α как величины, равной отношению числа распавшихся (диссоциированных) молекул $N_{\text{дисс}}$ к общему числу молекул N_0 электролита,

$$\alpha = \frac{N_{\text{дисс}}}{N_0},$$

было введено С. Аррениусом (1887) — создателем первой количественной теории растворов электролитов.

Теория электролитической диссоциации и основанная на ней классификация кислот и оснований (см. гл. 1) в полной мере применимы лишь к водным растворам. Для процессов, протекающих в неводных средах или без участия растворителя, разработано несколько обобщенных теорий кислот и оснований. Так, согласно *протонной теории* Брэнстеда и Лоури (1923), к кислотам относятся вещества — доноры протона, а к основаниям — акцепторы протона (см. § 9.3). В *электронной теории* Льюиса (1923) кислотно-основное взаимодействие есть результат образования донорно-акцепторной связи, где кислота — акцептор, а основание — донор электронных пар. В дальнейшем ограничимся рассмотрением процессов, протекающих в водных растворах, и представлениями теории электролитической диссоциации.

Сольватация *неэлектролитов* не приводит к диссоциации их молекул. Образование растворов электролитов и неэлектролитов, несмотря на различие электрохимических свойств, определяется общими термодинамическими характеристиками.

13.2. Термодинамические характеристики процесса образования растворов

Термодинамическим условием самопроизвольного образования раствора является уменьшение энергии Гиббса системы $\Delta_s G < 0$, определяемой по уравнению

$$\Delta_s G = \Delta_s H - T \Delta_s S, \quad (13.1)$$

где $\Delta_s H$ — энтальпия (теплота) растворения; $\Delta_s S$ — энтропия растворения (от англ. solution — раствор).

Образование растворов протекает как с поглощением ($\Delta_s H > 0$), так и с выделением ($\Delta_s H < 0$) теплоты, поскольку сопровождается эндотермическими процессами разрушения исходных связей растворителя и растворенного вещества и экзотермическим процессом образования новых связей (сольватацией). Различают интегральные, промежуточные и дифференциальные энтальпии растворения.

Интегральная энтальпия растворения $\Delta_s H_{\text{инт}}$ — это тепловой эффект растворения 1 моль вещества в некотором количестве чистого растворителя. Ее можно рассчитать по формуле

$$\Delta_s H_{\text{инт}} = \frac{\Delta_s H}{n_i}, \quad (13.2)$$

где n_i — число молей растворенного вещества. В свою очередь,

$$\Delta_s H = -m c_p \Delta T, \quad (13.3)$$

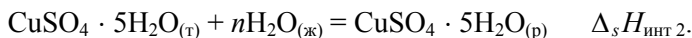
где m — масса раствора; c_p — удельная изобарная теплоемкость раствора; ΔT — изменение температуры.

В случае, если растворенное вещество кристаллизуется из раствора в виде кристаллогидрата (например, $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ или, точнее, $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_5]\text{SO}_4$), можно рассчитать *интегральную энтальпию гидратации* $\Delta_h H_{\text{инт}}$ — теплоту, выделяемую при образовании 1 моль кристаллогидрата (от англ. hydration — гидратация). Так, процесс растворения в воде соли CuSO_4 можно считать состоящим из двух стадий:

гидратация безводной соли



растворение образовавшегося гидрата



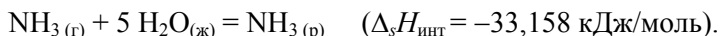
Количество теплоты $\Delta_s H_{\text{инт } 1}$, выделяющееся при растворении безводной соли, равно алгебраической сумме тепловых эффектов этих двух процессов, если составы растворов, образующихся при растворении безводной соли и кристаллогидрата, одинаковы:

$$\Delta_s H_{\text{инт } 1} = \Delta_h H_{\text{инт}} + \Delta_s H_{\text{инт } 2}. \quad (13.4)$$

Следовательно,

$$\Delta_n H_{\text{инт}} = \Delta_s H_{\text{инт} 1} - \Delta_s H_{\text{инт} 2}.$$

Для данных растворителя и растворенного вещества можно приготовить много различных по концентрации растворов, поэтому число интегральных энтальпий растворения в данной системе может быть велико. При написании термохимических уравнений процессов растворения указывают концентрацию раствора, которую часто выражают величиной *разбавления* n , т.е. числом молей растворителя, приходящимся на 1 моль растворенного вещества. Например,



Особый интерес представляют первая и полная интегральные энтальпии растворения. *Первой интегральной* энтальпией растворения называют теплоту растворения 1 моль вещества в бесконечно большом количестве растворителя. В результате процесса образуется бесконечно разбавленный раствор. *Полной интегральной* энтальпией растворения называют теплоту растворения 1 моль вещества в таком количестве растворителя, которое необходимо для образования насыщенного раствора. Первая и полная интегральные энтальпии растворения, как правило, различаются по величине и нередко — по знаку. Чем больше растворимость данного вещества, тем больше разность между их значениями. Для малорастворимых веществ обе величины практически совпадают.

Промежуточной энтальпией растворения называют теплоту растворения 1 моль вещества в растворе, уже содержащем некоторое количество этого вещества. Если растворение 1 моль происходит в бесконечно большом количестве раствора, тепловой эффект называют *дифференциальной энтальпией растворения* $\Delta_s H_{\text{диф}}$. В этом случае концентрация раствора практически не изменяется, или, точнее, возрастает на бесконечно малую величину, которой пренебрегают. Дифференциальная энтальпия растворения в растворе, концентрация которого отличается от концентрации насыщенного раствора на бесконечно малую величину, называют *последней энтальпией растворения*.

Интегральная и дифференциальная энтальпии растворения связаны между собой соотношением

$$\Delta_s H_{\text{инт}} = n \int_n^{\infty} \frac{\Delta_s H_{\text{диф}}}{n^2} dn.$$

Тепловые эффекты растворения веществ различны при разных значениях температуры. По уравнению Кирхгофа (см. гл. 6), зависимость энтальпии растворения от температуры определяется величинами теплоемкости растворителя и заданного раствора

$$\left(\frac{\partial \Delta_s H}{\partial T} \right)_p = \Delta_s c_p,$$

где $\Delta_s c_p$ — разность молярных изобарных теплоемкостей чистого растворителя и раствора конечной концентрации.

Для термодинамического описания реальных растворов используют понятие избыточных термодинамических функций, определяемых как разность каких-либо термодинамических свойств реального и идеального растворов одного и того же состава. В *идеальных растворах* сила межмолекулярного взаимодействия однородных и разнородных частиц одинакова (в смесях идеальных газов межмолекулярное взаимодействие отсутствует), поэтому выполняются следующие условия:

при образовании идеального раствора не изменяются объем, внутренняя энергия и энтальпия системы: $\Delta_s V = 0$, $\Delta_s U = 0$, $\Delta_s H = 0$;

зависимость химического потенциала компонента от состава идеального раствора имеет вид, аналогичный зависимости химического потенциала компонента идеальной газовой смеси от состава:

$$\mu_i = \mu_i^0 + RT \ln X_i,$$

где μ_i^0 — стандартный химический потенциал i -го компонента; X_i — молярная доля i -го компонента в растворе;

изменение энтропии при смешении n_1 молей растворителя и n_2 растворенного вещества можно найти по уравнению, аналогичному для смеси идеальных газов:

$$\Delta_s S = -n_1 R \ln X_1 - n_2 R \ln X_2.$$

Понятие идеального раствора — абстрактное, поскольку свойства идеального раствора не зависят от природы компонентов, а определяются только его составом. Реальные растворы могут лишь в той или иной степени приближаться к идеальным. Так, при смешении жидкостей, молекулы которых неполярны и сходны между собой по структуре и химическим связям, тепловые и объемные изменения очень малы, как, например, при смешении бензола C_6H_6 и толуола $C_6H_5CH_3$: $\Delta_s V \approx 0$ и $\Delta_s H \approx 0$. Близки к идеальным и бесконечно разбавленные растворы.

Таким образом, определяя избыточные (отличные от нуля) энтальпии растворения, можно получить важную информацию о протекающих в растворах процессах, а также на основании закона Гесса (см. гл. 5) рассчитать энтальпии образования многих жидких и кристаллических веществ. Весьма ценную информацию дают и избыточные энтропии растворения, характеризующие степень неупорядоченности системы.

Растворимость газов, жидких и твердых веществ в жидкостях определяется не только природой компонентов, но и изменяется в широких пределах в зависимости от давления и температуры. Влияние давления на растворимость количественно можно описать уравнением изотермы растворения

$$\left(\frac{\partial \ln X_i}{\partial p} \right)_T = - \frac{\Delta_s V_i}{RT}, \quad (13.5)$$

где X_i — молярная доля i -го компонента в насыщенном растворе; p — давление; $\Delta_s V_i$ — изменение объема 1 моля i -го компонента при переходе из чистого состояния в состояние насыщенного раствора. Для газов при относительно небольших давлениях $\Delta_s V_i < 0$, поэтому с увеличением давления растворимость газов в жидкостях увеличивается. Эта закономерность выражается *законом Генри* (1802):

$$p_i = K_i X_i, \quad (13.6)$$

где p_i — парциальное давление газа над раствором; K_i — *постоянная Генри* для i -го компонента; X_i — молярная доля i -го газа в растворе. Закон Генри не выполняется, если растворение газа в жидкости сопровождается образованием новых химических веществ. Например, растворение в воде аммиака приводит к образованию гидроксида аммония ($\text{NH}_3 + \text{H}_2\text{O} = \text{NH}_4\text{OH}$), а растворение углекислого газа — к образованию угольной кислоты ($\text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O} = \text{H}_2\text{CO}_3$). Для жидкостей и твердых тел влияние давления на растворимость незначительно, так как для них, как правило, $\Delta_s V_i \approx 0$.

Влияние температуры на растворимость количественно выражает уравнение изобары растворения

$$\left(\frac{\partial \ln X_i}{\partial T} \right)_p = \frac{\Delta_s H_{\text{инт } i}^*}{RT^2}, \quad (13.7)$$

где $\Delta_s H_{\text{инт } i}^*$ — энтальпия перехода 1 моль i -го компонента из чистого состояния в состояние насыщенного раствора (полная интегральная энтальпия растворения). Если $\Delta_s H_{\text{инт } i}^* > 0$, то растворимость увеличивается с ростом температуры, если $\Delta_s H_{\text{инт } i}^* < 0$ — уменьшается. Растворение газов в жидкостях в основном экзотермический процесс, поэтому растворимость большинства газов уменьшается с ростом температуры. Например, при $T = 0^\circ\text{C}$ в 100 г воды растворяется 5,56 мл метана CH_4 , а при $T = 100^\circ\text{C}$ — 1,70 мл. Для жидкостей и твердых тел наблюдается как увеличение, так и уменьшение растворимости с ростом температуры, а также встречаются случаи, когда растворимость практически не зависит от температуры ($\Delta_s H_{\text{инт } i}^* \approx 0$). На-

пример, растворимость хлорида кальция CaCl_2 увеличивается с ростом температуры (при $T = 20^\circ\text{C}$ она составляет 74,5 г на 100 г воды, а при $T = 80^\circ\text{C}$ — 147,0 г на 100 г H_2O), а растворимость гидроксида кальция $\text{Ca}(\text{OH})_2$ — уменьшается (при $T = 20^\circ\text{C}$ она составляет 0,160 г на 100 г воды, а при $T = 80^\circ\text{C}$ — 0,092 г на 100 г H_2O).

13.3. Коллигативные свойства растворов

Все растворы обладают некоторыми общими свойствами, которые зависят от соотношения числа частиц компонентов, природы растворителя и практически не зависят от природы растворенного вещества. Общие (коллигативные) свойства раствора — это свойства идеального раствора.

Одно из важных явлений, характерных для жидких растворов, — понижение давления насыщенного пара компонентов по сравнению с давлением насыщенного пара чистых веществ. *Давление насыщенного пара* при данной температуре характеризует равновесие между жидким и газообразным состоянием вещества в закрытой системе, возникающее на границе раздела фаз вследствие выравнивания скоростей эндотермического процесса испарения и экзотермического процесса конденсации. В растворе концентрация молекул данного компонента в поверхностном слое меньше, чем в чистом веществе, поэтому равновесие достигается при меньшем давлении насыщенного пара.

Условие равновесия представляет собой равенство химических потенциалов компонента в растворе μ_i и в паре над раствором μ_i^* : $\mu_i = \mu_i^*$. Предположим, что раствор и пар над ним подчиняются законам идеального раствора и идеального газа соответственно, тогда

$$\begin{aligned}\mu_i &= \mu_i^0 + RT \ln X_i; \\ \mu_i^* &= \mu_i^0 + RT \ln p_i,\end{aligned}$$

где X_i — молярная доля i -го компонента в растворе; p_i — давление насыщенного пара i -го компонента над раствором. Дифференцируя эти уравнения и используя условие равновесия, получаем

$$d \ln p_i = d \ln X_i.$$

Интегрируя это уравнение в пределах по давлению от p_i^0 (p_i^0 — давление насыщенного пара чистого компонента) до p_i и по молярной доле от 1 до X_i , имеем

$$\ln \frac{p_i}{p_i^0} = \ln X_i$$

или

$$p_i = p_i^0 X_i. \quad (13.8)$$

Выражение (13.8) количественно отражает связь между концентрацией летучего компонента в идеальном растворе и давлением его пара над раствором (не имеет значения, будет ли этот компонент растворителем или растворенным веществом). Его называют *законом Рауля*: давление насыщенного пара летучего компонента раствора прямо пропорционально его молярной доле в растворе.

В случае когда все компоненты раствора летучие, общее давление пара над раствором, согласно закону Дальтона, равно сумме парциальных давлений его компонентов: $p_{\text{общ}} = \sum_i p_i$. Уравнение (13.8) характеризует линей-

ную зависимость давлений насыщенного пара компонента от его молярной доли в растворе, что возможно только в идеальных растворах (рис. 13.3, а). Для реальных растворов линейная зависимость общего давления от состава раствора нарушается: наблюдаются положительные (рис. 13.3, б) и отрицательные (рис. 13.3, в) отклонения.

Причина отклонений от закона Рауля заключается в межмолекулярном взаимодействии частиц растворенного вещества и растворителя (сольватации). Если энергия взаимодействия однородных частиц превышает энергию взаимодействия разнородных частиц ($E_{A-A} > E_{A-B}$ и $E_{B-B} > E_{A-B}$), что характерно для эндотермических процессов растворения ($\Delta_s H > 0$), то необходимо меньше энергии для перехода в пар молекул А, окруженных молекулами В, и молекул В, окруженных молекулами А. В этом случае имеют место положительные отклонения от закона Рауля. Если же энергия взаимодействия однородных частиц меньше энергии взаимодействия разнородных частиц ($E_{A-A} < E_{A-B}$ и $E_{B-B} < E_{A-B}$), что характерно для экзотермических про-

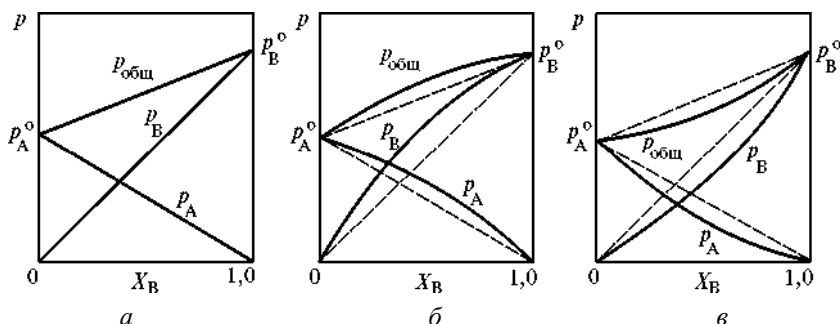


Рис. 13.3. Зависимость парциальных давлений насыщенного пара летучих компонентов А p_A и В p_B и общего давления насыщенного пара $p_{\text{общ}}$ от состава смеси X_B для идеальных (а) и неидеальных (б, в) растворов

цессов растворения ($\Delta_s H < 0$), то для перехода в пар молекул А и молекул В требуется больше энергии. Поэтому отрицательные отклонения имеют место, когда процесс растворения сопровождается выделением теплоты.

Если растворяемое вещество — нелетучее соединение, то давление насыщенного пара над таким раствором понижается по сравнению с давлением насыщенного пара чистого растворителя, и это понижение давления в соответствии с законом Рауля пропорционально молярной доле растворенного вещества. Для растворов неэлектролитов его можно вычислить по формуле

$$\Delta p = p_1^0 - p_1 = p_1^0 - p_1^0 X_1 = p_1^0 (1 - X_1) = p_1^0 X_2, \quad (13.9)$$

где индекс «1» относится к растворителю, а индекс «2» — к растворенному веществу.

Выражение (13.9) можно записать в виде

$$\frac{\Delta p}{p_1^0} = X_2 \quad (13.10)$$

и закон Рауля сформулировать следующим образом: относительное понижение давления пара над раствором равно молярной доле растворенного вещества в жидкой фазе.

Понижение давления пара растворителя над раствором определяется в основном количеством растворенных частиц. Однако количество растворенных частиц в растворах электролитов, в отличие от растворов неэлектролитов, определяется не только концентрацией раствора, но и степенью диссоциации электролита, поскольку, как уже отмечалось, все молекулы или часть молекул электролита в растворе распадаются на ионы. Поэтому в (13.10) следует ввести *коэффициент диссоциации (коэффициент ионизации) i* , учитывающий увеличение числа частиц в растворе в результате электролитической диссоциации.

Коэффициент диссоциации i показывает, во сколько раз число частиц в растворе электролита больше числа частиц в растворе неэлектролита той же концентрации, т.е. для растворов неэлектролитов $i = 1$, а для растворов электролитов $i > 1$. Если в результате диссоциации одной молекулы электролита образовалось n ионов (например, при диссоциации уксусной кислоты $n = 2$: $\text{CH}_3\text{COOH} \rightleftharpoons \text{CH}_3\text{COO}^- + \text{H}^+$, а при диссоциации гидроксида железа (II) $n = 3$: $\text{Fe}(\text{OH})_2 \rightleftharpoons \text{Fe}^{2+} + 2\text{OH}^-$), то число ионов в 1 л раствора

$$N_{\text{дис}} = N_{\text{ион}} = \alpha n C N_A,$$

а число недиссоциированных молекул растворенного вещества

$$N_{\text{недисс}} = (1 - \alpha)CN_A,$$

где $\alpha = \frac{N_{\text{дисс}}}{N_0}$ — степень диссоциации электролита ($N_0 = N_{\text{дисс}} + N_{\text{недисс}}$); C —

молярная концентрация раствора, моль/л; N_A — число Авогадро, моль⁻¹.

Таким образом, коэффициент диссоциации i связан со степенью диссоциации α электролита соотношением:

$$i = \frac{N_{\text{недисс}} + N_{\text{ион}}}{N_0} = \frac{(1 - \alpha)CN_A + \alpha n CN_A}{CN_A} = (1 - \alpha) + \alpha n = 1 + \alpha(n - 1). \quad (13.11)$$

Отсюда

$$\alpha = \frac{i - 1}{n - 1}. \quad (13.12)$$

Поскольку молярная доля растворенного неэлектролита в растворе $X_2 = n_2 / (n_2 + n_1)$, где n_2 — количество растворенного вещества, моль; n_1 — количество вещества растворителя, моль, то уравнение (13.10) для раствора электролита приобретает вид

$$\frac{\Delta p}{p_1^0} = \frac{in_2}{in_2 + n_1} \quad (13.13)$$

и, значит, по относительному изменению давления пара растворителя над раствором известного состава можно определить степень диссоциации электролита.

Как следствие понижения давления пара растворителя над раствором нелетучего вещества повышается температура кипения и понижается температура замерзания (кристаллизации, отвердевания) раствора по сравнению с чистым растворителем. Температуре кипения жидкости соответствует температура, при которой давление ее насыщенного пара равно внешнему давлению (так, при давлении 101,3 кПа температура кипения воды равна 100 °С). Температура замерзания — это температура, при которой давление пара над жидкостью становится равным давлению пара над твердой фазой (при давлении 101,3 кПа температура замерзания воды равна 0 °С).

Повышение температуры кипения и понижение температуры замерзания раствора по сравнению с чистым растворителем иллюстрирует рис. 13.4. Давление пара над раствором нелетучего вещества всегда ниже давления насыщенного пара над растворителем при той же температуре, поэтому линия DF , характеризующая зависимость давления насыщенного пара над раствором от температуры, лежит ниже линии OC , характеризующей равновесие между чистым растворителем и его паром. Следовательно, температура кипения, соответствующая точке пересечения линии атмосферного давления с кривой равновесия «жидкость \rightleftharpoons пар», для раствора $T_{\text{кип } 2}$ будет больше, чем

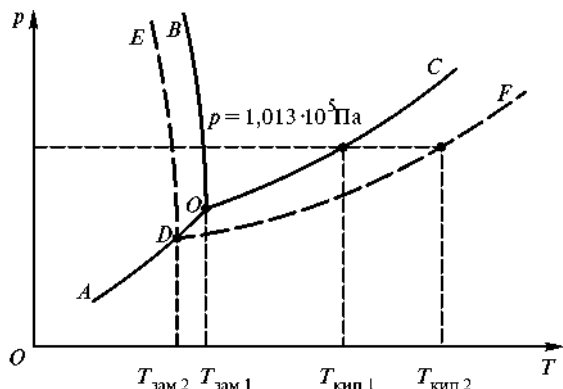


Рис. 13.4. Фазовая диаграмма чистого растворителя (сплошная линия) и раствора (пунктирная линия):

AO — линия равновесия между чистым твердым растворителем и его паром; OC — линия равновесия между чистым жидким растворителем и его паром; OB — линия равновесия между чистым твердым растворителем и жидким растворителем; DF — зависимость давления насыщенного пара над раствором нелетучего вещества от температуры; DE — линия равновесия между чистым твердым растворителем и раствором данного состава; O — тройная точка (равновесие между твердым, жидким и парообразным растворителем); $T_{\text{кип } 1}$ — температура кипения чистого растворителя при атмосферном давлении; $T_{\text{кип } 2}$ — температура кипения раствора данного состава; $T_{\text{зам } 1}$ — температура замерзания чистого растворителя; $T_{\text{зам } 2}$ — температура замерзания раствора данного состава (различия утрированы для наглядности)

для растворителя $T_{\text{кип } 1}$. Очевидно также (см. рис. 13.4), что температура замерзания раствора $T_{\text{зам } 2}$ меньше температуры замерзания растворителя $T_{\text{зам } 1}$.

Установлено, что повышение температуры кипения раствора $\Delta T_{\text{кип}}$ и понижение температуры его замерзания $\Delta T_{\text{зам}}$ пропорциональны концентрации раствора:

$$\Delta T_{\text{кип}} = iEC_m, \quad (13.14)$$

$$\Delta T_{\text{зам}} = iKC_m, \quad (13.15)$$

где E — *эбулиоскопическая постоянная* растворителя, $\text{К} \cdot \text{кг/моль}$; C_m — моляльная концентрация раствора, моль/кг ; K — *криоскопическая постоянная* растворителя, $\text{К} \cdot \text{кг/моль}$. Эбулиоскопическая и криоскопическая постоянные растворителя показывают, на сколько градусов повышается температура кипения и понижается температура замерзания при растворении в 1 кг растворителя 1 моль неэлектролита.

Отметим, что по (13.14) и (13.15) можно определить температуру начала кипения и замерзания растворов, поскольку по мере выкипания и кристаллизации растворителя концентрация нелетучего растворенного вещества увеличивается, соответственно повышается температура кипения и понижается темпе-

ратура замерзания раствора. Таким образом, раствор, в отличие от растворителя, не имеет постоянной температуры кипения и температуры замерзания, а кипит и отвердевает в определенном интервале температур.

При измерении температуры начала кипения и замерзания растворов получают важную информацию о взаимодействии растворителя и растворенного вещества, о составе и свойствах последнего, например, определяют коэффициент диссоциации электролита. Используя (13.14) и (13.15), можно рассчитать молярную концентрацию C_m неэлектролита ($i = 1$), а по (2.12) — его молярную массу M (г/моль):

$$M = \frac{m}{C_m m_s} = \frac{mE}{\Delta T_{\text{кип}} m_s} = \frac{mK}{\Delta T_{\text{зам}} m_s}, \quad (13.16)$$

если известны масса растворенного вещества m (г) и масса растворителя m_s (кг), что очень важно для сложных органических молекул.

Коллигативное свойство растворов — *осмотическое давление*. Если раствор и растворитель разделить полупроницаемой перегородкой, через которую могут проникать только молекулы растворителя, то вследствие разности химических потенциалов (химический потенциал растворителя в растворе μ_{ip} меньше химического потенциала чистого растворителя μ_1 : $\mu_{\text{ip}} < \mu_1$) растворитель будет диффундировать через перегородку (рис. 13.5). Процесс односторонней диффузии растворителя через полупроницаемую перегородку называется *осмосом* (от греч. *osmos* — давление).

Для того чтобы получилась полностью гомогенная система, весь растворитель должен перейти в раствор. Однако по мере диффузии растворителя объем раствора возрастает и давление на перегородку со стороны раствора увеличивается. Возникает гидростатическая сила, препятствующая осмосу (рис. 13.5). *Осмотическое давление* равно избыточному внешнему давлению, которое нужно приложить к раствору, чтобы осмос прекратился и в системе установилось равновесие.

Как показал Я. Вант-Гофф (1884), для разбавленных растворов осмотическое давление π определяется молярной концентрацией раствора (уравнение Вант-Гоффа):

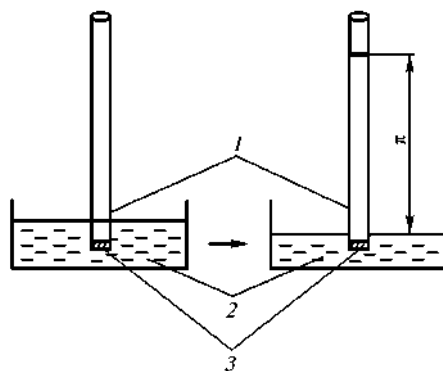


Рис. 13.5. Схема осмоса:

1 — раствор; 2 — растворитель; 3 — полупроницаемая мембрана

$$\pi = iCRT, \quad (13.17)$$

где i — коэффициент диссоциации, названный Вант-Гоффом *изотоническим коэффициентом*; C — концентрация раствора, моль/м³.

Для идеальных бинарных растворов зависимость осмотического давления от состава выражается *уравнением Ван Лаара*:

$$\pi = \frac{RT}{V_{M1}} \ln \frac{p_1^0}{p_1}, \quad (13.18)$$

где V_{M1} — молярный объем чистого растворителя; p_1^0 — давление насыщенного пара растворителя; p_1 — давление насыщенного пара над раствором при температуре T . Уравнение (13.18) свидетельствует о связи осмоса с законом Рауля и его следствиями.

Осмотические явления широко распространены в природе. Осмос имеет большое значение для растительных и животных организмов, поскольку способствует необходимому обводнению клеток и межклеточных структур. Так, осмотическое давление крови, лимфы и тканевых жидкостей человека при $T = 37^\circ\text{C}$ равно $\pi = 7,7$ атм, поэтому концентрация физиологических растворов должна соответствовать этому значению (физиологические растворы должны быть изотоническими). Осмос — главная сила, обеспечивающая движение воды в растениях и ее подъем от корней до вершин. У пустынных растений π достигает до 170 атм. Явлением осмоса обусловлено то, что пресноводные рыбы не могут жить в морской воде, а морские — в речной.

В технике используют *обратный осмос* — явление перехода растворителя из раствора через полупроницаемую мембрану, возникающее, если со стороны раствора приложить давление, превышающее осмотическое (рис. 13.6). Используя мембранные методы разделения компонентов, основанные на явлении обратного осмоса, можно проводить опреснение морской воды, очистку сточных и технологических вод при температуре окружающей среды, без фазовых превращений и применения химических реагентов, т.е. создавать малоэнергоёмкие и экологически чистые производства.

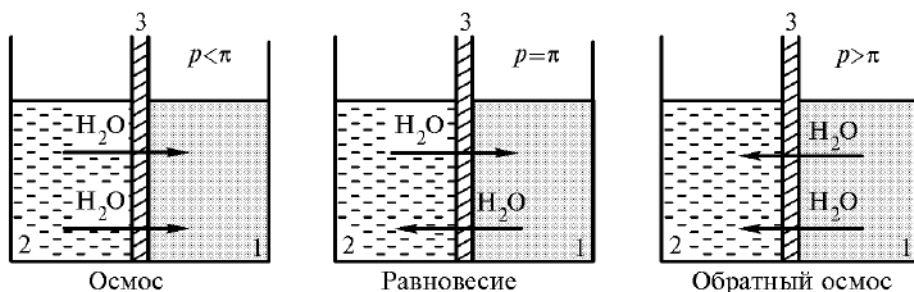


Рис. 13.6. Схема возникновения обратного осмоса:

Раствор электролита представляет собой смесь молекул растворителя и сольватированных молекул и ионов растворенного вещества. Относительное количество молекул, распавшихся на ионы, характеризующее степень диссоциации электролита α , зависит от природы растворителя, природы и концентрации электролита, температуры, давления и наличия других электролитов в растворе. Соответственно, и свойства растворов электролитов, и особенности их поведения зависят от этих факторов. В данной главе мы ограничимся рассмотрением основных свойств разбавленных водных растворов электролитов, как имеющих наибольшее значение для общего понимания проблемы, а также играющих существенную роль в природных и технологических процессах.

14.1. Влияние различных факторов на свойства растворов электролитов

Природа растворителя во многом определяет характер электролитической диссоциации. Но при одновременном влиянии на физико-химические свойства электролита различных параметров растворителя, таких как диэлектрическая проницаемость, вязкость, способность выступать в качестве донора или акцептора протонов или электронных пар и других, не существует прямой зависимости между свойствами растворителя и свойствами раствора. Одни и те же вещества в разных растворителях могут быть как сильными, так и слабыми электролитами. В основном наибольшую степень диссоциации электролиты проявляют в растворах жидкостей, имеющих высокую диэлектрическую проницаемость, малую вязкость и высокую сольватирующую способность. К таким веществам в первую очередь относится вода.

В случае когда растворитель обладает малой диэлектрической проницаемостью, создаются условия для электростатического взаимодействия ионов противоположного знака, энергия которого равна

$$E = -\frac{Z_1 Z_2 e^2}{4\pi\epsilon l},$$

где Z_1 и Z_2 — зарядовое число катиона и аниона, соответственно; e — заряд электрона; ϵ — диэлектрическая проницаемость раство-

рителя; l — расстояние между ионами. При этом возможно образование так называемой *ионной пары* — сложного агрегата, состоящего из двух противоположно заряженных ионов, окруженных молекулами растворителя. Расстояние q между ионами в ионной паре, согласно *теории ионной ассоциации*, разработанной В.К. Семенченко (1924) и Н. Бьёррумом (1926), определяется соотношением

$$q = \frac{Z_1 Z_2 e^2}{2\epsilon kT},$$

где q — параметр Бьёррума; k — постоянная Больцмана. Из этого соотношения следует, что при увеличении заряда ионов, расстояние, на котором они начинают взаимодействовать, образуя ионную пару, увеличивается, а при повышении диэлектрической проницаемости растворителя сила электростатического взаимодействия между ионами уменьшается в ϵ раз. Если расстояние между ионами меньше q , то растворенную частицу можно считать недиссоциированной. В то же время при расчете параметра Бьёррума необходимо учитывать не только электростатическое взаимодействие ионов, но и их взаимную поляризуемость (см. гл. 4), а также влияние на характер меж-ионного взаимодействия сольватной оболочки, возрастающее с увеличением заряда и уменьшением размера ионов.

В растворах сильных электролитов, полностью диссоциирующих на ионы, даже в растворителях, имеющих высокую диэлектрическую проницаемость, роль взаимодействия ионов высока. Согласно *электростатической теории Дебая—Хюккеля—Онзагера* (1923), сольватированные ионы в растворах сильных электролитов окружены преимущественно сольватированными ионами противоположного знака, так называемой *ионной атмосферой*, радиус r_d которой может быть рассчитан по формуле

$$r_d = \sqrt{\frac{\epsilon \epsilon_0 kT}{2e^2 \cdot 1000 N_A I}},$$

где r_d называется также дебаевским радиусом экранирования; ϵ — диэлектрическая проницаемость растворителя; ϵ_0 — электрическая постоянная; I — *ионная сила* раствора.

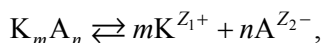
В зависимости от концентрации электролита выделяют область разбавленных растворов, которые по своей структуре близки к структуре чистого растворителя, переходную область и область концентрированных растворов. Разбавленные растворы слабых электролитов по свойствам близки к идеальным растворам и хорошо описываются классической теорией электролитической диссоциации. Свойства разбавленных растворов сильных электролитов и идеальных растворов заметно различаются. Их удовлетвори-

тельное описание проводится в рамках электростатической теории Дебая—Хюккеля—Онзагера. В переходной концентрационной области под влиянием ионов происходит существенное изменение структуры растворителя, а в области высоких концентраций почти все молекулы растворителя связаны с ионами в сольватных оболочках, т.е. структура раствора приближается к структуре кристаллосольватов.

В зависимости от температуры и давления выделяют низкотемпературную и высокотемпературную области свойств электролитов, а также области нормальных и высоких давлений. Изменение температуры и существенное изменение давления оказывают влияние на ион-молекулярную упорядоченность раствора и сольватационные процессы. Сложность описания электролитических систем, зависимость их свойств от большого числа факторов приводит к тому, что в настоящее время не существует единой теории растворов электролитов.

14.2. Диссоциация слабых электролитов

Процесс электролитической диссоциации, возникающий в результате сольватации, обратим, т.е. наряду с распадом молекул растворенного вещества происходит их образование из ионов:



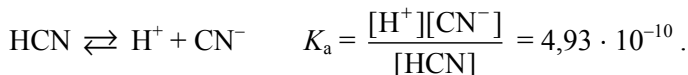
где $K_m A_n$ — молекула электролита; m и n — стехиометрические коэффициенты; K^{Z_1+} — катион; A^{Z_2-} — анион; Z_1 и Z_2 — зарядовые числа катиона и аниона соответственно. (Для упрощения уравнения электролитической диссоциации молекулы растворителя, участвующие в сольватации частиц, не записывают.) Равновесие между ионами и молекулами электролита подчиняется закону действия масс (см. гл. 10). Поэтому важной характеристикой процесса диссоциации является *константа диссоциации (константа ионизации)* $K_{d(C)}$, вычисленная по равновесным концентрациям молекул и ионов:

$$K_{d(C)} = \frac{[K^{Z_1+}]^m [A^{Z_2-}]^n}{[K_m A_n]}, \quad (14.1)$$

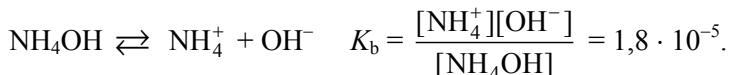
где $[K^{Z_1+}]$, $[A^{Z_2-}]$ — равновесные молярные концентрации катионов и анионов соответственно; $[K_m A_n]$ — равновесная молярная концентрация недиссоциированных молекул электролита.

Константу равновесия процесса диссоциации принято обозначать K_a в случае слабых кислот (от англ. «acid» — кислота) и K_b для слабых основа-

ний (от англ. «base» — основание). Так, слабая циановодородная кислота диссоциирует по уравнению

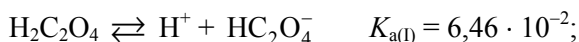


Примером слабого основания является гидроксид аммония:

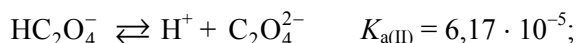


Многоосновные кислоты и многокислотные основания диссоциируют ступенчато. Например, процесс диссоциации щавелевой кислоты $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ протекает следующим образом:

I степень



II степень



общее уравнение диссоциации



Аналогично для гидроксида свинца $\text{Pb}(\text{OH})_2$ можно записать:

I степень



II степень



общее уравнение ионизации



Рассмотрим раствор слабого *бинарного* электролита (число ионов, на которые диссоциирует электролит, $n = 2$, зарядовые числа ионов равны $Z_1 = Z_2 = Z$) с молярной концентрацией C , степень диссоциации которого α :



В состоянии равновесия концентрации катионов K^{Z+} и анионов A^{Z-} будут равны $[\text{K}^{Z+}] = [\text{A}^{Z-}] = \alpha C$, а концентрация недиссоциированных молекул $[\text{KA}] = (C - \alpha C) = C(1 - \alpha)$. Используя уравнение (14.1), получают

$$K_{d(C)} = \frac{[K^{Z+}][A^{Z-}]}{[KA]} = \frac{\alpha C \cdot \alpha C}{(1-\alpha)C}$$

или

$$K_{d(C)} = \frac{\alpha^2}{1-\alpha} C. \quad (14.2)$$

Это выражение описывает закон разбавления (или разведения) Оствальда. В случае когда степень диссоциации электролита $\alpha \ll 1$, что имеет место при $\frac{C}{K_{d(C)}} \geq 100$, величиной α по сравнению с 1 можно пренебречь и закон разбавления Оствальда записать в упрощенном виде

$$K_{d(C)} \approx \alpha^2 C. \quad (14.3)$$

Константа диссоциации характеризует процесс диссоциации данного электролита в данном растворителе, но не зависит от концентрации электролита и при постоянной температуре $K_{d(C)} = \text{const}$. Очевидно, что степень диссоциации α тем больше, чем ниже концентрация, т.е. чем сильнее разбавлен раствор

$$\alpha \approx \sqrt{\frac{K_{d(C)}}{C}}. \quad (14.4)$$

При введении в раствор электролита ионов K^{Z_1+} или A^{Z_2-} произойдет сдвиг равновесия диссоциации влево (в сторону образования недиссоциированных молекул) в соответствии с принципом Ле Шателье—Брауна и установится равновесие с другими концентрациями $[K^{Z_1+}]$, $[A^{Z_2-}]$ и $[K_m A_n]$, но с тем же значением $K_{d(C)}$. Таким образом, добавление одноименных ионов равносильно увеличению концентрации раствора слабого электролита и подавляет его диссоциацию.

Константа диссоциации будет меняться при варьировании температуры согласно уравнению изобары диссоциации (см. гл. 9):

$$\left(\frac{\partial \ln K_{d(C)}}{\partial T} \right)_p = \frac{\Delta_d H}{RT^2},$$

где $\Delta_d H$ — тепловой эффект процесса диссоциации (от англ. dissociation — диссоциация). Для многих веществ зависимость $K_{d(C)} = f(T)$ проходит через максимум, что связано с различным влиянием температуры на гидратацию ионов и нейтральных молекул. Очевидно, что при температуре, соответствующей максимуму, $\Delta_d H = 0$. Например, константа диссоциации му-

равьиной кислоты HCOOH максимальна при $T = 24,4^\circ\text{C}$, а уксусной кислоты CH_3COOH — при $T = 22,5^\circ\text{C}$.

Рассмотренные закономерности справедливы для разбавленных растворов слабых электролитов. Поведение концентрированных растворов слабых электролитов и растворов сильных электролитов невозможно описать с позиций классической теории электролитической диссоциации, развитой в трудах С. Аррениуса, В. Оствальда, В. Нернста, Л.В. Писаржевского, И.А. Каблукова и др. В этой теории не учитываются силы ионного взаимодействия, проявление которых изменяет константы диссоциации слабых электролитов уже в области умеренных концентраций, определяет свойства растворов сильных электролитов.

14.3. Растворы сильных электролитов.

Ионная сила и активность

Растворы сильных электролитов обнаруживают особенности в поведении, не соответствующие их полной диссоциации на ионы. Так, реальная концентрация ионов оказывается значительно меньше концентрации, задаваемой при приготовлении раствора. *Кажущаяся* (или определяемая экспериментально, например, по данным эбулиоскопических или криоскопических измерений) *степень диссоциации* сильных электролитов в соответствии с опытными данными меньше 1 даже в разбавленных растворах, что показывают приведенные ниже значения степени диссоциации α сильного электролита HCl в водных растворах различной концентрации:

| | | | | |
|------------------------|------|------|------|-------|
| C , моль/л | 1,0 | 0,1 | 0,01 | 0,001 |
| α | 0,79 | 0,92 | 0,97 | 0,99 |

Это связано с тем, что в растворах электролитов наблюдается некоторая степень упорядоченности взаимного расположения ионов, вызванная электростатическим взаимодействием катионов и анионов. На небольших расстояниях от каждого иона преимущественно располагаются ионы противоположного знака, т.е. вокруг каждого иона в растворе создается ионная атмосфера.

Таким образом, для процессов диссоциации и химических реакций, протекающих в растворах с участием сильных электролитов, а также в концентрированных растворах слабых электролитов, нельзя рассчитывать константы равновесия на основании концентраций свободных ионов, которых нет в реальных системах. Кроме того, различная степень сольватации веществ, участвующих в реакции, по-разному изменяет скорости прямой и обратной реакций, что также приводит к зависимости константы равновесия

от общего содержания ионов в растворе. Поэтому для описания свойств реальных растворов электролитов, как и других реальных систем (см. § 10.3), используют метод активностей Льюиса, в котором для учета межйонных и межмолекулярных взаимодействий введено понятие *эффективной концентрации*, или *активности*. Подстановка активности вместо концентрации в термодинамические соотношения, справедливые для идеальных растворов, позволяет применять их для описания любых систем. Активность a электролита суммарно отражает все эффекты взаимодействия ионов между собой и с молекулами растворителя:

$$a = \gamma C_m, \quad (14.5)$$

где γ — *коэффициент активности*, который можно рассматривать как меру различия поведения электролита в данном растворе и в растворе, который принимают за идеальный; C_m — моляльная концентрация электролита. Для идеальных растворов $\gamma = 1$. Бесконечно (предельно) разбавленные растворы по свойствам приближаются к идеальным, поэтому в таких растворах полагают $\gamma \approx 1$.

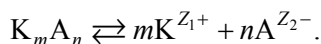
Коэффициенты активности и, следовательно, сами активности определяют экспериментально, измеряя различные свойства раствора, например, давление пара растворителя, температуру кипения или кристаллизации раствора и др. Методов определения коэффициентов активности катионов γ_+ и анионов γ_- нет, поскольку получить раствор, содержащий только катионы или анионы, невозможно. Поэтому используют понятия *средней ионной активности* a_{\pm} и *среднего ионного коэффициента активности* γ_{\pm} , которые связаны соотношением

$$a_{\pm} = \gamma_{\pm} C_{m\pm}, \quad (14.6)$$

где $C_{m\pm}$ — средняя моляльная концентрация ионов электролита, определяемая как среднее геометрическое из концентраций катиона C_{m+} и аниона C_{m-} . Среднюю концентрацию ионов электролита можно рассчитать по формуле:

$$C_{m\pm} = {}^{m+n}\sqrt{C_{m+}^m C_{m-}^n} = C_m {}^{m+n}\sqrt{m^m n^n},$$

где m и n — стехиометрические коэффициенты в уравнении диссоциации электролита:



Средний коэффициент активности электролита γ_{\pm} представляет собой среднее геометрическое из коэффициентов активности катиона γ_+ и аниона γ_- :

$$\gamma_{\pm} = {}^{m+n}\sqrt{\gamma_+^m \gamma_-^n},$$

а средняя ионная активность — среднее геометрическое из активностей катиона a_+ и аниона a_- :

$$a_{\pm} = \sqrt[m+n]{a_+^m a_-^n}.$$

Электростатическая теория сильных электролитов, развитая в трудах П. Дебая, Э. Хюккеля, Л. Онзагера и других ученых, позволяет вычислить средний коэффициент активности γ_{\pm} сильного бинарного электролита в разбавленных растворах. Сила электростатического взаимодействия ионов с их окружением (ионной атмосферой) определяется плотностью заряда в этом окружении, а плотность заряда, в свою очередь, зависит от того, сколько ионов находится в единице объема раствора, т.е. от их концентрации, и от того, какой заряд несут эти ионы. Мерой этого взаимодействия является *ионная сила* раствора I , рассчитываемая по формуле

$$I = 0,5 \sum_i C_{m,i} Z_i^2, \quad (14.7)$$

где $C_{m,i}$ — моляльная концентрация i -го иона; Z_i — зарядовое число i -го иона. В очень разбавленных растворах ($I < 0,1$) средний коэффициент активности электролита зависит только от ионной силы раствора и не зависит от природы присутствующих в растворе ионов. Его можно рассчитать по уравнению *предельного закона Дебая—Хюккеля*:

$$\lg \gamma_{\pm} = -AZ_1 Z_2 \sqrt{I}, \quad (14.8)$$

где A — коэффициент, вычисляемый теоретически и зависящий от температуры и диэлектрической проницаемости растворителя (для разбавленных водных растворов при $T = 298$ К $A = 0,509$). При средних концентрациях раствора ($I = 0,5 \dots 0,8$) коэффициент активности i -го иона γ_i можно рассчитать по уравнению *Дэвис*, также основанному на теории Дебая—Хюккеля:

$$\lg \gamma_i = -AZ_i^2 \left(\frac{\sqrt{I}}{1 + \sqrt{I}} - 0,2I \right). \quad (14.9)$$

Равновесие в растворах сильных электролитов характеризуется *термодинамической константой диссоциации* $K_{d(a)}$:

$$K_{d(a)} = \frac{a_+^m a_-^n}{a} = \frac{[K^{Z_1+}]^m [A^{Z_2-}]^n}{[K_m A_n]} \frac{\gamma_+^m \gamma_-^n}{\gamma} = K_{d(C)} \frac{\gamma_+^m \gamma_-^n}{\gamma}, \quad (14.10)$$

где $K_{d(C)}$ — *концентрационная* (или *аналитическая*) константа диссоциации; a и γ — активность и коэффициент активности недиссоциированных моле-

кул электролита $K_m A_n$ соответственно. Уравнение, связывающее концентрационную и термодинамическую константы диссоциации, можно получить, прологарифмировав (14.10) с использованием (14.9):

$$\lg K_{d(a)} = \lg K_{d(c)} - A \frac{\sqrt{I}}{1 + \sqrt{I}} - 0,2I \sum_i (v_i Z_i^2), \quad (14.11)$$

где v_i — стехиометрический коэффициент i -го иона в уравнении диссоциации электролита.

Очевидно, что при уменьшении концентрации электролита и, следовательно, ионной силы раствора $K_{d(a)} \rightarrow K_{d(c)}$, и в бесконечно разбавленных растворах эти константы равны. В случае разбавленных растворов слабых электролитов $I \approx 0$, поэтому можно использовать концентрационную константу диссоциации. В случае разбавленных растворов сильных электролитов, как уже отмечалось, с хорошим приближением можно считать, что их диссоциация происходит практически полностью, поэтому концентрационная константа диссоциации не имеет физического смысла. Например, при диссоциации серной кислоты H_2SO_4 по I ступени:



так как концентрация недиссоциированных молекул $[H_2SO_4] \rightarrow 0$, тогда как для II ступени:



Аналогично для диссоциации сильных оснований, например гидроксида кальция $Ca(OH)_2$:

I ступень



II ступень

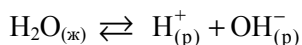


Отметим, что электростатическая теория электролитов опирается на значительно упрощенную физическую модель раствора, в ней не учитывается ассоциация ионов и растворитель рассматривается как непрерывная среда, характеризующаяся только диэлектрической проницаемостью ϵ , без учета молекулярной структуры растворителя и его взаимодействия с ионами. В реальных условиях с увеличением концентрации возрастает роль сил отталкивания, изменяются ион-дипольные взаимодействия, диэлектрическая проницаемость, вязкость. Учет этих и многих других факторов представляет серьезную проблему современной теории растворов электролитов.

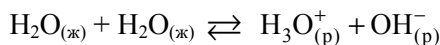
14.4. Ионные равновесия в водных растворах электролитов

Поскольку диссоциация в большинстве случаев — обратимый процесс, то для реакций, протекающих в растворах электролитов, справедливы общие законы равновесия (см. гл. 10) и соответственно (14.1) и (14.10). Рассмотрим некоторые примеры ионных равновесий в водных растворах электролитов.

Наиболее распространенный природный растворитель, вода, представляет собой слабый электролит. По упрощенной схеме ее диссоциацию можно выразить следующим уравнением:



С учетом гидратации ионов водорода одно из уравнений диссоциации можно представить так:



хотя установлено, что, кроме иона гидроксония H_3O^+ , в растворе существуют и более сложные гидраты: диаквапротон H_5O_2^+ , триаквапротон H_7O_3^+ и др.

Константу диссоциации воды можно записать в виде

$$K_{d(\text{C})} = \frac{[\text{H}^+][\text{OH}^-]}{[\text{H}_2\text{O}]}$$

Степень диссоциации воды очень мала, поэтому концентрацию недиссоциированных молекул можно принять равной концентрации индивидуального вещества, которая постоянна при $T = \text{const}$. Поэтому константа равновесия процесса диссоциации воды определяется произведением равновесных молярных концентраций ионов

$$[\text{H}^+][\text{OH}^-] = K_{d(\text{C})} [\text{H}_2\text{O}] = \text{const}.$$

Произведение концентраций ионов $[\text{H}^+]$ и $[\text{OH}^-]$ называют *ионным произведением воды* $K_{\text{H}_2\text{O}}$ и рассчитывают по термодинамическим данным процесса диссоциации:

$$\Delta_r G^0 = \Delta_f G_{\text{H}^+}^0 + \Delta_f G_{\text{OH}^-}^0 - \Delta_f G_{\text{H}_2\text{O}}^0 = 0 + (-157) - (-237) = 80 \text{ кДж/моль};$$

$$K_{\text{H}_2\text{O}} = \exp\left(-\frac{\Delta_r G^0}{RT}\right) = \exp\left(-\frac{80000}{8,31 \cdot 298}\right) = 9,33 \cdot 10^{-15} \approx 10^{-14}.$$

Таким образом, при температуре $T = 298 \text{ K}$:

$$K_{\text{H}_2\text{O}} = [\text{H}^+][\text{OH}^-] = 10^{-14}. \quad (14.12)$$

Диссоциация воды есть эндотермический процесс, поэтому ионное произведение воды $K_{\text{H}_2\text{O}}$ увеличивается с ростом температуры (см. табл. П.4.3).

Для указания концентрации ионов водорода в растворе используют *водородный показатель*

$$\text{pH} = -\lg[\text{H}^+], \quad (14.13)$$

а для обозначения концентрации ионов гидроксида — *гидроксидный показатель*:

$$\text{pOH} = -\lg[\text{OH}^-], \quad (14.14)$$

при этом в соответствии с определением стандартного состояния все величины молярных концентраций (активностей) отнесены к стандартной концентрации (активности), т.е. безразмерны. При температуре $T = 298 \text{ K}$

$$\text{pH} + \text{pOH} = 14, \quad (14.15)$$

поэтому в чистой воде $[\text{H}^+] = [\text{OH}^-] = 1 \cdot 10^{-7} \text{ моль/л}$, следовательно, $\text{pH} = \text{pOH} = 7$;

в кислотной среде $[\text{H}^+] > [\text{OH}^-]$, $\text{pH} < 7$, а $\text{pOH} > 7$;

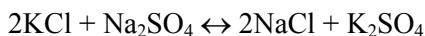
в щелочных растворах $[\text{H}^+] < [\text{OH}^-]$, $\text{pH} > 7$, а $\text{pOH} < 7$.

При необходимости более точных расчетов следует вычислять не pH , а $\text{p}a_{\text{H}^+}$:

$$\text{p}a_{\text{H}^+} = -\lg a_{\text{H}^+} = \text{pH} - \lg \gamma_{\text{H}^+}, \quad (14.16)$$

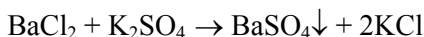
поскольку в растворах сильных электролитов, а также в концентрированных растворах слабых электролитов вместо понятия концентрации используют понятие активности.

Обменные реакции в растворах электролитов протекают в направлениях связывания ионов, приводящих к образованию малорастворимых веществ (осадков или газов) или молекул слабых электролитов. Например, реакция



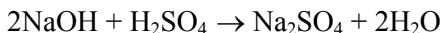
не протекает, поскольку не образовалось ни малорастворимых веществ, ни слабых электролитов (в растворе имеются сольватированные ионы Na^+ , K^+ , Cl^- , SO_4^{2-});

реакция

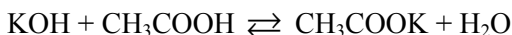


сопровождающаяся образованием осадка, идет практически до конца;

в реакциях нейтрализации равновесие смещено в сторону образования слабого электролита — воды, и, если остальные участники являются сильными электролитами, реакции нейтрализации протекают до конца:



если кислота или основание являются слабыми электролитами, равновесие смещено в сторону образования более слабого электролита (H_2O), но реакция до конца не протекает, и в растворе образуется избыток ионов OH^- или H^+ . Так, при нейтрализации слабой уксусной кислоты сильным основанием

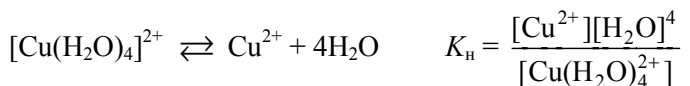


в равновесной системе преобладают гидроксид-ионы $[\text{OH}^-] > [\text{H}^+]$ и $\text{pH} > 7$. Очевидно, что реакции нейтрализации, в которых участвуют слабые кислоты или основания, обратимы, что является причиной гидролиза их солей.

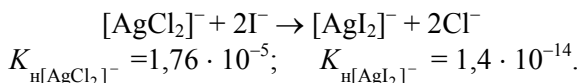
В водных растворах многие катионы, имеющие вакантные орбитали, например катионы *d*- и *p*-металлов, существуют в виде комплексов, в частности аквакомплексов, так как молекулы воды, имеющие неподеленные электронные пары, являются донорами электронов



Мерой прочности комплексного иона является константа равновесия процесса его полной диссоциации на комплексообразователь и лиганды, называемая *константой нестойкости* K_n :



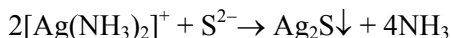
Величину, обратную K_n , называют константой устойчивости $K_{\text{уст}}$, или константой образования комплекса. Чем меньше значение K_n , т.е. чем больше значение $K_{\text{уст}}$, тем более устойчив комплекс. Поэтому реакции с участием комплексных ионов часто сопровождаются образованием новых более устойчивых комплексных соединений:



Процесс образования прочного комплекса может привести к тому, что осадок малорастворимого электролита при добавлении лиганда полностью растворится:



Однако, если в раствор комплексного соединения ввести ионы, образующие с продуктами его диссоциации соединения, очень плохо растворяющиеся в воде, то комплекс разрушится:



Рассмотрим подробнее процессы, протекающие в водных растворах солей и малорастворимых электролитов.

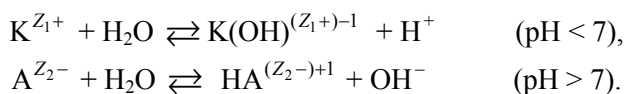
14.5. Гидролиз солей

Большинство неорганических солей в водных растворах представляют собой сильные электролиты, т.е. полностью диссоциированы. Процесс растворения и сольватации многих солей в воде сопровождается образованием нейтральных растворов. Однако некоторые соли взаимодействуют с водой так, что образуются кислотные или щелочные растворы. Это обусловлено поляризующим взаимодействием ионов соли с их гидратной оболочкой.

Катионы связаны с молекулами воды донорно-акцепторной связью: донор — атомы кислорода воды, имеющие две свободные электронные пары, акцептор — катионы, обладающие свободными орбиталями. Чем больше заряд катиона и меньше его радиус, тем сильнее проявляется поляризующее действие катиона на H_2O . Анионы связаны с молекулами воды водородной связью. Донорная активность аниона будет тем значительнее, чем больше заряд и меньше размер аниона. Равновесие электролитической диссоциации воды



смещается в зависимости от силы поляризующего влияния катиона и аниона на молекулы воды. Чем значительнее это взаимодействие, тем интенсивнее протекает *гидролиз соли* — обменное взаимодействие ионов соли с молекулами воды, приводящее к увеличению кислотности или щелочности раствора и образованию слабодиссоциированных соединений:



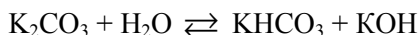
Различают четыре случая взаимодействия соли и воды.

1. Если поляризующее воздействие и катиона, и аниона на молекулы воды невелико, то равновесие диссоциации воды в присутствии ионов соли почти не смещается ($\text{pH} = 7$), т.е. гидролиз практически не происходит. Это относится к солям, образованным сильным основанием и сильной кислотой, например KCl , NaNO_3 , CaSO_4 .

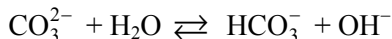
2. Если поляризующая активность аниона превосходит поляризующее действие катиона, имеет место *гидролиз по аниону*. Соли в этом случае образованы сильным основанием и слабой кислотой: KCN , Na_3PO_4 , CH_3COOK и др.

Например, гидролиз соли K_2CO_3 :

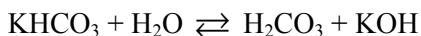
I степень



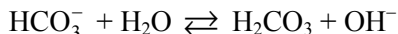
или сокращенное ионно-молекулярное уравнение



II степень



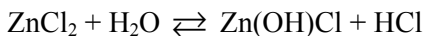
или сокращенное ионно-молекулярное уравнение



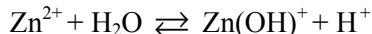
Ясно, что гидролиз по аниону приводит к появлению избытка ионов OH^- , т.е. раствор становится щелочным ($\text{pH} > 7$).

3. Если анионы — слабые доноры электронов, а катионы обладают значительным поляризующим действием, происходит *гидролиз по катиону*. В этом случае соль образована слабым основанием и сильной кислотой (CuSO_4 , ZnCl_2 , NH_4NO_3 и др.). Например, гидролиз соли ZnCl_2 :

I степень



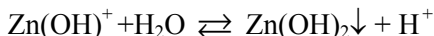
или сокращенное ионно-молекулярное уравнение



II степень

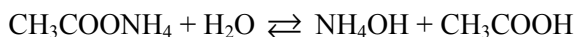


или сокращенное ионно-молекулярное уравнение

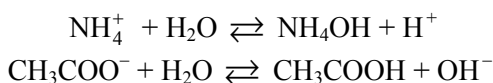


Избыток ионов H^+ в этом случае обуславливает кислотную среду раствора ($\text{pH} < 7$).

4. Если катионы и анионы обладают значительным поляризующим действием, т.е. соли образованы слабым основанием и слабой кислотой, то происходит *гидролиз по катиону и аниону*. Примером служит гидролиз соли $\text{CH}_3\text{COONH}_4$:



При этом протекают параллельно два процесса:



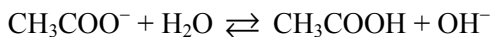
Растворы солей этого типа могут иметь слабокислотную или слабощелочную реакцию ($\text{pH} \approx 7$) в зависимости от соотношения констант диссоциации образующихся при гидролизе кислоты или основания. Если эти соединения как электролиты близки по силе, то гидролиз идет практически до конца.

Количественными характеристиками гидролиза являются степень гидролиза и константа гидролиза. *Степень гидролиза* α_r равна доле гидролизированных молекул и может быть выражена отношением концентрации гидролизованной соли C_r к концентрации растворенной соли C :

$$\alpha_r = \frac{C_r}{C}.$$

Степень гидролиза определяется тремя факторами: ее значение тем больше, чем ниже концентрация раствора, больше константа гидролиза и выше температура (гидролиз — эндотермический процесс). *Константа гидролиза* K_r соответствует величине константы равновесия процесса гидролиза и, в отличие от степени гидролиза α_r , не зависит от концентрации раствора, поэтому является более удобной характеристикой процесса.

Рассмотрим связь между константой гидролиза, степенью гидролиза и pH растворов гидролизующихся солей. При гидролизе по аниону, например



выражение константы равновесия имеет вид

$$K_C = \frac{[\text{CH}_3\text{COOH}][\text{OH}^-]}{[\text{CH}_3\text{COO}^-][\text{H}_2\text{O}]}.$$

Величину $[\text{H}_2\text{O}]$, являющуюся в разбавленных растворах постоянной, можно перенести в левую часть равенства, что даст новую постоянную величину — константу гидролиза:

$$K_r = K_C [\text{H}_2\text{O}] = \frac{[\text{CH}_3\text{COOH}][\text{OH}^-]}{[\text{CH}_3\text{COO}^-]}.$$

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

$$K_r = \frac{[\text{CH}_3\text{COOH}]K_{\text{H}_2\text{O}}}{[\text{CH}_3\text{COO}^-][\text{H}^+]}.$$

Учитывая, что константа диссоциации уксусной кислоты $K_a = \frac{[\text{H}^+][\text{CH}_3\text{COO}^-]}{[\text{CH}_3\text{COOH}]}$,

получают

$$K_r = \frac{K_{\text{H}_2\text{O}}}{K_a}. \quad (14.17)$$

Поскольку $[\text{CH}_3\text{COOH}] = [\text{OH}^-] = \alpha_r C$, а $[\text{CH}_3\text{COO}^-] = (1 - \alpha_r)C$, то константа гидролиза и степень гидролиза связаны между собой уравнением, аналогичным закону разбавления Оствальда

$$K_r = \frac{\alpha_r^2}{1 - \alpha_r} C, \quad (14.18)$$

а при малых значениях α_r :

$$K_r \approx \alpha_r^2 C, \quad (14.19)$$

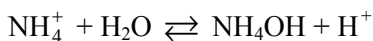
следовательно,

$$\alpha_r = \sqrt{\frac{K_r}{C}}. \quad (14.20)$$

Концентрация $[\text{OH}^-] = \alpha_r C = \sqrt{K_r C}$, поэтому при гидролизе по аниону

$$\text{pH} = 14 + 0,5 \lg(K_r C). \quad (14.21)$$

При гидролизе по катиону, например



рассуждая аналогично, получают

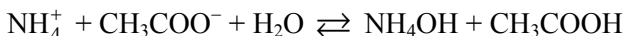
$$K_r = \frac{[\text{NH}_4\text{OH}][\text{H}^+]}{[\text{NH}_4^+]} = \frac{[\text{NH}_4\text{OH}]K_{\text{H}_2\text{O}}}{[\text{NH}_4^+][\text{OH}^-]},$$

$$K_r = \frac{K_{H_2O}}{K_b}. \quad (14.22)$$

Концентрация $[H^+] = \alpha_r C = \sqrt{K_r C}$, следовательно, при гидролизе по катиону

$$pH = -0,5 \lg(K_r C). \quad (14.23)$$

Если гидролиз протекает и по катиону, и по аниону, например



константа гидролиза

$$K_r = \frac{[NH_4OH][CH_3COOH]}{[NH_4^+][CH_3COO^-]} = K_{H_2O} \frac{[NH_4OH]}{[NH_4^+][OH^-]} \frac{[CH_3COOH]}{[H^+][CH_3COO^-]}.$$

Отсюда

$$K_r = \frac{K_{H_2O}}{K_a K_b}. \quad (14.24)$$

Поскольку $[NH_4OH] = [CH_3COOH] = \alpha_r C$, а $[NH_4^+] = [CH_3COO^-] = (1 - \alpha_r)C$, то степень гидролиза в этом случае не зависит от концентрации соли:

$$\frac{\alpha_r}{1 - \alpha_r} = \sqrt{\frac{K_{H_2O}}{K_a K_b}}. \quad (14.25)$$

Не зависит от концентрации соли в случае гидролиза по катиону и аниону также и pH раствора, так как концентрации $[H^+]$ и $[OH^-]$ определяются константами диссоциации слабых основания и кислоты:

$$\frac{[H^+]}{[OH^-]} = \frac{K_a}{K_b}. \quad (14.26)$$

Поэтому в данном случае

$$[H^+] = \sqrt{\frac{K_{H_2O} K_a}{K_b}}, \quad (14.27)$$

$$pH = -0,5 \lg \frac{K_{H_2O} K_a}{K_b}. \quad (14.28)$$

Если гидролиз средней соли протекает в две ступени, то константу гидролиза по I ступени рассчитывают по уравнению

$$K_{r(I)} = \frac{K_{H_2O}}{K_{a(II)}} \quad \text{или} \quad K_{r(I)} = \frac{K_{H_2O}}{K_{b(II)}}, \quad (14.29)$$

а по II ступени по уравнению

$$K_{r(II)} = \frac{K_{H_2O}}{K_{a(I)}} \quad \text{или} \quad K_{r(II)} = \frac{K_{H_2O}}{K_{b(I)}}, \quad (14.30)$$

где $K_{a(I)}$ и $K_{a(II)}$, $K_{b(I)}$ и $K_{b(II)}$ — константы диссоциации по I и II ступеням соответственно для кислоты (в случае гидролиза по аниону) или для основания (в случае гидролиза по катиону). Поскольку константы диссоциации кислот и оснований по I ступени, как правило, значительно больше констант диссоциации по II ступени, то $K_{r(II)} \ll K_{r(I)}$. Гидролиз солей слабых многоосновных кислот или слабых многокислотных оснований протекает преимущественно по I ступени, и при приближенных расчетах гидролизом по II ступени можно пренебречь.

Константы гидролиза кислых или основных солей рассчитывают как константы гидролиза средних солей по II ступени.

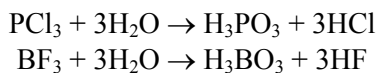
Термодинамические характеристики процесса гидролиза — изменения энергии Гиббса, энтальпии и энтропии — рассчитывают по формулам термодинамических характеристик процессов равновесия (см. гл. 11). В случае гидролиза:

$$\Delta_r G^0 = -RT \ln K_r, \quad (14.31)$$

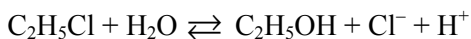
$$\Delta_r H^0 = \frac{RT_1 T_2}{T_2 - T_1} \ln \frac{K_r(T_2)}{K_r(T_1)}, \quad (14.32)$$

$$\Delta_r S^0 = \frac{\Delta_r H^0 - \Delta_r G^0}{T}. \quad (14.33)$$

Отметим, что гидролизу подвергаются не только соли, но и солеобразные бинарные соединения, например галогенангидриды, реакции взаимодействия с водой которых во многих случаях протекают необратимо:



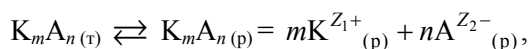
Гидролиз органических соединений широко применяют для получения спиртов, альдегидов, карбоновых кислот из их производных или галогензамещенных углеводородов, например



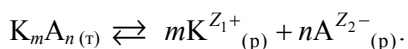
причем подбор соответствующих условий и катализаторов позволяет проводить реакции избирательно и практически до конца. Гидролиз жиров используют для получения мыла и глицерина, ферментативный гидролиз — в пищевой, текстильной, фармацевтической промышленности. Гидролизные производства служат для получения пищевых, кормовых и технических продуктов из отходов переработки сельскохозяйственных культур и древесины.

14.6. Производство растворимости

Малорастворимые электролиты в очень разбавленных растворах диссоциируют практически полностью, т.е. их можно рассматривать как сильные электролиты. При постоянной температуре в насыщенном растворе малорастворимого электролита устанавливается термодинамическое равновесие между твердой фазой и ионами в растворе



или с учетом полной диссоциации электролита:



Термодинамическая константа равновесия

$$K_a = \frac{a_{K_{(p)}^{Z_1+}}^m a_{A_{(p)}^{Z_2-}}^n}{a_{K_m A_{n(t)}}}. \quad (14.34)$$

В случае очень низкой растворимости электролита образуется сильно разбавленный раствор, который можно считать идеальным, и вместо термодинамической использовать концентрационную константу

$$K_C = \frac{[K^{Z_1+}]^m [A^{Z_2-}]^n}{[K_m A_{n(t)}]}. \quad (14.35)$$

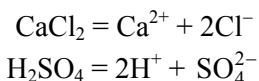
Концентрация твердой фазы $[K_m A_{n(t)}] = \text{const}$, тогда

$$K_C [K_m A_{n(t)}] = [K^{Z_1+}]^m [A^{Z_2-}]^n = \text{ПР} = \text{const}. \quad (14.36)$$

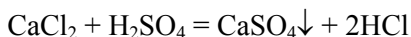
При постоянной температуре в насыщенном растворе произведение концентраций (или активностей) ионов, на которые диссоциирует электролит, с учетом степеней, соответствующих стехиометрическим коэффициентам процесса диссоциации, есть величина постоянная, называемая *произведением растворимости* ПР малорастворимого электролита.

Чем меньше значение $ПР$, тем хуже растворяется соединение. При внесении в раствор избытка ионов K^{Z_1+} или A^{Z_2-} выпадет дополнительное количество осадка, изменятся концентрации ионов в растворе (сдвиг равновесия диссоциации влево по принципу Ле Шателье—Брауна), но $ПР$ останется постоянным при неизменной температуре.

Условием образования осадка является превышение произведения неравновесных концентраций ионов над произведением растворимости: $C_{K^{Z_1+}}^m \cdot C_{A^{Z_2-}}^n > ПР$. Под концентрацией ионов в данном случае понимают не равновесную концентрацию ионов, установившуюся после образования осадка, а концентрацию ионов в первоначальный момент образования системы. Например, если к 1 л 0,1М раствора $CaCl_2$ добавить 1 л 0,1М раствора H_2SO_4 , то в соответствии с уравнениями диссоциации сильных электролитов



в первоначальный момент образования системы концентрации ионов вследствие разбавления в два раза составят: $C_{Ca^{2+}} = 0,05$ моль/л, $C_{SO_4^{2-}} = 0,05$ моль/л (изменением объема системы при приближенных расчетах можно пренебречь). В результате взаимодействия



образуется малорастворимый электролит $CaSO_4$, произведение растворимости которого $ПР = [Ca^{2+}][SO_4^{2-}] = 3,7 \cdot 10^{-5}$. В рассматриваемом случае $C_{Ca^{2+}} \cdot C_{SO_4^{2-}} = 2,5 \cdot 10^{-3} > ПР$, поэтому осадок $CaSO_4$ выпадет из раствора.

Если при образовании раствора $C_{K^{Z_1+}}^m \cdot C_{A^{Z_2-}}^n < ПР$ электролит будет растворяться до тех пор, пока произведение концентраций ионов не сравняется со значением $ПР$.

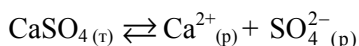
Произведение растворимости можно рассчитать, если известна растворимость малорастворимого электролита. Равновесные молярные концентрации ионов насыщенного раствора связаны с растворимостью соотношениями

$$[K^{Z_1+}] = mS \text{ и } [A^{Z_2-}] = nS,$$

где S — концентрация насыщенного раствора (растворимость), моль/л. Следовательно,

$$ПР = (mS)^m (nS)^n. \quad (14.37)$$

Например, для малорастворимого электролита



произведение растворимости связано с растворимостью соотношением

$$\text{ПР} = [\text{Ca}^{2+}][\text{SO}_4^{2-}] = S^2,$$

а для $\text{PbI}_2(\text{т}) \rightleftharpoons \text{Pb}^{2+}_{(\text{р})} + 2\text{I}^{-}_{(\text{р})}$

$$\text{ПР} = [\text{Pb}^{2+}][\text{I}^{-}]^2 = S(2S)^2 = 4S^3.$$

Произведение растворимости зависит от температуры так же, как и соответствующая константа равновесия. Зная хотя бы два значения произведения растворимости электролита при двух значениях температуры, можно рассчитать термодинамические характеристики процессов растворения (см. гл. 13). Составляя систему уравнений:

$$\begin{aligned}\Delta_s G_1 &= -RT_1 \ln \text{ПР}_1 = \Delta_s H^0 - T_1 \Delta_s S^0, \\ \Delta_s G_2 &= -RT_2 \ln \text{ПР}_2 = \Delta_s H^0 - T_2 \Delta_s S^0,\end{aligned}\quad (14.38)$$

можно найти энтальпию $\Delta_s H^0$ и энтропию $\Delta_s S^0$ растворения, если считать, что эти величины не зависят от температуры в рассматриваемом интервале температур.

14.7. Электропроводность растворов электролитов

Характерная черта растворов электролитов — их способность проводить электрический ток. Сольватированные ионы в растворе находятся в беспорядочном тепловом движении. При наложении электрического поля возникает упорядоченное движение ионов к противоположно заряженным электродам — электрическая проводимость второго рода. Скорость движения ионов в электрическом поле определяется силой, действующей на ион, которая равна произведению заряда иона и градиента потенциала, и сопротивлением среды, зависящим от температуры, природы иона и растворителя

$$v_i = \frac{eZ_i U}{Rl},$$

где v_i — скорость i -го иона; e — элементарный электрический заряд; Z_i — зарядовое число i -го иона; U — разность потенциалов между электродами; R — сопротивление среды; l — расстояние между электродами.

Для сравнения скоростей движения различных ионов устанавливают градиент потенциала поля 1 В/м. В этих условиях скорость движения ионов называют *электрической подвижностью ионов* u_i :

$$u_i = \frac{eZ_i}{R}.$$

Движение сольватированного иона, мигрирующего в электрическом поле вместе с сольватной оболочкой, можно приближенно описать *формулой Стокса* для движения шара в вязкой среде

$$u_i = \frac{F}{6\pi\eta r_i}, \quad (14.39)$$

где F — сила, действующая на ион; η — коэффициент вязкости среды; r_i — эффективный радиус частицы. В соответствии с (14.39) ионы с высокой степенью сольватации обладают меньшей электрической подвижностью, чем слабо сольватированные ионы.

Мерой способности вещества проводить электрический ток является *электрическая проводимость (электропроводность)* L — величина, обратная электрическому сопротивлению R . Так как

$$R = \rho \frac{l}{S},$$

то

$$L = \frac{1}{\rho} \frac{S}{l} = \kappa \frac{S}{l},$$

где ρ — удельное сопротивление, Ом · м; S — поперечное сечение, м²; l — длина проводника, м; κ — удельная электрическая проводимость, Ом⁻¹ · м⁻¹ или См/м.

Удельная электрическая проводимость κ раствора электролита — это электрическая проводимость объема раствора, заключенного между двумя параллельными электродами площадью 1 м², расположенными на расстоянии 1 м:

$$\kappa = \frac{1}{R} \frac{l}{S}, \quad (14.40)$$

где $\frac{l}{S}$ — *постоянная электролитической ячейки*, которую определяют непосредственным измерением или в калибровочном опыте. Согласно *закону Ома*,

$$R = \frac{U}{I},$$

где U — разность потенциалов; I — сила тока.

Отсюда

$$\kappa = \frac{I l}{S U} = \frac{j}{X}, \quad (14.41)$$

где j — плотность тока, А/м²; X — градиент потенциала, В/м. Таким образом, удельная электропроводность κ характеризует плотность тока при градиенте потенциала 1 В/м.

Величина κ определяется количеством ионов, переносящих электричество, и скоростью их миграции. Для раствора бинарного электролита, заряд катиона которого равен заряду аниона ($Z_+ = Z_- = Z$) при концентрации C (моль/м³) и степени диссоциации α , имеем

$$\kappa = \alpha Z F C (u_+ + u_-), \quad (14.42)$$

где F — *постоянная Фарадея*, равная произведению заряда электрона на число Авогадро:

$$F = e N_A = 96485 \text{ Кл/моль.}$$

Для исследования поведения ионов в растворе удобно использовать *молярную электрическую проводимость* λ раствора. Она характеризует проводящую способность всех ионов, образующихся при диссоциации 1 моль электролита в растворе данной концентрации, помещенном между двумя параллельными электродами одинаковой формы и площади, расстояние между которыми равно 1 м. Так как между электродами находится раствор объемом V (м³), то соотношение между молярной и удельной электропроводностями имеет вид

$$\lambda = \kappa V = \frac{\kappa}{C}, \quad (14.43)$$

где λ — молярная электрическая проводимость раствора, Ом⁻¹ · м² · моль⁻¹ или См · м²/моль; C — концентрация, моль/м³. Если концентрация раствора выражена в моль/л, то соотношение (14.43) преобразуется:

$$\lambda = \frac{\kappa}{10^3 C}, \quad (14.44)$$

Из уравнений (14.42) и (14.43) следует, что

$$\lambda = \alpha Z F (u_+ + u_-). \quad (14.45)$$

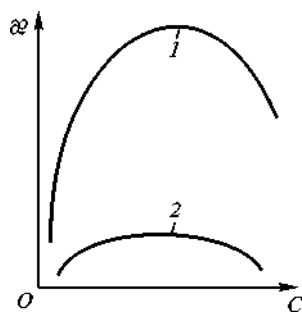


Рис. 14.1. Зависимость удельной электрической проводимости растворов сильных 1 и слабых 2 электролитов от концентрации

При отсутствии взаимодействия между ионами удельная электропроводность должна линейно возрастать с ростом концентрации электролита, а молярная электропроводность не должна зависеть от концентрации. Такая ситуация наблюдается только в предельно разбавленных растворах, для которых силами кулоновского взаимодействия между ионами можно пренебречь. Опыт показывает, что, начиная с некоторой концентрации, зависящей от природы электролита, линейная зависимость $\kappa = f(C)$ начинает заметно нарушаться.

Зависимости удельной электропроводности κ от концентрации раствора C для сильных и слабых электролитов характеризуются наличием максимума (рис. 14.1). Такой вид кривых можно объяснить следующим образом. Для сильных электролитов с ростом концентрации увеличивается число ионов в единице объема и сначала наблюдается увеличение электропроводности κ . Однако при дальнейшем возрастании концентрации увеличение вязкости раствора и взаимодействия между ионами приводят к снижению скорости движения ионов и соответственно электрической проводимости. Удельная электропроводность слабых электролитов значительно ниже удельной электрической проводимости сильных электролитов той же концентрации, что обусловлено небольшой степенью диссоциации слабого электролита. При повышении его концентрации одновременно увеличивается число молекул и снижается степень диссоциации.

Общий характер изменения молярной электропроводности λ с концентрацией для сильных и слабых электролитов выражен кривыми, представленными на рис. 14.2. Снижение молярной электрической проводимости при переходе от бесконечно разбавленного раствора к растворам конечных концентраций, согласно электростатической теории сильных электролитов, связано с уменьшением скоростей движения ионов, окруженных ионной атмосферой. Под действием внешнего электрического поля при измерении электропроводности раствора ион частично выходит из окружающего его ионного облака. Это облако снова формируется в новом положении иона (явление релаксации), но не мгновенно, а

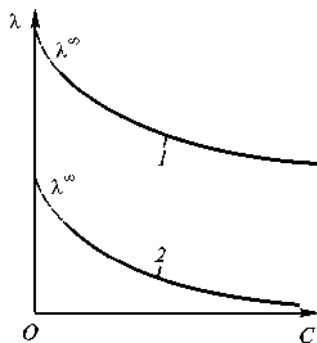


Рис. 14.2. Зависимость молярной электрической проводимости растворов сильных 1 и слабых 2 электролитов от концентрации

через $10^{-9} \dots 10^{-7}$ с. Поэтому при движении иона в электрическом поле число ионов противоположного заряда позади иона больше, чем перед ним. Такая асимметрия ионной атмосферы вызывает замедление движения иона, повышает электрическое сопротивление раствора и понижает его электропроводность (*релаксационное торможение*). Асимметрия ионной атмосферы обусловлена также тем, что ионы атмосферы под действием электрического поля стремятся переместиться к противоположно заряженному электроду, что также снижает электропроводность раствора (*электрофоретическое торможение*). Следует учитывать и то, что вследствие образования вокруг иона любого заряда сольватной оболочки перемещение иона в электрическом поле замедляется.

С уменьшением концентрации молярная электрическая проводимость как сильных, так и слабых электролитов возрастает и стремится к предельному значению λ^∞ . Эта величина отвечает электрической проводимости гипотетического бесконечно разбавленного раствора, характеризующегося полной диссоциацией электролита и отсутствием сил электростатического взаимодействия между ионами. В соответствии с (14.45) молярная электрическая проводимость бесконечно разбавленного раствора

$$\lambda^\infty = ZF(u_+^\infty + u_-^\infty) = ZFu_+^\infty + ZFu_-^\infty = \lambda_+^\infty + \lambda_-^\infty. \quad (14.46)$$

Произведения $ZFu_+^\infty = \lambda_+^\infty$ и $ZFu_-^\infty = \lambda_-^\infty$ называют *предельной молярной электрической проводимостью иона* (катиона и аниона соответственно). Таким образом, молярная электрическая проводимость бесконечно разбавленного раствора равна сумме двух независимых слагаемых. Соотношение (14.46), установленное Ф. Кольраушем (1879), называют *законом независимого движения ионов*, или *законом Кольрауша*. Предельная молярная электрическая проводимость — специфическая величина для данного вида ионов, зависящая только от природы растворителя и температуры.

В соответствии с (14.45) и (14.46) молярная электропроводность λ и предельная молярная электропроводность λ^∞ связаны соотношением

$$\frac{\lambda}{\lambda^\infty} = \alpha \frac{u_+ + u_-}{u_+^\infty + u_-^\infty} = \alpha f_\lambda, \quad (14.47)$$

где $f_\lambda = \frac{u_+ + u_-}{u_+^\infty + u_-^\infty}$ — коэффициент электрической проводимости. Для сильных электролитов, диссоциирующих полностью, $\alpha = 1$ и

$$\frac{\lambda}{\lambda^\infty} = f_\lambda, \quad (14.48)$$

т.е. коэффициент электропроводности f_λ является мерой электростатических взаимодействий ионов. В растворах слабых электролитов электрические подвижности ионов практически не зависят от концентрации, так как меж-ионные взаимодействия значительно слабее, чем в растворах сильных электролитов. Поэтому для них $f_\lambda = 1$ и

$$\frac{\lambda}{\lambda^\infty} = \alpha. \quad (14.49)$$

Это соотношение, называемое *уравнением Аррениуса*, используют для определения степени диссоциации α слабого электролита по измерениям электропроводности.

Изучение электрической проводимости позволяет получить существенную информацию о свойствах и особенностях растворов электролитов, играет важную роль в установлении механизма электрохимических реакций, действия химических источников тока, процессов электролиза.

Свойства природной воды

Вода относится к наиболее важным химическим соединениям на нашей планете. Ее роль обусловлена рядом уникальных свойств, благодаря которым вода является: обязательным компонентом растений и всех живых организмов; главным компонентом среды обитания, выполняющим важную роль в регулировании климатических условий, в частности, стабилизации температуры на поверхности Земли; активным участником процессов жизнедеятельности и неотъемлемым компонентом большинства технологических процессов промышленного и сельскохозяйственного производства.

По образному выражению Нобелевского лауреата А. Сент-Дьердьи, вода — «матрица жизни».

15.1. Состав природной воды

Общие запасы воды как самого распространенного на Земле вещества оцениваются приблизительно в $16,4 \cdot 10^9$ км³ и распределяются следующим образом:

| Объект | Атмосфера | Гидросфера | Литосфера | Мантия |
|------------------------------|---|---|---|---|
| Объем, км ³ . . . | $\sim 1,5 \cdot 10^4$ ($\sim 10^{-4}\%$) | $\sim 1,5 \cdot 10^9$ ($\sim 9,1\%$) | $\sim 1,2 \cdot 10^9$ ($\sim 7,3\%$) | $\sim 13,7 \cdot 10^9$ ($\sim 83,5\%$) |

Вода покрывает 80 % поверхности Земли и содержится во многих ее объектах: горных породах и минералах, почве, растениях, продуктах питания, живых организмах и др. Например, содержание воды в организме человека достигает 70 % (масс.).

Принято воду гидросферы называть *природной*, 96 % которой сосредоточено в Мировом океане, остальная часть распределена среди рек, озер, ледников, подземных и почвенных вод. Лишь 3 % природной воды являются пресными, среди которых только 20 % доступны для использования. Пресную природную воду применяют в сельском хозяйстве ($\sim 82\%$), быту ($\sim 10\%$) и промышленности ($\sim 8\%$). Воду, расходуемую промышленными предприятиями, называют *технической* и используют в качестве охлаждающего агента, транспортирующей среды для сыпучих материалов, энергоносителя на атомных и гидроэлектростанциях, растворителя.

Природная вода находится в непрерывном взаимодействии с окружающей средой. Контактная с воздухом и почвой, растительностью и горными породами, она растворяет различные вещества

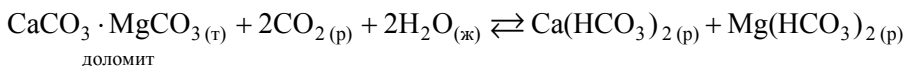
органического и неорганического происхождения. Поэтому природная вода никогда не бывает чистой и представляет собой не индивидуальное соединение, а динамичную, многокомпонентную систему, содержащую почти все элементы Периодической системы. Значительная их часть присутствует в ней в столь малых количествах (микрокомпоненты — Li, Be, B, Rb, Zn, Cu, Bi, W, V, Br, I и др.), что не оказывает никакого влияния на ее органолептические и физические свойства, однако крайне важна для жизнедеятельности живых организмов. Макрокомпонентами природной воды обычно являются Ca, Mg, Na, K, Fe (катионогенные воды), Si, C, S, Cl (анионогенные воды).

Среди веществ, содержащихся в природной воде, имеются коллоидные и крупнодисперсные частицы, органические вещества и различные микроорганизмы, минеральные соли и газы. Крупнодисперсные частицы в воде находятся во взвешенном состоянии. Они неоднородны по форме и различны по происхождению. К ним относятся ил, песок, остатки растений и живых микроорганизмов и др. Среди органических веществ, растворенных в природной воде, следует отметить гуминовые (HO-R'-COOH) и карбоновые (R-COOH) кислоты, а также различные углеводороды. Наиболее чистой является дождевая (снеговая) вода вдали от больших городов, но и в ней содержатся растворенные вещества — газы воздуха, соли и др.

Соли, содержащиеся в природной воде, поступают в нее различными путями в ходе ее круговорота в природе, и их подразделяют следующим образом:

соли, непосредственно смытые водой или появившиеся в ней вследствие сброса промышленных стоков: NaCl, Na₂SO₄, CaCl₂, NH₄NO₃ и др.;

соли, поступившие в воду в результате ее контакта с горными породами (известняками, доломитами, магнезитами и др.) — гидрокарбонаты, хлориды, сульфаты кальция и магния, например:



Все растворенные в воде соли полностью диссоциированы, частично гидролизваны и находятся в ней в виде гидратированных ионов: катионов и анионов. Ниже приведены часто встречающиеся в природной воде ионы в порядке убывания частоты их присутствия в ней:

| | | | | | | |
|-------------------|-------------------------------|------------------|-------------------------------|------------------------------|------------------------------|-------------------------------|
| Катионы | Ca ²⁺ | Mg ²⁺ | Na ⁺ | K ⁺ | NH ₄ ⁺ | Fe ²⁺ |
| Анионы | HCO ₃ ⁻ | Cl ⁻ | SO ₄ ²⁻ | NO ₃ ⁻ | F ⁻ | PO ₄ ³⁻ |

Между частотой присутствия ионов и их концентрацией в воде не наблюдается четкой корреляции (табл. 15.1).

Таблица 15.1

Количественный состав воды некоторых природных водоисточников

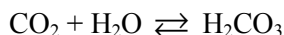
| Водоисточник | Содержание ионов, мг/л | | | | | |
|-----------------|------------------------|------------------|----------------------------------|-------------------------------|-------------------------------|-----------------|
| | Ca ²⁺ | Mg ²⁺ | Na ⁺ + K ⁺ | HCO ₃ ⁻ | SO ₄ ²⁻ | Cl ⁻ |
| Океан | 418,0 | 1329,0 | 11428,0 | 146,0 | 2768,0 | 19833,0 |
| Черное (море) | 250,0 | 650,0 | 5510,0 | 80,0 | 1310,0 | 9630,0 |
| Волга (река) | 48,9 | 10,1 | 11,9 | 63,7 | 61,9 | 14,4 |
| Москва (река) | 41,3 | 8,4 | 2,3 | 79,4 | 7,7 | 4,4 |
| Рейн (река) | 50,3 | 11,7 | 5,2 | 181,4 | 24,6 | 8,0 |
| Байкал (озеро) | 15,2 | 4,2 | 6,1 | 59,2 | 4,9 | 1,8* |
| Мичиган (озеро) | 26,2 | 8,3 | 4,7 | 58,3 | 7,1 | 2,7* |

* Cl⁻ + Br⁻

При загрязнении водоисточников бытовыми стоками в воде могут обнаруживаться аммиак, соли аммония, нитраты, нитриты, фосфаты, сульфиды, сероводород, производственными стоками — ионы Cu²⁺, Zn²⁺, Pb²⁺, Hg²⁺, As³⁺, радиоактивные вещества, фенол, нефтепродукты и другие примеси. Большинство из них являются вредными веществами. По мере их накопления в водоемах вода становится непригодной, поэтому требуется более глубокая и тщательная ее очистка перед использованием в питьевых и промышленных целях. В настоящее время охрана водных ресурсов и очистка сточных вод, ограничение потребления воды и борьба с загрязнением окружающей среды, а также воспроизводство пресной воды — наиболее актуальные экологические проблемы общества.

Основными газами, содержащимися в природной воде, являются: CO₂, N₂, O₂, SO. В подземных водах часто обнаруживаются еще CH₄ и H₂S, создающие восстановительную среду. Лучшая растворимость кислорода в воде по сравнению с азотом приводит к тому, что относительное его содержание в ней выше (~35 % (об.)), чем в воздухе (~21 % (об.)), что обеспечивает существование жизни в водоемах.

Часть углекислого газа, содержащегося в воде, вступает в химическое взаимодействие с ее молекулами:



Положение равновесия этой реакции сильно смещено влево (в сторону исходных веществ) и при pH = 4,4 99 % всего растворенного газа находится в форме CO₂ и около 1 % — в форме H₂CO₃. Обе эти формы называют *свободной углекислотой*. Кроме свободной углекислоты в воде присутствует и *связанная (гидрокарбонатная (HCO₃⁻) и карбонатная (CO₃²⁻) формы*

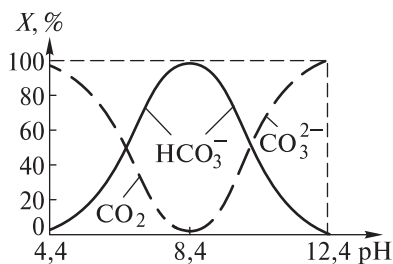
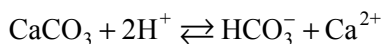
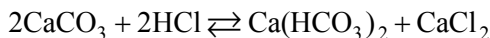


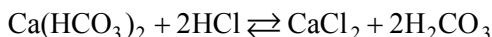
Рис. 15.1. Зависимость содержания (X) различных форм уголекислоты от кислотности (pH) раствора: при $pH < 4,4$ — в основном в виде CO_2 ; $4,4 < pH < 8,4$ — в виде CO_2 и HCO_3^- ; $pH = 8,4$ — на 99,7 % в виде HCO_3^- ; $8,4 < pH < 12,4$ — в виде HCO_3^- и CO_3^{2-} ; $pH > 12,4$ — только в виде CO_3^{2-}

в виде соответствующих солей. Все эти формы образуют так называемую карбонатную систему, в которой они тесно взаимосвязаны, находятся в равновесии и могут переходить одна в другую в зависимости от pH воды. На рис. 15.1 приведена распределительная диаграмма, отражающая все эти аспекты и представляющая собой зависимость содержания различных форм уголекислоты от величины pH раствора.

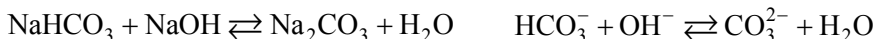
При подкислении карбонаты превращаются в гидрокарбонаты:



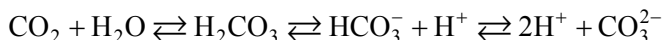
которые при дальнейшем подкислении переходят в свободную уголекислоту:



При подщелачивании воды происходят обратные реакции:



Протекание указанных реакций как раз и отражает смещение положения существующего *уголекислотного равновесия*, которое может быть описано следующим уравнением:



Подщелачивание смещает его вправо, подкисление — влево. В зависимости от происхождения природная вода может иметь кислотный или щелочной характер. Все определяется ее составом и протекающими в ней процессами диссоциации и гидролиза солей. Состав воды может меняться при хранении. Особенно это характерно для подземных вод. Такие воды называют *нестабильными*.

Обычно химический состав воды характеризуется следующими показателями: ионным составом, общей щелочностью или общей кислотностью, активной концентрацией ионов водорода, общим солесодержанием, массой сухого остатка, содержанием растворенного кислорода, свободной уголекислоты,

активного хлора (при хлорировании), сероводорода, окисляемостью, жесткостью. Отметим, что жесткость — один из главных технологических показателей, принятых для характеристики состава и качества природной воды.

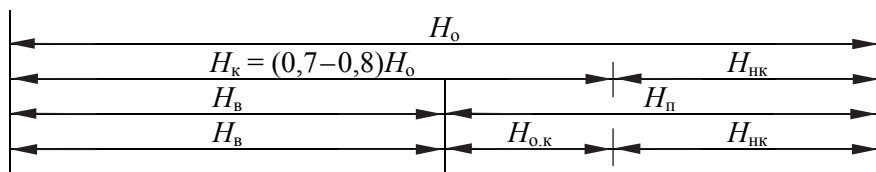
15.2. Жесткость воды: виды, единицы измерения

Жесткостью называют совокупность свойств воды с растворенными в ней солями (карбонатами, гидрокарбонатами, сульфатами, хлоридами, нитратами кальция, магния, железа и др.). Согласно ГОСТ 6055–86, различают следующие виды жесткости:

а) *карбонатную жесткость* H_k — совокупность свойств воды, обусловленных присутствием в ней главным образом гидрокарбонатов кальция, магния, железа и незначительной части их карбонатов. Она отвечает той части содержащихся в воде катионов Ca^{2+} , Mg^{2+} , Fe^{2+} , которая эквивалентна содержащимся в ней анионам HCO_3^- и CO_3^{2-} . Часть карбонатной жесткости, устраняемой кипячением, называют *временной* H_v , или *устранимой жесткостью*. Последняя меньше карбонатной жесткости на величину так называемой *остаточной карбонатной жесткости* $H_{o,k}$, обусловленной наличием карбонатов, которые остаются в растворенном состоянии в воде, хотя и в малой концентрации. Все соли, оставшиеся в растворенном состоянии в воде после кипячения, определяют ее *постоянную* H_p , или *неустранимую жесткость*;

б) *некарбонатную жесткость* $H_{нк}$ — совокупность свойств воды, обусловленных присутствием в ней сульфатов, хлоридов, силикатов и нитратов кальция, магния и железа. Она отвечает той части содержащихся в ней катионов Ca^{2+} , Mg^{2+} , Fe^{2+} , которая эквивалентна содержащимся в ней анионам Cl^- , SO_4^{2-} , NO_3^- и др. Некарбонатная жесткость воды меньше постоянной на величину остаточной карбонатной жесткости;

в) *общую жесткость* H_o , включающую карбонатную и некарбонатную жесткость: $H_o = H_k + H_{нк}$. Она равна суммарной (общей, аналитической) концентрации содержащихся в воде катионов Ca^{2+} , Mg^{2+} , Fe^{2+} . Общую жесткость также можно рассматривать как сумму постоянной и временной жесткости. Ниже приведено соотношение между различными видами жесткости воды поверхностных водоисточников:



Количественно жесткость воды в России выражают единицами жесткости. Согласно ГОСТ 6055–86, за *единицу жесткости* принимают жесткость воды, в 1 л которой содержится 1 ммоль экв ионов Ca^{2+} или Mg^{2+} . Числовое значение жесткости в ммоль экв/л совпадает со значением в моль экв/м³ и значением, выраженным в 10⁻³ н. Одна единица жесткости (1 ммоль экв/л) соответствует содержанию ионов кальция, равному 20,04 мг/л (20,04 г/м³) или ионов магния, равному 12,15 мг/л (12,15 г/м³). В других странах для выражения жесткости воды используются *градусы жесткости* (табл. 15.2).

Таблица 15.2

Градусы жесткости и соответствующее им содержание веществ

| Градус жесткости | Содержание вещества | |
|------------------|---------------------------|--|
| | г/л | ммоль экв/л (моль экв/м ³) |
| Английский | 0,014 (CaCO_3) | 0,2848 |
| Американский | 0,017 (CaCO_3) | 0,0200 |
| Немецкий | 0,010 (CaO) | 0,3566 |
| Французский | 0,010 (CaCO_3) | 0,1998 |

Взаимосвязь между различными градусами жесткости показана в табл. 15.3.

Таблица 15.3

Соотношение между градусами жесткости

| Наименование единиц | Градус жесткости | | | |
|-----------------------|------------------|--------------|----------|-------------|
| | английский | американский | немецкий | французский |
| 1 английский градус | 1 | 14,253 | 0,799 | 1,426 |
| 1 американский градус | 0,070 | 1 | 0,056 | 0,100 |
| 1 немецкий градус | 1,253 | 17,847 | 1 | 1,785 |
| 1 французский градус | 0,702 | 10,000 | 0,560 | 1 |

В зависимости от общей жесткости природные воды подразделяют на группы

| | | | | | |
|-------------------------------|-----------------|---------|----------------------|---------|------------------|
| H_o , ммоль экв/л | < 1,5 | 1,5–3,0 | 3,0–6,0 | 6,0–9,0 | > 9,0 |
| Группа | очень мягкая | мягкая | средней жесткости | жесткая | очень жесткая |

Общая жесткость воды рек и озер в тайге и тундре составляет 0,1...0,2 ммоль экв/л, морей, океанов, подземных водоемов — 80...100 ммоль экв/л. В поверхностных водоисточниках преобладает, как правило, карбонатная жесткость, составляющая 70...80 % от общей. Магниева жесткость

обычно не превышает 30 % от общей. Наибольшей жесткости вода достигает в конце зимы, наименьшей — в период паводка. Жесткость подземных вод более постоянна и менее подвержена изменению в течение года.

15.3. Требования, предъявляемые к питьевой и технической воде

Природная вода не всегда пригодна для использования ее в питьевых и промышленных целях из-за присутствия вредных для объекта водоснабжения веществ, поэтому различные примеси в ней нормируются. В соответствии с ГОСТ 2874–82 к питьевой и технической воде предъявляются определенные требования (табл. 15.4).

Таблица 15.4

Допустимое содержание различных ионов в питьевой воде

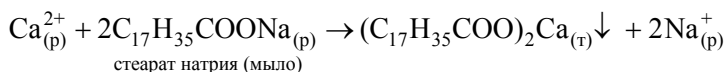
| Ионы, не влияющие на органолептические свойства воды | Допустимое содержание, мг/л | Ионы, влияющие на органолептические свойства воды | Допустимое содержание, мг/л |
|--|-----------------------------|---|-----------------------------|
| Al ³⁺ | 0,5 | Fe ²⁺ , Fe ³⁺ | 0,3 |
| Be ²⁺ | $2 \cdot 10^{-4}$ | Mn ²⁺ | 0,1 |
| Mo ²⁺ | 0,25 | Cu ²⁺ | 1,0 |
| As ³⁺ | 0,05 | PO ₄ ³⁻ | 3,5 |
| NO ₃ ⁻ | 45,0 | Cl ⁻ | 350 |
| Pb ²⁺ | 0,03 | Zn ²⁺ | 5,0 |
| Sr ²⁺ | 7,0 | Mg ²⁺ | 100 |

Так, жесткость питьевой воды во избежание ухудшения ее органолептических свойств не должна превышать 7 и в исключительных случаях 10 ммоль экв/л. При этом сухой остаток составляет до 1000 мг/л, сульфатов не более 500 мг/л, хлоридов до 350 мг/л, а pH находится в пределах от 6 до 9. Количество взвешенных веществ и мутность должны быть до 2 мг/л, цветность до 20 градусов, прозрачность до 20 см по Снеллену, вкус, привкус и запах до 2 баллов. По медицинским показаниям строго регламентируется и содержание фтора (0,7...1,5 мг/л). Как избыток, так и недостаток фтора влияет на состояние зубов у человека.

Вкус питьевой воды определяется в первую очередь присутствием гидрокарбонатов кальция и магния. Содержание этих солей до 10 мг/л делает воду вкусной, освежающей, что отличает родниковую воду от дистиллированной. Однако присутствие в воде большего количества катионов магния придает ей горьковатый вкус. Катионы Ca²⁺ образуют с бел-

ками пищевых продуктов нерастворимые соединения, поэтому в воде с высокой жесткостью плохо развариваются мясо и овощи. Такая вода не пригодна для питья и приготовления напитков. В ней плохо заваривается чай, и при этом ухудшаются его вкусовые качества. Регулярное употребление жесткой воды вызывает нарушение осмотического давления жидких сред организма человека.

При добавлении мыла в жесткую воду образуются осадки и пленки. Они представляют собой нерастворимые кальциевые и магниевые соли, являющиеся продуктами замещения ионов натрия и калия в растворимых солях высших жирных кислот (RCOOH): стеариновой (R—C₁₇H₃₅), пальмитиновой (R—C₁₅H₃₁), миристиновой (R—C₁₃H₂₇) и других, например:



По этой причине ухудшается качество тканей при их стирке в жесткой воде, а мыло в ней плохо пенится.

Жесткость воды, используемой для производства целлюлозы, не должна превышать 2 ммоль экв/л. Вода, применяемая в качестве охлаждающего агента в системах циркуляционного водоснабжения, не должна содержать ионов HCO₃⁻, CO₃²⁻, OH⁻, SO₄²⁻, PO₄³⁻, SiO₃²⁻, Ca²⁺, Mg²⁺, Fe²⁺, Fe³⁺, Al³⁺, Zn²⁺, которые способствуют образованию солевых отложений. Наиболее часто встречающимся компонентом солевых отложений является CaCO₃. Хлорид натрия и некоторые другие примеси в котлах переходят в пар и затем, осаждаясь на лопатках турбин, изменяют их профиль и соответственно снижают КПД. Вода, используемая в паровых котлах высокого давления, а также при производстве целлюлозы, полупроводников, лекарственных препаратов, не должна содержать большого количества метакремниевой кислоты. Растворенные в воде газы повышают ее коррозионную активность (O₂, CO₂, H₂S) и придают неприятный привкус и запах (H₂S, CH₄), поэтому и питьевую, и техническую воду дегазируют. Содержание O₂ в воде, из которой генерируется водяной пар, не должно превышать 5...40 мкг/кг (в зависимости от типа парогенератора).

Обработка воды или водоподготовка — это чаще всего комплекс технологических процессов по приведению ее качества в соответствие с требованиями потребителей. В него входят процессы осветления и обесцвечивания, обеззараживания, стабилизации, фторирования (или обесфторивания), умягчения, опреснения, обессоливания, дегазации. Главным среди них является умягчение.

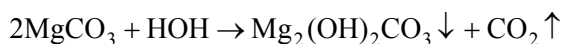
15.4. Способы умягчения воды

Под *умягчением воды* понимают либо устранение, либо уменьшение (снижение) ее жесткости. Главным образом оно заключается в полном или частичном удалении из нее катионов Ca^{2+} , Mg^{2+} и Fe^{2+} . Существуют три основных способа умягчения воды: термическая обработка, химическая обработка, ионный обмен.

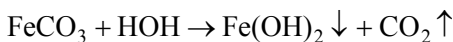
Термическая обработка. Суть способа заключается в предварительном нагревании воды до $T = 70 \dots 80$ °C или ее кипячении. При этом катионы Ca^{2+} , Mg^{2+} и Fe^{2+} осаждаются в виде малорастворимых соединений:



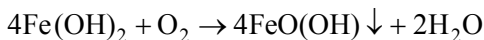
Распад гидрокарбонатов магния и железа протекает сложнее и сопровождается гидролитическим разложением их карбонатов вследствие того, что последние, в отличие от карбоната кальция, более растворимы, чем их гидроксиды (табл. П.4.11). Если гидролиз карбоната магния протекает лишь по I ступени:



то карбонат железа гидролизуеться до конца:



Продукты гидролиза представляют собой основную соль $\text{Mg}_2(\text{OH})_2\text{CO}_3$ и гидроксид $\text{Fe}(\text{OH})_2$, который под действием кислорода окисляется до метагидроксида



Таким образом, суммарные процессы разложения гидрокарбонатов магния $\text{Mg}(\text{HCO}_3)_2$ и железа $\text{Fe}(\text{HCO}_3)_2$ описываются уравнениями:

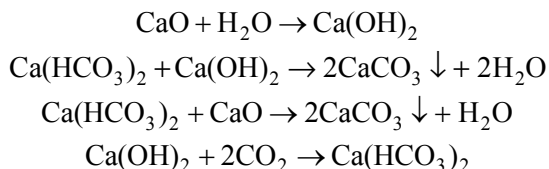


Вышеприведенные процессы протекают при нагревании воды в паровых котлах, системах водяного отопления и охлаждения, бытовой металлической посуде и приводят к образованию на их поверхности слоя накипи из малорастворимых соединений. При этом происходит снижение коэффициентов теплопередачи и ухудшение их теплотехнических характеристик, что обуславливает перерасход топлива и перегрев металлических поверхностей. Чем больше ионов железа содержится в воде, тем более бурым является

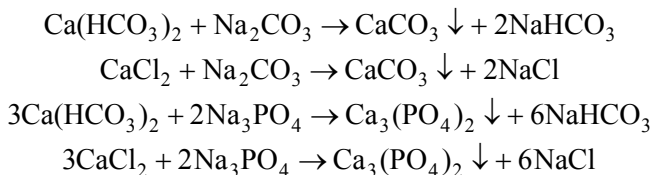
цвет накипи. При термической обработке воды удастся снизить также и содержание в ней растворенных газов, так как их растворимость с увеличением температуры падает.

Химическая обработка воды (или реагентный способ). Данный способ позволяет устранять как временную, так и постоянную жесткость. Суть заключается в обработке воды специальными реагентами, образующими с катионами жесткости (Ca^{2+} , Mg^{2+} , Fe^{2+}) малорастворимые соединения. К числу таких реагентов относятся: гашеная ($\text{Ca}(\text{OH})_2$) и негашеная (CaO) известь, сода (Na_2CO_3), различные фосфаты натрия (Na_3PO_4 , $(\text{NaPO}_3)_6$) и др.

Процесс обработки воды известью называют *известкованием* или *декарбонизацией*. При этом происходит устранение временной жесткости воды и одновременное снижение ее щелочности, а также связывание и уменьшение содержания растворенного в ней углекислого газа:



В отличие от извести сода и фосфаты натрия позволяют устранять и временную, и постоянную жесткость воды:

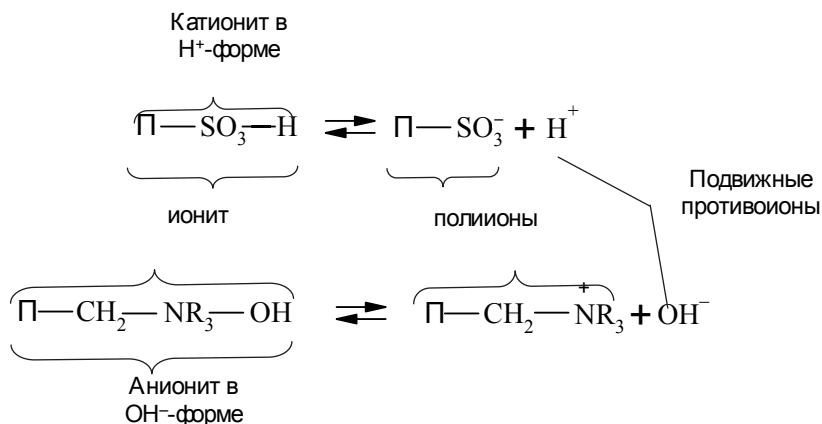


Использование фосфатов предпочтительнее, так как образующиеся фосфаты кальция, магния и железа менее растворимы, чем соответствующие им карбонаты и гидроксиды (табл. П.4.11). Особенно эффективен гексаметафосфат натрия $(\text{NaPO}_3)_6$. Сам он мало растворим в воде, а его кальциевые и магниевые соли ($\text{Na}_4\text{MP}_6\text{O}_{18}$ и $\text{Na}_2\text{M}_2\text{P}_6\text{O}_{18}$, где М — Ca, Mg) еще менее растворимы.

Для одновременного устранения карбонатной и некарбонатной жесткости в промышленности используют *известково-содовый метод*: обработку воды смесью CaO и Na_2CO_3 . Для повышения его эффективности процесс ведут при нагревании, сочетая достоинства термического и химического способов, так называемое *термохимическое умягчение*. Остаточная жесткость воды после такого умягчения не превышает 0,3 ммоль экв/л.

Подчеркнем — если в жесткой воде присутствуют ионы Mg^{2+} и Fe^{2+} , то малорастворимыми соединениями, выпадающими в осадок при ее химической обработке различными реагентами, являются $\text{Mg}_2(\text{OH})_2\text{CO}_3$ и $\text{FeO}(\text{OH})$ или их фосфаты соответственно.

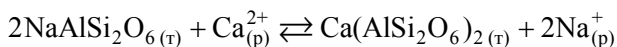
Ионный обмен. Этот способ позволяет не только уменьшить жесткость воды, но и осуществить ее глубокую очистку, называемую *обессоливанием*. Вода, подвергшаяся обессоливанию, практически не содержит посторонних ионов (катионов и анионов), поэтому широко используется в электронной промышленности. Он основан на способности некоторых веществ, нерастворимых в воде, стехиометрически обменивать свои ионы на ионы внешней среды (воды, растворов электролитов). Вещества, обладающие такими свойствами, называют *ионообменниками* (*ионообменными сорбентами*) или сокращенно *ионитами*. Они состоят из каркаса (матрицы) и закрепленных на нем *ионогенных* (*активных функциональных*) или *комплексобразующих* групп. Эти группы диссоциируют на полиионы (фиксированные ионы), ковалентно связанные с каркасом, и эквивалентное число подвижных противоионов, способных к обмену и компенсирующих своими зарядами заряды полиионов. Например, для одной ионогенной группы:



где П — полимерный каркас; $-\text{SO}_3\text{H}$ и $-\text{NR}_3-\text{OH}$ — ионогенные группы.

По знаку заряда подвижных противоионов, т.е. по знаку заряда обменивающихся ионов, иониты делятся на катиониты, аниониты и амфолиты, по химической природе каркаса — на органические, неорганические и минерально-органические. Органические и неорганические иониты могут быть природными (цеолиты, целлюлоза и др.) и синтетическими (Al_2O_3 , силикагель, сульфогель и наиболее важные — ионообменные смолы).

Из неорганических ионитов наибольшее значение имеют *цеолиты* — алюмосиликаты сложного состава, имеющие кристаллическое строение. Например, алюмосиликат состава $\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 4\text{SiO}_2 \cdot m\text{H}_2\text{O}$ ($\text{NaAlSi}_2\text{O}_6 \cdot m/2\text{H}_2\text{O}$) имеет пространственную решетку, образованную атомами Al, Si и O. Решетка пронизана полостями, в которых размещаются молекулы воды и ионы Na^+ . Последние, обладая определенной свободой перемещения, замещаются на ионы Ca^{2+} и Mg^{2+} при пропускании воды через слой зерен (гранул) цеолита:



Более совершенны ионообменные смолы — синтетические органические иониты. Они обладают одновременно высокими эксплуатационно-техническими характеристиками и разнообразными физико-химическими свойствами.

Умягчение воды проводят в динамических условиях: пропусканием ее через неподвижный слой ионита (сорбента) в периодических процессах (рис. 15.1, *а*) либо противоточным движением воды и сорбента в непрерывных процессах (рис. 15.1, *б*). При этом контакт воды с ионитом должен быть повторен многократно, что осуществляется в ионообменных колоннах.

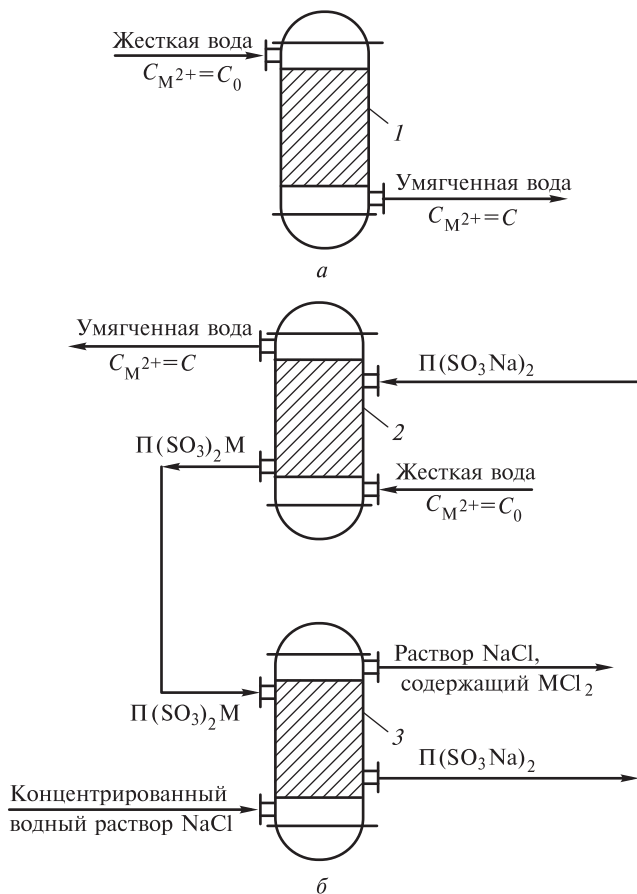
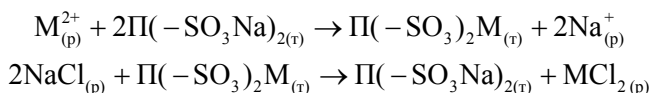


Рис. 15.1. Схемы ионообменного умягчения воды:

а — в колонне 1 с неподвижным слоем сорбента в условиях периодического процесса; *б* — в колоннах 2 и 3 с противоточным движением слоев сорбента, потоков воды и регенирующего раствора (концентрированного водного раствора NaCl) в условиях непрерывного процесса

Реакции ионного обмена, происходящие при умягчении воды и регенерации сорбента (например, катионита), могут быть описаны следующими уравнениями соответственно:



где M^{2+} — ионы Ca^{2+} , Mg^{2+} , Fe^{2+} ; $\Pi(-SO_3Na)_2$ — катионит в Na^{+} -форме с двумя ионогенными группами; $\Pi(-SO_3)_2M$ — катионит с M^{2+} -ионами;

Для обессоливания, т.е. глубокого умягчения, необходимо последовательное пропускание воды через колонны, заполненные одна катионитом в H^{+} -форме, другая анионитом в OH^{-} -форме. При этом из нее удаляются и катионы, и анионы, а в умягченную воду не поступают посторонние ионы.

Важнейшей количественной характеристикой всех ионитов является *обменная емкость*. Обычно ее относят к единице массы сухого или единице объема набухшего ионита и выражают либо в ммоль экв/г, либо в ммоль экв/л. В зависимости от условий определения обменная емкость бывает *статической* и *динамической*. Различают также *рабочую* (до проскока ионов жесткости с профильтрованной водой) и *полную* (до полного истощения ионита) емкости. Полная емкость, отнесенная к определенному количеству ионита, есть постоянная величина. Рабочая емкость — переменная величина, зависящая от свойств и условий регенерации ионита, общего солевого содержания, скорости фильтрования, и может изменяться в пределах 40...70 % от полной. График зависимости концентрации ионов жесткости $C_{M^{2+}}$ в вытекающей воде от ее прошедшего объема V называют *выходной кривой сорбции* (рис. 15.2). На рисунке заштрихованная площадь представляет собой емкость до проскока, а площадь, ограниченная осями и выходной кривой сорбции, соответствует полной емкости колонны. Время работы колонны до проскока называют *временем защитного действия*.

Если ионит, насыщенный ионами $A^{Z_A^{+}}$, привести в контакт с раствором, содержащим ионы $B^{Z_B^{+}}$, то часть ионов $A^{Z_A^{+}}$ заместится на ионы $B^{Z_B^{+}}$. Процесс замещения равнозарядных (с одинаковыми зарядовыми числами $Z_A = Z_B = Z$) ионов, т.е. реакцию ионного обмена можно описать уравнением:

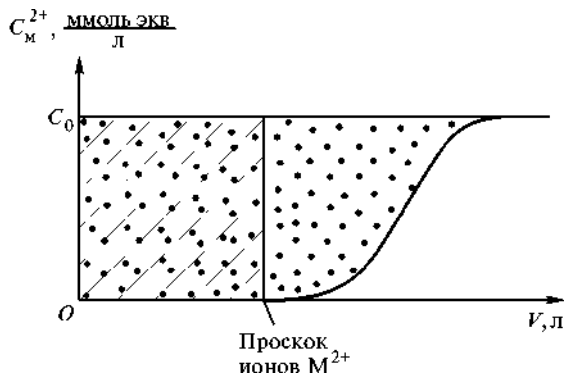
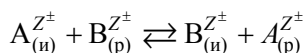


Рис. 15.2. Условная выходная кривая сорбции M^{2+} -ионов



в котором подстрочные индексы (и) и (р) обозначают фазы ионита и раствора.

Для описания распределения данного иона между двумя фазами используют коэффициент распределения D_{α} , равный отношению равновесных концентраций иона в ионите и в растворе. В соответствии с определением

$$D_{\alpha A^{Z^{\pm}}} = \frac{[A_{(и)}^{Z^{\pm}}]}{[A_{(р)}^{Z^{\pm}}]}; \quad D_{\alpha B^{Z^{\pm}}} = \frac{[B_{(и)}^{Z^{\pm}}]}{[B_{(р)}^{Z^{\pm}}]}.$$

Величина D_{α} зависит от способа выражения концентрации. Преимущественное поглощение одного из ионов называют *селективностью (избирательностью)* ионита, являющейся его второй важнейшей характеристикой, которая определяется *коэффициентом разделения*:

$$S_{\beta A^{Z^{\pm}}}^{B^{Z^{\pm}}} = \frac{D_{\alpha B^{Z^{\pm}}}}{D_{\alpha A^{Z^{\pm}}}} = \frac{[B_{(и)}^{Z^{\pm}}][A_{(р)}^{Z^{\pm}}]}{[B_{(р)}^{Z^{\pm}}][A_{(и)}^{Z^{\pm}}]} = K_{A^{Z^{\pm}}}^{B^{Z^{\pm}}}.$$

Если $S_{\beta A^{Z^{\pm}}}^{B^{Z^{\pm}}} > 1$, то ион $B^{Z^{\pm}}$ обладает большим сродством к иониту; $S_{\beta A^{Z^{\pm}}}^{B^{Z^{\pm}}} =$

$= 1$ — сродство ионов $A^{Z^{\pm}}$ и $B^{Z^{\pm}}$ к иониту одинаково; $S_{\beta A^{Z^{\pm}}}^{B^{Z^{\pm}}} < 1$ — ион $A^{Z^{\pm}}$

сорбируется (поглощается) предпочтительнее. Значения и выражения коэффициента разделения и константы равновесия реакции при обмене равнозарядных ионов совпадают, поэтому константа равновесия $K_{A^{Z^{\pm}}}^{B^{Z^{\pm}}}$ может быть количе-

ственной характеристикой селективности ионита. При обмене разнозарядных ионов такого совпадения нет. Однако если выразить их концентрации в обеих фазах в виде эквивалентных долей, то значения $K_{A^{Z^{\pm}}}^{B^{Z^{\pm}}}$ и $S_{\beta A^{Z^{\pm}}}^{B^{Z^{\pm}}}$ будут равны

единице в одних и тех же условиях, и равенство $K_{A^{Z^{\pm}}}^{B^{Z^{\pm}}} = 1$ так же, как и для

равнозарядных ионов, будет являться границей лучшего сродства обменивающихся ионов.

♦ Практические занятия

Общие свойства водных растворов

Примеры решения задач

Задача 1. Вычислить интегральную энтальпию растворения хлорида калия KCl в воде, если при растворении 25 г соли в 1 л H₂O температура понизилась на 1,5 °С. Удельная изобарная теплоемкость полученного раствора $c_p = 4,18$ Дж/(г · К).

Решение. Интегральную энтальпию растворения $\Delta_s H_{\text{инт}}$, т.е. тепловой эффект растворения 1 моль вещества в некотором количестве чистого растворителя, можно рассчитать по формуле (13.2):

$$\Delta_s H_{\text{инт}} = \frac{\Delta_s H}{n_i},$$

где $\Delta_s H$ — энтальпия растворения данного количества вещества; n_i — число молей растворенного вещества.

В соответствии с (13.3)

$$\Delta_s H = -mc_p \Delta T,$$

где m — масса раствора; c_p — удельная изобарная теплоемкость раствора; ΔT — изменение температуры.

В данном случае $m = 1000 + 25 = 1025$ г, поэтому количество поглощаемой теплоты

$$\Delta_s H = -1025 \cdot 4,18 \cdot (-1,5) = 6427 \text{ Дж} = 6,427 \text{ кДж}.$$

Количество растворенного вещества

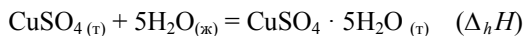
$$n_{\text{KCl}} = \frac{m_{\text{KCl}}}{M_{\text{KCl}}} = \frac{25}{74,55} = 0,335 \text{ моль}.$$

Следовательно,

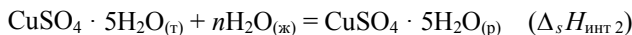
$$\Delta_s H_{\text{инт}} = \frac{6,427}{0,335} \approx 19,184 \text{ кДж/моль}.$$

Задача 2. При растворении 4,0 г сульфата меди CuSO₄ в 0,2 л воды температура раствора повысилась на 2 °С. Вычислить интегральную энтальпию гидратации безводного сульфата меди, если энтальпия растворения кристаллогидрата CuSO₄ · 5H₂O равна +11,72 кДж/моль. Удельная теплоемкость раствора c_p составляет 4,18 Дж/(г · К).

Решение. Как уже отмечалось, процесс растворения CuSO_4 состоит из двух стадий: гидратация безводной соли



и растворение образовавшегося гидрата



Если при растворении $\text{CuSO}_4(\text{т})$ и $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}_{(\text{т})}$ образуются растворы одинакового состава, энтальпию гидратации можно вычислить по формуле (13.4)

$$\Delta_h H = \Delta_s H_{\text{инт } 1} - \Delta_s H_{\text{инт } 2},$$

где $\Delta_s H_{\text{инт } 1}$ — интегральная энтальпия растворения безводной соли.

При растворении 4 г безводной соли в 200 г воды (0,2 л) выделяется количество теплоты, равное

$$\Delta_s H_1 = -mc_p \Delta T = -204 \cdot 4,18 \cdot 2 = -1705 \text{ Дж} = -1,705 \text{ кДж}.$$

Следовательно, в соответствии с (13.2) интегральная энтальпия растворения

$$\Delta_s H_{\text{инт } 1} = \Delta_s H_1 \frac{M_{\text{CuSO}_4}}{m_{\text{CuSO}_4}} = \frac{1,705 \cdot 159,61}{4} \approx -68,03 \text{ кДж/моль}.$$

По условию тепловой эффект растворения гидрата $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$

$$\Delta_s H_{\text{инт } 2} = +11,72 \text{ кДж/моль},$$

поэтому интегральная энтальпия гидратации

$$\Delta_h H_{\text{инт}} = \Delta_s H_{\text{инт } 1} - \Delta_s H_{\text{инт } 2} = -68,03 - 11,72 = -79,75 \text{ кДж/моль}.$$

Задача 3. При температуре 10°C давление водяного пара $p_1^0 = 1227,8 \text{ Па}$. Определить массу воды, необходимую для растворения 16 г метилового спирта CH_3OH , чтобы давление пара понизилось до 1200 Па.

Решение. Понижение давления насыщенного пара над раствором, по условию, должно составить $\Delta p = 1227,8 - 1200 = 27,8 \text{ Па}$. Метанол — неэлектролит, поэтому в соответствии с законом Рауля (13.10) понижение давления насыщенного пара Δp связано с составом раствора выражением:

$$\Delta p = p_1^0 X_2,$$

где p_1^0 — давление пара над чистым растворителем при данной температуре; X_2 — молярная доля растворенного вещества в жидкой фазе.

Молярная доля метанола в его водном растворе должна составить:

$$X_{\text{CH}_3\text{OH}} = \frac{\Delta p}{p_{\text{H}_2\text{O}}^0} = \frac{27,8}{1227,8} \approx 0,0226.$$

Так как молярная масса метанола $M_{\text{CH}_3\text{OH}} = 32$ г/моль, то число молей спирта в данном растворе $n_{\text{CH}_3\text{OH}} = \frac{16}{32} = 0,5$ моль. Необходимое число молей воды $n_{\text{H}_2\text{O}}$ можно определить по формуле (2.11)

$$X_{\text{CH}_3\text{OH}} = \frac{n_{\text{CH}_3\text{OH}}}{n_{\text{CH}_3\text{OH}} + n_{\text{H}_2\text{O}}}.$$

Тогда

$$n_{\text{H}_2\text{O}} = \frac{0,5}{0,0226} - 0,5 = 21,6.$$

Молярная масса воды составляет 18 г/моль, поэтому ее требуемая масса

$$m_{\text{H}_2\text{O}} = n_{\text{H}_2\text{O}} M_{\text{H}_2\text{O}} = 18 \cdot 21,6 \approx 389 \text{ г}.$$

Задача 4. Из скольких атомов состоят молекулы йода в спиртовом растворе, если температура кипения этилового спирта $T_{\text{кип } 1} = 78,30$ °С повышается до $T_{\text{кип } 2} = 78,59$ °С при растворении йода массой 12,7 г в спирте массой 200 г?

Решение. Молекулярная формула йода — I_n . Если рассчитать молярную массу, то можно определить количество атомов n в молекуле.

Повышение температуры кипения раствора, по условию, составляет

$$\Delta T_{\text{кип}} = T_{\text{кип } 2} - T_{\text{кип } 1} = 78,59 - 78,30 = 0,29 \text{ °С} = 0,29 \text{ К},$$

и, согласно (13.14), равно:

$$\Delta T_{\text{кип}} = i E C_m,$$

где i — коэффициент диссоциации растворенного вещества; E — эбулиоскопическая постоянная этилового спирта; C_m — моляльная концентрация раствора, моль/кг: $E = 1,16 \text{ К} \cdot \text{кг/моль}$ (см. табл. П.4.6).

Так как йод — неэлектролит, то коэффициент диссоциации $i = 1$. Поскольку в условии даны массы компонентов раствора, молярную массу йода можно рассчитать по формуле (13.16)

$$M_{\text{I}_n} = E \frac{m_{\text{I}_n}}{\Delta T_{\text{кип}} m_{\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}}} = 1,16 \frac{12,7}{0,29 \cdot 0,2} \approx 254 \text{ г/моль},$$

где m_{I_n} — масса йода, г; $m_{\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}}$ — масса этанола, кг.

Молярная масса атомов йода — 127 г/моль. Следовательно, молекулы йода в спиртовом растворе состоят из двух атомов: $n = 2$.

Задача 5. Вычислить кажущуюся степень диссоциации 2 %-ного водного раствора хлорида натрия NaCl , который начинает кристаллизоваться при температуре $T_{\text{зам } 2} = -1,26$ °С.

Решение. Кажущуюся степень диссоциации сильного электролита можно рассчитать по формуле (13.13):

$$\alpha = \frac{i-1}{n-1},$$

где i — коэффициент диссоциации, который связан с понижением температуры замедзания раствора соотношением (13.15):

$$\Delta T_{\text{зам}} = i K C_m.$$

Число ионов, на которые диссоциирует одна молекула электролита, $n = 2$ ($\text{NaCl} = \text{Na}^+ + \text{Cl}^-$).

Понижение температуры замедзания раствора по сравнению с чистым растворителем, по условию,

$$\Delta T_{\text{зам}} = T_{\text{зам } 1} - T_{\text{зам } 2} = 0 - (-1,26) = 1,26 \text{ }^\circ\text{C} = 1,26 \text{ K}.$$

В 100 г раствора содержится 2 г NaCl и 98 г воды. Молярная масса $M_{\text{NaCl}} = 58,5$ г/моль. Моляльность раствора, согласно (2.12),

$$C_m = \frac{m_{\text{NaCl}}}{M_{\text{NaCl}} m_{\text{H}_2\text{O}}} = \frac{2}{58,5 \cdot 0,098} = 0,35 \text{ моль/кг}.$$

Коэффициент диссоциации i , с учетом криоскопической постоянной воды $K = 1,86 \text{ K} \cdot \text{кг/моль}$ (см. табл. П.4.6),

$$i = \frac{\Delta T_{\text{зам}}}{K C_m} = \frac{1,26}{1,86 \cdot 0,35} \approx 1,94.$$

Следовательно, кажущаяся степень диссоциации

$$\alpha = \frac{1,94-1}{2-1} = 0,94.$$

Задача 6. Давление насыщенного пара 10%-ного раствора нитрата магния $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$ при температуре $T = 20 \text{ }^\circ\text{C}$ составляет $p = 22,9 \cdot 10^2 \text{ Па}$. Каково осмотическое давление этого раствора при той же температуре?

Решение. Осмотическое давление π в соответствии с (13.17) связано с молярной концентрацией раствора C и коэффициентом диссоциации электролита i соотношением

$$\pi = i C R T.$$

Для определения осмотического давления заданного раствора необходимо провести перерасчет массовой доли растворенного вещества ($\omega = 0,1$) в молярную концентрацию C . Для этого используют формулы, представленные в табл. 2.3, а также табл. П.4.7 (для определения плотности раствора ρ):

$$C = \frac{\omega p}{M_{\text{Mg}(\text{NO}_3)_2}} = \frac{0,1 \cdot 1076,2}{148,3} = 0,726 \text{ моль/л} = 726 \text{ моль/м}^3.$$

Коэффициент диссоциации в соответствии с (13.13)

$$i = \frac{\Delta p}{p_1^0 - \Delta p} \frac{n_1}{n_2} = \frac{p_1^0 - p_1}{p_1} \frac{n_1}{n_2}.$$

В 100 г заданного раствора содержится 10 г $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$ и 90 г H_2O , что составляет

$$n_{\text{Mg}(\text{NO}_3)_2} = \frac{m_{\text{Mg}(\text{NO}_3)_2}}{M_{\text{Mg}(\text{NO}_3)_2}} = \frac{10}{148,3} = 0,067 \text{ моль},$$

$$n_{\text{H}_2\text{O}} = \frac{m_{\text{H}_2\text{O}}}{M_{\text{H}_2\text{O}}} = \frac{90}{18} = 5 \text{ моль}.$$

По данным табл. П.4.1 можно определить давление насыщенного пара чистой воды при заданной температуре: $p_1^0 = 23,38 \cdot 10^2 \text{ Па}$. Отсюда

$$i = \frac{(23,38 - 22,9) \cdot 10^2}{22,9 \cdot 10^2} \frac{5}{0,067} = 1,56.$$

Осмотическое давление заданного раствора

$$\pi = 1,56 \cdot 726 \cdot 8,31 \cdot 293 = 2,8 \cdot 10^6 \text{ Па}.$$

Задача 7. Для приготовления раствора, имитирующего жесткую воду, в 5 л дистиллированной воды растворили некоторое количество солей магния. При анализе оказалось, что концентрации ионов HCO_3^- и SO_4^{2-} ($C_{\text{масс } \text{HCO}_3^-}$, $C_{\text{масс } \text{SO}_4^{2-}}$) равны 0,305 и 0,144 г/л соответственно.

Рассчитать:

1) карбонатную $H_{\text{к}}$, некарбонатную $H_{\text{нк}}$ и общую H_0 жесткость имитирующего раствора;

2) концентрацию ионов Mg^{2+} в г/л, отвечающих за карбонатную $C_{\text{масс } \text{Mg}^{2+}}^{\text{к}}$ и некарбонатную $C_{\text{масс } \text{Mg}^{2+}}^{\text{нк}}$ жесткость;

3) массу m осадков, образующихся при термической и химической (с использованием Na_2CO_3) обработках 1 л такого раствора;

4) объемы в мл 0,1н. раствора HCl V_{HCl} и 0,025М раствора трилона Б $V_{\text{ТБ}}$, израсходованных на титрование двух проб этого раствора по 50 мл каждая;

5) число поглощенных катионитом ионов Mg^{2+} $N_{\text{Mg}^{2+}}$;

6) массу катионита с рабочей обменной емкостью $E_p = 4$ ммоль экв/г, необходимого для поглощения всех ионов Mg^{2+} .

Написать уравнения реакций всех процессов.

Решение. 1. Карбонатная жесткость в данном примере обусловлена гидрокарбонат-ионами и эквивалентно связанными с ними ионами Mg^{2+} , некарбонатная — сульфат-ионами и эквивалентно связанными с ними ионами Mg^{2+} . Общая жесткость есть сумма карбонатной и некарбонатной жесткости. По определению любой вид жесткости измеряется в ммоль экв/л или моль экв/м³ и соответствует молярной концентрации химических эквивалентов вещества $C_{\text{экв}}$, выраженной в 10⁻³н.:

$$H = C_{\text{экв}} \text{ (ммоль экв/л} = 10^{-3} \text{ моль экв/л)}.$$

По данным табл. 2.3,

$$C_{\text{экв}} = \frac{C_{\text{масс}}}{M_{\text{экв}}} = \frac{C_{\text{масс}} z_{\text{экв}}}{M},$$

где $M_{\text{экв}}$ — молярная масса химических эквивалентов вещества, равная отношению его молярной массы M к числу эквивалентности $z_{\text{экв}}$. Число эквивалентности иона равно его зарядовому числу. Таким образом,

$$H_{\text{к}} = C_{\text{экв HCO}_3^-} = \frac{C_{\text{масс HCO}_3^-} z_{\text{экв HCO}_3^-}}{M_{\text{HCO}_3^-}} = \frac{0,305 \text{ г/л} \cdot 1 \text{ моль экв/моль}}{61,02 \text{ г/моль}} =$$

$$= 5 \cdot 10^{-3} \text{ н.} = 5 \text{ ммоль экв/л};$$

$$H_{\text{нк}} = C_{\text{экв SO}_4^{2-}} = \frac{C_{\text{масс SO}_4^{2-}} z_{\text{экв SO}_4^{2-}}}{M_{\text{SO}_4^{2-}}} = \frac{0,144 \text{ г/л} \cdot 2 \text{ моль экв/моль}}{96,06 \text{ г/моль}} =$$

$$= 3 \cdot 10^{-3} \text{ н.} = 3 \text{ ммоль экв/л};$$

$$H_0 = H_{\text{к}} + H_{\text{нк}} = 5 + 3 = 8 \text{ ммоль экв/л.}$$

2. Согласно закону эквивалентов, молярная концентрация химических эквивалентов ионов Mg^{2+} , отвечающих за карбонатную жесткость $C_{\text{экв Mg}^{2+}}^{\text{к}}$, равна таковой для гидрокарбонат-ионов $C_{\text{экв HCO}_3^-}^{\text{к}}$ и соответствует карбонатной жесткости, выраженной в 10⁻³н.:

$$C_{\text{экв Mg}^{2+}}^{\text{к}} = C_{\text{экв HCO}_3^-}^{\text{к}} = H_{\text{к}} = \frac{C_{\text{масс Mg}^{2+}}^{\text{к}} z_{\text{экв Mg}^{2+}}}{M_{\text{Mg}^{2+}}}.$$

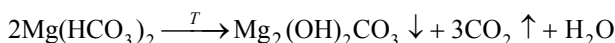
Используя это выражение, можно рассчитать концентрацию ионов Mg^{2+} , отвечающих за карбонатную жесткость:

$$C_{\text{масс Mg}^{2+}}^{\text{к}} = \frac{H_{\text{к}} M_{\text{Mg}^{2+}}}{z_{\text{экв Mg}^{2+}}} = \frac{5 \cdot 10^{-3} \text{ моль экв/л} \cdot 24,30 \text{ г/моль}}{2 \text{ моль экв/моль}} = 0,061 \text{ г/л}.$$

Аналогично определяют массовую концентрацию ионов Mg^{2+} , отвечающих за некарбонатную жесткость:

$$C_{\text{масс Mg}^{2+}}^{\text{нк}} = \frac{H_{\text{нк}} M_{\text{Mg}^{2+}}}{z_{\text{экв Mg}^{2+}}} = \frac{3 \cdot 10^{-3} \text{ моль экв/л} \cdot 24,30 \text{ г/моль}}{2 \text{ моль экв/моль}} = 0,036 \text{ г/л}.$$

3. При термической обработке раствора разложению подвергается только гидрокарбонат магния. Процесс описывается следующим суммарным уравнением:



Массу $\text{Mg}(\text{HCO}_3)_2$, содержащегося в 1 л раствора, находят из соотношения:

$$\begin{aligned} C_{\text{экв Mg}(\text{HCO}_3)_2} &= C_{\text{экв Mg}^{2+}}^{\text{к}} = C_{\text{экв HCO}_3^-} = H_{\text{к}} = \\ &= \frac{C_{\text{масс Mg}(\text{HCO}_3)_2} z_{\text{экв Mg}(\text{HCO}_3)_2}}{M_{\text{Mg}(\text{HCO}_3)_2}} = \frac{m_{\text{Mg}(\text{HCO}_3)_2} z_{\text{экв Mg}(\text{HCO}_3)_2}}{VM_{\text{Mg}(\text{HCO}_3)_2}}, \end{aligned}$$

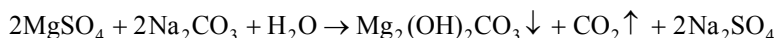
откуда

$$m_{\text{Mg}(\text{HCO}_3)_2} = \frac{H_{\text{к}} VM_{\text{Mg}(\text{HCO}_3)_2}}{z_{\text{экв Mg}(\text{HCO}_3)_2}} = \frac{5 \cdot 10^{-3} \text{ моль экв/л} \cdot 1 \text{ л} \cdot 146,35 \text{ г/моль}}{2 \text{ моль экв/моль}} = 0,366 \text{ г}.$$

По стехиометрии реакции разложения $\text{Mg}(\text{HCO}_3)_2$ масса осадка $\text{Mg}_2(\text{OH})_2\text{CO}_3$

$$m_{\text{Mg}_2(\text{OH})_2\text{CO}_3} = \frac{m_{\text{Mg}(\text{HCO}_3)_2} M_{\text{Mg}_2(\text{OH})_2\text{CO}_3}}{2M_{\text{Mg}(\text{HCO}_3)_2}} = \frac{0,366 \text{ г} \cdot 142,65 \text{ г/моль}}{2 \cdot 146,35 \text{ г/моль}} = 0,178 \text{ г}.$$

При химической обработке раствора содой протекают реакции, описываемые уравнениями:



При этом устраняется и карбонатная, и некарбонатная жесткость, поэтому масса образующегося осадка больше, чем при термической обработке, на величину

$$m_{\text{Mg}_2(\text{OH})_2\text{CO}_3} = \frac{m_{\text{MgSO}_4} M_{\text{Mg}_2(\text{OH})_2\text{CO}_3}}{2M_{\text{MgSO}_4}}.$$

Массу MgSO_4 , содержащегося в 1 л раствора, находят в соответствии с соотношением, аналогичным для $\text{Mg}(\text{HCO}_3)_2$:

$$C_{\text{экв MgSO}_4} = C_{\text{экв Mg}^{2+}}^{\text{нк}} = C_{\text{экв SO}_4^{2-}} = H_{\text{нк}} = \frac{m_{\text{MgSO}_4} z_{\text{экв MgSO}_4}}{VM_{\text{MgSO}_4}},$$

откуда

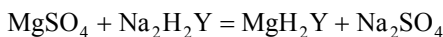
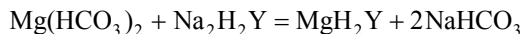
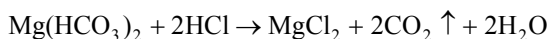
$$m_{\text{MgSO}_4} = \frac{H_{\text{нк}} VM_{\text{MgSO}_4}}{z_{\text{экв MgSO}_4}} = \frac{3 \cdot 10^{-3} \text{ моль экв/л} \cdot 1 \text{ л} \cdot 120,37 \text{ г/моль}}{2 \text{ моль экв/моль}} = 0,181 \text{ г},$$

$$m_{\text{Mg}_2(\text{OH})_2\text{CO}_3} = \frac{0,181 \text{ г} \cdot 142,65 \text{ г/моль}}{2 \cdot 120,37 \text{ г/моль}} = 0,107 \text{ г}.$$

Общая масса осадка, образующегося при химической обработке содой, составляет

$$m = 0,178 + 0,107 = 0,285 \text{ г}.$$

4. При титровании проб растворами HCl и трилона Б ($\text{Na}_2\text{H}_2\text{Y}$) протекают реакции:



поэтому раствор HCl используют для определения карбонатной жесткости, а раствор трилона Б — для определения общей жесткости.

Из выражения (2.16) закона эквивалентов определяют объемы реагентов (HCl и трилона Б), израсходованных на титрование:

$$V_{\text{HCl}} C_{\text{экв HCl}} = V_{\text{H}_2\text{O}} H_{\text{к}},$$

$$V_{\text{ТБ}} C_{\text{экв ТБ}} = V_{\text{H}_2\text{O}} H_{\text{о}},$$

где $H_{\text{к}}$ и $H_{\text{о}}$ выражены в моль экв/л. Из этих соотношений получают:

$$V_{\text{HCl}} = \frac{50 \text{ мл} \cdot 5 \cdot 10^{-3} \text{ моль экв/л}}{0,1 \text{ моль экв/л}} = 2,5 \text{ мл},$$

$$V_{\text{ТБ}} = \frac{50 \text{ мл} \cdot 8 \cdot 10^{-3} \text{ моль экв/л}}{0,05 \text{ моль экв/л}} = 8,0 \text{ мл}.$$

5. В соответствии с определением числовое значение молярной концентрации эквивалентов всех ионов Mg^{2+} $C_{\text{экв Mg}^{2+}}$ в $z_{\text{экв Mg}^{2+}}$ раз больше их молярной концентрации $C_{\text{Mg}^{2+}}$ и соответствует общей жесткости, выраженной в моль экв/л:

$$C_{\text{экв Mg}^{2+}} = z_{\text{экв Mg}^{2+}} C_{\text{Mg}^{2+}} = H_{\text{о}}.$$

Отсюда

$$C_{\text{Mg}^{2+}} = \frac{H_{\text{о}}}{z_{\text{экв Mg}^{2+}}} = \frac{8 \cdot 10^{-3} \text{ моль экв/л}}{2 \text{ моль экв/моль}} = 4 \cdot 10^{-3} \text{ моль/л} = 4 \cdot 10^{-3} \text{ М}.$$

В 5 л раствора содержится

$$n_{\text{экв Mg}^{2+}} = H_0 V = 8 \cdot 10^{-3} \text{ моль экв/л} \cdot 5 \text{ л} = 0,04 \text{ моль экв}$$

или

$$n_{\text{Mg}^{2+}} = C_{\text{Mg}^{2+}} V = 4 \cdot 10^{-3} \text{ моль/л} \cdot 5 \text{ л} = 0,02 \text{ моль ионов Mg}^{2+}.$$

Умножая последнее значение на число Авогадро, получают число поглощенных катионитом ионов Mg^{2+} :

$$N_{\text{Mg}^{2+}} = n_{\text{Mg}^{2+}} N_A = 0,02 \text{ моль} \cdot 6,02 \cdot 10^{23} \text{ ионов Mg}^{2+}/\text{моль} = 1,22 \cdot 10^{22} \text{ ионов Mg}^{2+}.$$

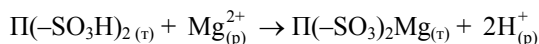
6. Используя закон эквивалентов, рассчитывают массу m катионита, необходимого для поглощения всех ионов Mg^{2+} , т.е. 0,04 их моль экв:

$$n_{\text{экв}} = m E_p.$$

Отсюда

$$m = \frac{n_{\text{экв}}}{E_p} = \frac{0,04 \text{ моль экв}}{4 \cdot 10^{-3} \text{ моль экв/г}} = 10 \text{ г}.$$

При нахождении катионита в H^+ -форме процесс поглощения описывается уравнением:



Задачи для самостоятельного решения

1–7. Считая удельную теплоемкость раствора равной удельной теплоемкости воды $c_p = 4,18 \text{ Дж/(г} \cdot \text{К)}$, определите интегральную энтальпию растворения $\Delta_s H_{\text{инт}}$ электролита, если известно изменение температуры ΔT в процессе растворения электролита массой $m_{\text{эл-та}}$ в воде массой $m_{\text{H}_2\text{O}}$.

| № | Электролит | $m_{\text{эл-та}}$, г | $m_{\text{H}_2\text{O}}$, г | ΔT , К |
|---|--------------------|------------------------|------------------------------|----------------|
| 1 | NaOH | 10 | 250 | 9,7 |
| 2 | KOH | 7 | 125 | 12,6 |
| 3 | KNO ₃ | 10 | 240 | –3,4 |
| 4 | NH ₄ Cl | 25 | 430 | –4,3 |
| 5 | NH ₄ Cl | 10 | 233 | –2,8 |
| 6 | CuSO ₄ | 8 | 192 | 3,9 |
| 7 | CuSO ₄ | 15 | 300 | 5,4 |

8–15. Считая удельную теплоемкость раствора равной удельной теплоемкости воды $c_p = 4,18$ Дж/(г · К), определите, как изменится температура при растворении 10 г безводного электролита в 100 г воды, а также рассчитайте интегральную энтальпию гидратации электролита $\Delta_h H_{\text{инт}}$, используя значения интегральных энтальпий растворения соответствующих солей.

| № | Электролит | $\Delta_s H_{\text{инт } 1}$, кДж/моль | Кристаллогидрат | $\Delta_s H_{\text{инт } 2}$, кДж/моль |
|----|----------------------------------|---|--|---|
| 8 | SrCl ₂ | –47,7 | SrCl ₂ ·10H ₂ O | +31,0 |
| 9 | CaCl ₂ | –75,7 | CaCl ₂ ·6H ₂ O | +19,1 |
| 10 | Na ₂ CO ₃ | –24,6 | Na ₂ CO ₃ ·10H ₂ O | +66,9 |
| 11 | CuSO ₄ | –66,1 | CuSO ₄ ·5H ₂ O | +11,7 |
| 12 | MgCl ₂ | –149,9 | MgCl ₂ ·6H ₂ O | –12,3 |
| 13 | Na ₂ SO ₃ | –11,3 | Na ₂ SO ₃ ·7H ₂ O | +46,9 |
| 14 | ZnSO ₄ | –77,6 | ZnSO ₄ ·7H ₂ O | +17,7 |
| 15 | Na ₂ HPO ₄ | –23,6 | Na ₂ HPO ₄ ·12H ₂ O | +95,1 |

16–35. Определите температуру начала кипения $T_{\text{кин}}$, температуру начала замерзания $T_{\text{зам}}$ и осмотическое давление π водного раствора электролита заданной массовой доли ω , используя значения давления насыщенного пара и плотности растворов, приведенные в табл. П.4.7.

| № | Электролит | ω | № | Электролит | ω |
|----|-------------------|----------|----|-----------------------------------|----------|
| 16 | CuCl ₂ | 0,10 | 26 | Mg(NO ₃) ₂ | 0,15 |
| 17 | CuCl ₂ | 0,15 | 27 | Mg(NO ₃) ₂ | 0,20 |
| 18 | CuCl ₂ | 0,20 | 28 | Mg(NO ₃) ₂ | 0,25 |
| 19 | CuCl ₂ | 0,25 | 29 | NaBr | 0,20 |
| 20 | CuSO ₄ | 0,10 | 30 | NaBr | 0,30 |
| 21 | CuSO ₄ | 0,15 | 31 | NaBr | 0,40 |
| 22 | CuSO ₄ | 0,20 | 32 | ZnSO ₄ | 0,05 |
| 23 | KI | 0,20 | 33 | ZnSO ₄ | 0,15 |
| 24 | KI | 0,30 | 34 | ZnSO ₄ | 0,25 |
| 25 | KI | 0,40 | 35 | ZnSO ₄ | 0,30 |

36–41. Антифризами называют растворы с пониженной температурой замерзания, используемые в системе охлаждения автомобилей. Широкое применение в этом качестве находят растворы этиленгликоля C₂H₄(OH)₂. Рассчитайте, в каких объемных соотношениях необходимо смешать этиленгликоль, плотность которого $\rho = 1,116$ г/мл, и воду, чтобы получить антифриз, замерзающий при заданной температуре T .

| № | T , °С | № | T , °С | № | T , °С |
|----|----------|----|----------|----|----------|
| 36 | –15 | 38 | –20 | 40 | –30 |
| 37 | –18 | 39 | –25 | 41 | –35 |

42–51. Используя данные табл. П.4.6, определите молярную массу растворенного неэлектролита, если известны масса растворителя m_1 , масса растворенного вещества m_2 и температура начала кипения $T_{\text{кип}}$ или начала замерзания $T_{\text{зам}}$ раствора.

| № | Растворенное вещество | m_2 , г | Растворитель | m_1 , г | $T_{\text{кип}}$, °C | $T_{\text{зам}}$, °C |
|----|-----------------------|-----------|-----------------|-----------|-----------------------|-----------------------|
| 42 | Глицерин | 2,3 | Ацетон | 100 | 56,73 | — |
| 43 | Сера | 3,24 | Бензол | 40 | 80,82 | — |
| 44 | Йод | 12,7 | Этанол | 200 | 78,59 | — |
| 45 | Фенол | 0,94 | Этанол | 50 | 78,622 | — |
| 46 | Хлороформ | 15 | Диэтиловый эфир | 400 | 35,135 | — |
| 47 | Фосфор | 0,1155 | Бензол | 19,3 | — | 5,15 |
| 48 | Нитробензол | 6,15 | Бензол | 400 | — | 4,86 |
| 49 | Глицерин | 2,76 | Вода | 200 | — | –0,279 |
| 50 | Фенол | 2,5 | Бензол | 91 | — | 3,8 |
| 51 | Камфора | 0,04 | Бензол | 20 | — | 5,463 |

52. При перегонке 5 л воды ее масса уменьшилась на 1,44 г. Рассчитайте ее жесткость, обусловленную содержащимся в ней гидрокарбонатом кальция. Приведите уравнение, описывающее происходящий процесс.

53. Жесткость воды, обусловленная содержащимся в ней гидрокарбонатом магния, составляет 2 ммоль экв/л. Рассчитайте массу осадка, образующегося при термической обработке 1 л такой воды. Приведите уравнение происходящей при этом суммарной реакции.

54. Вычислите карбонатную, некарбонатную и общую жесткость воды, в 10 л которой содержится по 0,81 г $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$ и MgCl_2 .

55. Рассчитайте концентрацию солей в г/л в воде, общая жесткость которой равняется 5 моль экв/м³ и обусловлена содержащимися в ней MgCl_2 и $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$, причем магниевая жесткость составляет 30 % от общей.

56. Магниевая жесткость воды, составляющая 20 % от общей, равна 1 моль экв/м³. Какую массу соды Na_2CO_3 следует добавить к 100 л такой воды, чтобы полностью устранить ее жесткость? Приведите уравнения происходящих при этом процессов.

57. К 100 л воды с общей жесткостью 5 моль экв/м³ добавили 16,4 г Na_3PO_4 . Приведите уравнения происходящих при этом реакций. Рассчитайте остаточную жесткость воды.

58. Рассчитайте карбонатную, некарбонатную и общую жесткость воды, на титрование 50 мл которой расходуется по 4 мл 0,1 % (масс.) раствора HCl ($\rho \approx 1$ г/мл) и 0,025M раствора трилона Б.

59. При последовательном пропускании 10 м^3 воды через колонны, заполненные одна — катионитом в H^+ -форме $\text{П}(\text{—SO}_3\text{H})_2$, другая — анионитом в OH^- -форме $\text{П}(\text{—CH}_2\text{—NR}_3\text{OH})_2$, дополнительно образовался $1 \text{ кг H}_2\text{O}$. Рассчитайте исходную жесткость воды, обусловленную содержащимся в ней сульфатом магния. Приведите уравнения процессов, происходящих при катионировании и анионировании воды.
60. Рассчитайте карбонатную жесткость воды, в 5 л которой содержатся $1,216 \text{ г Ca}(\text{HCO}_3)_2$ и $0,732 \text{ г Mg}(\text{HCO}_3)_2$. Какая масса гексаметафосфата натрия $(\text{NaPO}_3)_6$ потребуется для ее устранения? Приведите уравнения соответствующих реакций.
61. Какое число ионов Ca^{2+} и Cl^- содержится в 620 мл морской воды, некарбонатная жесткость которой составляет 10 ммоль экв/л ?
62. Как изменилась жесткость воды, 2 м^3 которой подверглись обработке гашеной известью $\text{Ca}(\text{OH})_2$ массой $74,1 \text{ г}$?
63. Рассчитайте карбонатную, некарбонатную и общую жесткость воды, в 2 м^3 которой содержится, мг: $48,6 (\text{Mg}^{2+})$, $80,2 (\text{Ca}^{2+})$, $70,9 (\text{Cl}^-)$, $122,0 (\text{HCO}_3^-)$.
64. После пропускания воды через колонну, заполненную катионитом в Na^+ -форме, содержание ионов Na^+ в ней увеличилось на 92 г/м^3 . Рассчитайте изменение ее жесткости.
65. Какую массу негашеной извести CaO следует добавить к 20 м^3 воды для устранения ее карбонатной жесткости, равной 2 ммоль экв/л ? Опишите происходящие при этом процессы уравнениями.
66. Жесткость воды, 100 л которой подверглись катионообменной обработке (катионированию), уменьшилась на 5 ммоль экв/м^3 и составила $0,3 \text{ ммоль экв/м}^3$. Рассчитайте исходную жесткость, а также массу поглощенных катионитом ионов Ca^{2+} .
67. Рабочая обменная емкость катионита равна 3 ммоль экв/кг . Рассчитайте массу ионов Mg^{2+} , поглощаемых катионитом массой 5 кг .
68. Какой объем воды с жесткостью, равной 5 ммоль экв/л , можно умягчить с помощью катионита объемом 10 м^3 , имеющего рабочую обменную емкость, равную 250 ммоль экв/л ?
69. Рассчитайте массу NaCl , необходимую для приготовления концентрированного регенерирующего раствора с целью перевода 4 м^3 анионита с рабочей обменной емкостью, равной 200 ммоль экв/л в Cl^- -форму, если для этого требуется полуторный избыток массы.
70. Какую массу $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ -ионов поглотят 5 м^3 анионита в Cl^- -форме, $\text{П}(\text{—CH}_2\text{—NR}_3\text{Cl})_2$ с рабочей обменной емкостью, равной 200 ммоль экв/л . Приведите уравнения процессов ионного обмена: поглощения ионов и регенерации анионита.

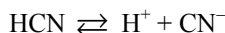
71. Какую массу катионита с рабочей обменной емкостью, равной 4 ммоль экв/г, следует взять для умягчения 2 м³ воды, общая жесткость которой составляет 8 моль экв/м³?

Свойства водных растворов электролитов

Примеры решения задач

Задача 1. Как изменится pH 0,1М раствора циановодородной кислоты HCN, если к 1 л раствора добавить 0,1 моль цианида натрия NaCN, кажущаяся степень диссоциации которого $\alpha_{\text{NaCN}} = 0,85$?

Решение. Слабая циановодородная кислота диссоциирует согласно уравнению



Учитывая, что константа диссоциации HCN $K_{\text{a HCN}} = 4,93 \cdot 10^{-10}$ (табл. П.4.10), степень диссоциации кислоты в растворе без добавления соли можно вычислить по упрощенному выражению закона разбавления Оствальда (14.4):

$$\alpha_{\text{HCN}} = \sqrt{\frac{K_{\text{a HCN}}}{C_{\text{HCN}}}}.$$

Отсюда равновесная молярная концентрация иона водорода

$$[\text{H}^+] = \alpha_{\text{HCN}} C_{\text{HCN}} = \sqrt{K_{\text{a HCN}} C_{\text{HCN}}} = \sqrt{4,93 \cdot 10^{-10} \cdot 0,1} = 7,02 \cdot 10^{-6} \text{ моль/л.}$$

Следовательно, водородный показатель исходного раствора, согласно (14.13),

$$\text{pH} = -\lg [\text{H}^+] = -\lg (7,02 \cdot 10^{-6}) = 5,15.$$

При добавлении в раствор соли NaCN равновесие диссоциации кислоты, согласно принципу Ле Шателье—Брауна, сместится влево (в сторону образования HCN) в результате появления в растворе большого количества ионов CN⁻ за счет диссоциации сильного электролита:



При этом уменьшится концентрация ионов водорода в растворе, т.е. диссоциация слабой кислоты будет подавлена. Новую концентрацию ионов водорода можно обозначить через x (моль/л). Концентрация ионов CN⁻, вносимых солью с концентрацией 0,1 моль/л:

$$C_{\text{CN}^-} = \alpha_{\text{KCN}} C_{\text{KCN}} = 0,1 \cdot 0,85 = 0,085 \text{ моль/л.}$$

Общая концентрация цианид-ионов в новом растворе составит

$$[\text{CN}^-] = x + C_{\text{CN}^-} = x + 0,085 \text{ (моль/л).}$$

Подставляя концентрации ионов H^+ и CN^- в выражение константы диссоциации кислоты $K_{\text{a HCN}}$ и учитывая, что из-за очень незначительной диссоциации циановодородной кислоты концентрация недиссоциированной кислоты $[\text{HCN}]$ практически совпадает с исходной концентрацией, получают

$$K_{\text{a HCN}} = \frac{[\text{H}^+][\text{CN}^-]}{[\text{HCN}]} = \frac{x(x + 0,085)}{0,1} \approx \frac{x \cdot 0,085}{0,1} = 4,93 \cdot 10^{-10}.$$

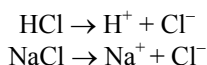
Решая уравнение, находят концентрацию ионов водорода в растворе с добавленной солью: $x = 5,80 \cdot 10^{-10}$ моль/л. Следовательно, новое значение водородного показателя раствора

$$\text{pH} = -\lg(5,80 \cdot 10^{-10}) = 9,24.$$

Таким образом, после добавления соли среда раствора изменилась и вместо слабокислотной стала слабощелочной, что обусловлено не только подавлением диссоциации слабой кислоты HCN , но и гидролизом по аниону соли NaCN .

Задача 2. Рассчитать водородный показатель 0,005н. раствора хлороводородной кислоты HCl , содержащего 0,01 моль/л хлорида натрия NaCl .

Решение. Данный раствор содержит сильные электролиты, которые диссоциируют по уравнениям:



Водородный показатель такого раствора, согласно (14.16), определяется активностью иона H^+ :

$$\text{pH} = \text{p}a_{\text{H}^+} = -\lg a_{\text{H}^+}.$$

Активность иона водорода в соответствии с (14.5)

$$a_{\text{H}^+} = \gamma_{\text{H}^+} C_{\text{m H}^+}.$$

Молярная концентрация раствора HCl $C = \frac{C_{\text{экв}}}{z_{\text{экв}}} = 0,005$ моль/л, следовательно, концентрации ионов $C_{\text{H}^+} = 0,005$ моль/л; $C_{\text{Na}^+} = 0,01$ моль/л; $C_{\text{Cl}^-} = 0,01 + 0,005 = 0,015$ моль/л.

Плотность очень разбавленного раствора можно принять равной плотности воды $\rho \approx 1000$ г/л, поэтому при вычислении ионной силы I раствора по уравнению (14.7), а также активности иона, вместо моляльных концентраций C_{mi} можно использовать приблизительно равные им молярные концентрации C_i :

$$\begin{aligned}I &= 0,5(C_{\text{H}^+} Z_{\text{H}^+}^2 + C_{\text{Cl}^-} Z_{\text{Cl}^-}^2 + C_{\text{Na}^+} Z_{\text{Na}^+}^2) = \\ &= 0,5 \cdot (0,005 \cdot 1^2 + 0,015 \cdot 1^2 + 0,01 \cdot 1^2) = 0,015.\end{aligned}$$

По уравнению предельного закона Дебая—Хюккеля (14.8) определяют средний коэффициент активности ионов γ_{\pm} в данном растворе:

$$\lg \gamma_{\pm} = -A|Z_+Z_-|\sqrt{I} = -0,509 \cdot 1^2 \cdot (0,015)^{1/2} = -0,622.$$

Следовательно, средний коэффициент активности ионов $\gamma_{\pm} = 0,867$.

Считая коэффициент активности ионов водорода $\gamma_{H^+} = \gamma_{\pm}$, вычисляют активность ионов водорода

$$a_{H^+} = \gamma_{H^+} C_{H^+} = 0,867 \cdot 0,005 = 0,0043.$$

Тогда

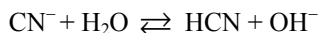
$$p a_{H^+} = -\lg (4,3 \cdot 10^{-3}) = 2,37.$$

Задача 3. Вычислить константу гидролиза K_r , степень гидролиза α_r и pH 0,1М раствора цианида натрия NaCN.

Решение. Соль NaCN образована сильным основанием NaOH и слабой кислотой HCN, поэтому гидролизуеться по аниону. Чтобы научиться составлять уравнения гидролиза, следует представить соль и воду (последнюю — условно) в диссоциированном виде, записать продукты обменного взаимодействия ионов, при этом сильные электролиты — в виде ионов, слабые — в виде молекул:



затем сократить одноименные ионы (в данном случае, Na^+), а воду как слабый электролит вновь записать в виде молекулы. Получится сокращенное ионно-молекулярное уравнение гидролиза:



Чтобы определить, какие кислота и основание являются сильными электролитами, а какие — слабыми, следует обратиться к справочным данным по константам диссоциации кислот и оснований (см. табл. П.4.10). Концентрационные константы диссоциации K_a и K_b для слабых электролитов приводятся для всех ступеней диссоциации, а для сильных электролитов — только для второй ступени (если таковая имеется). Так, константа диссоциации HCN $K_{a\text{HCN}} = 4,93 \cdot 10^{-10}$, т.е. HCN — очень слабый электролит, а константа диссоциации NaOH не приводится, так как $K_{b\text{NaOH}} \rightarrow \infty$.

Значение константы гидролиза находят по формуле (14.17):

$$K_r = \frac{K_{H_2O}}{K_{a\text{HCN}}} = \frac{10^{-14}}{4,93 \cdot 10^{-10}} \approx 2,03 \cdot 10^{-5}.$$

Поскольку K_r мала, степень гидролиза по (14.20)

$$\alpha_r = \sqrt{\frac{K_r}{C}} = \sqrt{\frac{2,03 \cdot 10^{-5}}{0,1}} \approx 1,42 \cdot 10^{-2}.$$

Так как имеет место гидролиз по аниону, то согласно (14.21),

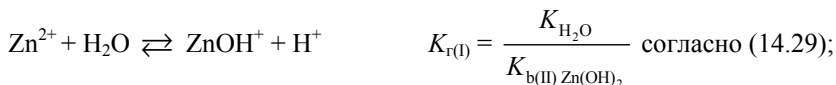
$$\text{pH} = 14 + 0,5 \lg (K_r C) = 14 + 0,5 \lg (1,42 \cdot 10^{-5} \cdot 0,1) \approx 11,09.$$

Среда — щелочная.

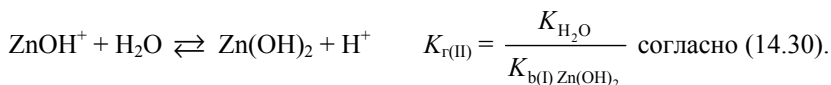
Задача 4. Определить значение pH 0,01 М раствора хлорида цинка ZnCl_2 .

Решение. Соль ZnCl_2 образована слабым основанием Zn(OH)_2 и сильной кислотой HCl , поэтому гидролизуется по катиону:

I степень



II степень



По табл. П.4.10

$$K_{b(\text{I})} \text{Zn(OH)}_2 = 1,32 \cdot 10^{-5}, \quad K_{b(\text{II})} \text{Zn(OH)}_2 = 4,90 \cdot 10^{-7}.$$

Отсюда

$$K_{r(I)} = \frac{10^{-14}}{4,90 \cdot 10^{-7}} = 2,04 \cdot 10^{-8}, \quad K_{r(\text{II})} = \frac{10^{-14}}{1,32 \cdot 10^{-5}} = 7,58 \cdot 10^{-10}.$$

Концентрации ионов водорода, образующихся на I и II ступенях гидролиза, соответственно равны:

$$[\text{H}^+]_{\text{I}} = \sqrt{K_{r(I)} C} = \sqrt{2,04 \cdot 10^{-8} \cdot 10^{-2}} = 1,43 \cdot 10^{-5} \text{ моль/л},$$

$$[\text{H}^+]_{\text{II}} = \sqrt{K_{r(\text{II})} C} = \sqrt{7,58 \cdot 10^{-10} \cdot 1,43 \cdot 10^{-5}} = 1,04 \cdot 10^{-7} \text{ моль/л}.$$

Следовательно,

$$[\text{H}^+] = [\text{H}^+]_{\text{I}} + [\text{H}^+]_{\text{II}} = 1,44 \cdot 10^{-5} \text{ моль/л},$$

и

$$\text{pH} = -\lg[\text{H}^+] = -\lg(1,44 \cdot 10^{-5}) = 4,84.$$

Среда — кислотная.

Согласно (14.23), для I степени гидролиза

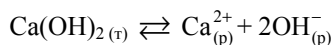
$$\text{pH}_1 = -0,5 \lg(K_{r(I)} C) = -0,5 \lg (2,04 \cdot 10^{-8} \cdot 10^{-2}) = 4,85,$$

значит, при приближенном расчете pH растворов солей II ступенью гидролиза можно пренебречь.

Задача 5. Определить значение pH насыщенного водного раствора гашеной извести Ca(OH)_2 .

Решение. Гашеная известь Ca(OH)_2 относится к малорастворимым сильным электролитам. Произведение растворимости $\text{ПР}_{\text{Ca(OH)}_2} = 6,3 \cdot 10^{-6}$ (см. табл. П.4.11).

В соответствии с уравнением равновесного процесса растворения сильного электролита



и формулой (14.36), можно записать

$$\text{ПР}_{\text{Ca(OH)}_2} = [\text{Ca}^{2+}][\text{OH}^{-}]^2$$

Если принять равновесную концентрацию $[\text{Ca}^{2+}] = x$, то равновесная концентрация ионов $[\text{OH}^{-}] = 2x$, и тогда $\text{ПР}_{\text{Ca(OH)}_2} = 4x^3$. Отсюда концентрация гидроксид-ионов

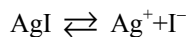
$$[\text{OH}^{-}] = 2\sqrt[3]{\frac{\text{ПР}_{\text{Ca(OH)}_2}}{4}} = \sqrt[3]{2\text{ПР}_{\text{Ca(OH)}_2}} = \sqrt[3]{2 \cdot 6,3 \cdot 10^{-6}} = 2,33 \cdot 10^{-2} \text{ моль/л.}$$

Согласно (14.4) и (14.5), водородный показатель насыщенного раствора гашеной извести при $T = 298 \text{ К}$

$$\text{pH} = 14 - \text{pOH} = 14 - (-\lg [\text{OH}^{-}]) = 14 + \lg (2,33 \cdot 10^{-2}) = 12,37.$$

Задача 6. Рассчитать объем воды, необходимый для растворения 2,35 г йодида серебра AgI при $T = 298 \text{ К}$.

Решение. По табл. П.4.11 произведение растворимости $\text{ПР}_{\text{AgI}} = 8,5 \cdot 10^{-17}$ при $T = 298 \text{ К}$. В соответствии с уравнением диссоциации соли



и формулами (14.36) и (14.37) связь между величиной ПР и растворимостью S , выраженной в моль/л, определяется выражением

$$\text{ПР}_{\text{AgI}} = [\text{Ag}^{+}][\text{I}^{-}] = S^2.$$

Отсюда растворимость AgI

$$S = \sqrt{\text{ПР}_{\text{AgI}}} = \sqrt{8,5 \cdot 10^{-17}} = 9,22 \cdot 10^{-9} \text{ моль/л}$$

и масса AgI в 1 л насыщенного раствора (массовая концентрация)

$$C_{\text{массAgI}} = S_{\text{AgI}} M_{\text{AgI}} = 9,22 \cdot 10^{-9} \cdot 235 = 2,17 \cdot 10^{-6} \text{ г/л.}$$

Учитывая, что основной объем раствора занимает вода, объем воды, необходимый для растворения 2,35 г AgI, вычисляют по формуле:

$$V_{\text{H}_2\text{O}} = \frac{m_{\text{AgI}}}{C_{\text{массAgI}}} = \frac{2,35}{2,17 \cdot 10^{-6}} = 1,083 \cdot 10^6 \text{ л} = 1083 \text{ м}^3.$$

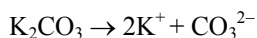
Задача 7. Определить, выпадет ли осадок карбоната никеля NiCO_3 , если к 1 л 0,1М раствора хлорида гексаамминникеля (II) $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_2$, содержащему избыток аммиака NH_3 , добавить 1,38 г кристаллического карбоната калия K_2CO_3 ?

Решение. Осадок NiCO_3 выпадет, если произведение концентраций ионов Ni^{2+} и CO_3^{2-} больше произведения растворимости данного малорастворимого электролита:

$$C_{\text{Ni}^{2+}} C_{\text{CO}_3^{2-}} > \text{ПР}_{\text{NiCO}_3}.$$

Произведение растворимости $\text{ПР}_{\text{NiCO}_3} = 1,3 \cdot 10^{-7}$ (см. табл. П.4.11).

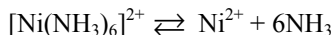
Если пренебречь изменением объема при смешении 1л раствора $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_2$ и 1,38 г кристаллического K_2CO_3 , то в соответствии с уравнением диссоциации хорошо растворимого электролита:



молярная концентрация ионов CO_3^{2-} составит

$$C_{\text{CO}_3^{2-}} = C_{\text{K}_2\text{CO}_3} = \frac{m_{\text{K}_2\text{CO}_3}}{M_{\text{K}_2\text{CO}_3} V} = \frac{1,38}{138 \cdot 1} = 1,0 \cdot 10^{-2} \text{ моль/л.}$$

Уравнение полной диссоциации комплексного иона



Если обозначить за x (моль/л) равновесную концентрацию ионов $[\text{Ni}^{2+}]$ в исходном растворе, то в соответствии с выражением и величиной константы нестойкости комплексного иона $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$ (см. табл. П.4.12) получают:

$$K_{\text{н}} = \frac{[\text{Ni}^{2+}][\text{NH}_3]^6}{[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6]^{2+}} = \frac{x \cdot (6x)^6}{0,1} = 1,86 \cdot 10^{-9},$$

$$[\text{Ni}^{2+}] = \sqrt[7]{\frac{1,86 \cdot 10^{-9} \cdot 0,1}{6^6}} = \text{моль/л.}$$

Так как $C_{\text{Ni}^{2+}} C_{\text{CO}_3^{2-}} = 8,77 \cdot 10^{-3} \cdot 1,0 \cdot 10^{-2} = 8,77 \cdot 10^{-5} > \text{ПР}_{\text{NiCO}_3}$, осадок NiCO_3 выпадет.

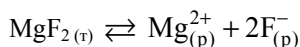
Задача 8. Значения удельной электропроводности и предельной молярной электропроводности насыщенного раствора фторида магния MgF_2 при $T = 298 \text{ К}$ соответственно равны: $\kappa = 2,54 \cdot 10^{-2} \text{ См/м}$ и $\lambda^\infty = 2,17 \cdot 10^{-2} \text{ См} \cdot \text{м}^2/\text{моль}$. Рассчитать произведение растворимости ПР_{MgF_2} и изменение энергии Гиббса $\Delta_s G$ в процессе растворения.

Решение. В насыщенном растворе малорастворимой соли концентрация ионов очень мала, поэтому молярная электропроводность практически совпадает с молярной электропроводностью при бесконечном разбавлении, т.е. $\lambda = \lambda^\infty$. Следовательно-

но, используя уравнение (14.44), по данным значениям κ и λ^∞ можно рассчитать молярную концентрацию насыщенного раствора, или растворимость S , при $T = 298$ К:

$$S = \frac{\kappa}{10^3 \lambda^\infty} = \frac{2,54 \cdot 10^{-2}}{10^3 \cdot 2,17 \cdot 10^{-2}} \approx 1,17 \cdot 10^{-3} \text{ моль/л.}$$

Исходя из уравнения равновесного процесса растворения соли



можно рассчитать произведение растворимости ПР по (14.36) и (14.37):

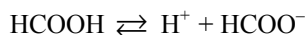
$$\text{ПР}_{\text{MgF}_2} = [\text{Mg}^{2+}][\text{F}^{-}]^2 = S(2S)^2 = 4S^3 = 4(1,17 \cdot 10^{-3})^3 = 6,4 \cdot 10^{-9}.$$

Изменение энергии Гиббса в процессе растворения в соответствии с (14.38)

$$\Delta_s G = -RT \ln (\text{ПР}_{\text{MgF}_2}) = -8,31 \cdot 298 \cdot \ln (6,4 \cdot 10^{-9}) \approx 46731,9 \text{ Дж} \approx 46,73 \text{ кДж.}$$

Задача 9. Определить pH и константу диссоциации K_a 0,001М раствора муравьиной кислоты НСООН , если удельная электропроводность этого раствора $\kappa = 1,41 \cdot 10^{-2}$ См/м.

Решение. Для расчета значений pH и K_a необходимо определить степень диссоциации α слабого электролита — муравьиной кислоты в данном растворе:



В соответствии с (14.49)

$$\alpha = \frac{\lambda}{\lambda^\infty},$$

где λ — молярная электропроводность раствора электролита данной концентрации; λ^∞ — молярная электропроводность электролита при бесконечном разбавлении. Величина λ связана со значением удельной электропроводности κ соотношением (14.44):

$$\lambda = \frac{\kappa}{10^3 C}$$

и равна соответственно

$$\lambda = \frac{1,41 \cdot 10^{-2}}{10^3 \cdot 10^{-3}} = 1,41 \cdot 10^{-2} \text{ См} \cdot \text{м}^2/\text{моль} = 141 \cdot 10^{-4} \text{ См} \cdot \text{м}^2/\text{моль}.$$

Величину λ^∞ можно определить, используя (14.46):

$$\lambda^{\infty} = \lambda_{+}^{\infty} + \lambda_{-}^{\infty},$$

где λ_{+}^{∞} и λ_{-}^{∞} — предельные молярные электропроводности (предельные подвижности) катионов и анионов, соответственно. Значения предельных подвижностей ионов (см. табл. П.4.9): $\lambda^{\infty}(\text{H}^{+}) = 349,8 \cdot 10^{-4} \text{ См} \cdot \text{м}^2/\text{моль}$, $\lambda^{\infty}(\text{HCOO}^{-}) = 56,7 \cdot 10^{-4} \text{ См} \cdot \text{м}^2/\text{моль}$. Следовательно,

$$\lambda^{\infty}(\text{HCOOH}) = \lambda^{\infty}(\text{H}^{+}) + \lambda^{\infty}(\text{HCOO}^{-}) = 349,8 \cdot 10^{-4} + 56,7 \cdot 10^{-4} = 406,5 \cdot 10^{-4} \text{ См} \cdot \text{м}^2/\text{моль}.$$

Степень диссоциации муравьиной кислоты в данном растворе по (14.49)

$$\alpha = \frac{141 \cdot 10^{-4}}{406,5 \cdot 10^{-4}} = 0,346.$$

Тогда

$$\text{pH} = -\lg [\text{H}^{+}] = -\lg (\alpha C) = -\lg (0,346 \cdot 0,001) = 3,46.$$

Константа диссоциации в соответствии с (14.2):

$$K_a = K_{a(C)} = \frac{\alpha^2}{1 - \alpha} C = \frac{0,346^2}{1 - 0,346} 0,001 = 1,83 \cdot 10^{-4}.$$

Задачи для самостоятельного решения

1–10. Вычислите ионную силу I и активность ионов a_i в растворе, содержащем два сильных электролита заданных молярных концентраций C , считая плотность раствора равной плотности воды $\rho = 1000 \text{ г/л}$.

| № | Электролит 1 | C_1 , моль/л | Электролит 2 | C_2 , моль/л |
|----|----------------------------|----------------|--------------------------------------|----------------|
| 1 | KNO_3 | 0,005 | K_2SO_4 | 0,001 |
| 2 | KNO_3 | 0,004 | $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ | 0,002 |
| 3 | NaCl | 0,003 | ZnCl_2 | 0,003 |
| 4 | $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ | 0,002 | $\text{Pb}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ | 0,004 |
| 5 | FeCl_3 | 0,001 | MgCl_2 | 0,005 |
| 6 | BaCl_2 | 0,001 | $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ | 0,004 |
| 7 | Na_2SO_4 | 0,002 | ZnSO_4 | 0,003 |
| 8 | MgCl_2 | 0,003 | AlCl_3 | 0,001 |
| 9 | NH_4Cl | 0,004 | $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ | 0,005 |
| 10 | MgSO_4 | 0,005 | $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ | 0,002 |

11–20. Вычислите молярную концентрацию C , молярную концентрацию химических эквивалентов $C_{\text{экв}}$ и массовую концентрацию $C_{\text{масс}}$ сильной кислоты или сильного основания, раствор которого имеет заданное значение pH.

| № | Сильная кислота | pH | № | Сильное основание | pH |
|----|--------------------------------|-----|----|---------------------|------|
| 11 | HCl | 1,0 | 16 | NaOH | 13,0 |
| 12 | HCl | 2,0 | 17 | NaOH | 12,0 |
| 13 | H ₂ SO ₄ | 3,0 | 18 | KOH | 11,0 |
| 14 | H ₂ SO ₄ | 4,0 | 19 | Ba(OH) ₂ | 10,0 |
| 15 | HNO ₃ | 5,0 | 20 | Ba(OH) ₂ | 9,0 |

21–30. Используя табл. П.4.10 и принимая степень диссоциации сильного электролита равной 1, вычислите, как изменится pH раствора слабой кислоты или основания заданной концентрации C , к 1 л которого добавили соль массой m .

| № | Исходный раствор | | Соль | |
|----|----------------------|--------------|----------------------|---------|
| | Слабый электролит | C , моль/л | Сильный электролит | m , г |
| 21 | CH ₃ COOH | 10^{-1} | CH ₃ COOK | 9,8 |
| 22 | HBrO | 10^{-2} | NaBrO | 1,2 |
| 23 | HCOOH | 10^{-1} | HCOOK | 8,4 |
| 24 | HNO ₂ | 10^{-2} | NaNO ₂ | 6,9 |
| 25 | H ₂ S | 10^{-3} | Na ₂ S | 7,8 |
| 26 | NH ₄ OH | 10^{-1} | NH ₄ Cl | 5,3 |
| 27 | Cd(OH) ₂ | 10^{-5} | CdCl ₂ | 1,8 |
| 28 | Co(OH) ₂ | 10^{-6} | CoCl ₂ | 1,7 |
| 29 | Mg(OH) ₂ | 10^{-4} | MgCl ₂ | 1,0 |
| 30 | Mn(OH) ₂ | 10^{-5} | MnCl ₂ | 1,3 |

31–40. Укажите, какие из приведенных ниже солей подвергаются гидролизу, напишите сокращенные ионно-молекулярные уравнения гидролиза, укажите реакцию среды.

| № | Соли | № | Соли |
|----|--|----|--|
| 31 | CuCl ₂ , BaCl ₂ , Ca(CH ₃ COO) ₂ , Pb(NO ₃) ₂ | 36 | MnCl ₂ , (NH ₄) ₂ CO ₃ , NaHCO ₃ , Sr(NO ₃) ₂ |
| 32 | NaClO ₄ , (NH ₄) ₂ SO ₄ , (NH ₄) ₂ S, KCN | 37 | Rb ₂ S, KNO ₃ , Li ₂ SO ₄ , Na ₂ HPO ₄ |
| 33 | Na ₃ AsO ₄ , CoSO ₄ , AlCl ₃ , CaSO ₄ | 38 | Mg(CH ₃ COO) ₂ , SnCl ₂ , NH ₄ NO ₃ , CsCl |
| 34 | CrCl ₃ , K ₂ SO ₄ , Na ₂ S, Zn(NO ₃) ₂ | 39 | NaHS, Li ₂ SO ₃ , Rb ₂ SO ₄ , Bi(NO ₃) ₃ |
| 35 | KI, NH ₄ Br, Na ₃ PO ₄ , ZnSO ₄ | 40 | BaS, Al ₂ (SO ₄) ₃ , MgCl ₂ , Cr(NO ₃) ₃ |

41–50. Напишите уравнения гидролиза и, используя данные табл. П.4.10, вычислите константу гидролиза K_r , степень гидролиза α_r и pH водных растворов солей заданной концентрации C .

| № | Соль | C, моль/л | № | Соль | C, моль/л |
|----|-----------------------|------------------|----|--|------------------|
| 41 | CH ₃ COONa | 10 ⁻¹ | 46 | Pb(NO ₃) ₂ | 10 ⁻¹ |
| 42 | HCOOK | 10 ⁻² | 47 | K ₂ SO ₃ | 10 ⁻¹ |
| 43 | KF | 10 ⁻³ | 48 | K ₂ C ₂ O ₄ | 10 ⁻² |
| 44 | NaHS | 10 ⁻¹ | 49 | Na ₃ PO ₄ | 10 ⁻³ |
| 45 | KHCO ₃ | 10 ⁻² | 50 | ZnSO ₄ | 10 ⁻¹ |

51–65. Вычислите объем воды, необходимый для растворения 1 г малорастворимого электролита, используя табл. П.4.11.

| № | Малорастворимый электролит | № | Малорастворимый электролит | № | Малорастворимый электролит |
|----|--|----|----------------------------|----|----------------------------|
| 51 | Ag ₂ Cr ₂ O ₇ | 56 | Fe(OH) ₂ | 61 | PbCl ₂ |
| 52 | BaSO ₄ | 57 | HgS | 62 | Pb(OH) ₂ |
| 53 | CaCO ₃ | 58 | Mg(OH) ₂ | 63 | SnI ₂ |
| 54 | Co(OH) ₂ | 59 | MnCO ₃ | 64 | Sr(OH) ₂ |
| 55 | CuCN | 60 | Ni(OH) ₂ | 65 | Zn(OH) ₂ |

66–75. Используя табл. П.4.11 и П.4.12, определите, выпадет ли осадок при смешении равных объемов двух растворов электролитов заданных концентраций.

| № | Электролит 1 | C ₁ , моль/л | Электролит 2 | C ₂ , моль/л |
|----|--|-------------------------|--|-------------------------|
| 66 | [Ag(NH ₃) ₂]Cl | 2 · 10 ⁻³ | KBr | 2 · 10 ⁻³ |
| 67 | K ₂ [Ag(OH) ₃] | 4 · 10 ⁻² | K ₂ SO ₄ | 1 · 10 ⁻¹ |
| 68 | [Cd(NH ₃) ₆]Cl ₂ | 2 · 10 ⁻² | K ₂ CO ₃ | 4 · 10 ⁻³ |
| 69 | [Co(NH ₃) ₆]Cl ₂ | 2 · 10 ⁻⁴ | K ₂ C ₂ O ₄ | 2 · 10 ⁻⁴ |
| 70 | [Co(C ₅ H ₅ N) ₂]Cl ₃ | 2 · 10 ⁻³ | K ₂ CO ₃ | 2 · 10 ⁻¹ |
| 71 | [Cu(NH ₃) ₄]Cl ₂ | 2 · 10 ⁻³ | K ₂ S | 4 · 10 ⁻⁵ |
| 72 | [Hg(NH ₃) ₄]Cl ₂ | 2 · 10 ⁻⁵ | K ₂ S | 2 · 10 ⁻⁵ |
| 73 | K ₃ [Fe(CN) ₆] | 6 · 10 ⁻³ | K ₂ C ₂ O ₄ | 2 · 10 ⁻² |
| 74 | K[Pb(OH) ₃] | 4 · 10 ⁻² | K ₂ SO ₄ | 2 · 10 ⁻³ |
| 75 | [Zn(NH ₃) ₄]Cl ₂ | 6 · 10 ⁻⁴ | K ₂ CO ₃ | 2 · 10 ⁻³ |

76–90. Определите pH насыщенного раствора малорастворимого электролита, используя табл. П.4.11.

| № | Электролит | № | Электролит | № | Электролит |
|----|---------------------|----|---------------------|----|---------------------|
| 76 | AgOH | 81 | Co(OH) ₂ | 86 | Ni(OH) ₂ |
| 77 | Ba(OH) ₂ | 82 | CuOH | 87 | Pb(OH) ₂ |
| 78 | LiOH | 83 | Fe(OH) ₂ | 88 | Cr(OH) ₂ |
| 79 | Ca(OH) ₂ | 84 | Mg(OH) ₂ | 89 | Sr(OH) ₂ |
| 80 | Cd(OH) ₂ | 85 | Mn(OH) ₂ | 90 | Zn(OH) ₂ |

91–98. Вычислите произведение растворимости ПР и изменение энергии Гиббса $\Delta_s G$ в процессе растворения малорастворимого сильного электролита при $T = 298 \text{ K}$, если известны удельная электропроводность κ и предельная молярная электропроводность λ^∞ его насыщенного раствора (см. табл. П.4.8).

| № | Электролит | № | Электролит |
|----|-------------------|----|-------------------|
| 91 | TiCl | 95 | PbCl ₂ |
| 92 | SrSO ₄ | 96 | PbBr ₂ |
| 93 | CaF ₂ | 97 | PbI ₂ |
| 94 | BaF ₂ | 98 | AgCl |

99–106. Используя табл. П.4.9, определите pH и константу диссоциации $K_{d(C)}$ слабого электролита, молярная концентрация C и удельная электропроводность κ водного раствора которого заданы.

| № | Электролит | C , моль/л | $\kappa \cdot 10^2$, См/м |
|-----|------------------------------------|--------------|----------------------------|
| 99 | NH ₄ OH | 0,001 | 28,0 |
| 100 | NH ₄ OH | 0,01 | 9,6 |
| 101 | NH ₄ OH | 0,1 | 3,3 |
| 102 | CH ₃ COOH | 0,001 | 41,0 |
| 103 | CH ₃ COOH | 0,01 | 14,3 |
| 104 | CH ₃ COOH | 0,1 | 4,6 |
| 105 | C ₂ H ₅ COOH | 0,16 | 5,65 |
| 106 | C ₂ H ₅ COOH | 0,0312 | 2,43 |

107. При определении общей жесткости воды необходимо поддерживать pH в титруемой пробе равным 10. Рассчитайте концентрации ионов H^+ и OH^- , а также гидроксидный показатель pOH пробы.

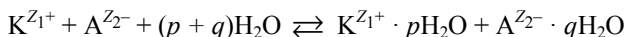
108. Рассчитайте pH производственных сточных вод, а также концентрации ионов H^+ и OH^- , если их гидроксидный показатель pOH = 2.

109. Водородный показатель pH дистиллированной воды, контактирующей с воздухом, при $T = 298 \text{ K}$ меньше 7 и составляет 6,0. Объясните этот факт, а также рассчитайте гидроксидный показатель pOH и молярные концентрации H^+ и OH^+ в такой воде.

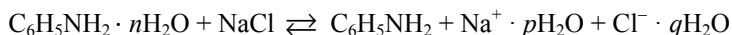
ЛР 9. Растворы электролитов

Цель работы — ознакомление с процессами, протекающими в водных растворах электролитов, изучение таких явлений и понятий, как электропроводность, гидратация, подавление диссоциации слабого электролита сильным электролитом, ионное произведение воды, водородный и гидроксидный показатели, гидролиз, произведение растворимости, сравнение свойств растворов сильных и слабых электролитов, гомогенных и гетерогенных равновесий в растворах электролитов и комплексных соединений.

Опыт 1. Гидратация сильного электролита. Как известно, образование водных растворов сопровождается процессом гидратации. Гидратация особенно сильно проявляется в водных растворах электролитов вследствие взаимодействия ионов с полярными молекулами воды. Схематично процесс гидратации электролита можно представить в виде:



В данном опыте предлагается убедиться в том, что гидратация электролита протекает более интенсивно, чем неэлектролита, что приводит к выделению последнего из раствора при добавлении к нему сильного электролита. Для сравнения используется насыщенный раствор анилина $C_6H_5NH_2$, гидратация которого обусловлена диполь-дипольным взаимодействием полярных молекул воды с полярными молекулами $C_6H_5NH_2$. Если к данному раствору добавить кристаллы сильного, хорошо растворимого электролита, например $NaCl$, то в результате гидратации последнего из насыщенного раствора будет выделяться анилин в свободном виде. Процесс гидратации $NaCl$ в насыщенном водном растворе анилина можно представить следующим образом:



где $n = p + q$.

Внимание! Опыт выполняют в вытяжном шкафу

Последовательность проведения:

- 1) налейте в пробирку 3...5 мл прозрачного насыщенного водного раствора анилина;
- 2) добавьте примерно 1 г измельченного кристаллического $NaCl$;
- 3) перемешайте содержимое пробирки, встряхнув ее, дайте отстояться;
- 4) отметьте происходящие изменения, наблюдайте образование и расслоение эмульсии (выделение на поверхности раствора свободного анилина).

Обработка результатов:

- 1) исходные данные, наблюдения, уравнения протекающих реакций и выводы занесите в табл. Л.9.1;
- 2) объясните причины выделения анилина ($C_6H_5NH_2$) на поверхности раствора. Почему равновесие гидратации анилина в воде смещается влево (в сторону образования свободного $C_6H_5NH_2$)?

Таблица Л.9.1

Результаты эксперимента

| Исходные данные | | | Наблюдения |
|-----------------------------------|--------------------------------|--|------------|
| Исследуемая равновесная система | Добавляемый сильный электролит | | |
| Насыщенный раствор анилина в воде | Кристаллический NaCl | | |
| Уравнения | | | Выводы |
| гидратации анилина в воде | гидратации NaCl в воде | гидратации NaCl в насыщенном водном растворе анилина | |
| | | | |

Опыт 2. Зависимость электропроводности растворов от степени диссоциации электролитов. Общим свойством растворов электролитов является их способность проводить электрический ток. Количество электричества, переносимое в растворе электролита за единицу времени, определяется количеством ионов (носителей заряда) и их подвижностью. Количество носителей заряда зависит от концентрации электролита и степени его диссоциации. Очевидно, что растворы сильных электролитов, практически полностью диссоциирующих на ионы, лучше проводят электрический ток, чем растворы слабых электролитов, степень диссоциации которых мала.

В данном опыте предлагается сравнить электропроводность растворов различных электролитов одинаковой концентрации (0,1н.) и сделать соответствующие выводы. Для измерения электропроводности растворов используют установку (рис. Л.9.1),

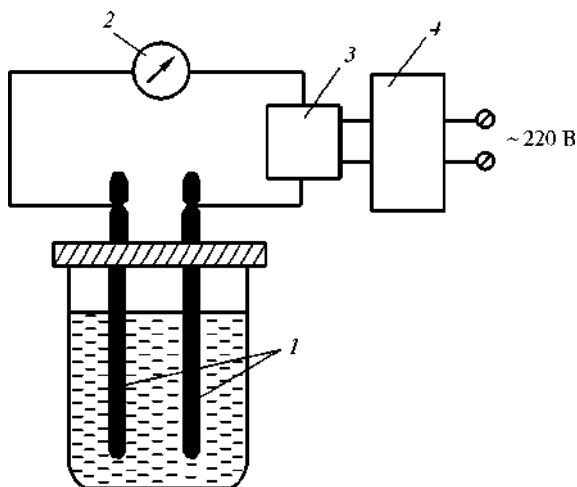


Рис. Л.9.1. Прибор для измерения электрической проводимости растворов:

1 — электроды; 2 — миллиамперметр; 3 — выпрямитель тока; 4 — трансформатор

| | | | | | | | | | |
|--------------------------|----------------|--------------------------|---------------|------------------------|-----|-----|-----|-----|------------------------------------|
| ω | 0,1 | 0,2 | 0,3 | 0,4 | 0,5 | 0,6 | 0,7 | 0,8 | 0,9 |
| H_2SO_4 | | | | | | | | | |
| CH_3COOH | | | | | | | | | |
| Для электродов | 0,1н. растворы | | | | | | | | |
| | | | | | | | | | |
| | HCl | CH_3COOH | NaOH | NH_4OH | | | | | $\text{H}_2\text{O}_{\text{дист}}$ |

Рис. Л.9.2. Штатив с пробирками для измерения электрической проводимости растворов (вид сверху)

состоящую из трансформатора 4, выпрямителя тока 3, миллиамперметра 2 и двух электродов 1. В штативе с пробирками (рис. Л.9.2) находятся водные растворы сильных и слабых электролитов, занимающие 2/3 объема пробирки.

Последовательность проведения:

- 1) налейте в стакан дистиллированную воду, приготовьте фильтровальную бумагу;
- 2) включите источник питания установки для измерения электропроводности растворов (см. рис. Л.9.1);
- 3) поместите два электрода в пробирку с 0,1н. раствором соляной кислоты HCl . (Электроды не должны касаться друг друга.);
- 4) запишите показания миллиамперметра в табл. Л.9.2;

Таблица Л.9.2

Результаты эксперимента

| Исходные данные | | | Результаты измерений и расчетов | | Уравнение диссоциации | Вывод |
|--------------------------|-------------------------------|----------|---------------------------------|--------------------|-----------------------|-------|
| Электролит | $C_{\text{экв}}$, моль экв/л | $K_d(C)$ | Показания амперметра | Сила тока I , мА | | |
| HCl | 0,1 | | | | | |
| CH_3COOH | 0,1 | | | | | |
| NaOH | 0,1 | | | | | |
| NH_4OH | 0,1 | | | | | |

5) выньте электроды, опустите в стакан с дистиллированной водой, затем осушите бумажной салфеткой;

6) повторите пп. 3–5, опуская электроды поочередно в пробирки с 0,1н. растворами CH_3COOH , NaOH и NH_4OH ;

7) отключите источник питания установки, закройте штатив с пробирками стеклянной пластиной.

Обработка результатов:

- 1) исходные данные, результаты измерений и расчетов, уравнения диссоциации электролитов и выводы запишите в табл. Л.9.2;
- 2) учитывая цену деления шкалы амперметра, рассчитайте силу тока I ;
- 3) составьте уравнения диссоциации соответствующих электролитов;
- 4) объясните, почему электролиты, имеющие одинаковую молярную концентрацию эквивалента, проводят электрический ток по-разному;
- 5) какие из изученных растворенных веществ можно отнести к сильным, а какие к слабым электролитам? Что можно использовать в качестве критерия силы электролита?
- 6) выпишите из табл. П.4.10 значения констант диссоциации $K_{d(C)}$ исследованных электролитов. Почему значения $K_{d(C)}$ для HCl и NaOH в справочниках не приводят?

Опыт 3. Зависимость электропроводности раствора от концентрации электролита. С увеличением числа носителей зарядов электропроводность растворов электролитов должна возрастать. Однако при увеличении концентрации степень диссоциации слабых электролитов уменьшается, что приводит к снижению величины электропроводности в растворах значительных концентраций. В растворах сильных электролитов увеличение концентрации приводит к усилению ионных взаимодействий и снижению подвижности носителей заряда, вследствие чего, начиная с некоторой концентрации (индивидуальной для каждого электролита) электропроводность начинает уменьшаться по мере роста концентрации раствора.

Влияние концентрации электролита на электрическую проводимость раствора предлагается исследовать на примере растворов сильной кислоты H_2SO_4 и слабой кислоты CH_3COOH различных концентраций (массовые доли ω электролита в растворах соответственно равны 0,1; 0,2; 0,3; 0,4; 0,5; 0,6; 0,7; 0,8; 0,9) с помощью установки, использованной в опыте 2.

Последовательность проведения:

- 1) выполните пп. 1–5 опыта 2, погружая поочередно электроды в пробирки с растворами серной кислоты H_2SO_4 с массовыми долями ω от 0,1 до 0,9;
- 2) повторите пп. 1–5 опыта 2, погружая поочередно электроды в пробирки с растворами уксусной кислоты CH_3COOH с массовыми долями ω от 0,1 до 0,9;
- 3) отключите установку для измерения электропроводности от источника питания;
- 4) закройте штатив с пробирками стеклянной пластиной.

Обработка результатов:

- 1) исходные данные, результаты измерений и расчетов, уравнения диссоциации электролитов, графики и выводы запишите в табл. Л.9.3;
- 2) учитывая цену деления шкалы амперметра, рассчитайте величину силы тока I ;
- 3) по результатам расчетов постройте графики зависимости силы тока от концентрации электролита $I = f(\omega)$ для каждой из кислот;
- 4) объясните полученные зависимости силы тока от концентрации раствора сильного электролита и от концентрации раствора слабого электролита. Какие явления способствуют уменьшению электропроводности растворов сильных электролитов при высоких концентрациях? Почему электропроводность растворов слабых электролитов при высоких концентрациях также уменьшается?

Таблица Л.9.3

Результаты эксперимента

| Исходные данные | Результаты измерений и расчетов | | | | Графиче- ские зависи- мости $I = f(\omega)$ | Выводы |
|--------------------|------------------------------------|---------------|-------------------------|---------------|---|--------|
| | H ₂ SO ₄ | | CH ₃ COOH | | | |
| | Показания амперметра | <i>I</i> , мА | Показания амперметра | <i>I</i> , мА | | |
| 0,1 | | | | | | |
| 0,2 | | | | | | |
| 0,3 | | | | | | |
| 0,4 | | | | | | |
| 0,5 | | | | | | |
| 0,6 | | | | | | |
| 0,7 | | | | | | |
| 0,8 | | | | | | |
| 0,9 | | | | | | |

Опыт 4. Образование слабодиссоциирующих веществ. Обменные реакции в растворах электролитов протекают в направлениях связывания ионов, приводящих к образованию слабодиссоциирующих веществ, осадков, выделению газов. В данном опыте предлагается установить направление протекания реакций в растворах электролитов.

Последовательность проведения:

- 1) налейте в пробирку 2–3 мл раствора NH_4Cl ;
- 2) прибавьте 1–2 мл раствора едкого натра $NaOH$;
- 3) перемешайте, определите по запаху, какой газ выделяется;
- 4) налейте в другую пробирку 5 мл 1н. раствора HCl и поместите в нее кусочек Zn ;
- 5) после достижения равномерного выделения водорода прибавьте в пробирку примерно 0,5 г кристаллического CH_3COONa (или CH_3COOK) и тщательно перемешайте содержимое, встряхивая пробирку;
- 6) наблюдайте уменьшение интенсивности выделения водорода и появление нового запаха.

Обработка результатов:

- 1) исходные данные, наблюдения, молекулярные и ионные уравнения всех процессов, а также выводы запишите в табл. Л.9.4;

Таблица Л.9.4

Результаты эксперимента

| Исходные данные | Наблюдения | Уравнения реакций | Выводы |
|-------------------|------------|-------------------|--------|
| Реагенты | | | |
| $NH_4Cl + NaOH$ | | | |
| $HCl + Zn$ | | | |
| $HCl + CH_3COONa$ | | | |

2) объясните причины появления запаха аммиака, замедления растворения цинка и появления запаха уксуса. О чем свидетельствуют величины констант диссоциации: $K_b(\text{NH}_4\text{OH}) = 1,8 \cdot 10^{-5}$; $K_a(\text{CH}_3\text{COOH}) = 1,7 \cdot 10^{-5}$?

Опыт 5. Определение pH растворов с помощью универсального индикатора. На основании приближенных измерений pH растворов кислот и оснований в данном опыте предлагается сделать выводы о способности к диссоциации и рассчитать константы диссоциации различных электролитов.

В лабораторной работе 1 (опыт 7) для оценки кислотности и щелочности среды студенты уже использовали универсальный индикатор, меняющий свою окраску во всем диапазоне значений pH. В табл. Л.9.5а приведены значения pH растворов, которые соответствуют определенной окраске универсального индикатора.

Таблица Л.9.5а

Цвет универсального индикатора (раствора или бумаги)

| pH | Цвет | pH | Цвет |
|-----|-----------|-------|------------|
| 1–3 | Красный | 8 | Бирюзовый |
| 4–5 | Оранжевый | 9–10 | Голубой |
| 6 | Желтый | 11–13 | Фиолетовый |
| 7 | Зеленый | | |

Более точное соответствие значений pH оттенкам окраски индикатора приведено на цветовой шкале, прилагаемой к набору универсальной индикаторной бумаги.

Последовательность проведения:

- 1) налейте в чистую пробирку 1–2 мл 0,1М раствора HCl;
- 2) добавьте в пробирку несколько капель универсального индикатора или нанесите на полоску универсальной индикаторной бумаги каплю исследуемого раствора. Отметьте полученный цвет раствора (или бумаги) в табл. Л.9.5б;

Таблица Л.9.5б

Результаты эксперимента

| Исходные данные | | Наблюдения | | Результаты расчетов | | Уравнение диссоциации | Вывод |
|----------------------|-----------|--------------------|----|-------------------------------------|---------------------------------|-----------------------|-------|
| Электролит | C, моль/л | Окраска индикатора | pH | $[\text{H}^+]$ $([\text{OH}^-])$ | Выражение и значение $K_{a(c)}$ | | |
| HCl | 0,1 | | | | — | | |
| CH ₃ COOH | 0,1 | | | | | | |
| NaOH | 0,1 | | | | — | | |
| NH ₄ OH | 0,1 | | | | | | |

- 3) повторите пп. 1–2, наливая в чистую пробирку поочередно 0,1М растворы CH₃COOH, NaOH, NH₄OH.

Обработка результатов:

- 1) исходные данные, наблюдения, результаты расчетов, уравнения диссоциации электролитов и выводы запишите в табл. Л.9.5б;
- 2) сравните окраску исследованных растворов (или индикаторной бумаги) с цветовой шкалой индикатора (или данными табл. Л.9.5а) и определите pH раствора;
- 3) составьте уравнения диссоциации данных электролитов;
- 4) сравните значение pH 0,1М раствора HCl с величиной pH 0,1М раствора CH₃COOH. Сделайте вывод о силе уксусной кислоты;
- 5) зная pH раствора и исходную концентрацию кислоты, рассчитайте равновесную молярную концентрацию ионов водорода [H⁺] и константу диссоциации $K_{d(C)}$ CH₃COOH, напишите ее выражение;
- 6) сравните значение pH 0,1М раствора NaOH с величиной pH 0,1М раствора NH₄OH. Сделайте вывод о силе гидроксида аммония;
- 7) зная pH раствора и исходную концентрацию основания, рассчитайте равновесную молярную концентрацию гидроксид-ионов [OH⁻] и константу диссоциации $K_{d(C)}$ NH₄OH, напишите ее выражение;
- 8) сравните полученные вами значения $K_{d(C)}$ для CH₃COOH и NH₄OH с приведенными в опыте 4 справочными данными.

Опыт 6. Подавление диссоциации слабого электролита. При внесении в раствор слабого электролита одноименных ионов диссоциация слабого электролита подавляется в соответствии с принципом Ле Шателье. Это явление предлагается изучить, наблюдая изменение концентрации ионов H⁺ и OH⁻. Изменение концентрации ионов можно определить по изменению окраски индикаторов метилового оранжевого и фенолфталеина, для чего используйте данные табл. 2.4, приведенные в гл. 2.

Последовательность проведения:

- 1) налейте в пробирку 2–3 мл 0,1н. раствора уксусной кислоты;
- 2) прибавьте 1–2 капли индикатора метилового оранжевого. Отметьте окраску индикатора в растворе CH₃COOH;
- 3) добавьте примерно 1 г кристаллического ацетата натрия CH₃COONa, перемешайте содержимое пробирки, встряхивая ее. Наблюдайте изменение окраски индикатора;
- 4) повторите пп. 1–3, используя в качестве слабого электролита 0,1н. раствор NH₄OH, в качестве индикатора фенолфталеин, в качестве сильного электролита кристаллическую соль NH₄Cl в тех же соотношениях.

Обработка результатов:

- 1) исходные данные, наблюдения, уравнения диссоциации электролитов и выводы запишите в табл. Л.9.6а и Л.9.6б.
- 2) на основании изменения окраски индикатора метилового оранжевого сделайте вывод об изменении (увеличении или уменьшении) значения pH раствора CH₃COOH после добавления соли CH₃COONa. Укажите, как изменилась концентрация ионов водорода;
- 3) на основании изменения окраски индикатора фенолфталеина сделайте вывод об изменении (увеличении или уменьшении) значения pH раствора NH₄OH после добавления соли NH₄Cl. Укажите, как изменилась концентрация гидроксид-ионов;

Таблица Л.9.6а

Результаты эксперимента

| Исходные данные | | Наблюдения | | | |
|----------------------------------|-------------------------------|--|--|-----------------------|------------------------------------|
| Слабый электролит | Сильный электролит | Исходная окраска раствора с метилоранжем | Конечная окраска раствора с метилоранжем | Изменение значения pH | Изменение концентрации ионов H^+ |
| CH_3COOH | CH_3COONa | | | | |
| Уравнение диссоциации CH_3COOH | Выражение $K_{d(C)} CH_3COOH$ | Значение $K_{d(C)} CH_3COOH$ | Уравнение диссоциации CH_3COONa | Вывод | |
| | | $1,7 \cdot 10^{-5}$ | | | |

Таблица Л.9.6б

Результаты эксперимента

| Исходные данные | | Наблюдения | | | |
|--------------------------------|-----------------------------|--|--|-----------------------|-------------------------------------|
| Слабый электролит | Сильный электролит | Исходная окраска раствора с фенолфталеином | Конечная окраска раствора с фенолфталеином | Изменение значения pH | Изменение концентрации ионов OH^- |
| NH_4OH | NH_4Cl | | | | |
| Уравнение диссоциации NH_4OH | Выражение $K_{d(C)} NH_4OH$ | Значение $K_{d(C)} NH_4OH$ | Уравнение диссоциации NH_4Cl | Вывод | |
| | | $1,8 \cdot 10^{-5}$ | | | |

- 4) составьте уравнения диссоциации сильных электролитов, уравнения диссоциации и выражения констант диссоциации слабых электролитов;
- 5) объясните причины изменения окраски индикаторов, используя принцип Ле Шателье—Брауна и выражения констант диссоциации слабых кислоты и основания;
- 6) сделайте вывод о влиянии на равновесие диссоциации слабого электролита одноименных ионов сильного электролита.

Опыт 7. Гидролиз солей. Гидролиз соли — обменная реакция соли с водой, в результате которой изменяется значение pH среды. Гидролиз протекает, если в результате взаимодействия образуется слабый электролит (слабая кислота или слабое основание).

В данном опыте предлагается изучить гидролиз соли, образованной сильным основанием и слабой кислотой, и соли, образованной слабым основанием и сильной кислотой. Убедиться в протекании гидролиза и определить pH растворов солей можно с помощью универсального индикатора (см. опыт 5).

Последовательность проведения:

- 1) налейте в пробирку 2–3 мл дистиллированной воды;
- 2) насыпьте в пробирку примерно 0,5 г кристаллического Na_2CO_3 , тщательно встряхните;
- 3) добавьте 1–2 капли универсального индикатора (или нанесите на полоску индикаторной бумаги каплю исследуемого раствора). Отметьте окраску универсального индикатора в растворе или цвет бумаги;
- 4) повторите пп. 1–3, прибавив в другую пробирку с дистиллированной водой примерно 0,5 г кристаллического $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$.

Обработка результатов:

- 1) исходные данные, наблюдения, результаты расчетов, уравнения гидролиза солей и выводы занесите в табл. Л.9.7;

Таблица Л.9.7

Результаты эксперимента

| Исходные данные | Наблюдения | | Результаты расчета | Уравнение реакции гидролиза | Вывод |
|--|-----------------------------------|-----------------------------|--------------------|-----------------------------|-------|
| | | | Значение K_r | | |
| Соль | Окраска универсального индикатора | Характер среды, pH раствора | | | |
| Na_2CO_3 $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ | | | | | |

- 2) составьте молекулярные и ионные уравнения гидролиза солей;
- 3) укажите характер среды и величины pH водных растворов солей, определенные по цветовой шкале индикатора (см. табл. Л.9.5а);
- 4) рассчитайте значения констант гидролиза солей по I и II ступеням, используя значения констант диссоциации по I и II ступеням для соответствующих слабых кислоты и основания, приведенные в табл. П.4.10;
- 5) на основании наблюдений и расчетов сделайте вывод, какая соль сильнее подвергается гидролизу.

Опыт 8. Взаимодействие растворов солей, взаимно усиливающих гидролиз. При смешении растворов солей, одна из которых гидролизуеться по катиону, а другая по аниону, происходит взаимное усиление гидролиза, в результате чего образуются осадки слабых оснований и растворы слабых кислот (H_2CO_3 , H_2S). В данном опыте предлагается убедиться в невозможности существования в водном растворе карбонатов и сульфидов алюминия и хрома.

Последовательность проведения:

- 1) налейте в пробирку 1–2 мл 0,1М раствора хлорида или сульфата алюминия (AlCl_3 или $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$);
- 2) нанесите на полоску универсальной индикаторной бумаги каплю исследуемого раствора. Отметьте окраску индикатора;
- 3) во вторую пробирку налейте 1–2 мл 0,1М раствор Na_2CO_3 и также испытайте раствор универсальным индикатором;

4) аккуратно прилейте содержимое второй пробирки к первой до образования осадка;
 5) повторите пп. 1–4, при этом в одну пробирку налейте 1–2 мл 0,1М раствора хлорида или сульфата хрома (III) (CrCl_3 или $\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3$), а в другую — 1–2 мл 0,1М раствор Na_2S ;
 6) экспериментально докажите, что в результате самоусиливающегося гидролиза образуются амфотерные гидроксиды алюминия или хрома. Для этого разделите каждый из осадков на две части. К одной части прилейте избыток кислоты HCl или H_2SO_4 , а к другой — избыток щелочи NaOH или KOH . Растворение осадков и в том, и в другом случае свидетельствует об их амфотерности. (Выполняется по указанию преподавателя.)

Обработка результатов:

1) исходные данные, наблюдения, уравнения реакций и выводы занесите в табл. Л.9.8;

Таблица Л.9.8

Результаты эксперимента

| Исходные данные | Наблюдения | | Уравнение реакции | | Вывод |
|---|-----------------------------------|------------------|-------------------|----------------------|-------|
| Соль | Окраска универсального индикатора | pH раствора соли | гидролиза соли | взаимодействия солей | |
| AlCl_3 Na_2CO_3 CrCl_3 Na_2S | | | | | |

2) составьте уравнения гидролиза реагирующих солей. О чем свидетельствует окраска универсального индикатора?

3) составьте уравнения реакций взаимодействия солей. О чем свидетельствует выпадение осадков?

4) объясните смещение равновесия реакции гидролиза в данных случаях, используя принцип Ле Шателье—Брауна. Возможно ли усиление гидролиза, если обе соли гидролизуются по катиону? (по аниону?) Рассмотрите смещение равновесия при совместном гидролизе AlCl_3 и CrCl_3 , Na_2CO_3 и Na_2S ;

5) сделайте вывод, почему невозможно существование в водном растворе карбонатов и сульфидов алюминия и хрома?

6) из табл. П.4.5 выпишите формулы солей, полностью гидролизующихся в водном растворе, и предложите пары солей, взаимно усиливающих гидролиз;

7) составьте уравнения реакций, подтверждающих амфотерность гидроксидов алюминия и хрома.

Опыт 9. Сравнение характера гидролиза по катиону солей *s*- и *d*-металлов. Поляризация (поляризуемость и поляризующее действие) ионов определяет вероятность и характер протекания гидролиза солей. Чем больше взаимная поляризация катионов и молекул воды, тем интенсивнее протекает гидролиз по катиону. Также чем больше взаимная поляризация анионов и молекул воды, тем интенсивнее протекает гидролиз по аниону.

Известно, что поляризующее действие катионов *d*-металлов больше, чем поляризующее действие катионов *s*-металлов одинаковых зарядов и близких радиусов. В особенности велико поляризующее действие катионов, имеющих 18-электронную оболочку. В данном опыте предлагается выяснить, какие соли больше подвергаются гидролизу: *s*- или *d*-металлов, и сделать соответствующие выводы.

Последовательность проведения:

- 1) налейте в чистую пробирку 2–3 мл дистиллированной воды;
- 2) насыпьте в пробирку несколько кристалликов $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$, перемешайте содержимое, встряхнув пробирку;
- 3) добавьте 2–3 капли универсального индикатора (или лакмуса) или нанесите на полоску универсальной индикаторной бумаги каплю исследуемого раствора. Отметьте окраску индикатора в растворе или цвет бумаги;
- 4) повторите пп. 1–3, добавив в другую пробирку с дистиллированной водой несколько кристалликов $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$.

Обработка результатов:

- 1) исходные данные, наблюдения, уравнения реакций гидролиза и выводы запишите в табл. Л.9.9;
- 2) в соответствии с окраской индикатора определите значение pH и характер среды, используя данные табл. Л.9.5а (или табл. 2.4, если в качестве индикатора применяли лакмус);
- 3) составьте и запишите в табл. Л.9.9 уравнения гидролиза в ионной и молекулярной форме;
- 4) какая соль подвергается гидролизу? Объясните, почему одинаково заряженные катионы *s*- и *d*-металлов ведут себя по-разному. Сравните константы диссоциации гидроксидов $\text{Ca}(\text{OH})_2$ и $\text{Zn}(\text{OH})_2$, приведенные в табл. П.4.10. Сделайте вывод.

Таблица Л.9.9

Результаты эксперимента

| Исходные данные | Наблюдения | | Уравнение реакции гидролиза | Вывод |
|----------------------------|--------------------|-----------------------------|-----------------------------|-------|
| | Окраска индикатора | Характер среды, pH раствора | | |
| $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ | | | | |
| $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$ | | | | |

Опыт 10. Сравнение гидролиза средних и кислых солей. Соли многоосновных кислот и многокислотных оснований подвергаются гидролизу ступенчато, при этом $K_{\text{г(III)}} \ll K_{\text{г(II)}} \ll K_{\text{г(I)}}$. Исследуя растворы средних и кислых солей, можно убедиться, что гидролиз по II (и III) ступени средних солей не вносит существенно-го вклада в значение pH водных растворов солей.

Последовательность проведения:

- 1) налейте в одну пробирку 1–2 мл 1н. раствора NaH_2PO_4 , в другую — такой же объем 1н. раствора Na_2HPO_4 , в третью — 1н. раствора Na_3PO_4 ;

2) добавьте в каждую пробирку по 2–3 капли универсального индикатора или нанесите на полоску универсальной индикаторной бумаги каплю исследуемого раствора. Отметьте окраску индикатора в пробирках или цвет бумаги в табл. Л.9.10.

Обработка результатов:

1) исходные данные, наблюдения, результаты расчетов, уравнения реакций гидролиза и выводы запишите в табл. Л.9.10;

Таблица Л.9.10

Результаты эксперимента

| Исходные данные | Наблюдения | | Результаты расчетов | Уравнение реакции гидролиза | Вывод |
|--|--------------------|-------------|---------------------|-----------------------------|-------|
| | Окраска индикатора | pH раствора | Значение K_r | | |
| NaH_2PO_4 Na_2HPO_4 Na_3PO_4 | | | | | |

2) по цветовой шкале универсального индикатора (см. табл. Л.9.5а) определите значения pH и характер среды растворов солей;

3) составьте ионные и молекулярные уравнения гидролиза исследованных солей;

4) рассчитайте константы гидролиза солей и объясните наблюдаемые явления, используя значения констант диссоциации для H_3PO_4 , приведенные в табл. П.4.10. Сделайте вывод.

Опыт 11. Влияние температуры на степень гидролиза. В данном опыте необходимо выяснить, как температура влияет на смещение равновесия реакции гидролиза, и сделать вывод о знаке теплового эффекта процесса.

Последовательность проведения:

1) налейте в пробирку 1–2 мл 0,1н. раствора ацетата натрия CH_3COONa ;

2) прибавьте 1–2 капли фенолфталеина (или универсального индикатора). Перемешайте содержимое раствора, встряхнув пробирку. Отметьте окраску индикатора в растворе;

3) затем нагрейте раствор до кипения и вновь отметьте окраску индикатора.

Обработка результатов:

1) исходные данные, наблюдения, уравнение реакции гидролиза и вывод запишите в табл. Л.9.11;

2) в соответствии с табл. 2.4 (или табл. Л.9.5а) по окраске индикатора определите характер среды (и, если использовали универсальный индикатор, pH) раствора до и после нагревания;

3) составьте ионное и молекулярное уравнения гидролиза;

4) по изменению характера среды (и pH раствора) сделайте вывод о направлении смещения равновесия реакции гидролиза, о знаке теплового эффекта процесса и о зависимости гидролиза от температуры в соответствии с принципом Ле Шателье—Брауна.

Таблица Л.9.11

Результаты эксперимента

| Исходные данные | Наблюдения | | | | Уравнение реакции гидролиза | Знак $\Delta_r H$ | Вывод |
|-----------------------|--------------------|---------------|-------------------------|---------------|-----------------------------|-------------------|-------|
| Соль | Окраска индикатора | | Характер среды (или pH) | | | | |
| | до нагрева | после нагрева | до нагрева | после нагрева | | | |
| CH ₃ COONa | | | | | | | |

Опыт 12. Влияние продуктов гидролиза на смещение равновесия. Равновесие реакции гидролиза можно сдвинуть в соответствии с принципом Ле Шателье с помощью тех или иных реагентов. Предлагается выяснить направление смещения равновесия гидролиза при добавлении кислоты к раствору соли, гидролизующейся по катиону.

Последовательность проведения:

- 1) налейте в пробирку 2–3 мл дистиллированной воды;
- 2) добавьте немного кристаллического $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ (или $\text{Pb}(\text{CH}_3\text{COO})_2$);
- 3) перемешайте содержимое, встряхивая пробирку. Обратите внимание на помутнение раствора за счет образования малорастворимой основной соли Pb^{2+} ;
- 4) к раствору добавьте несколько капель 0,1н раствора HNO_3 (или CH_3COOH). Обратите внимание на исчезновение муты.

Обработка результатов:

- 1) исходные данные, наблюдения, уравнения реакции гидролиза и выводы запишите в табл. Л.9.12;

Таблица Л.9.12

Результаты эксперимента

| Исходные данные | | Наблюдения | | Уравнение реакции гидролиза | Направление смещения равновесия | Вывод |
|-----------------|---------|--------------|-------------------------|-----------------------------|---------------------------------|-------|
| Соль | Кислота | Раствор соли | Раствор соли с кислотой | | | |
| | | | | | | |

- 2) напишите уравнение реакции гидролиза соли в ионном и молекулярном виде, уравнение диссоциации кислоты;

3) объясните наблюдаемые изменения равновесия гидролиза с помощью принципа Ле Шателье—Брауна. Укажите, в каком направлении смещается равновесие данной реакции. Сделайте вывод.

Опыт 13. Влияние разбавления раствора на смещение равновесия гидролиза. С увеличением разбавления степень гидролиза соли увеличивается в соответствии с принципом Ле Шателье—Брауна. Предлагается убедиться в этом на практике с помощью универсального индикатора.

Последовательность проведения:

- 1) налейте в мерный цилиндр 5 мл 0,5 н. раствора $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3$;
- 2) добавьте 2–3 капли универсального индикатора или нанесите на полоску универсальной индикаторной бумаги каплю исследуемого раствора. Отметьте окраску индикатора в растворе или цвет бумаги в табл. Л.9.13;

Таблица Л.9.13

Результаты эксперимента

| Исходные данные | Наблюдения | | | | Уравнение реакции гидролиза | Направление смещения равновесия | Вывод |
|----------------------------|--------------------|-------------------|----------------|-------------------|--|---------------------------------|-------|
| | Окраска индикатора | | Значение pH | | | | |
| Соль | до разбавления | после разбавления | до разбавления | после разбавления | | | |
| $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3$ | | | | | $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{BiONO}_3 \downarrow + 2\text{HNO}_3$ | | |
| SbCl_3 | | | | | $\text{SbCl}_3 + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{SbOCl} \downarrow + 2\text{HCl}$ | | |

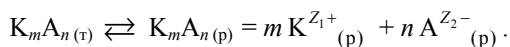
- 3) доведите объем раствора до 10 мл, приливая в цилиндр дистиллированную воду. Отметьте окраску индикатора после разбавления раствора;
- 4) повторите пп. 1–3, используя 0,5 н. раствор SbCl_3 (по указанию преподавателя).

Обработка результатов:

- 1) исходные данные, наблюдения, уравнения реакций гидролиза и выводы занесите в табл. Л.9.13;
- 2) по цветовой шкале универсального индикатора (или по табл. Л.9.5а) определите pH растворов до и после разбавления;
- 3) на основании значений pH сделайте вывод о смещении равновесия при разбавлении раствора соли, используя составленные вами уравнения гидролиза;
- 4) сделайте вывод о влиянии разбавления на степень гидролиза солей.

Опыт 14. Обменные реакции, протекающие с образованием осадков. Предлагается изучить обменные реакции в растворах электролитов, протекающие с образованием осадков, и сравнить количества реагента, необходимые для выпадения осадков солей с одноименными ионами.

При образовании осадков в растворах электролитов устанавливается гетерогенное равновесие, которое схематически можно представить в следующем виде:



Количественной характеристикой равновесия, возникающего на границе раздела фаз твердого электролита и его насыщенного раствора, служит величина произведения растворимости ПР, связанная с растворимостью S (моль/л) электролита соотношением:

$$\text{ПР} = [\text{K}^{Z_1+}]^m [\text{A}^{Z_2-}]^n = (mS)^m (nS)^n.$$

Последовательность проведения:

- 1) налейте в пробирку 2 мл 0,1н. раствора CaCl_2 ;
- 2) прибавьте в пробирку, считая капли, 0,1н. раствора H_2SO_4 до появления мути, т.е. до образования осадка;
- 3) налейте в другую пробирку 2 мл 0,1н. раствора BaCl_2 ;
- 4) повторите п. 2.

Обработка результатов:

- 1) исходные данные, наблюдения, результаты расчетов, уравнения протекающих реакций и выводы запишите в табл. Л.9.14;

Таблица Л.9.14

Результаты эксперимента

| Исходные данные | Наблюдения | Уравнение реакции | Выражение ПР осадка | Значение ПР осадка | Результаты расчетов | Вывод |
|---|---|-------------------|---------------------|---|---------------------|-------|
| Реагенты | Количество капель H_2SO_4 | | | | S , моль/л | |
| $\text{CaCl}_2 + \text{H}_2\text{SO}_4$ | | | | (CaSO_4) $3,7 \cdot 10^{-5}$ | | |
| $\text{BaCl}_2 + \text{H}_2\text{SO}_4$ | | | | (BaSO_4) $1,8 \cdot 10^{-10}$ | | |

- 2) составьте уравнения реакций и выражения произведений растворимости малорастворимых солей;
- 3) объясните наблюдаемое. Сформулируйте условия выпадения осадков. Сделайте выводы, сравнив значения произведений растворимости обеих солей, приведенные в табл. П.4.11.
- 4) рассчитайте растворимость CaSO_4 и BaSO_4 (в моль/л и г/л).

Опыт 15. Условия образования осадка. Осадок образуется, если произведение концентраций ионов, образующих малорастворимый электролит, превышает величину произведения растворимости. В данном опыте исследуют условия образования осадка. Точные объемы растворов солей отмеряют с помощью мерного цилиндра.

Последовательность проведения:

- 1) в два стакана налейте по 10 мл 0,1М раствора нитрата свинца $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$;
- 2) в первый стакан прилейте 10 мл 0,1М раствора хлорида натрия (или калия);
- 3) во второй прилейте 9 мл дистиллированной воды и 1 мл 0,1М раствора хлорида натрия (или калия);
- 4) отметьте, в каком случае произошло образование осадка.

Обработка результатов:

- 1) исходные данные, наблюдения, результаты расчетов, уравнения реакции и выводы запишите в табл. Л.9.15;

Таблица Л.9.15

Результаты эксперимента

| Исходные данные | | Наблюдения | Результаты расчетов | | |
|-------------------|---------------------|------------------|-------------------------|------------------------|----------------------------|
| № стакана | Реагенты | Выпадение осадка | $C_{Pb^{2+}}$ моль/л | $C_{Cl^{-}}$ моль/л | $C_{Pb^{2+}} C_{Cl^{-}}^2$ |
| 1 | $Pb(NO_3)_2 + NaCl$ | | | | |
| 2 | $Pb(NO_3)_2 + NaCl$ | | | | |
| Уравнение реакции | | | Выражение ПР $PbCl_2$ | Значение ПР $PbCl_2$ | Вывод |
| | | | | | |

2) составьте уравнение реакции образования осадка и выражение ПР малорастворимого электролита;

3) рассчитайте концентрации ионов Pb^{2+} и Cl^{-} в момент смешения. Вычислите произведение концентраций ионов $C_{Pb^{2+}} C_{Cl^{-}}^2$ в обоих растворах и сравните их со значением ПР $PbCl_2$, приведенным в табл. П.4.11;

4) сделайте вывод и объясните, почему выпадение осадка наблюдается в первом стакане и не наблюдается во втором.

Опыт 16. Получение и растворение осадков. В данном опыте исследуют обменные реакции в растворах электролитов, сопровождающиеся образованием осадков и слабодиссоциирующих веществ. Определяют направление протекания реакций, сравнивая константы диссоциации слабых электролитов и ПР малорастворимых солей.

Последовательность проведения:

- 1) в три пробирки налейте по 1–2 мл 0,1н. раствора хлорида кальция $CaCl_2$;
- 2) прилейте в каждую пробирку по 1–2 мл 0,1н. раствора карбоната натрия Na_2CO_3 . Наблюдайте выпадение осадка;
- 3) добавьте в одну пробирку несколько капель 0,1н. раствора HCl , в другую — 0,1н. раствора CH_3COOH , в третью — 0,1н. раствора H_2SO_4 . Отметьте наблюдаемые явления.

Обработка результатов:

- 1) исходные данные, наблюдения, уравнения реакций и выводы занесите в табл. Л.9.16;

Таблица Л.9.16

Результаты эксперимента

| Исходные данные | | Наблюдения | Уравнение реакции | Вывод |
|--------------------------------------|----------------------------------|------------|-------------------|-------|
| Уравнение реакции образования осадка | Кислота | | | |
| $CaCl_2 + Na_2CO_3 \rightarrow$ | HCl CH_3COOH H_2SO_4 | | | |

- 2) составьте уравнение реакции образования осадка;
- 3) составьте уравнения реакций, протекающих после добавления к осадку растворов кислот;
- 4) объясните наблюдавшиеся явления, используя значения констант диссоциации и ПР соответствующих веществ. Сделайте вывод о влиянии исследованных кислот на смещение равновесия, устанавливающегося на границе раздела фаз твердого электролита и его насыщенного раствора, в соответствии с принципом Ле Шателье—Брауна. Для ответа используйте константы диссоциации CH_3COOH и H_2CO_3 и произведения растворимости CaSO_4 и CaCO_3 , приведенные в табл. П.4.10 и П.4.11.

Опыт 17. Образование и разрушение комплексных соединений. В зависимости от соотношений констант нестойкости комплексных ионов и произведений растворимости электролитов с одноименными катионами возможно как растворение осадков с образованием устойчивых комплексов, так и разрушение комплексных соединений и выпадение осадков веществ, имеющих очень малое значение ПР.

П о с л е д о в а т е л ь н о с т ь п р о в е д е н и я:

- 1) налейте в пробирку 1 мл 0,1М раствора CuSO_4 ;
- 2) добавьте по каплям 1М раствор NH_4OH до получения осадка соответствующего гидроксида. Отметьте цвет осадка;
- 3) растворите полученный осадок в избытке NH_4OH , добавляя его по каплям. Отметьте окраску раствора;
- 4) добавьте по каплям 0,1М раствор Na_2S до образования осадка. Отметьте цвет осадка;
- 5) повторите пп. 1–4, используя поочередно в качестве исходных 0,1М растворы NiSO_4 , ZnSO_4 , AgNO_3 ;
- 6) повторите пп. 1–4, используя поочередно в качестве исходных 0,1М растворы ZnSO_4 , $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$, CrCl_3 , а вместо NH_4OH — 1М раствор NaOH .

О б р а б о т к а р е з у л ь т а т о в:

- 1) исходные данные, результаты наблюдений, уравнения соответствующих реакций и выводы запишите в табл. Л.9.17;

Таблица Л.9.17

Результаты эксперимента

| Исходный раствор | | Образование осадка гидроксида | | | Растворение осадка гидроксида | | |
|----------------------------|------------------|-------------------------------|-------------|---------------|-------------------------------|------------------|--------------------------|
| Соль | Окраска раствора | Уравнение реакции | Цвет осадка | ПР гидроксида | Уравнение реакции | Окраска раствора | $K_{\text{н}}$ комплекса |
| CuSO_4 | | | | | | | |
| NiSO_4 | | | | | | | |
| ZnSO_4 | | | | | | | |
| AgNO_3 | | | | | | | |
| ZnSO_4 | | | | | | | |
| $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ | | | | | | | |
| CrCl_3 | | | | | | | |

Окончание табл. Л.9.17

| Исходный раствор | | Образование осадка сульфида | | | Вывод |
|--|------------------|-----------------------------|-------------|-------------|-------|
| Соль | Окраска раствора | Уравнение реакции | Цвет осадка | ПР сульфида | |
| CuSO_4 NiSO_4 ZnSO_4 AgNO_3 ZnSO_4 $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ CrCl_3 | | | | | |

2) составьте уравнения реакций: получения гидроксидов; растворения гидроксидов в избытке водного раствора аммиака, сопровождающихся образованием комплексов $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$, $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$, $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$, $[\text{Zn}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$, растворения гидроксидов в избытке щелочи, сопровождающихся образованием комплексов $[\text{Zn}(\text{OH})_4]^{2-}$, $[\text{Pb}(\text{OH})_3]^-$, $[\text{Cr}(\text{OH})_6]^{3-}$; образования сульфидов;

3) используя табл. П.4.11 и П.4.12, сравните значения констант нестойкости K_n комплексных ионов и ПР малорастворимых электролитов (гидроксидов и сульфидов) и сделайте выводы о направлении протекания реакций с участием комплексных соединений.

ЛР 10. Жесткость и умягчение воды

Цель работы — определение различных видов жесткости и умягчение воды.

Опыт 1. Определение общей жесткости воды. Анализ воды на жесткость обычно предполагает определение ее общей и карбонатной жесткости и вычисление некарбонатной. Трилометрический (стандартный) метод определения общей жесткости воды основан на способности трилона Б (комплексона III, ЭДТА, дигидратодинамриевой соли этилендиаминтетрауксусной кислоты — $\text{Na}_2\text{H}_2\text{Y} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) образовывать с катионами жесткости (Ca^{2+} , Mg^{2+} , Fe^{2+}) и многими другими достаточно прочные комплексные соединения сложного строения.

Исследуемый образец воды титруют раствором трилона Б в присутствии индикатора — эриохрома черного Т (хромогена черного ЕТ). С катионами жесткости, присутствующими в воде, он образует окрашенные комплексные соединения при $\text{pH} = 10$, придающие ей винно-красный цвет. Эти комплексные соединения менее прочны, чем комплексные соединения трилона Б с ионами жесткости. В точке эквивалентности происходит разрушение комплексов с индикатором и образование комплексов с трилоном Б, в результате чего окраска из винно-красного переходит в сине-голубой цвет. Следует учитывать, что на результаты определения общей жесткости влияет присутствие в воде ионов Cu^{2+} , Zn^{2+} , Mn^{2+} и других, поэтому если они содержатся в анализируемом образце воды (производственные стоки), то перед анализом их следует перевести в осадок добавлением небольшого количества раствора Na_2S . Выпавший осадок затем отделить.

Последовательность проведения:

- 1) бюретку на 25 мл заполните 0,05н. (или 0,01н. при $H_0 < 0,5$ ммоль экв/л, или 0,1н. при $H_0 > 20$ ммоль экв/л) раствором трилона Б и запишите с точностью до 0,1 мл начальное положение уровня жидкости по нижнему краю мениска ($h_{\text{нач}}$);
- 2) мерной пипеткой на 100 мл отберите в две чистые конические колбы на 250 мл по 100 мл водопроводной воды, добавьте в каждую из них по 5 мл аммиачного буферного раствора с $\text{pH} = 10$ и по 4–5 капель раствора индикатора — эриохрома черного (или кислотного хрома синего К при $H_0 < 0,05$ ммоль экв/л). Если раствор индикатора отсутствует, добавьте на кончике шпателя сухой соли, после чего раствор обязательно перемешайте;
- 3) одну из колб отставьте в сторону на лист белой бумаги, используя ее в качестве контрольного образца для сравнения окраски растворов;
- 4) вторую поставьте под бюретку на лист белой бумаги и по каплям, при непрерывном вращательном перемешивании, приливайте в нее 0,05н. раствор трилона Б до перехода окраски от одной капли из винно-красной в фиолетовую;
- 5) подождите 1–2 мин, перемешивая раствор: раствор изменит окраску на сине-голубую с зеленоватым оттенком. Если этого не происходит, добавьте еще несколько капель раствора трилона Б из бюретки до получения указанной окраски. Сравните окраски рабочего и контрольного растворов. Помните, что перетитрованный раствор имеет ту же окраску, что и правильно оттитрованный;
- 6) по достижении необходимой окраски титрование прекратите. Запишите конечное положение уровня раствора трилона Б в бюретке по нижнему краю мениска ($h_{\text{кон}}$);
- 7) процесс титрования повторите еще два раза с новыми образцами воды, выполняя пп. 1–6. При расхождении одного из результатов более чем на 0,1 мл титрование повторите.

Обработка результатов:

- 1) исходные данные, результаты измерений и расчетов занесите в табл. Л.10.1;

Таблица Л.10.1

Результаты эксперимента

| Исходные данные | | Результаты измерений | | |
|--|-------------------------------------|-----------------------|----------------------------|----------------------------|
| $V_{\text{H}_2\text{O}}$, мл | $C_{\text{ЭКВ ТБ}}$, моль экв/л | $h_{\text{нач}}$, мл | $h_{\text{кон}}$, мл | |
| 100 | 0,05 | | | |
| 100 | 0,05 | | | |
| 100 | 0,05 | | | |
| Результаты расчетов | | | | |
| $V_{\text{ТБ}} = h_{\text{кон}} - h_{\text{нач}}$, мл | $\bar{V}_{\text{ТБ}}$, мл | H_0 , ммоль экв/л | $C_{\text{Mg}^{2+}}$, г/л | $C_{\text{Ca}^{2+}}$, г/л |
| | | | | |
| | | | | |
| | | | | |

2) по разности конечного и начального уровней раствора трилона Б в бюретке вычислите его объем $V_{\text{ТБ}}$, пошедший на титрование каждого из трех новых образцов воды;

3) используя среднее значение объема трилона Б $\bar{V}_{\text{ТБ}}$, рассчитайте общую жесткость воды по формуле

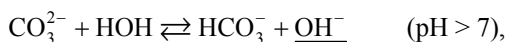
$$H_o = \frac{\bar{V}_{\text{ТБ}} C_{\text{экв ТБ}}}{V_{\text{H}_2\text{O}}} \cdot 1000.$$

Самостоятельно выведите эту формулу. Какие законы химии использовали при ее выводе?

4) по величине H_o сделайте выводы о характере воды, т.е. установите, к какой группе она относится: очень мягкой, мягкой, средней жесткости, жесткой, очень жесткой?

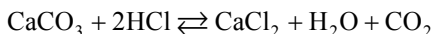
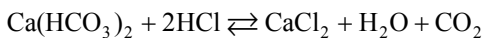
5) рассчитайте массовые концентрации ионов Ca^{2+} и Mg^{2+} ($C_{\text{масс Ca}^{2+}}$ и $C_{\text{масс Mg}^{2+}}$ в граммах на литр) в этой воде, если ее магниевая жесткость составляет 30 % от найденной общей жесткости.

Опыт 2. Определение карбонатной жесткости воды. Вода, обладающая карбонатной жесткостью, имеет щелочную реакцию среды ($\text{pH} > 7$), что обусловлено протекающими по аниону процессами гидролиза содержащихся в ней гидрокарбонатов и карбонатов кальция, магния и железа:



Определение карбонатной жесткости сводится к определению щелочности воды. Это может быть осуществлено титрованием раствором кислоты известной концентрации с использованием соответствующего индикатора (например, метилового оранжевого и др.).

При этом избыток гидроксид-ионов связывается кислотой $\text{OH}^- + \text{H}^+ \rightarrow \text{H}_2\text{O}$ и суммарные уравнения реакций, протекающих при титровании воды раствором соляной кислоты, можно представить в виде



Последовательность проведения:

1) пипеткой на 100 мл отберите в две чистые конические колбы на 250 мл по 100 мл водопроводной воды;

2) в каждую из колб добавьте по 3 капли раствора индикатора — метилового оранжевого (метилоранжа), придающего щелочным и нейтральным растворам желтую окраску, кислотным — красную;

3) одну из колб отставьте в сторону на лист белой бумаги: она будет служить контрольным образцом для сравнения окраски растворов;

- 4) бюретку на 25 мл заполните 0,05н. раствором соляной кислоты и запишите начальный уровень жидкости $h_{\text{нач}}$ по нижнему краю мениска с точностью до 0,1 мл;
- 5) вторую колбу поставьте под бюретку на лист белой бумаги и по каплям, при непрерывном вращательном перемешивании, приливайте в нее 0,05н. раствор HCl до перехода окраски раствора от желтой до оранжевой (сравните с окраской контрольного образца). Помните, что перетитрованный раствор имеет красную окраску;
- 6) по достижении необходимой окраски титрование прекратите. Запишите положение уровня раствора HCl в бюретке по нижнему краю мениска ($h_{\text{кон}}$);
- 7) процесс титрования повторите еще два раза с новыми образцами воды, выполняя пп. 1–6. Результаты титрования не должны отличаться более чем на 0,1 мл.

Обработка результатов:

- 1) исходные данные, результаты измерений и расчетов занесите в табл. Л.10.2;

Таблица Л.10.2

Результаты эксперимента

| Исходные данные | | Результаты измерений | |
|---|--------------------------------------|------------------------------|-------------------------------|
| $V_{\text{H}_2\text{O}}$, мл | $C_{\text{экв HCl}}$, моль экв/л | $h_{\text{нач}}$, мл | $h_{\text{кон}}$, мл |
| 100 | 0,05 | | |
| 100 | 0,05 | | |
| 100 | 0,05 | | |
| Результаты расчетов | | | |
| $V_{\text{HCl}} = h_{\text{кон}} - h_{\text{нач}}$, мл | \bar{V}_{HCl} , мл | $H_{\text{к}}$, ммоль экв/л | $H_{\text{нк}}$, ммоль экв/л |
| | | | |
| | | | |
| | | | |

- 2) по разности конечного и начального уровней раствора HCl в бюретке вычислите его объем V_{HCl} , пошедший на титрование каждого из трех новых образцов воды;
- 3) используя среднее значение объема HCl \bar{V}_{HCl} , рассчитайте карбонатную жесткость воды по формуле

$$H_{\text{к}} = \frac{\bar{V}_{\text{HCl}} C_{\text{экв HCl}}}{V_{\text{H}_2\text{O}}} \cdot 1000;$$

- 4) самостоятельно выведите эту формулу. Какие законы химии использовали при ее выводе?
- 5) рассчитайте некарбонатную жесткость $H_{\text{нк}}$ и ее долю в общей жесткости воды, используя данные опыта 1. Присутствием каких ионов обусловлен этот вид жесткости?
- 6) приведите уравнения реакций гидролиза карбонатов и гидрокарбонатов магния и железа.

Опыт 3. Снижение карбонатной и общей жесткости воды. Умягчение воды заключается в полном или частичном удалении из нее главным образом катионов Ca^{2+} , Mg^{2+} , Fe^{2+} . Вода считается мягкой, если ее общая жесткость колеблется в пределах 1,5...3,0 ммоль экв/л и очень мягкой, когда она не превышает 1,5 ммоль экв/л. Карбонатная жесткость воды может быть уменьшена путем ее термической обработки до величины остаточной карбонатной жесткости. При этом уменьшается и общая жесткость до величины постоянной жесткости. В данном опыте предлагается исследовать влияние длительности кипячения $t_{\text{кип}}$ воды на величину ее карбонатной и общей жесткости и определить постоянную жесткость воды.

Последовательность проведения:

- 1) в чистую термостойкую коническую колбу на 250 мл с помощью пипетки отберите 100 мл водопроводной воды;
- 2) накрыв горлышко часовым стеклом, поставьте ее на асбестированную сетку, расположенную на треноге;
- 3) нагрейте до кипения и прокипятите в течение 30 с;
- 4) остудите колбу под струей водопроводной воды до комнатной температуры;
- 5) с помощью конической воронки и складчатого бумажного фильтра содержимое колбы отфильтруйте в другую чистую коническую колбу на 250 мл;
- 6) определите карбонатную жесткость фильтрата (отфильтрованной воды) (см. пп. 2, 4–6 опыта 2);
- 7) выполняя пп. 1–6 данного опыта, проведите аналогичные эксперименты с другими образцами воды, увеличив время кипячения до 1, 2, 3, 5, 10 мин;
- 8) к осадку, оставшемуся на стенках колбы в последнем эксперименте, добавьте 3–5 капель разбавленной соляной кислоты. Запишите наблюдения.

Обработка результатов:

- 1) исходные данные, результаты измерений и расчетов занесите в табл. Л.10.3;

Таблица Л.10.3

Результаты эксперимента

| Исходные данные | | | Результаты измерений | | Результаты расчетов | |
|-------------------------------|---------------------------------------|------------------------|-----------------------|-----------------------|--|---------------------------------|
| $V_{\text{H}_2\text{O}}$, мл | $C_{\text{экв HCl}}$, ммоль экв/л | $t_{\text{кип}}$, мин | $h_{\text{кон}}$, мл | $h_{\text{нач}}$, мл | $V_{\text{HCl}} = h_{\text{кон}} - h_{\text{нач}}$, мл | $H_{\text{к}}$, ммоль экв/л |
| 100 | 0,1 | 0,5 | | | | |
| 100 | 0,1 | 1,0 | | | | |
| 100 | 0,1 | 2,0 | | | | |
| 100 | 0,1 | 3,0 | | | | |
| 100 | 0,1 | 5,0 | | | | |
| 100 | 0,1 | 10,0 | | | | |

- 2) по разности конечного и начального уровней раствора HCl в бюретке вычислите его объем V_{HCl} , израсходованный на титрование каждого из образцов отфильтрованной воды;

3) рассчитайте карбонатную жесткость фильтратов по формуле

$$H_{\text{к}} = \frac{V_{\text{HCl}} C_{\text{экв HCl}}}{V_{\text{H}_2\text{O}}} \cdot 1000;$$

4) постройте график зависимости величины карбонатной жесткости воды от времени ее кипячения: $H_{\text{к}} = f(t_{\text{кип}})$ и по нему экстраполяцией найдите жесткость воды при $t_{\text{кип}} = 0$. Полученное значение сравните с величиной карбонатной жесткости, определенной в опыте 2;

5) приведите уравнения процессов термической обработки воды с карбонатной жесткостью, обусловленной присутствием в ней растворимых гидрокарбонатов кальция, магния и железа;

6) напишите уравнения процессов, происходящих при выполнении п. 8, считая, что в состав осадка, образующегося после термической обработки воды, входят соответствующие соединения Ca, Mg, Fe;

7) какой вид жесткости устраняют термической обработкой?

Опыт 4. Устранение некарбонатной жесткости воды. Некарбонатную жесткость, обусловленную присутствием в воде растворимых сульфатов, хлоридов и нитратов кальция, магния и железа, устраняют реагентным способом: обработкой воды химическими реагентами (осадителями), образующими с катионами жесткости осадки в виде малорастворимых соединений. В данном опыте на модельных (имитирующих) растворах (водных растворах MgSO_4 , CaCl_2 , CaSO_4) предлагается исследовать эффективность действия различных осадителей.

Последовательность проведения:

- 1) в чистую пробирку с помощью пипетки отберите 5 мл 0,17М раствора MgSO_4 ;
- 2) добавьте туда одну каплю 1,0М раствора Na_2CO_3 . При образовании осадка, содержащее пробирки тщательно перемешайте интенсивным встряхиванием до его полного растворения;
- 3) повторяйте п. 2 до тех пор, пока образовавшийся осадок перестанет растворяться. При этом подсчитайте число капель n раствора Na_2CO_3 , пошедших на образование осадка;
- 4) выполняя пп. 1–3, проделайте то же самое с растворами CaCl_2 и CaSO_4 ;
- 5) аналогичный эксперимент проведите, взяв в качестве осадителя 0,7М раствор Na_3PO_4 .

Обработка результатов:

- 1) исходные данные, уравнения протекающих реакций, наблюдения и результаты измерений, а также числовые значения произведений растворимости ПР соединений, выпадающих в осадок, занесите в табл. Л.10.4;
- 2) дайте характеристику осадков, указав цвет (белый, желтый и т.д.), структуру (кристаллический, аморфный) и состояние (творожистый, компактный, оседающий на дно, находящийся во взвешенном состоянии и т.д.);
- 3) используя понятие произведения растворимости ПР (табл. П.4.11), сделайте выводы об эффективности действия различных осадителей.

Таблица Л.10.4

Результаты эксперимента

| Исходные данные | | Уравнение протекающей реакции | Результаты измерений | Наблюдения |
|------------------------------------|--------------------------|-------------------------------|------------------------|---|
| Состав модельного раствора | Вид осадителя | | Число капель n , шт. | Цвет, структура и состояние осадка, значение ПР |
| 0,17М водный раствор $MgSO_4$ | Na_2CO_3 Na_3PO_4 | | | |
| 0,17М водный раствор $CaCl_2$ | Na_2CO_3 Na_3PO_4 | | | |
| Насыщенный водный раствор $CaSO_4$ | Na_2CO_3 Na_3PO_4 | | | |

Опыт 5. Обессоливание воды. Обессоливанием, или деминерализацией, называют процесс удаления солей из воды до концентраций, соответствующих их содержанию в дистиллированной воде (доли или несколько мг/л). Его осуществляют выпариванием, ионным обменом, электродиализом и обратным осмосом. Выбор способа зависит от солесодержания исходной воды и требуемого остаточного содержания. В данном опыте предлагается проверить высокую эффективность ионного обмена. Процесс осуществляется на установке для обессоливания воды, представленной на рис. Л.10.1. Для наглядности вместо жесткой воды используется ее имитатор (модельный раствор) — насыщенный водный раствор $CaSO_4$.

Последовательность проведения:

1) с помощью качественных аналитических реакций обнаружения убедитесь в присутствии ионов Ca^{2+} и SO_4^{2-} в растворе, подвергающемся процессу обессоливания. Для этого в две пробирки отберите по 2–3 мл насыщенного раствора $CaSO_4$, в одну добавьте 3–5 капель водного раствора оксалата аммония $(NH_4)_2C_2O_4$, в другую — хлорида бария $BaCl_2$. Выпадение осадков свидетельствует о присутствии ионов. Наблюдения и результаты запишите;

2) с помощью пипетки отберите 25 мл насыщенного раствора $CaSO_4$, пропустите его через

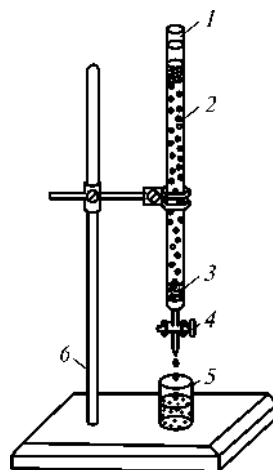


Рис. Л.10.1. Ионообменная колонка:

1 — стеклянная бюретка; 2 — слой катионита или анионита; 3 — слой стекловаты или стекловолокна; 4 — кран для регулирования скорости фильтрации; 5 — стакан для сбора фильтрата; 6 — металлический штатив с лапкой

ионообменную колонку (см. рис. Л.10.1), заполненную катионитом (КУ-2×8), со скоростью фильтрования не превышающей 15 капель в минуту (скорость регулируется краном). Фильтрат 1 соберите в чистый сухой стакан. Проанализируйте его на наличие ионов Ca^{2+} и SO_4^{2-} , выполняя п. 1. Результаты запишите;

3) остаток фильтрата пропустите через колонку, заполненную анионитом АН-1 (эспатит ТМ) или АВ-17×18, выполняя п. 2. Собранный при этом раствор (фильтрат 2) подвергните анализу (см. п. 1) на наличие в нем ионов Ca^{2+} и SO_4^{2-} . Результаты запишите.

Обработка результатов:

1) исходные данные, уравнения качественных аналитических реакций, наблюдения и результаты анализов, а также числовые значения произведений растворимости ПР соединений, выпадающих в осадок, занесите в табл. Л.10.5;

Таблица Л.10.5

Результаты эксперимента

| Исходные данные | Результаты анализов | | Уравнение качественной аналитической реакций | Наблюдения |
|--|------------------------------|--------------------------|--|---|
| Исследуемый раствор | Наличие (да, нет) в растворе | | | Цвет, структура и состояние осадка, значение ПР |
| | ионов Ca^{2+} | ионов SO_4^{2-} | | |
| Насыщенный раствор CaSO_4 Фильтрат 1 Фильтрат 2 | | | | |

2) дайте характеристику осадков (см. п. 2 обработки результатов эксперимента опыта 4);

3) приведите уравнения процессов, протекающих при ионообменной обработке, если катионит находился в H^+ -форме $\text{П}(\text{—SO}_3\text{H})_2$, а анионит — в OH^- -форме $\text{П}(\text{—CH}_2\text{—NR}_3\text{OH})_2$;

4) объясните причину отсутствия осадков в фильтрах;

5) используя числовое значение ПР для CaSO_4 , рассчитайте массы ионов Ca^{2+} и SO_4^{2-} , поглощенных катионитом и анионитом из 10 мл его насыщенного раствора.

VII ♦

ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЕ ЯВЛЕНИЯ И ПРОЦЕССЫ

- 16 ♦ Электродные процессы** Электрохимическими называют реакции (процессы), в которых происходит взаимное превращение электрической и химической форм энергии. В основе этих процессов лежат окислительно-восстановительные реакции. Как и любые термодинамические процессы, электрохимические превращения могут протекать при бесконечно малом значении силы тока с близкой к нулю скоростью (равновесный процесс) или при измеримых значениях силы тока с конечной скоростью (неравновесный процесс).
- 17 ♦ Химические источники тока и электролиз** Электрохимические процессы являются основой современных методов анализа веществ (кулоно-, кондукто- и потенциометрии, полярографии). Электролиз и электросинтез — основные методы промышленного получения и очистки щелочных, щелочно-земельных и цветных металлов, неорганических окислителей и газов (хлора, водорода, кислорода). В гальванотехнике наносят металлические слои на поверхность металлических и неметаллических изделий. Хемоэлектроника занимается разработкой и созданием электрохимических преобразователей информации (датчики сейсмоколебаний, усилители, выпрямители и др.). Важнейшие задачи прикладной электрохимии — создание новых химических источников тока и разработка эффективных методов защиты металлических материалов от коррозии.

Электродными (потенциалопределяющими) процессами называют химические превращения, происходящие на электродах с участием заряженных частиц (ионов, электронов), которые переносятся через границу раздела двух фаз. Эти процессы многостадийны, гетерогенны, имеют сложный механизм, их подразделяют на две группы: процессы возникновения разности потенциалов и электрического тока в гальванических элементах; химические процессы при электролизе. Эти две группы процессов являются окислительно-восстановительными реакциями и взаимно обратны по направлению.

16.1. Основные определения. Законы Фарадея

Электрохимической системой (ЭХС) называют устройство, в котором осуществляются взаимные превращения электрической и химической форм энергии. Конструктивно ЭХС (рис. 16.1) состоит из двух электродов 1 и 3, разделенных полупроницаемой пористой перегородкой (диафрагмой) 2 и образующих внутреннюю цепь. Каждый электрод состоит из взаимно контактирующих проводника первого рода (металла или полупроводника) и проводника второго рода (раствора электролита). Напомним, что в проводниках первого рода переносчиками электрического заряда являются электроны, а в проводниках второго рода — ионы.

В электрохимии в стандартной форме записи, когда на электроде протекает процесс восстановления, электроды изображают в виде схемы (условной записи): слева от вертикальной черты, обозначающей границу раздела фаз, указывают вещества, находящиеся в растворе; справа — вещества, образующие электродный материал (другую фазу). Если фаза содержит несколько веществ, то их формулы разделяются запятыми. Например, электроды $\text{Zn}^{2+} | \text{Zn}$ — цинковый; $\text{Cl}^- | \text{Cl}_2, \text{Pt}$ — хлорный; $\text{MnO}_4^-, \text{Mn}^{2+}, \text{H}^+ | \text{Pt}$ — перманганатный (в кислотной среде).

Относительные величины электродных потенциалов (их значения в вольтах по водородной шкале) обозначают греческой буквой φ с индексом в виде дроби. В числителе дроби через запятую указывают исходные вещества (окисленная форма, Оф) электродной реакции со стехиометрическими коэффициентами, в знаменателе — таким же образом, продукты этого процесса (восстановленная

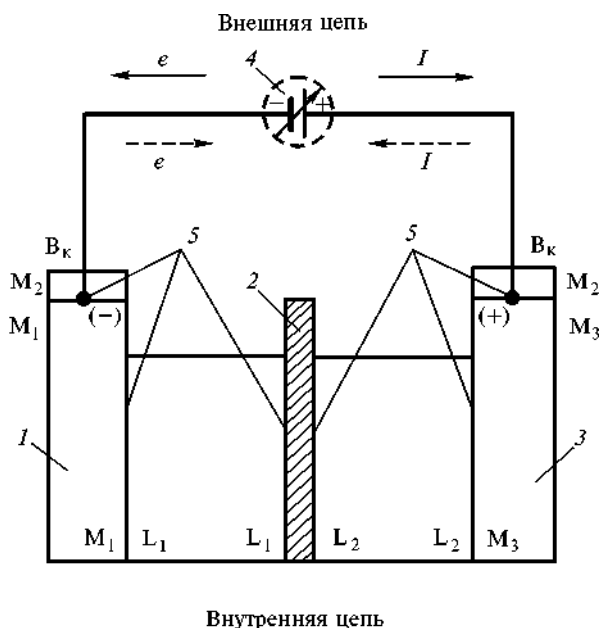


Рис. 16.1. Схема электрохимической системы:

1, 3 — электроды; 2 — пористая полупроницаемая перегородка; 4 — внешний источник постоянного тока или гальванометр; 5 — границы раздела фаз. Знаки электродов указаны для гальванического элемента

форма, Вф). В сокращенной форме записи стехиометрические коэффициенты не указывают. Электродную реакцию записывают как процесс восстановления (присоединения электронов). Например, для кислородного электрода H_2O , $\text{OH}^-|\text{O}_2$, Pt, электродный процесс которого $\text{O}_2 + 2\text{H}_2\text{O} + 4e \rightarrow 4\text{OH}^-$, стандартный электродный потенциал $\varphi_{\text{O}_2, 2\text{H}_2\text{O}}^0 = \frac{4\text{OH}^-}{4\text{OH}^-}$

$= 0,401$ В (индекс «0» означает стандартные термодинамические условия).

Внешняя цепь обеспечивает прохождение тока между электродами и представляет собой металлический проводник. В зависимости от вида ЭХС во внешнюю цепь включают гальванометр или источник постоянного тока.

Устройство, осуществляющее превращение химической энергии окислительно-восстановительной реакции в электрическую, называют *химическим источником тока (ХИТ)*. В этом случае ЭХС генерирует постоянный электрический ток, во внешнюю цепь включается гальванометр. Различают три вида ХИТ: гальванические элементы, аккумуляторы, топливные элементы. В источниках тока окислительно-восстановительные реакции протекают самопроизвольно, следовательно, в закрытой системе $\Delta_r G_T^0 < 0$.

Устройство, превращающее электрическую энергию постоянного тока в химическую, называют *электролизером*. В его внешнюю цепь включается источник постоянного тока, на электродах протекают химические реакции (например, анодное растворение или катодное осаждение металла, выделение газа на аноде или катоде). Окислительно-восстановительные реакции на электродах электролизера осуществляются принудительно, под действием электрической энергии внешнего источника тока, т.е. в закрытой системе $\Delta_r G_T^0 > 0$.

В связи с противоположным направлением процессов в гальваническом элементе (ГЭ) и в электролизере (Э) одноименные электроды (полюсы) имеют разные знаки. На *аноде* (знаки «-» в ГЭ, «+» в Э) протекают реакции окисления, на *катоде* (знаки «+» в ГЭ, «-» в Э) — процессы восстановления.

Для реакций, происходящих во всех ЭХС, справедливы законы Фарадея (1833), химической термодинамики и химической кинетики. Великий английский физик М. Фарадей открыл законы, связывающие массу или эквивалентное количество вещества, прореагировавшего на электроде, с зарядом, прошедшим через ЭХС.

Первый закон Фарадея. Масса m_i вещества i , прореагировавшего на электроде ЭХС, пропорциональна электрическому заряду q , прошедшему через систему:

$$m_i \sim q; m_i = M_{\text{эк} i} q = M_{\text{эк} i} It, \quad (16.1)$$

где q — электрический заряд, Кл; $M_{\text{эк} i}$ — коэффициент пропорциональности, называемый *электрохимической эквивалентной массой*, г/Кл или г/(А · ч); I — сила тока, А; t — время пропускания тока, с. Из (16.1) следует, что $M_{\text{эк} i}$ численно равна массе вещества, прореагировавшего на электроде при пропускании через систему заряда $q = 1$ Кл.

Второй закон Фарадея. При постоянном заряде, прошедшем через ЭХС, массы веществ, прореагировавших на электродах, соотносятся между собой как молярные массы их химических эквивалентов:

при $q = \text{const}$

$$\frac{m_1}{m_2} = \frac{M_{\text{экв} 1}}{M_{\text{экв} 2}}. \quad (16.2)$$

Второй закон Фарадея применим к веществам, реагирующим:

- а) на аноде и катоде одной и той же ЭХС;
- б) на электродах последовательно соединенных ЭХС, для которых $I = \text{const}$, $t = \text{const}$, а следовательно, и $q = \text{const}$;
- в) на электродах любых ЭХС при $q = \text{const}$.

Применяя свойство пропорции к (16.2), можно получить другую формулировку второго закона Фарадея: при постоянном заряде, прошедшем

через ЭХС, эквивалентные количества веществ, прореагировавших на электродах, равны между собой (закон эквивалентов):

при $q = \text{const}$

$$\frac{m_1}{M_{\text{ЭКВ } 1}} = \frac{m_2}{M_{\text{ЭКВ } 2}}, \text{ т.е. } n_{\text{ЭКВ } 1} = n_{\text{ЭКВ } 2}. \quad (16.3)$$

С использованием (16.1) и (16.2) выводится следствие из закона Фарадея, устанавливающее пропорциональность электрохимических эквивалентных масс и молярных масс химических эквивалентов веществ:

$$\frac{M_{\text{ЭХ } 1}}{M_{\text{ЭХ } 2}} = \frac{M_{\text{ЭКВ } 1}}{M_{\text{ЭКВ } 2}}. \quad (16.4)$$

Из второго закона Фарадея следует, что для электрохимического превращения 1 моль эквивалентов вещества необходим постоянный заряд F , называемый константой (числом) Фарадея: $F = eN_A = 1,6022 \cdot 10^{-19} \cdot 6,022 \cdot 10^{23} = 96484 \text{ Кл/моль экв} = 26,8 \text{ А} \cdot \text{ч/моль экв}$. Для расчетов принимают $F = 96500 \text{ Кл/моль экв}$. *Постоянная Фарадея* равна заряду, переносимому 1 моль элементарных носителей (электронов, однозарядных ионов). Число F представляет собой коэффициент пропорциональности

$$M_{\text{ЭКВ } i} = M_{\text{ЭХ } i} F. \quad (16.5)$$

Объединяя уравнения (16.1) и (16.5), получают *обобщенное выражение законов Фарадея*:

$$m_i = \frac{M_{\text{ЭКВ } i}}{F} It = \frac{M_i}{z_{\text{ЭКВ } i} F} It = \frac{M_i f_{\text{ЭКВ } i}}{F} It, \quad (16.6)$$

где M_i — молярная масса вещества, г/моль; $z_{\text{ЭКВ } i}$ — число эквивалентности, равное отношению заряду катиона металла или числу электронов, принимающих участие в электродном процессе (так называемое зарядовое число);

$f_{\text{ЭКВ } i} = \frac{1}{z_{\text{ЭКВ } i}}$ — фактор эквивалентности.

В применении к газам, подвергающимся превращению на электродах (выделение при электролизе водорода на катоде, хлора или кислорода на аноде, поглощение кислорода на катоде при электрохимической коррозии), обобщенное выражение законов Фарадея записывают чаще через объемы реагирующих веществ:

$$V_i = \frac{V_{\text{экв } i}}{F} It, \quad (16.7)$$

где V_i — объем выделившегося или поглощенного газа; $V_{\text{экв } i}$ — молярный объем химических эквивалентов этого газа (при н.у. для O_2 — 5,6 л/моль экв, для H_2 , Cl_2 — 11,2 л/моль экв).

Впоследствии в выражение (16.6) был введен коэффициент выхода по току η_i вещества. Величина η_i в долях единицы равна отношению массы вещества $m_{\text{пр } i}$, практически подвергшейся превращению, к теоретически вычисленной $m_{\text{т } i}$ в соответствии с законами Фарадея:

$$\eta_i = \frac{m_{\text{пр } i}}{m_{\text{т } i}}.$$

Коэффициент η_i равен доле от общего пропущенного заряда, пошедшей на осуществление данного процесса. Тогда (16.6) принимает вид

$$m_{\text{пр } i} = \frac{M_i}{z_{\text{экв } i} F} It \eta_i. \quad (16.8)$$

Отклонения от законов Фарадея являются кажущимися, поскольку вызваны протеканием параллельных реакций на электродах или другими причинами.

16.2. Потенциалы электрохимической системы. Двойной электрический слой

Электрохимическую систему называют *правильно разомкнутой*, если к обоим концам ее внешней цепи присоединен один и тот же металл M_2 , обычно — медь как самый распространенный из хороших проводников (см. рис. 16.1).

В такой системе имеются следующие границы раздела двух фаз:

- а) Вк — M_2 (вакуум — металл 2); M_2 — Вк (металл 2 — вакуум);
- б) M_2 — M_1 (металл 2 — металл 1); M_3 — M_2 (металл 3 — металл 2);
- в) M_1 — L_1 (металл 1 — раствор электролита 1); L_2 — M_3 (раствор электролита 2 — металл 3);
- г) L_1 — L_2 (раствор электролита 1 — раствор электролита 2).

При соприкосновении двух разнородных фаз система находится в неравновесном состоянии. Согласно второму закону термодинамики, она стремится к равновесию. Этот процесс сопровождается обменом заряженных частиц между фазами, в результате чего по одну сторону от границы раздела появляется избыток заряда определенного знака, а по другую — его

недостаток. Возникает двойной электрический слой (ДЭС), напоминающий плоский конденсатор с заряженными обкладками, следовательно, на границе раздела фаз электрический потенциал ϕ резко изменяется и наблюдается скачок потенциала $\Delta\phi$.

В правильно разомкнутой ЭХС имеются следующие скачки потенциалов, которые обозначают ϕ :

- а) поверхностные потенциалы $\phi_{\frac{B_k}{M_2}}$ и $\phi_{\frac{M_2}{B_k}}$; при данной температуре они равны по модулю, противоположны по знаку и компенсируют друг друга;
- б) контактные потенциалы $\phi_{\frac{M_2}{M_1}}$ и $\phi_{\frac{M_3}{M_2}}$; их сумма равна контактному потенциалу $\phi_{\frac{M_1}{M_2}}$;
- в) электродные потенциалы $\phi_{\frac{M_1}{L_1}}$ и $\phi_{\frac{L_2}{M_3}}$ на границе металл — раствор его соли;
- г) диффузионный потенциал $\phi_{\frac{L_1}{L_2}}$ на границе двух растворов электролитов.

Контактный потенциал возникает на поверхности соприкосновения двух металлов. Он обусловлен различной концентрацией электронов проводимости в фазах, определяется разностью работ выхода электрона, зависит от температуры и для некоторых пар металлов достигает нескольких вольт. Абсолютную величину контактного потенциала определить невозможно. На практике используют его относительное значение $\phi_{\text{конт}}$.

Диффузионный потенциал возникает на поверхности раздела двух растворов электролитов с одинаковым растворителем, различающихся по виду электролита или по его концентрации. Он появляется за счет различия абсолютных скоростей (подвижностей) ионов электролита. Так, в растворах нитрата серебра AgNO_3 подвижность аниона NO_3^- выше, чем катиона Ag^+ . Диффузия растворенного вещества происходит в направлении убывания его концентрации (активности). Поэтому граница раздела двух растворов AgNO_3 заряжается отрицательно со стороны более разбавленного раствора и положительно со стороны раствора с большей концентрацией электролита (рис. 16.2). Возникает диффузионный ДЭС. По прошествии некоторого времени скорости диффузии катионов Ag^+ и анионов NO_3^- выравниваются. На границе растворов наступает стационарное состояние, при котором электролит диффундирует как единое целое (в виде AgNO_3) и ток отсутствует. Установившуюся между растворами разность потенциалов называют *равно-*

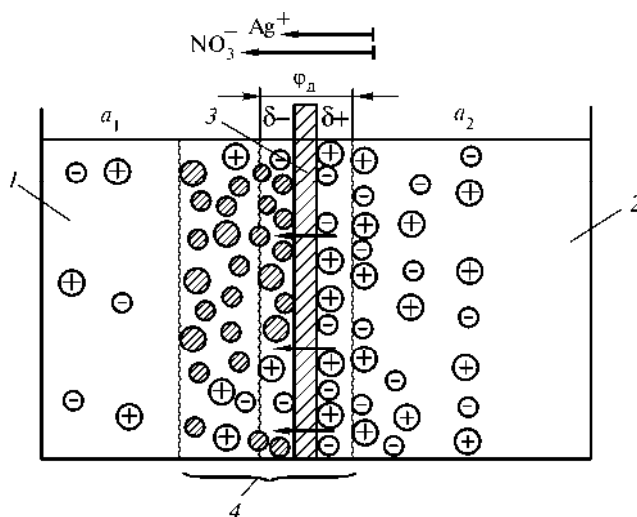


Рис. 16.2. Схема возникновения диффузионного потенциала:

1 — раствор AgNO_3 с активностью a_1 ; 2 — раствор AgNO_3 с активностью $a_2 > a_1$; 3 — диффузионная полупроницаемая перегородка; 4 — диффузионный двойной электрический слой; \oplus — катионы Ag^+ ; \ominus — анионы NO_3^- ; \odot — катионы Ag^+ , перешедшие из раствора 2 в раствор 1; \otimes — анионы NO_3^- , перешедшие из раствора 2 в раствор 1

весным диффузионным потенциалом $\varphi_{\text{д}}$. Его абсолютное значение определить невозможно, поэтому на практике используют относительное значение. Расчет и опытное определение $\varphi_{\text{д}}$ затруднены, в связи с чем его пытаются максимально уменьшить, что достигается разъединением растворов в пространстве и расположением между ними солевого мостика.

Солевой мостик представляет собой U-образную стеклянную трубку, заполненную насыщенным раствором электролита, у которого подвижности ионов приблизительно одинаковы (KCl , NH_4NO_3). Электрическая проводимость на границах контакта растворов с солевым мостиком обеспечивается этими ионами. Возникают очень малые обратные по знаку диффузионные потенциалы, суммой которых пренебрегают.

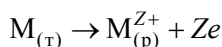
Наиболее важный *электродный потенциал* $\varphi_{\text{М}}^{\text{Л}}$ существует на грани-

це металл — раствор электролита. При погружении металлической пластинки, с поверхности которой удалена оксидная пленка, в раствор электролита между металлом и раствором возникают ДЭС и скачок потенциала, называемый электродным потенциалом. Основная причина его существования — движение ионов между поверхностью металла и раствором.

Важную роль играют специфическая адсорбция (концентрирование вещества на границе раздела фаз) ионов и полярных молекул, а также выход электронного газа за границы кристаллической решетки металла.

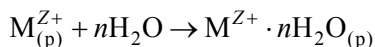
Рассмотрим образование ДЭС при погружении металлической пластинки в воду или другой полярный растворитель. При этом происходят следующие процессы:

1) катионы, расположенные в кристаллической решетке металла на поверхности, взаимодействуют с полярными молекулами воды, которые ориентированы к катионам своими отрицательными полюсами. Взаимодействие может быть настолько сильным, что катионы отрываются от поверхности металла и переходят в жидкую фазу:

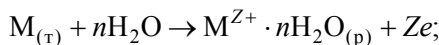


Системой поглощается энергия, равная энергии связи катиона с кристаллической решеткой $E_{M^{Z+}}$. Избыток электронов заряжает поверхность металла отрицательно, а выходящие катионы заряжают граничащий с пластинкой слой воды положительно;

2) катионы металла гидратируются полярными молекулами воды в объеме жидкой фазы (в неводном растворителе сольватируются его молекулами)



Системой выделяется энергия, равная энергии гидратации E_h (или сольватации E_s). В соответствии с термодинамической системой знаков $E_{M^{Z+}} > 0$, E_h и $E_s < 0$. Процессы 1) и 2) протекают одновременно и описываются уравнением



3) концентрирование гидратированных катионов в граничащем с поверхностью металла слое жидкости из-за электростатического взаимодействия. Таким образом, на границе металл — вода возникает обменный ДЭС и соответствующий ему скачок потенциала — электродный потенциал $\varphi_{\frac{M}{L}}$

(рис. 16.3).

С ростом потенциала $\varphi_{\frac{M}{L}}$ все быстрее будут протекать обратные процессы — дегидратация (десольватация) ионов металла и их восстановление до атомов:

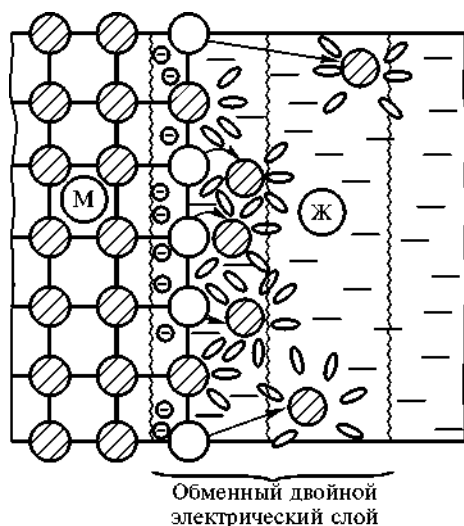


Рис. 16.3. Схема возникновения обменного двойного электрического слоя и электродного потенциала на границе металл—раствор электролита:

⊙ — катионы металла, расположенные в узлах кристаллической решетки; ○ — пустоты в кристаллической решетке; Ж — гидратированные катионы металла, перешедшие в раствор; e⁻ — избыточные электроны, оставшиеся в металле после ухода катионов

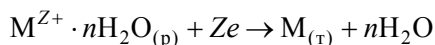
между металлом и раствором электролита в условиях равновесия. Металл в растворе собственной соли может заряжаться как отрицательно (Al, Zn, Fe, Ni), так и положительно (Cu, Ag, Au).

В закрытой системе знак заряда металла в растворе собственной соли и знак соответствующего потенциала $\varphi_{\frac{M^{Z+}}{M}}$ определяются изменением энергии Гиббса процесса (16.9):

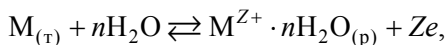
1) если $\Delta_r G_T^0 > 0$, самопроизвольно протекает обратный процесс, поверхность металла заряжается отрицательно;

2) если $\Delta_r G_T^0 < 0$, самопроизвольно протекает прямой процесс, поверхность металла заряжается положительно.

В первом приближении можно пренебречь энтропийной составляющей энергии Гиббса ($\Delta_r S_T^0 = 0$). В этом случае в закрытой системе самопро-

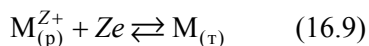


При некотором скачке потенциала наступает равновесие:



при котором скорости прямого и обратного процессов равны.

В упрощенной форме записи из этого уравнения исключают молекулы воды, записывают его в виде, рекомендованном ИЮПАК (как восстановление), и называют *уравнением электродного (потенциалопределяющего) процесса*



При погружении металла в раствор его соли (электролита) наблюдаются сходные явления, но равновесие наступает при другом скачке потенциала.

Равновесным электродным потенциалом $\varphi_{\frac{L}{M}} = \varphi_{\frac{M^{Z+}}{M}}$ называют

скачок потенциала, установившийся

между металлом и раствором электролита в условиях равновесия. Металл в растворе собственной соли может заряжаться как отрицательно (Al, Zn, Fe, Ni), так и положительно (Cu, Ag, Au).

В закрытой системе знак заряда металла в растворе собственной соли и знак соответствующего потенциала $\varphi_{\frac{M^{Z+}}{M}}$ определяются изменением энергии Гиббса процесса (16.9):

1) если $\Delta_r G_T^0 > 0$, самопроизвольно протекает обратный процесс, поверхность металла заряжается отрицательно;

2) если $\Delta_r G_T^0 < 0$, самопроизвольно протекает прямой процесс, поверхность металла заряжается положительно.

В первом приближении можно пренебречь энтропийной составляющей энергии Гиббса ($\Delta_r S_T^0 = 0$). В этом случае в закрытой системе самопро-

извольнo пойдeт экзoтeрмичeский процесс ($\Delta_r H_T^0 < 0$) — принцип Бeртлo—Тoмсeнa. Иными слoвaми, нaпaвлeниe пpoцeссa будeт oпpeдeлятьcя cooтнoшeниeм aбcoлoтныx вeличин энeргии coльвaтaции E_s кaтиoнa мeтaллa мoлeкулaми рaствoритeлa и энeргии cвязи $E_{M^{Z+}}$ кaтиoнa в кpистaлличecкoй рeшeткe:

1) при $|E_s| > |E_{M^{Z+}}|$ экзoтeрмичecкaя coльвaтaция пpeoблaдaeт нaд эндoтeрмичecким пpoцeссoм уdалeния кaтиoнoв из узлoв рeшeтки, coмпpoизвoльнo пpoиcхoдит пeрeхoд кaтиoнoв c пoвepхнocти мeтaллa в рaствoр eгo coли, пoвepхнocть мeтaллa зaряжaeтcя oтpицaтeльнo, $\varphi_{\frac{M^{Z+}}{M}} < 0$;

2) при $|E_s| < |E_{M^{Z+}}|$ экзoтeрмичeский пpoцeсс внeдpeния кaтиoнoв в узлы coздaвaeмoй рeшeтки пpeвaлиpует нaд эндoтeрмичecкoй дecoльвaтaциeй, coмпpoизвoльнo ocyщecтвляeтcя пeрeхoд кaтиoнoв из рaствoрa coли мeтaллa нa eгo пoвepхнocть, кoтopaя зaряжaeтcя пoлoжитeльнo, $\varphi_{\frac{M^{Z+}}{M}} > 0$.

16.3. Уравнение Нернста

Этo уpaвнeниe былo пoлучeнo нeмeцким физикoхимикoм В. Нeрнcтoм, oнo cвязывaeт элeктpoдный пoтeнциaл c пpиpoдoй мeтaллa, aктивнoстью (кoнцeнтpaциeй) eгo иoнoв в рaствoрe и aбcoлoтнoй тeмпepaтypoй. Стpогий вывoд уpaвнeния Нeрнcтa oснoвaн нa пpимeнeнии втopoгo нaчaлa тepмoдинaмики к элeктpoднoму пpoцeccу (16.9). Элeктpoд, нa кoтopoм пpoиcхoдит дaннaя рeaкция, пpeдcтaвляeт coбoй мeтaлличecкую плaстинкy, oпущeнную в рaствoр coли этoгo жe мeтaллa (тaк нaзывaeмый мeтaлличecкий элeктpoд).

Элeктpичecкaя рaбoтa пo oбpaтимoму пepeнocy 1 мoль кaтиoнoв c пoвepхнocти мeтaллa в рaствoр или oбpaтнo рaвнa пpoизвeдeнию суммapнoгo пepeнeсeннoгo зaрядa ZF нa рaзнocть пoтeнциaлoв $\varphi_{\frac{M^{Z+}}{M}}$ мeждy нaчaльнoй и

кoнeчнoй тoчкaми пepeнoca

$$W_{\text{эл}} = ZF\varphi_{\frac{M^{Z+}}{M}}, \quad (16.10)$$

гдe Z — зaрядoвoe числo кaтиoнa, т.е. числo элeктpoнoв, учaствующих в элeктpoднoм пpoцecce, мoль экв/мoль; $F \cong 96\,500$ Кл/мoль экв — пocтoяннaя Фaрaдeя; $\varphi_{\frac{M^{Z+}}{M}}$ — элeктpoдный пoтeнциaл, В.

Согласно второму закону термодинамики, максимальная работа, совершаемая закрытой системой в изобарно-изотермическом процессе ($p, T = \text{const}$), равна убыли ее энергии Гиббса: $W_{\text{эл}} = -\Delta G$.

Из уравнения изотермы химической реакции изменение энергии Гиббса для процесса (16.9) равно

$$\Delta G = -RT \ln K_a^0 + RT \ln \frac{\tilde{a}_M}{\tilde{a}_{M^{Z+}}}, \quad (16.11)$$

где \tilde{a}_M — относительная (т.е. отнесенная к стандартной) активность металла в его кристалле; $\tilde{a}_{M^{Z+}}$ — относительная активность ионов металла в растворе.

Умножая обе части уравнения (16.11) на -1 , получают

$$W_{\text{эл}} = -\Delta G = RT \ln K_a^0 - RT \ln \frac{\tilde{a}_M}{\tilde{a}_{M^{Z+}}}. \quad (16.12)$$

Приравнивая значения электрической работы из уравнений (16.10) и (16.12), имеют

$$ZF\varphi_{\frac{M^{Z+}}{M}} = RT \ln K_a^0 - RT \ln \frac{\tilde{a}_M}{\tilde{a}_{M^{Z+}}}. \quad (16.13)$$

Разделив обе части выражения (16.13) на ZF , получают уравнение Нернста для металлического электрода

$$\varphi_{\frac{M^{Z+}}{M}} = \frac{RT}{ZF} \ln K_a^0 - \frac{RT}{ZF} \ln \frac{\tilde{a}_M}{\tilde{a}_{M^{Z+}}}. \quad (16.14)$$

Поскольку $K_a^0 = \text{const}$ при $T = \text{const}$ — стандартная термодинамическая константа равновесия реакции (16.9), то при постоянной температуре для данного электрода первое слагаемое в правой части выражения (16.14) является постоянной величиной, обозначаемой как $\varphi_{\frac{M^{Z+}}{M}}^0$ и называемой стандартным электродным потенциалом.

Активность металла a_M в молях на литр в его кристалле при данной температуре есть постоянная величина, равная частному от деления плотности металла ρ_M в граммах на литр на его молярную массу атомов M_{AM} в граммах на моль. Эта же величина является для индивидуального вещества стандартной активностью, следовательно, $\tilde{a}_M = 1$. Тогда уравнение Нернста принимает вид, в котором его обычно применяют для расчета потенциалов металлических электродов в нестандартных условиях:

$$\varphi_{\frac{M^{Z+}}{M}} = \varphi_{\frac{M^{Z+}}{M}}^0 + \frac{RT}{ZF} \ln \tilde{a}_{M^{Z+}}. \quad (16.15)$$

Из уравнения (16.15) следует, что при относительной активности катионов металла в растворе, равной единице, $\varphi_{\frac{M^{Z+}}{M}} = \varphi_{\frac{M^{Z+}}{M}}^0$ — стандартный электродный потенциал. В теории величина $\varphi_{\frac{M^{Z+}}{M}}^0$ есть скачок потенциала на границе раздела фаз металл — раствор его соли при относительной активности катионов металла в растворе, равной единице. Практические (табличные) значения $\varphi_{\frac{M^{Z+}}{M}}^0$ (см. табл. П.6.1) отличаются от теоретических на $\varphi_{\text{конт}}$.

В разбавленных растворах электролитов коэффициенты активности ионов несильно отличаются от единицы, поэтому в уравнении Нернста (16.15) вместо относительной активности катионов металла M^{Z+} можно использовать их относительную молярную концентрацию \tilde{C}

$$\varphi_{\frac{M^{Z+}}{M}} = \varphi_{\frac{M^{Z+}}{M}}^0 + \frac{RT}{ZF} \ln \tilde{C}_{M^{Z+}}. \quad (16.16)$$

Отметим, что в учебной и научной литературе часто знак «~» над обозначениями относительных активностей, молярных концентраций ионов и парциальных давлений газов не ставят, т.е. обозначают так же, как их абсолютные значения, выраженные в молях на литр или в атмосферах. В дальнейшем для упрощения не будем использовать знак «~» над этими символами, однако необходимо помнить, что физическая величина, стоящая под знаком логарифма, должна быть безразмерной.

Чтобы преобразовать уравнение Нернста (16.15), заменяют в нем натуральный логарифм активности катионов металла на десятичный и подставляют $T = 298 \text{ К}$; $R = 8,31 \text{ Дж/(моль} \cdot \text{К)}$; $F = 96\,500 \text{ Кл/моль экв}$. После выполнения расчетов уравнение Нернста для металлического электрода принимает вид

$$\varphi_{\frac{M^{Z+}}{M}} = \varphi_{\frac{M^{Z+}}{M}}^0 + \frac{0,059}{Z} \lg a_{M^{Z+}}. \quad (16.17)$$

В общем случае уравнение электродного процесса записывается как



где Оф — окисленная; Вф — восстановленная формы частиц, участвующих

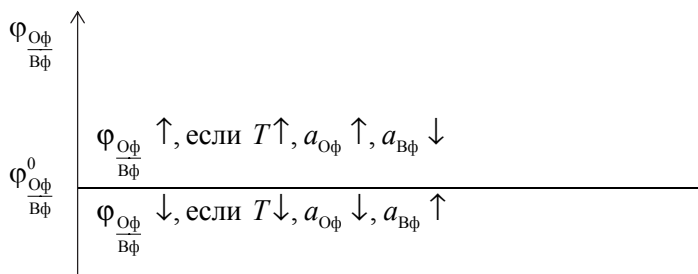


Рис 16.4. Влияние температуры и активностей (концентраций) окисленной и восстановленной форм на электродный потенциал окислительно-восстановительной системы

в реакции. Уравнение Нернста для этого процесса записывают следующим образом:

$$\varphi_{\text{Оф}}/\varphi_{\text{Вф}} = \varphi_{\text{Оф}}^0/\varphi_{\text{Вф}}^0 + \frac{RT}{ZF} \ln \frac{a_{\text{Оф}}}{a_{\text{Вф}}} \quad (16.19)$$

или через десятичный логарифм отношения активностей

$$\varphi_{\text{Оф}}/\varphi_{\text{Вф}} = \varphi_{\text{Оф}}^0/\varphi_{\text{Вф}}^0 + \frac{0,059}{Z} \lg \frac{a_{\text{Оф}}}{a_{\text{Вф}}}. \quad (16.20)$$

Зависимость электродного потенциала от природы окислительно-восстановительной системы характеризуется величиной $\varphi_{\text{Оф}}^0/\varphi_{\text{Вф}}^0$ (стандартный потенциал, табличное значение), зависимость от абсолютной температуры и активностей окисленной и восстановленной форм — вторым слагаемым правой части (16.19).

Потенциал окислительно-восстановительной системы увеличивается с ростом температуры и активности (концентрации) окисленной формы и уменьшается с ростом активности (концентрации) восстановленной формы. Уменьшение потенциала наблюдается при противоположном изменении указанных факторов (рис. 16.4).

16.4. Стандартный водородный электрод.

Ряд стандартных электродных потенциалов металлов

Абсолютное значение электродного потенциала металлического электрода $\varphi_{\text{М}^{Z+}}/\text{М}$ (скачок потенциала) определить невозможно, поскольку нельзя

подсоединить вольтметр к двойному электрическому слою. В связи с этим на практике выбирают так называемый *электрод сравнения*, потенциал которого принимают равным нулю при любой температуре и относительно него измеряют потенциалы всех других электродов.

Электродным потенциалом $\varphi_{\frac{M^{z+}}{M}}$ называют величину, равную по моду-

лю электродвижущей силе E (ЭДС) правильно разомкнутого гальванического элемента, составленного из исследуемого электрода и электрода сравнения.

Согласно правилам ИЮПАК, *электродвижущая сила* E равна максимальной разности потенциалов катода и анода (правого и левого электродов соответственно) при равновесном проведении процесса в правильно разомкнутом гальваническом элементе

$$E = \varphi_{\text{к}} - \varphi_{\text{а}}. \quad (16.21)$$

При этом сила тока в цепи равна бесконечно малой величине (в пределе — нулю). При конечном (измеряемом) значении силы тока в гальваническом элементе происходит неравновесный процесс. В этом случае разность потенциалов катода и анода называют напряжением

$$U = \varphi_{\text{к}I} - \varphi_{\text{а}I}. \quad (16.22)$$

За электрод сравнения принимают *стандартный водородный электрод*, у которого активность ионов водорода в растворе равна 1 моль/л и давление газообразного водорода над раствором составляет 101,3 кПа. Поскольку водород при температуре 298 К является газом, из него невозможно, как из металла, изготовить пластинку. В качестве твердой фазы в водородном электроде используют инертный металл (например Pt).

Конструктивно водородный электрод (рис. 16.5) состоит из платиновой пластинки, покрытой слоем мелкозернистой платины — платиновой чернью, частично погруженной в раствор, содержащий ионы водорода. Обычно берут раствор нелетучей кислоты — серной H_2SO_4 или хлорной HClO_4 . К пластинке подают чистый газообразный водород под постоянным давлением.

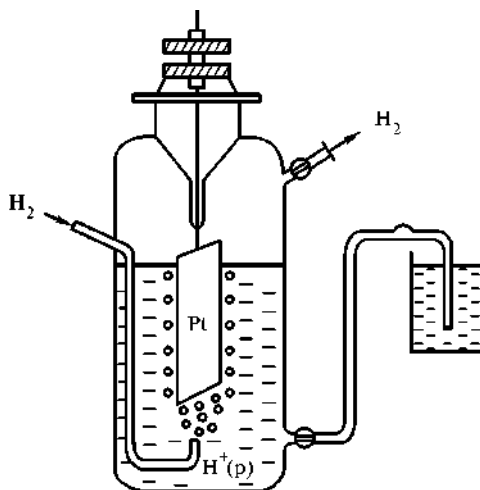
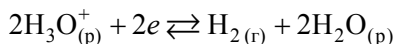
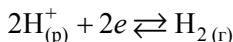


Рис. 16.5. Схема водородного электрода

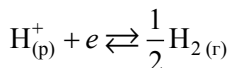
В кислотной среде водородному электроду $\text{H}_3\text{O}^+ | \text{H}_2$, Pt соответствует уравнение электродного процесса



которое в упрощенной форме записывают как



или в эквивалентном виде



Уравнение Нернста для водородного электрода имеет вид

$$\varphi_{\frac{\text{H}^+}{\text{H}_2}} = \varphi_{\frac{\text{H}^+}{\text{H}_2}}^0 + \frac{0,059}{1} \lg \frac{a_{\text{H}^+}}{p_{\text{H}_2}^{0,5}}. \quad (16.23)$$

По определению, стандартный потенциал водородного электрода равен нулю, тогда

$$\varphi_{\frac{\text{H}^+}{\text{H}_2}} = 0,059 \lg a_{\text{H}^+} - 0,0295 \lg p_{\text{H}_2} = -0,059 \text{pH} - 0,0295 \lg p_{\text{H}_2}, \quad (16.24)$$

где a_{H^+} — активность ионов водорода в растворе; p_{H_2} — давление газообразного водорода над раствором; $\text{pH} = -\lg a_{\text{H}^+}$ — водородный показатель раствора.

При $p_{\text{H}_2} = 1$ уравнение (16.24) принимает вид

$$\varphi_{\frac{\text{H}^+}{\text{H}_2}} = -0,059 \text{pH}. \quad (16.25)$$

Составив гальванический элемент из стандартных водородного и исследуемого металлического электродов, можно экспериментально измерить стандартный потенциал $\varphi_{\frac{\text{M}^{Z+}}{\text{M}}}^0$ металлического электрода. При расположении металлов в горизонтальный (вертикальный) ряд в порядке возрастания

слева направо (сверху вниз) значений $\varphi_{\frac{\text{M}^{Z+}}{\text{M}}}^0$ получают ряд стандартных

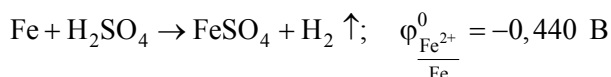
электродных потенциалов (или электрохимический ряд напряжений) металлов, для которого справедливы следующие положения.

1. Потенциалу металла присваивается тот же знак, который имеет стандартный металлический электрод в паре со стандартным водородным. Металлы, стоящие левее (выше) водорода, имеют отрицательные значения $\varphi_{\frac{\text{M}^{Z+}}{\text{M}}}^0$, правее (ниже) — положительные.

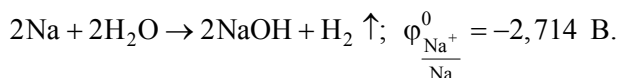
2. При перемещении по ряду слева направо (сверху вниз) возрастает окисляющая способность катионов M^{Z+} в водном растворе, при продвижении справа налево (снизу вверх) увеличивается восстанавливающая способность атомов металлов M . Например, железо ($\varphi_{\frac{Fe^{2+}}{Fe}}^0 = -0,440$ В) более силь-

ный восстановитель, чем медь ($\varphi_{\frac{Cu^{2+}}{Cu}}^0 = 0,337$ В), но катионы Cu^{2+} в водном растворе более сильный окислитель, чем Fe^{2+} .

3. Отрицательные значения $\varphi_{\frac{M^{Z+}}{M}}^0$ свидетельствуют о том, что данные металлы окисляются катионами водорода, т.е. металлы вытесняют H_2 из растворов минеральных кислот с активностью ионов водорода $a_{H^+} = 1$ моль/л, анионы которых не проявляют окислительных свойств, — так называемых кислот-неокислителей (HCl , HBr , HI , H_3PO_4 , разбавленная H_2SO_4)



и разлагают воду



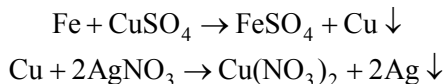
Потенциал водородного электрода в чистой воде при температуре $25^\circ C$ ($pH = 7$)

$$\varphi_{\frac{H^+}{H_2}}^0 = -0,0592 \cdot 7 = -0,414 \text{ В.}$$

Воду с выделением водорода разлагают только те металлы, у которых $\varphi_{\frac{M^{Z+}}{M}}^0 < -0,414$ В, но практически вследствие образования на металлических поверхностях защитных оксидных пленок такой способностью обладают только щелочные и щелочно-земельные металлы.

4. Положительные значения $\varphi_{\frac{M^{Z+}}{M}}^0$ означают, что катионы M^{Z+} являются окислителями по отношению к молекулам водорода. Эти металлы не разлагают воду и не вытесняют водород из растворов кислот-неокислителей, в которых $a_{H^+} = a_{M^{Z+}} = 1$ моль/л. Напротив, водород вытесняет металлы из растворов их солей.

5. Если данный металл химически не реагирует с водой, он вытесняет все стоящие правее металлы из растворов их солей:



В обратном направлении эти реакции не протекают.

6. Если $\varphi_{\frac{\text{M}^{Z+}}{\text{M}}}^0 < 0$, то стандартный металлический электрод в паре со стандартным водородным является анодом (отрицательным полюсом гальванического элемента), на котором самопроизвольно происходит процесс окисления $\text{M} \rightarrow \text{M}^{Z+} + Ze$.

7. Если $\varphi_{\frac{\text{M}^{Z+}}{\text{M}}}^0 > 0$, то стандартный металлический электрод в паре со стандартным водородным есть катод (положительный полюс гальванического элемента), на котором самопроизвольно протекает процесс восстановления $\text{M}^{Z+} + Ze \rightarrow \text{M}$.

8. В гальваническом элементе, составленном из двух стандартных металлических электродов, катодом всегда является тот электрод, потенциал которого больше. Гальванический элемент — это система, совершающая электрическую работу, следовательно, $W_{\text{эл}} = ZFE = ZF(\varphi_{\text{к}} - \varphi_{\text{а}}) > 0$, т.е. $\varphi_{\text{к}} > \varphi_{\text{а}}$. Цинковый электрод ($\varphi_{\frac{\text{Zn}^{2+}}{\text{Zn}}}^0 = -0,763$ В) в паре с алюминиевым ($\varphi_{\frac{\text{Al}^{3+}}{\text{Al}}}^0 = -1,662$ В) является катодом, а в паре с никелевым ($\varphi_{\frac{\text{Ni}^{2+}}{\text{Ni}}}^0 = -0,250$ В) — анодом. При

этом чем больше различаются значения стандартных потенциалов двух электродов, тем больше ЭДС полученного из них гальванического элемента.

Все перечисленные выше положения справедливы не только для металлических, но и для всех окислительно-восстановительных систем. При проведении окислительно-восстановительных реакций окисленная форма системы с большим потенциалом всегда является окислителем по отношению к восстановленной форме системы с меньшим потенциалом.

Стандартные электродные потенциалы определяют экспериментально компенсационным методом (рис. 16.6), но для неустойчивых электродов (щелочные и щелочно-земельные металлы в водных растворах их солей и оснований) важны также термодинамические расчеты. Например, в гальваническом элементе (см. рис. 16.6) стандартный водородный электрод — это анод, стандартный медный — катод.

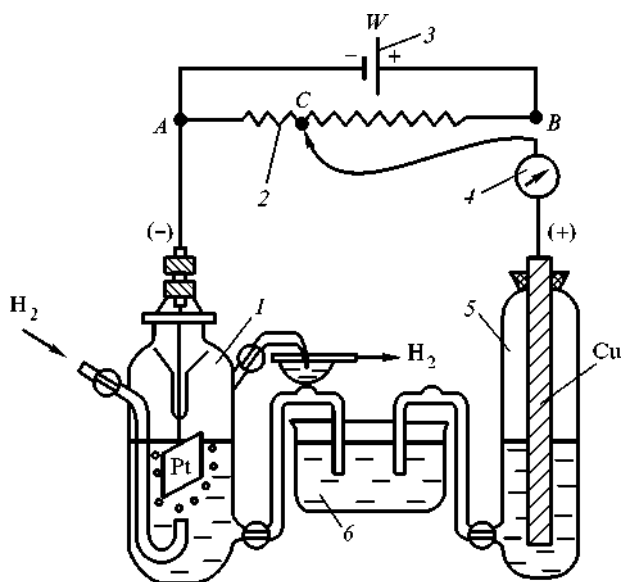
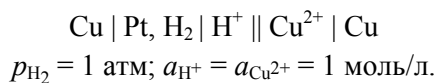


Рис. 16.6. Схема установки для измерения электродных потенциалов и ЭДС гальванического элемента:

1 — стандартный водородный электрод; 2 — переменное сопротивление AB с линейным законом изменения; 3 — источник компенсационного тока (элемент Вестона); 4 — гальванометр; 5 — исследуемый электрод; 6 — солевой мостик

Схема такого гальванического элемента имеет вид



Если падение внешнего потенциала от элемента Вестона на участке AC равно ЭДС элемента, то гальванометр покажет отсутствие тока в цепи. Для испытуемого элемента ЭДС E^0 рассчитывают по формуле

$$E^0 = \varphi_{\frac{\text{Cu}^{2+}}{\text{Cu}}}^0 - \varphi_{\frac{\text{H}^+}{\text{H}_2}}^0 = E_w \frac{AC}{AB},$$

где E_w — ЭДС элемента Вестона при температуре 25 °С.

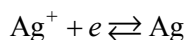
Так как $\varphi_{\frac{\text{H}^+}{\text{H}_2}}^0 = 0 \text{ В}$, то

$$\varphi_{\frac{\text{Cu}^{2+}}{\text{Cu}}}^0 = E^0 = E_w \frac{AC}{AB}.$$

16.5. Классификация электродов

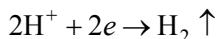
Электроды подразделяют на *обратимые* и *необратимые*. Если изменить направление электрического тока во внешней цепи на противоположное, то на обратимом электроде протекает тот же самый процесс в обратном направлении, а на необратимом — другой процесс.

Серебряная пластинка, находящаяся в растворе нитрата серебра, представляет собой обратимый электрод. Электродный процесс

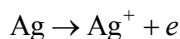


протекает в прямом или обратном направлениях.

Серебряная пластинка, находящаяся в растворе кислоты, служит примером необратимого электрода. В зависимости от направления тока во внешней цепи на электроде происходит восстановление катионов водорода

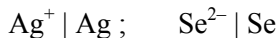


или окисление атомов серебра

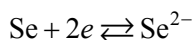
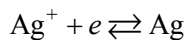


В зависимости от свойств веществ и заряженных частиц, участвующих в электрохимических процессах, и характера равновесия обратимые электроды классифицируют на электроды первого и второго рода, окислительно-восстановительные и ионообменные.

Электрод первого рода представляет собой пластинку, изготовленную из простого вещества (металла или полупроводника) и погруженную в раствор, содержащий его ионы. В качестве примеров приведем серебряный и селеновый электроды



Для их электродных процессов характерно участие только одного вида ионов:



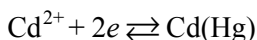
Уравнения Нернста для этих электродов имеют следующий вид:

$$\varphi_{\frac{\text{Ag}^+}{\text{Ag}}} = \varphi_{\frac{\text{Ag}^+}{\text{Ag}}}^0 + \frac{RT}{F} \ln a_{\text{Ag}^+} = \varphi_{\frac{\text{Ag}^+}{\text{Ag}}}^0 + 0,059 \lg a_{\text{Ag}^+}; \quad (16.26)$$

$$\varphi_{\frac{\text{Se}}{\text{Se}^{2-}}} = \varphi_{\frac{\text{Se}}{\text{Se}^{2-}}}^0 + \frac{RT}{2F} \ln \frac{1}{a_{\text{Se}^{2-}}} = \varphi_{\frac{\text{Se}}{\text{Se}^{2-}}}^0 - \frac{0,059}{2} \lg a_{\text{Se}^{2-}}. \quad (16.27)$$

Выражения (16.26) и (16.27) показывают, что потенциалы серебряного и селенового электродов зависят от активностей катионов серебра и селенид-анионов в растворе, поэтому серебряный электрод обратим относительно катиона, а селеновый — относительно аниона.

К электродам первого рода относят также амальгамные электроды, в которых восстановленная форма представляет собой раствор металла в ртути $M(Hg)$ (амальгаму). Примером служит амальгамный кадмиевый электрод $Cd^{2+} | Cd(Hg)$, применяемый в стандартном элементе Вестона. Этот элемент имеет устойчивое значение ЭДС при данной температуре и используется как эталон для измерения ЭДС электрохимических цепей (см. рис. 16.6). Уравнение электродного процесса для амальгамного кадмиевого электрода имеет вид



а уравнение Нернста —

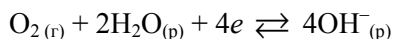
$$\varphi_{\frac{Cd^{2+}}{Cd(Hg)}} = \varphi_{\frac{Cd^{2+}}{Cd(Hg)}}^0 + \frac{RT}{2F} \ln \frac{a_{Cd^{2+}}}{a_{Cd(Hg)}} = \varphi_{\frac{Cd^{2+}}{Cd(Hg)}}^0 + \frac{0,059}{2} \lg \frac{a_{Cd^{2+}}}{a_{Cd(Hg)}},$$

где $a_{Cd(Hg)}$ — активность кадмия в амальгаме.

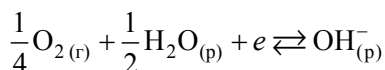
Среди электродов первого рода в отдельную группу выделяют *газовые электроды*, к которым относятся водородный, кислородный, хлорный и др. Водородный и кислородный электроды могут быть обратимы как относительно катиона, так и относительно аниона. Хлорный электрод обратим относительно аниона. Все газовые электроды конструктивно устроены одинаково. Они представляют собой инертный металл (Pt) с развитой поверхностью, хорошо проводящий электрический ток и обладающий каталитическими свойствами по отношению к электродному процессу. Платиновая пластинка электролитически покрывается слоем мелкодисперсной платины с целью увеличения адсорбции газа поверхностью металла. Платина одновременно контактирует с газом и раствором, содержащим соответствующие ионы.

В *стандартном кислородном электроде* платиновая пластинка погружена в раствор щелочи (NaOH, KOH) с активностью гидроксид-ионов, равной 1 моль/л. Давление чистого кислорода (или его парциальное давление в смеси газов над раствором) составляет 101,3 кПа.

В щелочной среде кислородному электроду $H_2O, OH^- | O_2, Pt$ соответствует уравнение электродного процесса



или в эквивалентном виде



Уравнение Нернста для кислородного электрода при $T = 298 \text{ K}$ имеет вид

$$\varphi_{\frac{\text{O}_{2,\text{H}_2\text{O}}}{\text{OH}^-}} = \varphi^0_{\frac{\text{O}_{2,\text{H}_2\text{O}}}{\text{OH}^-}} + \frac{0,059}{1} \lg \frac{p_{\text{O}_2}^{0,25} a_{\text{H}_2\text{O}}^{0,5}}{a_{\text{OH}^-}}. \quad (16.28)$$

В разбавленных растворах активность воды практически постоянна и равна 1. Подставляя в уравнение (16.28) $a_{\text{OH}^-} = \frac{K_{\text{H}_2\text{O}}}{a_{\text{H}^+}} = \frac{10^{-14}}{a_{\text{H}^+}}$ и учитывая, что $-\lg a_{\text{H}^+} = \text{pH}$, а $\varphi^0_{\frac{\text{O}_{2,\text{H}_2\text{O}}}{\text{OH}^-}} = 0,401 \text{ В}$, после проведения преобразований и вычислений получают формулу для расчета потенциала кислородного электрода

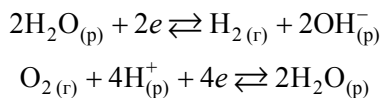
$$\varphi_{\frac{\text{O}_{2,\text{H}_2\text{O}}}{\text{OH}^-}} = 1,229 - 0,059 \text{pH} + 0,0147 \lg p_{\text{O}_2} \quad (16.29)$$

или при $p_{\text{O}_2} = 1$

$$\varphi_{\frac{\text{O}_{2,\text{H}_2\text{O}}}{\text{OH}^-}} = 1,229 - 0,059 \text{pH}. \quad (16.30)$$

Сравнивая (16.24) и (16.29), можно сделать вывод, что потенциал водородного электрода линейно увеличивается с уменьшением водородного показателя pH (ростом кислотности) среды и уменьшением парциального давления газообразного водорода над раствором. Потенциал кислородного электрода линейно увеличивается с уменьшением pH раствора и увеличением парциального давления газообразного кислорода над ним.

Схемам водородного электрода в щелочной или нейтральной средах $\text{H}_2\text{O}, \text{OH}^- | \text{H}_2, \text{Pt}$ и кислородного электрода в кислотной среде $\text{H}_2\text{O}, \text{H}^+ | \text{O}_2, \text{Pt}$ соответствуют уравнения электродных процессов



Уравнения Нернста для этих процессов будут отличаться от (16.23) и (16.28), но после преобразований с учетом (14.12) и (14.15) также можно получить для них выражения (16.25) и (16.30), пригодные для расчета потенциалов при любом значении pH.

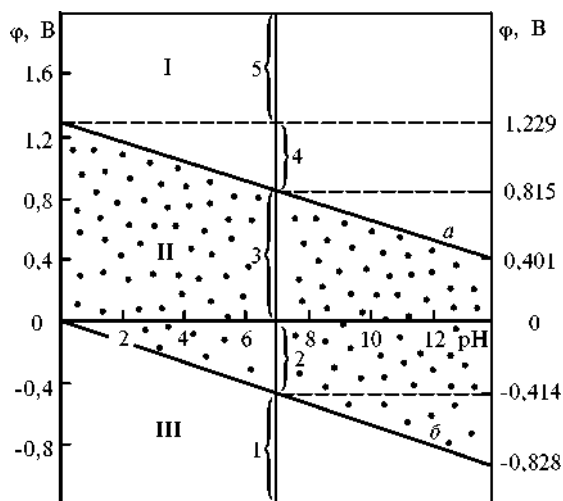


Рис. 16.7. Диаграмма электрохимической устойчивости воды

При увеличении рН раствора от 0 до 14 потенциал водородного электрода уменьшается от 0 до $-0,828$ В, а потенциал кислородного электрода — от 1,229 до 0,401 В (рис. 16.7, прямые б и а соответственно).

Зависимости потенциалов различных окислительно-восстановительных систем от рН раствора называют *диаграммами Пурбе*. Их используют для оценки термодинамической устойчивости этих систем в водных растворах, в частности при электрохимической коррозии металлов. Диаграммы Пурбе учитывают три возможных типа равновесия в системе металл—вода:

равновесие, связанное с обменом электрическими зарядами:
 $M^{Z+} + Ze \rightleftharpoons M$ и определяемое только потенциалом, поэтому линии, характеризующие их, параллельны оси рН;

равновесие, не связанное с обменом электрическими зарядами:
 $M(OH)_Z \rightleftharpoons M^{Z+} + ZOH^-$ и определяемое только значениями рН, поэтому линии, характеризующие их, параллельны оси потенциалов;

равновесие, зависящее как от рН, так и от потенциала, например на металл-оксидных электродах: $M(OH)_Z + Ze \rightleftharpoons M + ZOH^-$. Потенциал таких электродов описывается уравнением

$$\varphi_{\frac{M(OH)_Z}{M, ZOH^-}} = \varphi_{\frac{M(OH)_Z}{M, ZOH^-}}^0 - 0,059pH.$$

Из рис. 16.7 ясно, что во всем диапазоне изменения значений рН потенциал кислородного электрода приблизительно на 1,23 В больше, чем потенциал водородного электрода, следовательно, в водных растворах моле-

кулы кислорода более сильный окислитель, чем катионы водорода или молекулы воды.

На рис. 16.7 можно выделить три области.

I. $\varphi_{\frac{\text{Оф}}{\text{Вф}}} > \varphi_{\frac{\text{О}_2, \text{Н}_2\text{О}}{\text{ОН}^-}}$, т.е. окисленная форма окислительно-восстанови-

тельной системы термодинамически способна окислять воду в кислотных или гидроксид-ионы в нейтральных и щелочных растворах с выделением кислорода. Восстановленная форма кислородом, растворенным в воде, окисляться не будет. Именно поэтому металлы с $\varphi_{\frac{\text{М}^{0}}{\text{М}^{Z+}}} > 1,229 \text{ В}$ не корро-

дируют (не окисляются) в водных растворах в присутствии кислорода при любом значении pH.

II. $\varphi_{\frac{\text{Н}^+}{\text{Н}_2}} < \varphi_{\frac{\text{Оф}}{\text{Вф}}} < \varphi_{\frac{\text{О}_2, \text{Н}_2\text{О}}{\text{ОН}^-}}$, т.е. восстановленная форма окислительно-

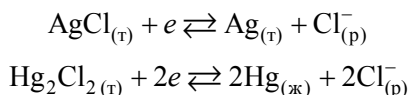
восстановительной системы будет окисляться растворенным в воде кислородом.

III. $\varphi_{\frac{\text{Оф}}{\text{Вф}}} < \varphi_{\frac{\text{Н}^+}{\text{Н}_2}}$, т.е. восстановленная форма окислительно-восстанови-

тельной системы, с точки зрения термодинамики, будет окисляться катионами водорода в кислотных или молекулами воды в нейтральных и щелочных растворах с выделением водорода в качестве продукта восстановления. Молекулы растворенного в воде кислорода тоже могут быть окислителем.

Область II, в которой разложение воды в присутствии окислительно-восстановительных систем термодинамически невозможно, называют *областью электрохимической устойчивости воды*.

Электроды второго рода представляют собой металл, покрытый слоем его малорастворимого соединения (соли, оксида или гидроксида) и погруженный в раствор, содержащий анионы, одноименные с анионами труднорастворимого соединения. Условная запись электрода второго рода $\text{A}^{Z-} | \text{MA}, \text{M}$. В качестве примеров можно привести хлоридсеребряный $\text{Cl}^- | \text{AgCl}, \text{Ag}$ и каломельный $\text{Cl}^- | \text{Hg}_2\text{Cl}_2, \text{Hg}$ электроды, на которых протекают процессы



Уравнения для расчета электродных потенциалов при температуре 298 К имеют вид

$$\varphi_{\frac{\text{AgCl}}{\text{Ag, Cl}^-}} = \varphi_{\frac{\text{AgCl}}{\text{Ag, Cl}^-}}^0 - 0,059 \lg a_{\text{Cl}^-},$$

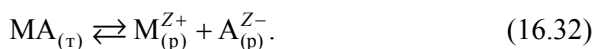
$$\varphi_{\frac{\text{Hg}_2\text{Cl}_2}{\text{Hg, Cl}^-}} = \varphi_{\frac{\text{Hg}_2\text{Cl}_2}{\text{Hg, Cl}^-}}^0 - 0,059 \lg a_{\text{Cl}^-}.$$

Электроды второго рода обратимы одновременно и по катиону, и по аниону. Устанавливаются два типа гетерогенного равновесия:

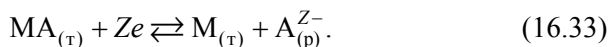
между атомом металла в твердой фазе и катионом малорастворимого соединения в растворе



между ионами малорастворимого соединения в растворе и его твердой фазой



Суммируя (16.31) и (16.32), получают уравнение электродного процесса



В электродах второго рода окисленной формой является малорастворимое соединение (МА), восстановленной — атом металла (М) и анион раствора (A^{Z-}). Уравнение Нернста для данного электрода имеет вид

$$\varphi_{\frac{\text{MA}}{\text{M, A}^{Z-}}} = \varphi_{\frac{\text{MA}}{\text{M, A}^{Z-}}}^0 + \frac{RT}{ZF} \ln \frac{a_{\text{MA}}}{a_{\text{M}} a_{\text{A}^{Z-}}}.$$

Так как $a_{\text{MA}} = a_{\text{M}} = 1$, то это уравнение принимает вид

$$\varphi_{\frac{\text{MA}}{\text{M, A}^{Z-}}} = \varphi_{\frac{\text{MA}}{\text{M, A}^{Z-}}}^0 - \frac{RT}{ZF} \ln a_{\text{A}^{Z-}}. \quad (16.34)$$

Для процесса, описываемого (16.31), электродный потенциал

$$\varphi_{\frac{\text{M}^{Z+}}{\text{M}}} = \varphi_{\frac{\text{M}^{Z+}}{\text{M}}}^0 + \frac{RT}{ZF} \ln a_{\text{M}^{Z+}}. \quad (16.35)$$

Подставляя в (16.35) под знак логарифма вместо $a_{M^{z+}}$ ее значение, вычисленное из произведения растворимости малорастворимого соединения МА, $a_{M^{z+}} = \frac{PP_{MA}}{a_{A^{z-}}}$, получают

$$\varphi_{\frac{M^{z+}}{M}} = \varphi_{\frac{M^{z+}}{M}}^0 + \frac{RT}{ZF} \ln PP_{MA} - \frac{RT}{ZF} \ln a_{A^{z-}}. \quad (16.36)$$

Выражения (16.34) и (16.36) описывают потенциал одного и того же электрода. Приравнявая их, получают соотношение между стандартными потенциалами процессов (16.31) и (16.33), которое часто используют для

расчета произведения растворимости $\varphi_{\frac{MA}{M, A^{z-}}}^0 = \varphi_{\frac{M^{z+}}{M}}^0 + \frac{RT}{ZF} \ln PP_{MA}$.

Окислительно-восстановительный электрод представляет собой платиновую пластинку, погруженную в раствор, содержащий вещества, в состав которых входит один и тот же элемент в разной степени окисления, или раствор нескольких веществ. Такой раствор называют окислительно-восстановительной системой. В потенциалоопределяющих процессах этих электродов не участвуют материал электрода и атомы или молекулы простых веществ.

Платиновая пластинка в окислительно-восстановительных электродах играет роль посредника при переносе электронов от восстановленной формы к окисленной. Непосредственный обмен электронами между окисленной и восстановленной формами принципиально возможен, но он, если учитывать гидратацию ионов в растворе, протекает с гораздо большей энергией активации, поэтому скорость такого процесса существенно меньше.

Скачок потенциала, возникающий в состоянии равновесия на инертном платиновом электроде, погруженном в окислительно-восстановительную систему, называют *равновесным окислительно-восстановительным потенциалом*. Его относительную величину обозначают $\varphi_{\frac{ОФ}{ВФ}}$.

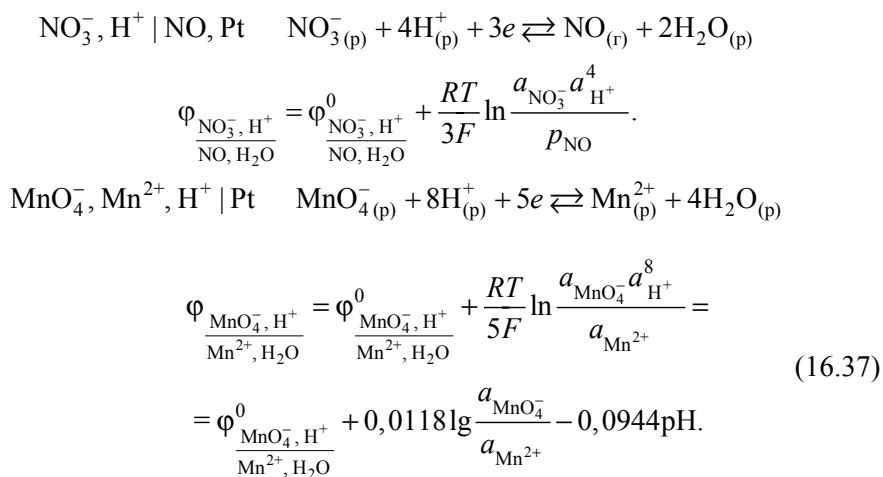
Различают два типа окислительно-восстановительных электродов: простые и сложные. Приведем несколько примеров таких электродов, записывая последовательно схему электрода, уравнение потенциалоопределяющего процесса и уравнение Нернста для расчета потенциала.

В электродных процессах простых электродов осуществляется перенос только электронов, например:



$$\varphi_{\frac{Sn^{4+}}{Sn^{2+}}} = \varphi_{\frac{Sn^{4+}}{Sn^{2+}}}^0 + \frac{RT}{2F} \ln \frac{a_{Sn^{4+}}}{a_{Sn^{2+}}}.$$

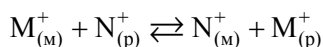
В электродных процессах сложных электродов происходит перенос электронов и протонов, например:



Потенциалы таких электродов могут, как это следует из (16.37), в большей степени зависеть от pH раствора, нежели от активностей окисленной и восстановленной форм. Это позволяет использовать их в качестве индикаторных электродов на катионы H^+ .

Стандартным окислительно-восстановительным потенциалом называют скачок потенциала, возникающий на границе раздела платина — раствор, в котором активности окисленной и восстановленной форм равны 1 моль/л (или просто равны между собой при равенстве их стехиометрических коэффициентов), а в сложных электродах активность ионов водорода также должна составлять 1 моль/л. Стандартные потенциалы окислительно-восстановительных электродов являются константами при данной температуре (см. табл. П.6.1).

Ионообменные (ионоселективные) электроды — это датчики, потенциалы которых линейно зависят от логарифма активности определяемого иона в растворе. Их важнейшая составная часть — тонкая пленка (мембрана), отделяющая внутренний раствор электрода от внешнего (анализируемого) и пропускающая преимущественно ион одного вида. Эта пленка содержит ионогенные группы. Между мембраной и обоими растворами происходит обмен ионами по схеме



где M^+ , N^+ — вид обменивающихся катионов, а индексы «(м)», «(р)» относятся к мембране и каждому из растворов. Активность ионов $\text{N}^+_{(\text{р})}$ по обе

стороны пленки различна, поэтому возникают скачки потенциала, сумму которых называют *мембранным потенциалом*.

Мембраны в ионоселективных электродах могут быть жидкими или твердыми. *Жидкие мембраны* — это органические жидкости, нерастворимые в воде, но растворяющие ионогенные вещества. Твердые мембраны чаще всего изготавливают из стекла (стеклянный электрод), монокристаллов или прессованных малорастворимых соединений.

В настоящее время созданы ионообменные электроды для нескольких десятков катионов и анионов. Определение концентрации ионов сводится к измерению ЭДС гальванического элемента, составленного из анализируемого и стандартного растворов, в каждый из которых погружены одинаковые ионоселективные электроды. Концентрацию определяемого иона в растворе вычисляют по формуле

$$\lg C = \frac{ZE}{\theta} + \lg C_0,$$

где $\theta = 58,2$ мВ при температуре 25 °С — изотермическая константа; C_0 — концентрация определяемого иона в стандартном растворе;

17 ♦ Химические источники тока и электролиз

Химическими источниками тока называют устройства, превращающие химическую энергию окислительно-восстановительных реакций в электрическую. К ним относятся гальванические элементы, аккумуляторы и топливные элементы.

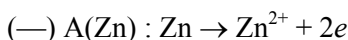
Электролиз — совокупность окислительно-восстановительных процессов, протекающих на электродах при пропускании электрического тока, подаваемого от внешнего источника, через раствор или расплав электролита. Ячейка, состоящая из двух электродов, соединенных с внешним источником постоянного тока и помещенных в электролит, называется *электролизером*. Продукты электролиза, выделяющиеся на аноде и катоде, могут химически взаимодействовать, поэтому в электролизерах анодное и катодное пространства разделяют диафрагмами из асбеста, керамики или пластмассы.

17.1. Химические и концентрационные гальванические элементы. Элемент Даниэля—Якоби

Химические гальванические элементы состоят из двух электродов, различающихся потенциалопределяющими процессами. Примером является элемент Даниэля—Якоби (рис. 17.1), состоящий из двух электродов — цинкового и медного. Цинковая пластина погружена в раствор сульфата цинка, а медная — в раствор сульфата меди. В стандартных термодинамических условиях при $a_{\text{Cu}^{2+}} = a_{\text{Zn}^{2+}} = 1$ моль/л электроды имеют следующие потенциалы: $\varphi_{\text{Zn}^{2+}}^0 = -0,763$ В, $\varphi_{\text{Cu}^{2+}}^0 = 0,337$ В, следовательно, цинковый электрод

заряжен отрицательно и является анодом, а медный — положительно, и это — катод. Анодное и катодное пространства разделены пористой полупроницаемой перегородкой 1. Электроды соединены между собой металлическим проводником через гальванометр 2.

На аноде происходит процесс окисления, и цинк переходит в раствор в виде катионов



Масса цинковой пластинки уменьшается, остающиеся на ней электроны сообщают ей отрицательный заряд.

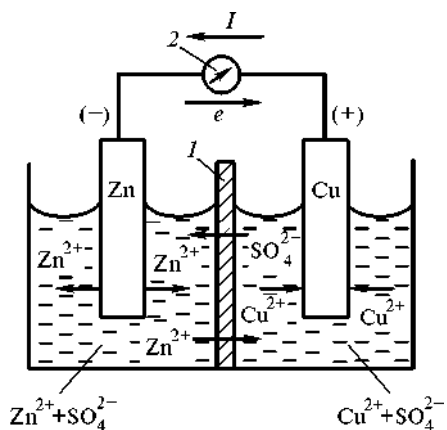
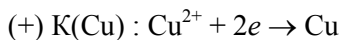


Рис. 17.1. Схема гальванического элемента Даниэля—Якоби:

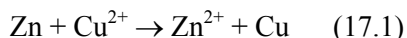
1 — пористая полупроницаемая перегородка; 2 — гальванометр

На катоде восстанавливаются ионы меди, осаждающиеся на пластинке:

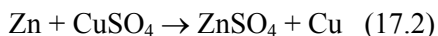


Масса медной пластинки увеличивается, в результате расходования некоторого количества свободных электронов она приобретает положительный заряд.

Токообразующая реакция представляет собой сумму *анодной* и *катодной* полуреакций:



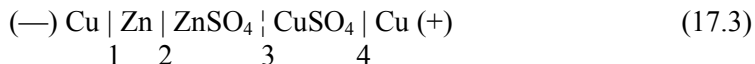
или в молекулярном виде



В гальваническом элементе возникает направленное движение ионов во внутренней цепи и электронов во внешней (электрический ток), поэтому (17.1) и (17.2) называются *уравнениями токообразующего процесса*. Реакции (17.1) и (17.2) могут протекать при погружении цинковой пластины в стакан с раствором медного купороса ($\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$), но в этом случае анодный и катодный процессы пространственно не разделены, а движение электронов в коррозионных гальванических микроэлементах происходит на очень коротких отрезках и не является электрическим током.

Электродвижущая сила и напряжение гальванического элемента.

В случае соединения полюсов элемента Даниэля—Якоби медным проводником через гальванометр (см. рис. 17.1) его условную запись представляют в виде



Цифры на схеме указывают границы раздела фаз с соответствующими скачками потенциалов. Граница раздела между двумя растворами (проводниками второго рода) изображена пунктирной вертикальной чертой.

Электродвижущая сила гальванического элемента равна алгебраической сумме всех скачков потенциалов на границах раздела фаз при наступлении равновесия на каждой из границ

$$E = \varphi_{\text{конт}} + \varphi_a + \varphi_d + \varphi_k = \varphi_1 + \varphi_2 + \varphi_3 + \varphi_4, \quad (17.4)$$

где $\varphi_{\text{конт}} = \varphi_1 = \frac{\varphi_{\text{Cu}}}{\text{Zn}}$ — контактный

потенциал; $\varphi_a = \varphi_2 = \frac{\varphi_{\text{Zn}}}{\text{Zn}^{2+}}$ — потен-

циал анода; $\varphi_d = \varphi_3 = \frac{\varphi_{\text{Zn}^{2+}}}{\text{Cu}^{2+}}$ — диф-

фузионный потенциал; $\varphi_k = \varphi_4 = \frac{\varphi_{\text{Cu}^{2+}}}{\text{Cu}}$ — потенциал катода. Все

потенциалы равновесные, сила тока в цепи стремится к нулю.

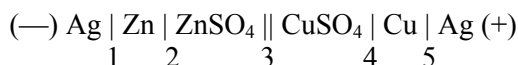
В правильно разомкнутом ГЭ его полюсы соединяют проводником из третьего металла, например серебра. Контактный потенциал $\varphi_{\text{конт}} = \frac{\varphi_{\text{Cu}}}{\text{Zn}}$ при этом не изменяется,

его величина, по определению, входит

в алгебраическую сумму φ_k и φ_a (или φ_k^0 и φ_a^0 в стандартных условиях) и является постоянной величиной при данной температуре. Диффузионный потенциал φ_d исключают из (17.4), снижая его величину до пренебрежимо малого значения включением в цепь солевого мостика, который на схемах изображают двумя сплошными вертикальными линиями.

Элемент Даниэля—Якоби, составленный в соответствии с указанными изменениями, изображен на рис. 17.2. Говорят, что в этом случае контактный потенциал элиминирован (расщеплен). На рис. 17.1 и 17.2 направления электрического тока и движения электронов противоположны, как это принято в физике.

Схема гальванического элемента Даниэля—Якоби с элиминированным диффузионным потенциалом имеет вид



причем $\varphi_3 \approx 0$. Тогда

$$E = \varphi_2 + \varphi_4 = \varphi_a + \varphi_k = \frac{\varphi_{\text{Zn}}}{\text{Zn}^{2+}} + \frac{\varphi_{\text{Cu}^{2+}}}{\text{Cu}}. \quad (17.5)$$

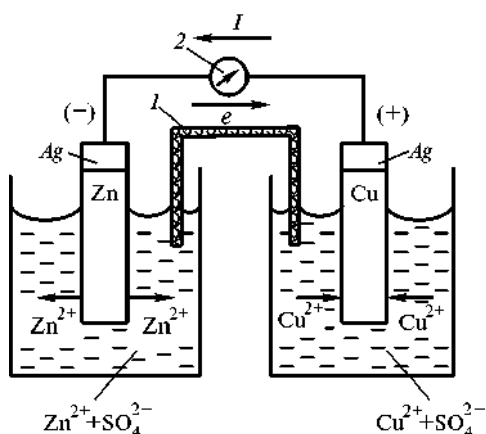


Рис. 17.2. Схема гальванического элемента Даниэля—Якоби с элиминированным диффузионным потенциалом:

1 — солевой мостик; 2 — гальванометр

В ряду стандартных электродных потенциалов значения $\varphi_{\frac{\text{ОФ}}{\text{ВФ}}}^0$ приведены для процессов восстановления. При изменении направления реакции на противоположное (окисление) знак потенциала также изменяется, поэтому потенциал катода записывают при алгебраическом сложении со своим знаком, а анода — с противоположным. Таким образом, ЭДС элемента равна разности равновесных электродных потенциалов катода и анода:

$$E = \varphi_{\text{к}} - \varphi_{\text{а}} = \varphi_{\frac{\text{Cu}^{2+}}{\text{Cu}}} - \varphi_{\frac{\text{Zn}^{2+}}{\text{Zn}}}. \quad (17.6)$$

В случае стандартных медного и цинкового электродов ($a_{\text{Cu}^{2+}} = a_{\text{Zn}^{2+}} = 1$ моль/л) имеет место стандартная ЭДС

$$E^0 = \varphi_{\frac{\text{Cu}^{2+}}{\text{Cu}}}^0 - \varphi_{\frac{\text{Zn}^{2+}}{\text{Zn}}}^0 = 0,337 - (-0,763) = 1,10 \text{ В}.$$

Если электроды в элементе Даниэля—Якоби нестандартные ($a_{\text{Cu}^{2+}} \neq 1$ моль/л; $a_{\text{Zn}^{2+}} \neq 1$ моль/л), их потенциалы рассчитывают по уравнению Нернста, в результате чего выражение (17.6) приобретает вид

$$E = E^0 + \frac{RT}{2F} \ln \frac{a_{\text{Cu}^{2+}}}{a_{\text{Zn}^{2+}}} \quad (17.7)$$

или через десятичный логарифм

$$E = E^0 + \frac{0,059}{2} \lg \frac{a_{\text{Cu}^{2+}}}{a_{\text{Zn}^{2+}}}. \quad (17.8)$$

Выражения (17.7) и (17.8) аналогичны уравнению Нернста для электродного потенциала, поэтому в литературе их часто называют уравнениями Нернста для расчета ЭДС гальванического элемента.

В общем виде для любой окислительно-восстановительной реакции, лежащей в основе работы гальванического элемента



уравнение Нернста имеет вид

$$E = E^0 + \frac{RT}{ZF} \ln \frac{a_{\text{ОФ}_2}^a a_{\text{ВФ}_1}^b}{a_{\text{ВФ}_2}^c a_{\text{ОФ}_1}^d} = E^0 - \frac{RT}{ZF} \ln \frac{a_{\text{ВФ}_2}^c a_{\text{ОФ}_1}^d}{a_{\text{ОФ}_2}^a a_{\text{ВФ}_1}^b}, \quad (17.10)$$

где $E^0 = \varphi_{\frac{\text{ОФ}_2}{\text{ВФ}_2}}^0 - \varphi_{\frac{\text{ОФ}_1}{\text{ВФ}_1}}^0$ — стандартная ЭДС при $a_{\text{ОФ}_2} = a_{\text{ОФ}_1} = a_{\text{ВФ}_2} = a_{\text{ВФ}_1} = 1$,

$\varphi_{\frac{\text{ОФ}_2}{\text{ВФ}_2}}^0 > \varphi_{\frac{\text{ОФ}_1}{\text{ВФ}_1}}^0$; Z — число электронов, принимающих участие в токообразующей реакции. Для газообразных веществ в (17.10) активности заменяют парциальными давлениями.

При работе гальванического элемента в необратимых условиях через электрохимическую систему проходит электрический ток и электроды выходят из равновесного состояния (поляризуются).

Напряжение гальванического элемента представляет собой разность неравновесных потенциалов катода и анода:

$$U = \varphi_{\text{к}} I - \varphi_{\text{а}} I = \varphi_{\frac{\text{Cu}^{2+}}{\text{Cu}} I} - \varphi_{\frac{\text{Zn}^{2+}}{\text{Zn}} I}. \quad (17.11)$$

Напряжение гальванического элемента меньше чем его ЭДС на сумму величин перенапряжения гальванического элемента $\eta_{\text{г}}$ и омического падения напряжения во внешней и внутренней цепях, равного $\sum U = I(R_1 + R_2)$:

$$U = E - \eta_{\text{г}} - I(R_1 + R_2),$$

где I — сила тока в цепи, А; R_1, R_2 — сопротивления внешней и внутренней цепей ЭХС соответственно, Ом. Напряжение можно определить путем прямого измерения разности потенциалов на клеммах гальванического элемента с помощью вольтметра. ЭДС определяют компенсационным методом (см. рис. 16.6) или менее точно — путем прямого измерения напряжения с помощью высокоомного вольтметра.

Частным случаем химических гальванических элементов являются окислительно-восстановительные элементы. Из двух электродов хотя бы один должен быть окислительно-восстановительным. Если в качестве второго электрода использовать стандартный водородный, то ЭДС элемента



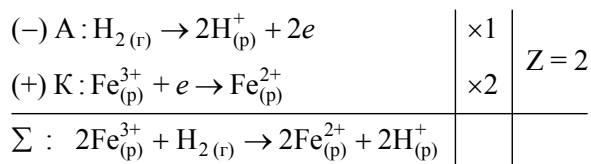
$$p_{\text{H}_2} = a_{\text{H}^+} = 1$$

равна электродному потенциалу окислительно-восстановительной системы

$$E = \varphi_{\frac{\text{Fe}^{3+}}{\text{Fe}^{2+}}} - \varphi_{\frac{\text{H}^+}{\text{H}_2}}^0 = \varphi_{\frac{\text{Fe}^{3+}}{\text{Fe}^{2+}}}^0 + \frac{RT}{F} \ln \frac{a_{\text{Fe}^{3+}}}{a_{\text{Fe}^{2+}}},$$

где $\varphi_{\frac{\text{Fe}^{3+}}{\text{Fe}^{2+}}}^0$ — стандартный потенциал окислительно-восстановительной си-

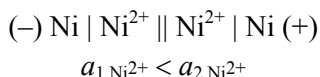
стемы, равный ее потенциалу при $a_{\text{Fe}^{3+}} = a_{\text{Fe}^{2+}}$. Электродные и токообразующий процессы в таком элементе описываются уравнениями



Различают *химические гальванические элементы с переносом* (при наличии в ЭХС границы раздела двух растворов электролитов) и *без переноса* (в отсутствие такой границы, т.е. при соединении анодного и катодного пространств солевым мостиком).

Концентрационные гальванические элементы состоят из двух одинаковых электродов, у которых различаются активности одного или нескольких участников электродного процесса. Они генерируют электрическую энергию за счет выравнивания химических потенциалов веществ в растворах. Существуют следующие концентрационные элементы:

а) элементы с различной активностью иона в растворах электролита катодного и анодного пространств, например никелевый концентрационный гальванический элемент

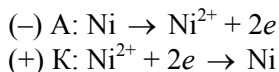


В потенциал каждого электрода входит константа $\varphi_{\frac{\text{Ni}^{2+}}{\text{Ni}}}^0$, поэтому уравнение Нернста для расчета ЭДС такого элемента имеет вид

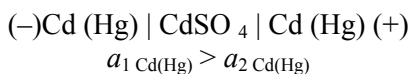
$$E = \frac{RT}{2F} \ln \frac{a_{2 \text{Ni}^{2+}}}{a_{1 \text{Ni}^{2+}}},$$

где $a_{1 \text{Ni}^{2+}}$ и $a_{2 \text{Ni}^{2+}}$ — активности катионов никеля в анодном и катодном пространствах соответственно.

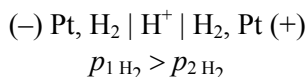
Уравнения электродных процессов:



б) элементы с одним раствором электролита, у которых различаются активности металла в составе сплавов катода и анода или давления газа в газовых полуэлементах, например амальгамный концентрационный элемент



и водородный концентрационный элемент



Уравнения Нернста для расчета их ЭДС имеют вид соответственно

$$E = \frac{RT}{2F} \ln \frac{a_{\text{Cd(Hg)}}}{a_{\text{Cd(Hg)}}},$$

$$E = \frac{RT}{2F} \ln \frac{p_{\text{H}_2}}{p_{\text{H}_2}},$$

где $a_{\text{Cd(Hg)}}$ и $a_{\text{Cd(Hg)}}$ — активности кадмия в амальгамах анода и катода; p_{H_2} и p_{H_2} — давления водорода на аноде и катоде.

Анодами в концентрационных гальванических элементах всегда являются электроды с меньшими значениями активностей (давлений) окисленной формы при $a_{\text{Вф}} = \text{const}$ (пример а) или с большими значениями активностей (давлений) восстановленной формы при $a_{\text{Оф}} = \text{const}$ (пример б). Стандартная ЭДС для концентрационных гальванических элементов равна нулю.

17.2. Термодинамика окислительно-восстановительных реакций, протекающих в гальванических элементах

Работа гальванического элемента. Критерии равновесия и самопроизвольного протекания процессов. При прохождении тока в гальваническом элементе осуществляется движение носителей зарядов (электронов во внешней цепи и ионов во внутренней). Совершаемая при этом электрическая работа равна произведению перенесенного заряда (ZF) и разности потенциалов катода и анода (напряжение U)

$$W_{\text{эл}} = ZFU.$$

Максимальную работу система совершает при равновесном проведении процесса, когда $\varphi_{\text{к}} - \varphi_{\text{а}} = E$. В этом случае

$$W_{\text{эл max}} = ZFE. \quad (17.12)$$

В стандартных условиях для элемента Даниэля—Якоби

$$W_{\text{эл max}}^0 = ZFE^0 = 2 \cdot 96500 \cdot 1,10 \cdot 10^{-3} = 212,3 \text{ кДж}.$$

В силу второго закона термодинамики максимальная работа, совершаемая системой при протекании реакции в изобарно-изотермических условиях, равна убыли энергии Гиббса реакции

$$W_{\text{эл max}} = -\Delta_r G_{p,T}. \quad (17.13)$$

Сравнивая выражения (17.12) и (17.13), получают

$$ZFE = -\Delta_r G_{p,T}, \quad (17.14)$$

или для стандартных условий

$$ZFE^0 = -\Delta_r G_T^0. \quad (17.15)$$

Уравнения (17.14) и (17.15) устанавливают связь между электрической и химической формами энергии. По известным значениям энергии Гиббса токообразующей реакции можно рассчитать ЭДС гальванического элемента и наоборот. Величины E и $\Delta_r G_{p,T}$, — критерии равновесия и самопроизвольного протекания окислительно-восстановительных реакций в растворах электролитов. Термодинамическим условием самопроизвольного протекания процесса в закрытой системе в прямом направлении является положительное значение ЭДС ($E > 0$), соответствующее, согласно (17.14), $\Delta_r G_{p,T} < 0$.

Термодинамическим условием равновесия является равенство ЭДС гальванического элемента нулю, т.е. равенство потенциалов катодного и анодного процессов, что соответствует $\Delta_r G_{p,T} = 0$.

При $E > 0$ окислительно-восстановительная реакция в гальваническом элементе в отсутствие кинетических затруднений протекает в прямом направлении. Согласно уравнению Нернста, потенциал катода $\left(\frac{\varphi_{\text{ОФ}_2}}{\text{ВФ}_2} \right)$ уменьшается, а анода $\left(\frac{\varphi_{\text{ОФ}_1}}{\text{ВФ}_1} \right)$ увеличивается вследствие соответствующих изменений активностей окисленной и восстановленной форм окислительно-восстановительных систем. При химическом равновесии потенциалы обеих сопряженных окислительно-восстановительных пар равны и ЭДС равна нулю. В этом случае (17.10) приобретает вид

$$E^0 = \frac{RT}{ZF} \ln K_a^0, \quad (17.16)$$

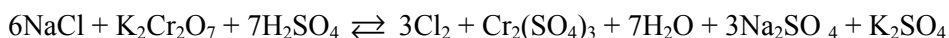
где K_a^0 — стандартная термодинамическая константа равновесия токообразующей реакции (17.9). В качестве критерия для стандартных условий можно использовать стандартную ЭДС: при $E^0 > 0$ прямой процесс термодинамически возможен, а при $E^0 < 0$ он термодинамически невозможен, при $E^0 = 0$ в системе существует химическое равновесие.

При применении критерия самопроизвольного протекания процесса для нестандартных условий можно отметить следующее.

1. Если для окислительно-восстановительной реакции $E^0 > 0,3$ В ($\Delta_r G_T^0 < -30$ кДж) или $E^0 < -0,3$ В ($\Delta_r G_T^0 > 30$ кДж), то направление реакции определяется практически однозначно: в первом случае процесс термодинамически возможен, а во втором — нет.

2. При $-0,3$ В $< E^0 < 0,3$ В направление и глубину протекания процесса невозможно определить однозначно. В этом случае при расчете потенциалов электродов по уравнению Нернста необходимо учитывать рН среды, температуру, активности или давления исходных веществ и продуктов реакции, поскольку при изменении параметров процесса может изменяться направление его протекания.

Например, окислительно-восстановительная реакция, по которой в лаборатории получают хлор



при стандартных условиях, т.е. при $a_{\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}} = a_{\text{Cr}^{3+}} = a_{\text{H}^+} = a_{\text{Cl}^-} = p_{\text{Cl}_2} = 1$ и $T = 298$ К, протекает в обратном направлении (справа налево), так как

$$E^0 = \varphi_{\frac{\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}, \text{H}^+}{\text{Cr}^{3+}, \text{H}_2\text{O}}}^0 - \varphi_{\frac{\text{Cl}_2}{\text{Cl}^-}}^0 = 1,333 - 1,358 = -0,025 \text{ В} < 0.$$

В условиях, отличных от стандартных, она может изменить направление на противоположное. Если в системе изменить только один параметр, например $a_{\text{Cr}^{3+}} = 10^{-3}$, то в соответствии с уравнением Нернста

$$\varphi_{\frac{\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}, \text{H}^+}{\text{Cr}^{3+}, \text{H}_2\text{O}}} = \varphi_{\frac{\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}, \text{H}^+}{\text{Cr}^{3+}, \text{H}_2\text{O}}}^0 + \frac{0,059}{6} \lg \frac{a_{\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}} a_{\text{H}^+}^{14}}{a_{\text{Cr}^{3+}}^2} = 1,333 + \frac{0,059}{6} \cdot 6 = 1,392 \text{ В}.$$

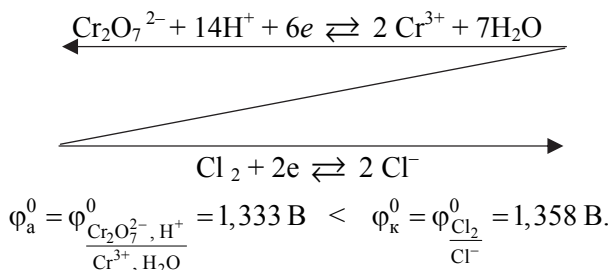
Тогда

$$E = \varphi_{\frac{\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}, \text{H}^+}{\text{Cr}^{3+}, \text{H}_2\text{O}}} - \varphi_{\frac{\text{Cl}_2}{\text{Cl}^-}}^0 = 1,392 - 1,358 = 0,034 \text{ В} > 0$$

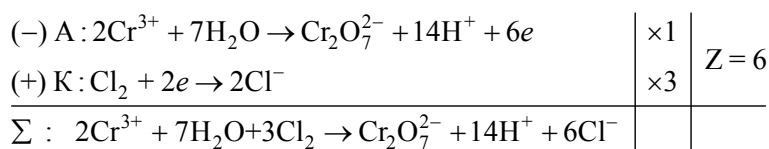
и реакция самопроизвольно протекает в прямом направлении (слева направо), т.е. дихромат-ион является в кислотной среде окислителем хлорид-иона, превращая его в молекулы хлора и восстанавливаясь до катионов Cr^{3+} .

При определении направления самопроизвольно протекающей окислительно-восстановительной реакции можно использовать простое правило: если две полуреакции, записанные в соответствии с правилами ИЮПАК (как восстановление), разместить так, чтобы потенциал верхней был меньше потенциала нижней, то проведенная между ними буква Z укажет направле-

ние самопроизвольного протекания полуреакций. Например, для реакции получения хлора



Уравнения анодной и катодной полуреакций и суммарное уравнение токообразующей реакции имеют вид



Связь ЭДС гальванического элемента с другими термодинамическими функциями. Чтобы определить связь ЭДС гальванического элемента со стандартными энтальпией и энтропией реакции, следует воспользоваться уравнениями (17.14), обе части которого умножены на -1 ,

$$\Delta_r G = -ZFE \quad (17.17)$$

и (6.24), записанным для нестандартных условий (см. гл. 6):

$$\Delta_r G = \Delta_r H - T\Delta_r S. \quad (17.18)$$

Приравнявая правые части (17.17) и (17.18) и деля полученное выражение на $-ZF$, находят

$$E = -\frac{\Delta_r H}{ZF} + \frac{\Delta_r S}{ZF} T. \quad (17.19)$$

Затем дифференцируют по температуре обе части уравнения (17.19) в предположении независимости энтальпии и энтропии реакции от температуры:

$$\frac{dE}{dT} = \frac{\Delta_r S}{ZF}, \text{ или } \Delta_r S = ZF \frac{dE}{dT}. \quad (17.20)$$

Подставляя это значение $\Delta_r S$ в (17.19), получают

$$E = -\frac{\Delta_r H}{ZF} + \frac{dE}{dT} T \quad (17.21)$$

или

$$W_{\text{эл max}} = ZFE = -\Delta_r H + ZFT \frac{dE}{dT}. \quad (17.22)$$

Зависимость ЭДС гальванического элемента от температуры определяется (17.21). Величину dE/dT называют *температурным коэффициентом ЭДС*. Измеряя величину E при различных значениях T , находят этот коэффициент и вычисляют термодинамические характеристики (энтальпию, энтропию, энергию Гиббса) токообразующего процесса.

Анализ выражения (17.22) позволяет утверждать, что электрическая работа гальванического элемента не равна энтальпии (тепловому эффекту) протекающей в нем реакции. При $dE/dT < 0$ работа меньше энтальпии, следовательно, гальванический элемент в закрытой системе при $p, T = \text{const}$ отдает теплоту в окружающую среду или нагревается в изолированной системе. При $dE/dT > 0$ электрическая работа больше энтальпии, значит, гальванический элемент в закрытой системе при $p, T = \text{const}$ поглощает теплоту из окружающей среды или охлаждается в условиях тепловой изоляции. Заметим, что ЭДС эталонных гальванических элементов практически не зависит от температуры ($dE/dT \approx 0$).

Применяя законы термодинамики к ЭХС, можно рассчитать значения ЭДС и равновесных электродных потенциалов. Уравнение изотермы для токообразующей реакции (17.9), протекающей в изобарно-изотермических условиях, имеет вид

$$\Delta_r G = -RT \ln K_a^0 - RT \ln \frac{a_{\text{ОФ}_2}^a a_{\text{ВФ}_1}^b}{a_{\text{ВФ}_2}^c a_{\text{ОФ}_1}^d}, \quad (17.23)$$

где K_a^0 — стандартная термодинамическая константа равновесия реакции; a_i — неравновесные активности веществ-участников реакции; a, b, c, d — стехиометрические коэффициенты.

Объединив (17.17) и (17.23), можно получить уравнение Нернста для ЭДС гальванического элемента

$$E = \frac{RT}{ZF} \ln K_a^0 + \frac{RT}{ZF} \ln \frac{a_{\text{ОФ}_2}^a a_{\text{ВФ}_1}^b}{a_{\text{ВФ}_2}^c a_{\text{ОФ}_1}^d}. \quad (17.24)$$

При $a_i = 1$

$$E = E^0 = \frac{RT}{ZF} \ln K_a^0, \quad (17.25)$$

следовательно, уравнение (17.24) принимает вид

$$E = E^0 + \frac{RT}{ZF} \ln \frac{a_{\text{ОФ}_2}^a a_{\text{ВФ}_1}^b}{a_{\text{ВФ}_2}^c a_{\text{ОФ}_1}^d}. \quad (17.25a)$$

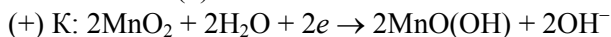
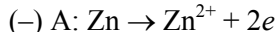
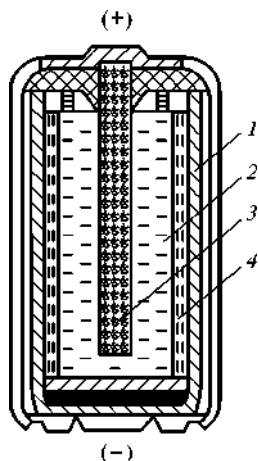
Уравнение Нернста (17.25а) позволяет рассчитать ЭДС гальванического элемента в зависимости от температуры и активностей веществ-участников токообразующей реакции.

17.3. Практическое применение химических источников тока

Среди химических источников тока, применяемых на практике, можно выделить сухие гальванические элементы (ГЭ), электрохимические аккумуляторы и топливные элементы.

Сухие гальванические элементы. Эти элементы широко применяют как источники питания для радиоаппаратуры, карманных фонарей и др. Их принцип работы и устройство сходны, различия заключаются в химической природе электродов (см. табл. П.6.2). Анодами являются активные металлы (Zn, Mg, Li), катодами — оксиды марганца, меди, серебра, хлориды свинца, меди и другие вещества-окислители.

Самым распространенным среди сухих ГЭ является марганцево-цинковый элемент, схема которого приведена на рис. 17.3. Его условную запись и электродные реакции можно представить в виде



Анодом является цинковый электрод 1, катод 2 изготовлен из смеси диоксида марганца с графитом (для увеличения электрической проводимости). Токоотвод 3 изготовлен из чистого графита. Паста-электролит 4 состоит из раствора хлорида аммония и загустителя (мука, крахмал).

При анодном окислении цинка образуется пленка труднорастворимого гидроксида



препятствующая дальнейшему протеканию анодного процесса. Для растворения гидроксида цинка применяют хлорид аммония, поэтому анодный процесс описывается уравнением

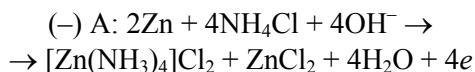


Рис. 17.3. Схема сухого марганцево-цинкового элемента:

1 — анод (цинковый стаканчик); 2 — катод (смесь диоксида марганца с графитом); 3 — токоотвод из графита с металлическим колпачком; 4 — электролит

Суммарное уравнение токообразующей реакции имеет вид



Заменяя цинк на магний, имеющий меньшее значение стандартного электродного потенциала $\left(\varphi_{\frac{\text{Zn}^{2+}}{\text{Zn}}}^0 = -0,763 \text{ В}; \varphi_{\frac{\text{Mg}^{2+}}{\text{Mg}}}^0 = -2,363 \text{ В} \right)$, или исполь-

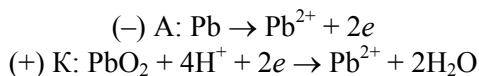
зуя щелочной электролит (раствор КОН), можно повысить напряжение сухого ГЭ. Высокие напряжение и удельную энергию имеет серебряно-цинковый элемент, но его стоимость высока вследствие дороговизны оксида серебра.

Сухие ГЭ сравнительно дешевы, маловосприимчивы к сотрясениям и механическим воздействиям. На их основе выпускаются батареи напряжением от 3 до 102 В, емкостью от 0,5 до 30 А · ч и массой от 100 г до 20 кг. Главные недостатки всех сухих ГЭ — однократность использования и саморазрядка, понижающая напряжение и емкость.

Электрохимические аккумуляторы. *Аккумуляторами* называют устройства, в которых поэтапно происходит преобразование электрической энергии в химическую, а химической — в электрическую. Конструктивно они представляют собой агрегаты многоразового действия, сочетающие в себе ГЭ и электролизер (см. табл. П.6.3). Процесс накопления химической энергии под действием внешнего постоянного тока называют *зарядкой* аккумулятора, а процесс ее превращения в электрическую — *разрядкой*. В первом случае аккумулятор работает как электролизер, а во втором — как ГЭ.

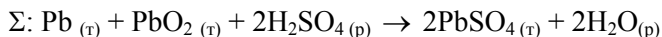
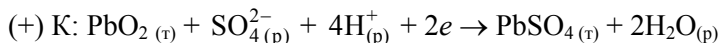
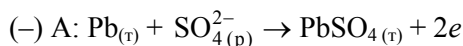
В настоящее время наиболее распространены свинцовые аккумуляторы. Из свинца с примесью сурьмы (хартблея) отливают пластины ячеистой структуры, собирают в батареи и помещают в корпуса из полипропилена. В ячейки предварительно запрессовывают смесь оксида свинца (II) PbO с глицерином, затвердевающую в виде глицерата свинца. Свинцовые аккумуляторы называют кислотными, поскольку электролитом в них служит раствор серной кислоты. Оксид свинца (II) при взаимодействии с H₂SO₄ превращается в сульфат (PbSO₄), а последний при зарядке восстанавливается до свинца (Pb) на катоде и окисляется до оксида свинца (IV) (PbO₂) на аноде. Кислотные аккумуляторы широко применяют на автомобилях, самолетах, электростанциях и т.д.

При разрядке аккумулятор работает как ГЭ, на электродах которого протекают следующие процессы:



С учетом связывания образующихся катионов Pb²⁺ в сернокислотной среде в малорастворимый сульфат (PbSO₄), оседающий на поверхности

электродов, электродные полуреакции и токообразующую реакцию записывают в виде



ЭДС аккумулятора рассчитывают по уравнению

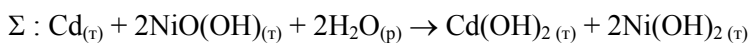
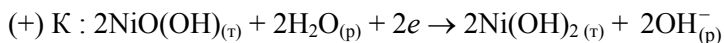
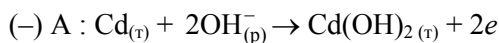
$$E = \varphi^0_{\frac{\text{PbO}_2, \text{SO}_4^{2-}, \text{H}^+}{\text{PbSO}_4, \text{H}_2\text{O}}} - \varphi^0_{\frac{\text{PbSO}_4}{\text{Pb}, \text{SO}_4^{2-}}} + \frac{RT}{2F} \ln \frac{a^2_{\text{SO}_4^{2-}} a^4_{\text{H}^+}}{a^2_{\text{H}_2\text{O}}} =$$

$$= 1,685 - (-0,356) + \frac{0,059}{2} \lg \frac{a^2_{\text{SO}_4^{2-}} a^4_{\text{H}^+}}{a^2_{\text{H}_2\text{O}}}.$$

С ростом активности (концентрации) H_2SO_4 увеличивается ЭДС, но при массовой доле кислоты $\omega_{\text{H}_2\text{SO}_4} > 0,4$ резко уменьшается электропроводность растворов и увеличивается растворимость свинца, поэтому оптимальными являются 32...39%-ные растворы H_2SO_4 .

При зарядке аккумулятор работает как электролизер — электродные процессы и токообразующая реакция имеют обратное направление. На катоде PbSO_4 восстанавливается до Pb , на аноде PbSO_4 окисляется до PbO_2 — происходит регенерация активных веществ. Достоинства свинцовых аккумуляторов — высокий КПД (до 80 %), большое число циклов (зарядка—разрядка), высокая ЭДС, устойчивость в работе. К недостаткам можно отнести малый срок службы (2–5 лет), большую массу, токсичность свинца, выделение водорода при зарядке.

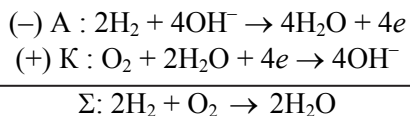
В промышленности изготавливают щелочные аккумуляторы, среди которых наиболее распространены никель-кадмиевые и никель-железные. Они более долговечны (до 10 лет) и удобны в эксплуатации. В качестве электролита используют раствор гидроксида калия KOH . Уравнения электродных и токообразующих процессов при разряде никель-кадмиевого аккумулятора имеют вид



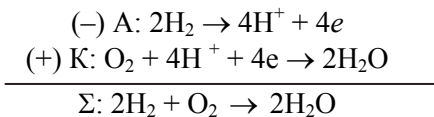
Гальванические элементы называют первичными источниками тока, а аккумуляторы — вторичными.

Топливные элементы. Это устройства непрерывного действия, в которых энергия сгорания топлива непосредственно превращается в электроэнергию. Они относятся к первичным химическим источникам тока. Окисление топлива происходит на поверхности индифферентных электродов (графит, Pt, Ag, Ni и др.), содержащих катализатор. Восстановителем (топливом) могут быть водород, гидразин, уголь, оксид углерода, углеводороды и другие органические соединения, окислителем чаще всего является чистый кислород или воздух.

В настоящее время наиболее изучен водородно-кислородный топливный элемент с щелочным электролитом (30–40%-ный раствор KOH), схема которого приведена на рис. 17.4. Химическая энергия реакции окисления водорода ($\text{H}_2 + 0,5\text{O}_2 \rightarrow \text{H}_2\text{O}$) превращается в электрическую. Катод и анод изготовлены из мелкодисперсных порошков угля и катализатора — металла семейства платины и имеют пористую структуру для увеличения поверхности. К катоду подводится кислород (или воздух), восстанавливающийся до гидроксид-ионов, к аноду подается водород, окисляющийся до воды. Уравнения электродных и токообразующего процессов имеют вид



При использовании раствора фосфорной кислоты (H_3PO_4) в качестве электролита вид электродных процессов изменяется, но суммарный процесс остается прежним:



ЭДС этого элемента не зависит от pH,

$$E = \varphi_{\text{к}} - \varphi_{\text{а}} = 1,229 - 0,059\text{pH} - (-0,059\text{pH}) = 1,229 \text{ В при } T = 298 \text{ К.}$$

Для большинства топливных элементов значение ЭДС составляет 1,0...1,5 В.

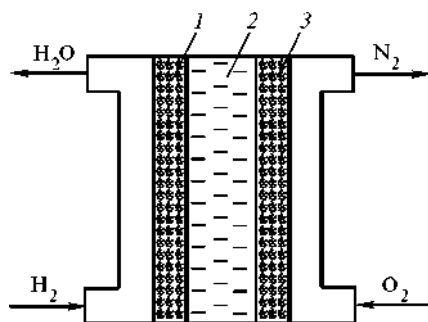


Рис. 17.4. Схема водородно-кислородного топливного элемента:

1 — анод; 2 — электролит; 3 — катод

17.4. Электролиз. Потенциал разложения, последовательность процессов на электродах

Суммарный процесс при электролизе противоположен по направлению процессу, протекающему в ГЭ. Поэтому в электролизере анодом является положительный электрод, на котором протекает реакция окисления, а катодом — отрицательный (реакция восстановления). Потенциал (напряжение) разложения ($U_{\text{нр}}$) — минимальное значение внешней разности потенциалов, приложенной к электродам, при которой начинается электролиз данного соединения. Для каждого вещества это константа, стандартное значение которой дано в справочниках.

Напряжение разложения превышает разность равновесных электродных потенциалов анода и катода на сумму значений их электродной поляризации ($|\eta_{\text{a}}| + |\eta_{\text{к}}|$) и омического падения напряжения ΣU :

$$U_{\text{нр}} = U_0 + (|\eta_{\text{a}}| + |\eta_{\text{к}}|) + \Sigma U, \quad (17.26)$$

где $U_0 = \varphi_{\text{a}} - \varphi_{\text{к}}$ — обратимое напряжение разложения электролита, численно равно ЭДС ГЭ, в котором протекает обратная реакция. Для увеличения скорости электролиза к электродам прикладывают разность потенциалов, превышающую напряжение разложения. При этом энергия, затрачиваемая на компенсацию электродной поляризации и омических потерь, превращается в теплоту. При электролизе тип электродного процесса зависит от многих факторов (состав электролита, материал электродов, температура, напряжение, плотность тока и др.). Необходимо отметить, что электролиз возможен только для растворов и расплавов электролитов, когда в системе присутствуют ионы.

Различают три типа электролиза:

- с химическим разложением электролита;
- с химическим разложением растворителя;
- электролиз растворов солей металлов с растворимыми анодами, изготовленными из этих же металлов.

Первый и второй типы называют электролизом с нерастворимым (инертным) анодом. К нерастворимым анодам относятся золото, платина и металлы семейства платины, оксид свинца (IV), графит. В качестве инертных анодов применяют металлы, которые практически не растворяются из-за большой анодной поляризации — титан, тантал, нержавеющая сталь, в щелочной среде железо и никель. Замедление скорости и последующее прекращение процесса анодного растворения металла вследствие образования защитных слоев называют *пассивацией*. Потенциал инертного анода всегда больше, чем потенциал кислородного электрода при данном значении pH.

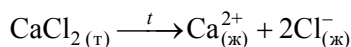
Примерами электролиза указанных типов служат:

электролиз водных растворов HBr , CuCl_2 с инертными электродами;
электролиз водных растворов KOH , Na_2SO_4 , $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$, $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ с инертными электродами;

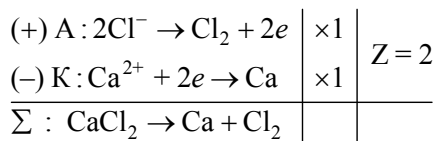
электролиз водных растворов CuSO_4 с медными и AgNO_3 с серебряными электродами соответственно.

Наиболее просто протекает электролиз расплавов электролитов, так как в них существует по одному виду катионов и анионов, которые разряжаются на электродах. Положительно заряженные ионы (катионы) подходят к отрицательно заряженному электроду (катоде) и принимают от него электроны (восстанавливаются). Отрицательно заряженные ионы (анионы) движутся к положительно заряженному электроду (аноду) и отдают ему электроны (окисляются).

Хлорид кальция, имеющий ионную кристаллическую решетку, в расплаве существует в виде ионов



которые разряжаются на электродах



В водных растворах электролитов появляется второе вещество — вода. В отсутствие гидролиза соли водородный показатель раствора $\text{pH} = 7$, при гидролизе соли по аниону $\text{pH} > 7$ (избыток анионов OH^{-}), при гидролизе по катиону $\text{pH} < 7$ (избыток катионов H^{+}). Молекулы воды, катионы водорода и гидроксид-анионы наряду с ионами растворенной соли могут участвовать в электродных реакциях.

Из электродных процессов наиболее вероятен тот, осуществление которого связано с минимальной затратой энергии. Весь ряд стандартных электродных потенциалов окислительно-восстановительных систем заключен между значениями $\varphi_{\text{Оф}}^0$ приблизительно от -3 до $+3$ В. К электродам

электролизера можно приложить любую постоянную разность потенциалов, значительно превышающую $U = 6$ В, следовательно, катод — самый сильный восстановитель, а анод — самый сильный окислитель. Поэтому на катоде первым восстанавливается наиболее сильный окислитель (окисленная форма системы с максимальным значением $\varphi_{\text{Оф}}^0$), на аноде первым окисля-

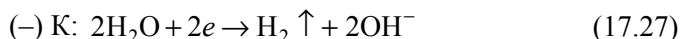
ется наиболее сильный восстановитель (восстановленная форма системы с минимальным значением электродного потенциала).

В реальных процессах порядок разрядки ионов может быть нарушен вследствие электродной поляризации и побочных процессов.

Рассмотрим возможные катодные процессы при электролизе водных растворов:

а) восстановление катионов металла: $(-) K: M^{Z+} + Ze \rightarrow M;$

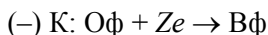
б) восстановление молекул воды в нейтральных и щелочных растворах:



или ионов водорода в кислотных растворах:



в) восстановление других окислителей, имеющих в растворе:



Уравнения (17.27) и (17.28) относятся к водородному электроду, потенциал которого при $T = 298 \text{ K}$ зависит от значения pH раствора по уравнению $\varphi_{\frac{H^+}{H_2}} = \varphi_{\frac{H_2O}{H_2, OH^-}} = -0,059pH$.

Все окислители в зависимости от значений стандартных потенциалов подразделяют на три группы.

I. $\varphi_{\frac{Oф}{Bф}}^0 > \varphi_{\frac{H^+}{H_2}}^0 = 0 \text{ В}$ — эти окислители восстанавливаются на катоде в

порядке уменьшения $\varphi_{\frac{Oф}{Bф}}^0$, водород не выделяется. Например, при совместном

присутствии в растворе ионов серебра и меди с активностью $a = 1$ сначала вос-

станавливаются ионы $Ag^+ \left(\varphi_{\frac{Ag^+}{Ag}}^0 = 0,799 \text{ В} \right)$, затем $Cu^{2+} \left(\varphi_{\frac{Cu^{2+}}{Cu}}^0 = 0,337 \text{ В} \right)$ без

выделения водорода.

II. Окислители (от Li^+ до Al^{3+} включительно), у которых $\varphi_{\frac{M^{Z+}}{M}}^0$ суще-

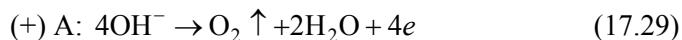
ственно меньше нуля. В этом случае в нейтральной и щелочной средах восстанавливаются молекулы воды, а в кислотной среде — ионы водорода, т.е. на катоде выделяется водород. Эти металлы можно получить электролизом расплавов, но не растворов их солей.

III. Окислители, у которых $\varphi_{\frac{\text{Al}^{3+}}{\text{Al}}}^0 < \varphi_{\frac{\text{M}^{Z+}}{\text{M}}}^0 < 0$ В. На катоде одновременно выделяются металл и водород (параллельные реакции), однако при изменении условий электролиза коэффициент выхода по току можно существенно увеличить в пользу одного из процессов.

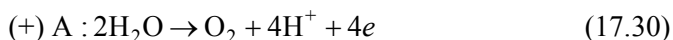
Возможные анодные процессы при электролизе водных растворов:

а) растворение металла анода: (+) А: $\text{M} \rightarrow \text{M}^{Z+} + Ze$;

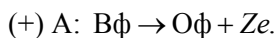
б) окисление гидроксид-ионов в щелочных растворах:



или молекул воды в кислотных и нейтральных растворах:



в) окисление других восстановителей:



Уравнения (17.29) и (17.30) относятся к кислородному электроду, потенциал которого при $T = 298$ К зависит от рН раствора по уравнению

$$\varphi_{\frac{\text{O}_{2, \text{H}_2\text{O}}}{\text{OH}^-}} = \varphi_{\frac{\text{O}_{2, \text{H}^+}}{\text{H}_2\text{O}}} = 1,229 - 0,059\text{pH}.$$

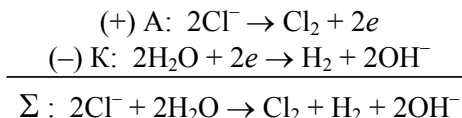
Все восстановители в зависимости от значений стандартных потенциалов подразделяют на две группы.

I. Восстановители, у которых стандартный потенциал меньше потенциала кислородного электрода при данном значении рН. Если $\varphi_{\frac{\text{M}^{Z+}}{\text{M}}}^0 < 1,229 - 0,059\text{pH}$, то анод, изготовленный из этого металла, растворяется.

II. Восстановители, у которых стандартный потенциал превышает $\varphi_{\frac{\text{O}_{2, \text{H}^+}}{\text{H}_2\text{O}}}^0 = 1,229$ В. В этом случае идет электролиз с нерастворимым анодом при следующей очередности разрядки ионов. Сначала окисляются простые ионы по мере роста значений их стандартных потенциалов, не превышающих 1,5 В (S^{2-} , I^- , Br^- , Cl^-), с выделением простых веществ S, I_2 , Br_2 , Cl_2 . На аноде не окисляются ионы CO_3^{2-} , NO_3^- , SO_4^{2-} , PO_4^{3-} , F^- . В этом случае выделяется кислород по уравнению (17.29) в щелочных растворах или (17.30) — в кислотных и нейтральных.

17.5. Практическое применение электролиза

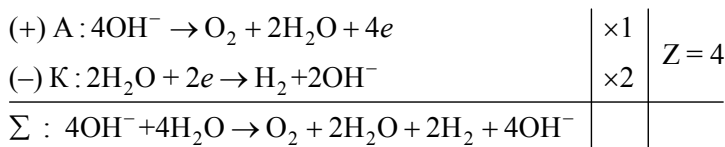
В химической промышленности электролизом раствора хлорида натрия NaCl (поваренной соли) получают три ценных продукта: гидроксид натрия NaOH (едкий натр, каустическую соду), хлор Cl₂ и водород H₂:



или в молекулярной форме $2\text{NaCl} + 2\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Cl}_2 + \text{H}_2 + 2\text{NaOH}$

Для предотвращения взаимодействия (диспропорционирования) хлора, выделяющегося на аноде, со щелочью, образующейся в растворе вблизи катода, анодное и катодное пространства разделяют диафрагмой.

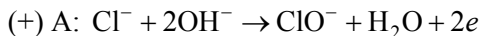
Электролизом воды, подщелоченной гидроксидом натрия для снижения омических потерь, в промышленности производят кислород и водород высокой чистоты:



или в молекулярной форме $2\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{O}_2 + 2\text{H}_2$

Электрохимическим способом получают многие сильные окислители: гипохлорит NaClO и хлорат NaClO₃ натрия, хлорную кислоту HClO₄ и ее соли перхлораты, пероксид водорода H₂O₂, пероксодисерную кислоту H₂S₂O₈, перманганат KMnO₄ и дихромат K₂Cr₂O₇ калия, фтор F₂ из раствора фторида натрия в плавиковой (фтороводородной) кислоте HF.

Гипохлорит натрия, применяемый для отбеливания в текстильном и бумажном производствах и для хлорирования воды, производят электролизом раствора NaCl в электролизерах без диафрагмы:



При изменении технологических условий в этом процессе можно получить хлорат-анион ClO₃⁻.

В металлургии электролизом получают металлы (электрометаллургия). Электролиз водных растворов солей называют гидроэлектрометаллургией, а расплавов солей или оксидов при высокой температуре — пирозлектрометаллургией. Из соединений ионного типа электролизом можно выделить металл любой активности. Электролизом водных растворов получают

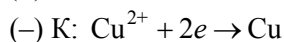
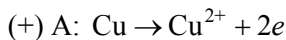
золото, серебро, медь, никель, кобальт, цинк, хром, кадмий, марганец и другие металлы. Металлы, имеющие $\varphi_{\frac{M^{Z+}}{M}}^0 < 0$ В, выделяются на катоде, так как

вследствие поляризации электродов $\varphi_{\frac{M^{Z+}}{M}}^0 > \varphi_{\frac{H^+}{H_2}}^0$: (–) К: $M^{Z+} + Ze \rightarrow M$. На

инертном аноде при электролизе сульфатов металлов выделяется кислород, серная кислота регенерируется в растворе.

Электролиз с растворимым анодом используют при *электролитическом рафинировании* (очистке) черновых металлов (меди, серебра, олова и др.). В электролизере без диафрагмы анодом является металл, подвергаемый очистке. При включении тока катионы основного металла и металлов-примесей с меньшим потенциалом переходят в раствор. Металлы-примеси с большим потенциалом оседают из анода в виде шлама. На катоде происходит преимущественное выделение основного металла, поскольку концентрация ионов примесей в растворе мала и в соответствии с уравнением Нернста их потенциалы уменьшаются.

При электролитическом рафинировании меди содержание основного металла увеличивается от 98...99 % (черновая медь) до 99,92...99,96 % (медь, используемая в электротехнике). Анодами являются отливки из черновой меди, катодами — помещаемые между ними тонкие листы электролитической меди, электролитом — водный раствор сульфата меди с добавкой серной кислоты для повышения электрической проводимости:



Примеси золота и серебра выпадают в виде шлама, а цинк, никель, железо, сурьма и мышьяк переходят в раствор.

Электролизом расплавов солей и оксидов получают алюминий, магний, натрий, литий, бериллий, кальций и некоторые сплавы. Технологические процессы такого типа сопровождаются высокой температурой и большим расходом электроэнергии. Для понижения температуры плавления и увеличения электрической проводимости применяют смеси солей. Необходимо решать и экологические проблемы, так как при получении алюминия из расплава Al_2O_3 и криолита $\text{Na}_3[\text{AlF}_6]$ в атмосферу выделяются токсичные соединения фтора, а в производстве магния — очень ядовитый диоксин. В технике электролиз используется в таких процессах, как гальванопластика, гальваностегия, электрохимическая обработка металлов, электромеханическая заточка и шлифование, очистка поверхностей от жировых и оксидных пленок.

Гальванопластика — процесс получения изделий путем электролиза. На формы из алюминия электролитически наносят медный слой нужной

толщины, а затем алюминий вытравливают раствором кислоты или щелочи. Получают тонкостенные (порядка микрометров) медные изделия сложной формы, используемые в радиотехнике и приборостроении. *Гальваностегия* — процесс нанесения металлических покрытий (гальванопокрытий) путем электролиза. Толщина покрытий составляет 1...100 мкм. Для получения покрытий с хорошей адгезией (сцепляемостью) и эстетическим внешним видом поверхность изделия предварительно подвергают механической, химической и электрохимической обработке.

Выражая, с одной стороны, массу металла покрытия, согласно обобщенному уравнению законов Фарадея, а с другой, — как произведение плотности металла на его объем, можно определить толщину металлического покрытия δ :

$$\begin{aligned}\rho S \delta &= \frac{M_A}{ZF} I t \eta, \\ \delta &= \frac{M_A}{ZF \rho} \frac{I}{S} t \eta,\end{aligned}\quad (17.31)$$

где ρ — плотность; S — площадь поверхности, на которую наносится металлическое покрытие; M_A — молярная масса атомов; Z — зарядовое число катиона металла покрытия; F — постоянная Фарадея; t — время процесса; η — коэффициент выхода по току; $\frac{I}{S} = i$ — катодная плотность тока.

Электролиз используют для анодирования алюминия. Алюминиевое изделие является анодом, коррозионно-стойкая сталь — катодом, раствор кислоты (серной, фосфорной и др.) — электролитом. При протекании тока на катоде выделяется водород, а на аноде образуется мелкопористая и очень прочная пленка оксида алюминия, которую пропитывают разными составами для улучшения внешнего вида и повышения коррозионной стойкости.

17.6. Кинетика электрохимических процессов

Кинетика электрохимических реакций изучает скорости и механизмы электродных процессов и базируется на основных положениях химической кинетики (см. § 7.1). При этом учитывается, что скорость электрохимической реакции определяется силой тока, протекающего через электрод. Для характеристики скорости электродных процессов используют значение *плотности тока* i , равной отношению величины силы тока I к площади поверхности электрода S :

$$i = \frac{I}{S}.$$

Поскольку электрохимические реакции представляют собой разновидность гетерогенных процессов, *скорость электродного процесса* определяется как количество вещества, реагирующего на единице площади поверхности электрода в единицу времени. С учетом законов Фарадея

$$r = \frac{m}{M_A St} = \frac{I}{ZFS} = \frac{i}{ZF}, \quad (17.32)$$

где r — скорость электродного процесса, моль/(м² · с); i — плотность тока, А/м²; S — площадь поверхности электрода, м². Из (17.32) следует, что $i = ZFr$.

В состоянии равновесия скорости катодного и анодного процессов равны, следовательно, равны и плотности тока, протекающего при восстановлении i_k и окислении i_a :

$$i_k = i_a = i_0,$$

где i_0 — *плотность тока обмена*, зависящая от природы электродного процесса, активности веществ-участников реакции и температуры.

При прохождении электрического тока равновесное состояние ЭХС нарушается и значение электродного потенциала изменяется. Явление изменения равновесного электродного потенциала при прохождении тока через ЭХС, а также значение изменения потенциала $\eta = \Delta\phi$, называют *поляризацией электрода*. Катодную η_k и анодную η_a поляризации рассчитывают, используя выражения

$$\eta_k = \phi_{kI} - \phi_k; \quad \eta_a = \phi_{aI} - \phi_a,$$

где ϕ_k , ϕ_{kI} , ϕ_a , ϕ_{aI} — равновесные и неравновесные потенциалы катода и анода соответственно. При поляризации потенциал анода увеличивается, а катода — уменьшается, поэтому катодная поляризация имеет знак «−» ($\eta_k < 0$), а анодная — знак «+» ($\eta_a > 0$). С увеличением плотности тока электродная поляризация возрастает.

Связь между величинами поляризации и плотности тока выражается с помощью кинетических уравнений или графических зависимостей, построенных в координатах i — ϕ_I , I — ϕ_I или $\lg i$ — η , называемых *поляризационными кривыми*. На рис. 17.5 приведены поляризационные кривые, вырождающиеся в прямые ли-

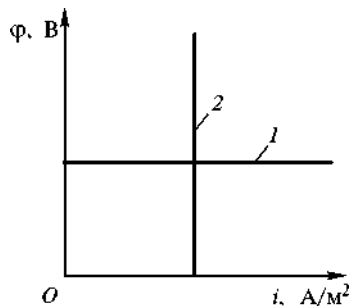


Рис. 17.5. Поляризационные кривые для идеально неполяризуемого (1) и идеально поляризуемого (2) электродов

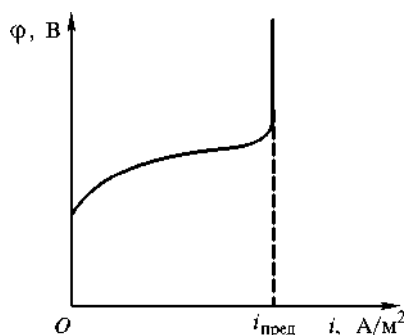


Рис. 17.6. Анодная поляризационная кривая (концентрационная поляризация; $i_{\text{пред}}$ — предельная плотность тока)

нии, параллельные осям координат, для идеально неполяризуемого ($\phi = \text{const}$ при любой плотности или силе тока) и идеально поляризуемого ($I = \text{const}$ при любом потенциале) электродов. Потенциал анода плавно увеличивается с ростом плотности тока, но по достижении некоторого значения $i_{\text{пред}}$, называемого *предельной плотностью тока*, на поляризационной кривой наблюдается резкое увеличение потенциала (рис. 17.6). Предельная плотность тока характеризует максимальную скорость электродного процесса в данных условиях.

На рис. 17.7 изображены поляризационные кривые для гальванического элемента (а) и электролизера (б). В обоих случаях поляризация играет отрицательную роль: в ГЭ снижает рабочее напряжение U по сравнению с ЭДС E , в электролизере увеличивает напряжение разложения $U_{\text{нр}}$ электролита, что является причиной перерасхода электроэнергии. Положительную роль поляризация играет при выделении на катоде металлов, стоящих в ряду стандартных потенциалов до водорода, из водных растворов их солей.

Поляризация в гальваническом элементе $\eta_{\text{ГЭ}}$ и в электролизере η равна сумме катодной и анодной поляризаций:

$$\eta_{\text{ГЭ}} = |\eta_{\text{к}}| + |\eta_{\text{а}}|, \quad \eta = |\eta_{\text{к}}| + |\eta_{\text{а}}|.$$

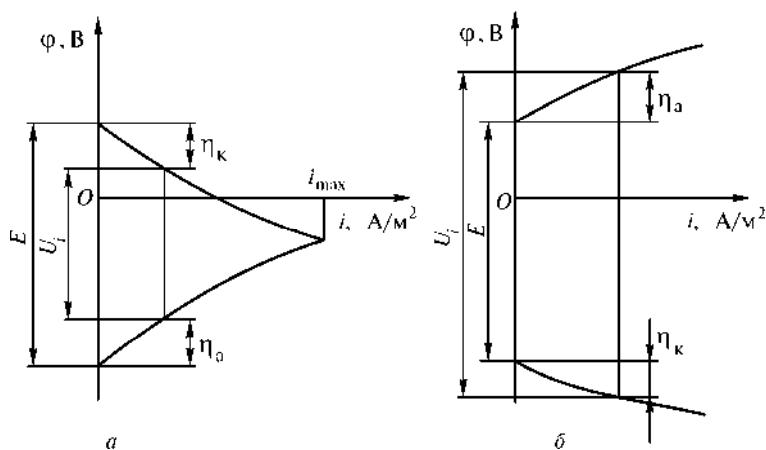


Рис. 17.7. Катодные и анодные поляризационные кривые для гальванического элемента (а) и электролизера (б)

Учитывая омическое падение напряжения $\Sigma U = I(R_1 + R_2)$, для гальванического элемента получают

$$U = E - \eta_{\text{гэ}} - I(R_1 + R_2),$$

для электролизера

$$U_{\text{нр}} = E + \eta_{\text{э}} + I(R_1 + R_2).$$

При большем значении поляризации ГЭ получают меньший ток

$$I = \frac{E - U - \eta_{\text{гэ}}}{R_1 + R_2},$$

и при некотором значении плотности тока i_{max} в гальваническом элементе, находящемся в полностью поляризованном состоянии, потенциалы катода и анода могут стать равными друг другу, т.е. $U = 0$. В действительности полная поляризация невозможна, так как внутреннее сопротивление $R_2 \neq 0$.

Явление электродной поляризации обусловлено тем, что гетерогенный электрохимический процесс представляет собой ряд последовательных стадий:

- 1) массоперенос реагентов из объема электролита к поверхности электрода и продуктов реакции в обратном направлении;
- 2) адсорбция реагентов на поверхности электрода и десорбция продуктов реакции с его поверхности;
- 3) переход заряженных частиц через границу раздела фаз металл — раствор электролита, т.е. разряд или ионизация (электрохимическая стадия);
- 4) фазовые превращения, сопровождающиеся образованием или разрушением твердых веществ, выделением или поглощением газов;
- 5) химические реакции, предшествующие электрохимической стадии или протекающие следом за ней.

При мгновенном протекании этих стадий поляризация как явление отсутствовала бы, однако на практике они идут с конечными скоростями. Самая медленная стадия (лимитирующая) определяет скорость всего электродного процесса и является причиной поляризации. Если лимитирующая стадия известна, вместо термина «поляризация» используют термин «перенапряжение». При торможении электродного процесса стадиями массопереноса перенапряжение называют *диффузионным*. Если самой медленной стадией является стадия разрядки (ионизации), возникает *электрохимическое* перенапряжение. Различают также адсорбционное, фазовое и реакционное перенапряжения. Каждый вид перенапряжения обусловлен специфическим механизмом и описывается собственными кинетическими уравнениями.

Диффузионным перенапряжением (или *концентрационной поляризацией*) называют изменение потенциала электрода при прохождении тока, обусловленное изменением концентрации (активности) реагента в приэлектродном слое. Этот слой называют также диффузионным.

В элементе Даниэля—Якоби диффузионное перенапряжение обусловлено различием концентраций ионов меди и цинка в диффузионном слое (C_s) и в объеме раствора (C_0): на катоде $C_s \text{Cu}^{2+} < C_0 \text{Cu}^{2+}$; на аноде $C_s \text{Zn}^{2+} > C_0 \text{Zn}^{2+}$. Согласно уравнению Нернста, для электрода первого рода концентрационная поляризация пропорциональна логарифму отношения активностей (концентраций) ионов металлов в диффузионном слое и в объеме раствора:

$$\eta_d = \frac{RT}{ZF} \ln \frac{a_s}{a_0} \quad (17.33)$$

и при температуре $T = 298 \text{ К}$ для идеальной системы

$$\eta_d \cong \frac{0,059}{Z} \lg \frac{C_s}{C_0}.$$

Анализ выражения (17.33) показывает, что анодная концентрационная поляризация положительна, а катодная — отрицательна.

Диффузионное перенапряжение уменьшается с увеличением коэффициента диффузии, температуры и концентрации реагента, а также с уменьшением плотности тока и толщины диффузионного слоя (последнее достигается принудительным перемешиванием раствора).

Электрохимическим перенапряжением называют изменение потенциала электрода при прохождении тока, обусловленное замедлением электрохимического процесса.

В 1930–1940 гг. М. Фольмер, Т. Эрдей-Груз и А.Н. Фрумкин разработали для объяснения электрохимического перенапряжения *теорию замедленного разряда*, основанную на общих положениях химической кинетики, связывающих скорость процесса с энергией активации. Электрохимические реакции, как и химические, совершаются в том случае, если средняя энергия реагирующих частиц больше или равна энергии активации. Скорость реакции можно увеличить повышением температуры (рост доли активных молекул) или применением катализатора (снижение энергии активации).

Энергия активации электрохимической реакции зависит также от значения электродного потенциала и соответственно электрохимического перенапряжения. При малых значениях плотности тока мало перенапряжение, система незначительно отклоняется от равновесия. При этом энергия активации велика, а скорость процесса в обоих направлениях низкая. С увеличе-

нием потенциала константа скорости процесса восстановления уменьшается, а константа скорости процесса окисления увеличивается.

Авторами теории замедленного разряда было показано, что при прохождении через ЭХС значительного тока зависимость электрохимического перенапряжения $\eta_{\text{эл}}$ от плотности тока i определяется уравнением

$$\eta_{\text{эл}} = \frac{RT}{\alpha ZF} \ln i_0 - \frac{RT}{\alpha ZF} \ln i, \quad (17.34)$$

где плотность тока обмена i_0 и коэффициент переноса α — кинетические параметры процесса. С введением обозначений $a = \frac{2,3RT}{\alpha ZF} \lg i_0$ и $b = -\frac{2,3RT}{\alpha ZF}$ уравнение (17.34) преобразуется к виду

$$\eta_{\text{эл}} = a + b \lg i. \quad (17.35)$$

Первоначально уравнение (17.35) было экспериментально получено Тафелем в 1905 г. и названо его именем. Величины a и b называют тафелевскими константами. Константа a численно равна значению электрохимической поляризации при единичной плотности тока. Тафелевские константы можно определить по графику зависимости (17.35), которая в координатах $\lg i - \eta_{\text{эл}}$ представляет собой прямую линию (рис. 17.8). Значение a соответствует отрезку, отсекаемому прямой на оси ординат при $\lg i = 0$, величина b — тангенсу угла наклона α прямой к оси абсцисс. Уравнение Тафеля (17.35) отражает влияние материала электрода на перенапряжение, так как постоянные a и b неодинаковы для различных металлов (см. табл. П.6.4).

Очевидно, что для выбора оптимальных условий проведения электрохимических процессов необходимо определить наиболее медленную стадию, изучить ее природу. Выяснение механизма лимитирующей стадии электродного процесса позволяет подобрать специальные вещества — *деполяризаторы*, введение которых в электролит или материал электрода позволяет уменьшить величину электродной поляризации, т.е. приводит к ослаблению поляризационных явлений (*деполяризации*).

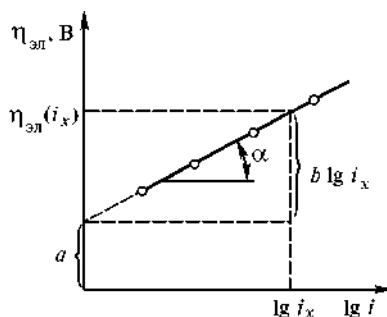


Рис. 17.8. Зависимость электрохимической поляризации электрода от логарифма плотности тока

♦ Практические занятия

Электрохимические процессы

Примеры решения задач

Задача 1. Вычислить электродный потенциал цинка при $T = 298 \text{ K}$ в растворе хлорида цинка ZnCl_2 , в котором активность ионов Zn^{2+} равна 0,07.

Решение. Согласно уравнению Нернста, электродный потенциал металлического электрода при $T = 298 \text{ K}$

$$\varphi_{\frac{\text{M}^{Z+}}{\text{M}}} = \varphi_{\frac{\text{M}^{Z+}}{\text{M}}}^0 + \frac{0,059}{Z} \lg a_{\text{M}^{Z+}}.$$

Уравнение для заданного электрода имеет вид

$$\varphi_{\frac{\text{Zn}^{2+}}{\text{Zn}}} = \varphi_{\frac{\text{Zn}^{2+}}{\text{Zn}}}^0 + \frac{0,059}{2} \lg a_{\text{Zn}^{2+}} = -0,763 + \frac{0,059}{2} \lg 0,07 = -0,797 \text{ В}.$$

Задача 2. Вычислить ЭДС серебряно-никелевого гальванического элемента при $T = 25 \text{ }^\circ\text{C}$, в котором активности ионов Ag^+ и Ni^{2+} соответственно равны 0,1 и 0,005.

Решение. Потенциалы отдельных электродов, согласно уравнению Нернста, (см. задачу 1) равны:

$$\varphi_{\frac{\text{Ag}^+}{\text{Ag}}} = \varphi_{\frac{\text{Ag}^+}{\text{Ag}}}^0 + \frac{0,059}{1} \lg a_{\text{Ag}^+} = 0,799 + 0,059 \lg 0,1 = 0,799 - 0,059 = 0,740 \text{ В};$$

$$\begin{aligned} \varphi_{\frac{\text{Ni}^{2+}}{\text{Ni}}} &= \varphi_{\frac{\text{Ni}^{2+}}{\text{Ni}}}^0 + \frac{0,059}{2} \lg a_{\text{Ni}^{2+}} = -0,250 + \frac{0,059}{2} \lg 0,005 = -0,250 - 0,070 = \\ &= -0,318 \text{ В}. \end{aligned}$$

Из двух электродов катодом будет серебряный электрод, так как у него потенциал больше. ЭДС равна разности потенциалов катода и анода:

$$E = \varphi_{\frac{\text{Ag}^+}{\text{Ag}}} - \varphi_{\frac{\text{Ni}^{2+}}{\text{Ni}}} = 0,740 - (-0,318) = 1,058 \text{ В}.$$

Задача 3. Вычислить PR_{AgI} при $T = 298 \text{ K}$, если потенциал серебряного электрода, погруженного в насыщенный раствор иодида серебра, равен 0,325 В.

Решение. Потенциал серебряного электрода, согласно уравнению Нернста, равен:

$$\varphi_{\frac{\text{Ag}^+}{\text{Ag}}} = \varphi_{\frac{\text{Ag}^+}{\text{Ag}}}^0 + 0,059 \lg a_{\text{Ag}^+}.$$

Логарифм активности ионов серебра

$$\lg a_{\text{Ag}^+} = \frac{\varphi_{\frac{\text{Ag}^+}{\text{Ag}}} - \varphi_{\frac{\text{Ag}^+}{\text{Ag}}}^0}{0,059} = \frac{0,325 - 0,799}{0,059} = -8,034.$$

Следовательно, активность ионов серебра равна

$$a_{\text{Ag}^+} = 10^{-8,034} = 9,25 \cdot 10^{-9}.$$

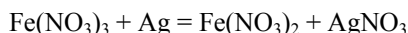
В соответствии с уравнением диссоциации электролита $\text{AgI}_{(т)} \rightleftharpoons \text{Ag}^+ + \text{I}^-$, такая же активность ионов иода в растворе: $a_{\text{I}^-} = 9,25 \cdot 10^{-9}$.

Произведение растворимости (произведение активностей) иодида серебра

$$\text{ПР}_{\text{AgI}} = a_{\text{Ag}^+} a_{\text{I}^-} = (9,25 \cdot 10^{-9})^2 = 8,56 \cdot 10^{-17}.$$

Табличное значение $\text{ПР}_{\text{AgI}} = 8,50 \cdot 10^{-17}$ (см. табл. П.4.11).

Задача 4. Определить направление самопроизвольного протекания реакции



если активности в водном растворе равны:

$$a_{\text{Fe}^{3+}} = 0,01, \quad a_{\text{Fe}^{2+}} = 0,001, \quad a_{\text{Ag}^+} = 0,01.$$

Решение. Значения стандартных электродных потенциалов взаимодействующих электрохимических систем составляют:

$$\begin{aligned} \text{Fe}^{3+} + e &= \text{Fe}^{2+}, \quad \varphi_{\frac{\text{Fe}^{3+}}{\text{Fe}^{2+}}}^0 = 0,771 \text{ В}; \\ \text{Ag}^+ + e &= \text{Ag}, \quad \varphi_{\frac{\text{Ag}^+}{\text{Ag}}}^0 = 0,799 \text{ В}. \end{aligned}$$

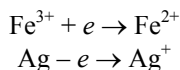
Значения электродных потенциалов при указанных активностях ионов равны:

$$\begin{aligned} \varphi_{\frac{\text{Fe}^{3+}}{\text{Fe}^{2+}}} &= \varphi_{\frac{\text{Fe}^{3+}}{\text{Fe}^{2+}}}^0 + \frac{0,059}{1} \lg \frac{a_{\text{Fe}^{3+}}}{a_{\text{Fe}^{2+}}} = 0,771 + 0,059 \lg \frac{0,01}{0,001} = 0,771 + 0,059 = 0,830 \text{ В}; \\ \varphi_{\frac{\text{Ag}^+}{\text{Ag}}} &= \varphi_{\frac{\text{Ag}^+}{\text{Ag}}}^0 + \frac{0,059}{1} \lg a_{\text{Ag}^+} = 0,799 + 0,059 \lg 0,01 = 0,799 - 0,059 \cdot 2 = 0,681 \text{ В}. \end{aligned}$$

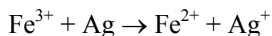
В данном случае

$$\varphi_{\frac{\text{Fe}^{3+}}{\text{Fe}^{2+}}} > \varphi_{\frac{\text{Ag}^+}{\text{Ag}}}$$

Полуреакция, у которой потенциал больше, будет протекать в направлении восстановления окисленной формы окислителя, а полуреакция, у которой потенциал меньше — в направлении окисления восстановленной формы восстановителя, что соответствует процессам:



Суммируя обе полуреакции, получают суммарное уравнение самопроизвольно протекающей реакции в ионном виде:

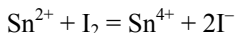


Таким образом, заданная реакция самопроизвольно будет протекать в прямом направлении (слева направо).

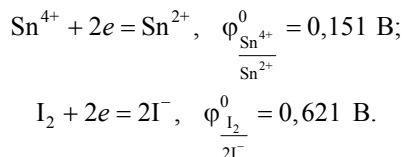
Задача 5. Рассчитать при $T = 298 \text{ K}$ константу равновесия реакции



Решение. Уравнение реакции в ионно-молекулярной форме имеет вид



В реакции участвуют две электрохимические системы:



Значение стандартной ЭДС элемента, построенного на этих полуреакциях

$$E^0 = \varphi_{\frac{\text{I}_2}{2\text{I}^-}}^0 - \varphi_{\frac{\text{Sn}^{4+}}{\text{Sn}^{2+}}}^0 = 0,621 - 0,151 = 0,470 \text{ В}.$$

Тогда константа равновесия реакции

$$\begin{aligned}\ln K_a^0 &= \frac{ZF}{RT} E^0 = \frac{2 \cdot 96485}{8,31 \cdot 298} 0,470 = 36,62; \\ K_a^0 &= e^{36,62} = 8,01 \cdot 10^{15}.\end{aligned}$$

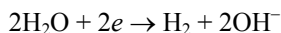
Задача 6. Написать уравнения электродных процессов, протекающих при электролизе водного раствора сульфата магния MgSO_4 с инертными электродами.

Решение. Стандартный электродный потенциал системы $\text{Mg}^{2+} + 2e = \text{Mg}$ равен $\varphi_{\text{Mg}^{2+}/\text{Mg}}^0 = -2,363$ В. Сульфат магния является солью, образованной слабым основа-

нием и сильной кислотой, поэтому вследствие гидролиза среда в его водном растворе будет слабокислотной ($\text{pH} < 7$). Следовательно, потенциал водородного электрода

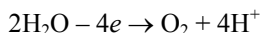
$$\varphi_{\text{H}^+/\text{H}_2} > -0,059\text{pH} = -0,059 \cdot 7 \approx -0,413 \text{ В.}$$

На катоде будет проходить процесс с наибольшим значением потенциала, т.е. электрохимическое восстановление воды с выделением водорода:



а ионы магния Mg^{2+} будут накапливаться в прикатодном пространстве.

На аноде будет происходить электрохимическое окисление воды, приводящее к выделению кислорода:



поскольку отвечающий этой системе электродный потенциал кислородного электрода в слабокислотной среде:

$$\varphi_{\text{O}_2, 4\text{H}^+/\text{H}_2\text{O}} < 1,229 - 0,059\text{pH} = 1,229 - 0,413 \approx 0,816 \text{ В}$$

значительно меньше, чем стандартный потенциал, характеризующий систему:

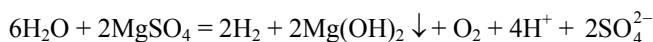
$$\text{S}_2\text{O}_8^{2-} + 2e = 2\text{SO}_4^{2-}; \quad \varphi_{\text{S}_2\text{O}_8^{2-}/2\text{SO}_4^{2-}}^0 = 2,01 \text{ В.}$$

Ионы SO_4^{2-} будут накапливаться в прианодном пространстве.

Умножая уравнение катодного процесса на 2 для подведения баланса по электронам и складывая его с уравнением анодного процесса, получают суммарное уравнение процесса электролиза:



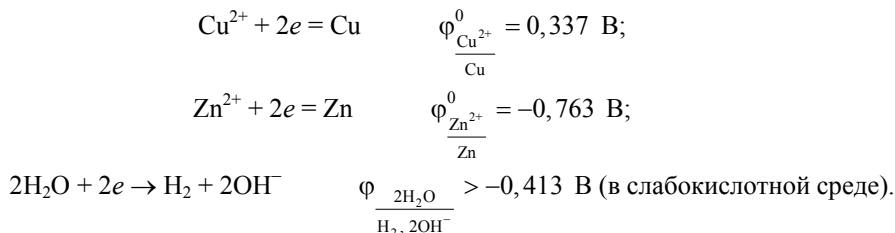
Принимая во внимание, что одновременно происходит накопление ионов магния в прикатодном пространстве и сульфат-ионов в прианодном пространстве, итоговое уравнение процесса можно записать так:



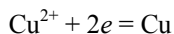
Следует учитывать, что гидроксид магния — малорастворимое соединение.

Задача 7. Написать уравнения процессов, протекающих при электролизе водного раствора, содержащего смесь солей: $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ и ZnBr_2 . Электроды графитовые.

Решение. На катоде возможно протекание следующих процессов:

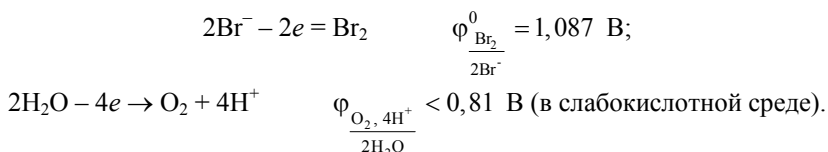


Необходимо учитывать, что выделение водорода протекает со значительным перенапряжением. Наибольший потенциал у первого процесса, поэтому на катоде будут восстанавливаться ионы меди:

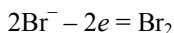


В прикатодном пространстве накапливаются ионы цинка Zn^{2+} .

На аноде возможно протекание следующих процессов:

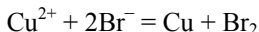


Нитрат-ионы NO_3^- в водных растворах на аноде обычно не окисляются. Несмотря на то, что потенциал второго процесса меньше, но из-за значительного перенапряжения выделения кислорода при больших плотностях тока осуществляется окисление бромид-ионов:

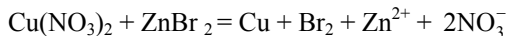


В прианодном пространстве накапливаются нитрат-ионы NO_3^- .

Суммарное уравнение процесса электролиза можно получить сложением уравнений катодного и анодного процессов:



Принимая во внимание, что одновременно происходит накопление ионов цинка в прикатодном пространстве и нитрат ионов в прианодном пространстве, итоговое уравнение процесса можно записать так:



Задача 8. Серебрение изделий ведется в растворе азотнокислого электролита с плотностью тока 3 А/дм^2 . Рассчитать толщину серебряного слоя, образующегося за 2 мин, если выход по току $\eta = 0,90$. Плотность серебра $\rho = 10\,500 \text{ кг/м}^3$.

Решение. Согласно закону Фарадея, масса выделившегося серебра

$$m_{\text{Ag}} = \frac{M_{\text{Ag}} I t \eta}{Z F},$$

где M_{Ag} — молярная масса атомов серебра, г/моль; I — сила тока, А; t — время, с; η — выход по току; Z — число электронов, участвующих в электродном процессе; F — постоянная Фарадея.

После преобразований находят толщину покрытия

$$m_{\text{Ag}} = \rho S \delta = \frac{M_{\text{Ag}} I t \eta}{Z F}; \quad \delta = \frac{M_{\text{Ag}} I t \eta}{Z F \rho S} = \frac{M_{\text{Ag}} i t \eta}{Z F \rho},$$

где ρ — плотность металла, г/м³; $i = I/S$ — плотность тока, А/м².

Учитывая соответствующие размерности, вычисляют:

$$\delta = \frac{107,9 \cdot 3 \cdot 10^2 \cdot 120 \cdot 0,90}{1 \cdot 96485 \cdot 10500 \cdot 10^3} = 3,45 \cdot 10^{-6} \text{ м.}$$

Задачи для самостоятельного решения

1–5. Вычислите потенциал данного электрода при $T = 298 \text{ К}$ в растворе электролита, если дана активность потенциалопределяющего иона.

| № | Электрод | Активность иона |
|---|----------------------------|------------------------------|
| 1 | $\text{Cu}^{2+} \text{Cu}$ | $a_{\text{Cu}^{2+}} = 0,003$ |
| 2 | $\text{Cd}^{2+} \text{Cd}$ | $a_{\text{Cd}^{2+}} = 0,01$ |
| 3 | $\text{Co}^{2+} \text{Co}$ | $a_{\text{Co}^{2+}} = 0,005$ |
| 4 | $\text{Fe}^{2+} \text{Fe}$ | $a_{\text{Fe}^{2+}} = 0,007$ |
| 5 | $\text{Ni}^{2+} \text{Ni}$ | $a_{\text{Ni}^{2+}} = 0,002$ |

6–10. Вычислите активность указанных ионов в растворе электролита при $T = 298 \text{ К}$, если дано значение потенциала электрода.

| № | Электрод | Электродный потенциал, В | Ион |
|----|--|--------------------------|------------------|
| 6 | $\text{Mn}^{2+} \text{Mn}$ | –1,25 | Mn^{2+} |
| 7 | $\text{H}^+ \text{H}_2, \text{Pt}$ | –0,24 | H^+ |
| 8 | $\text{Co}^{2+} \text{Co}$ | –0,31 | Co^{2+} |
| 9 | $\text{Pb}^{2+} \text{Pb}$ | –0,18 | Pb^{2+} |
| 10 | $\text{Cl}^- \text{Cl}_2, \text{Pt} (p_{\text{Cl}_2} = 1 \text{ атм})$ | 1,20 | Cl^- |

11–20. Вычислите ЭДС гальванического элемента при указанных активностях ионов в растворах. Напишите уравнения процессов, протекающих на аноде и катоде, уравнение токообразующей реакции, составьте схему гальванического элемента.

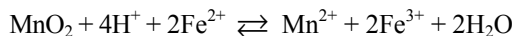
| № | Электрод 1 | Электрод 2 |
|----|--|--|
| 11 | $\text{Pb}^{2+} \text{Pb}, a_{\text{Pb}^{2+}} = 0,01$ | $\text{Zn}^{2+} \text{Zn}, a_{\text{Zn}^{2+}} = 0,001$ |
| 12 | $\text{Ni}^{2+} \text{Ni}, a_{\text{Ni}^{2+}} = 0,01$ | $\text{Pd}^{2+} \text{Pd}, a_{\text{Pd}^{2+}} = 0,005$ |
| 13 | $\text{Zn}^{2+} \text{Zn}, a_{\text{Zn}^{2+}} = 0,001$ | $\text{Zn}^{2+} \text{Zn}, a_{\text{Zn}^{2+}} = 0,01$ |
| 14 | $\text{Pb}^{2+} \text{Pb}, a_{\text{Pb}^{2+}} = 0,01$ | $\text{Ag}^+ \text{Ag}, a_{\text{Ag}^+} = 0,1$ |
| 15 | $\text{Fe}^{2+} \text{Fe}, a_{\text{Fe}^{2+}} = 0,004$ | $\text{Ni}^{2+} \text{Ni}, a_{\text{Ni}^{2+}} = 0,2$ |
| 16 | $\text{Co}^{2+} \text{Co}, a_{\text{Co}^{2+}} = 0,01$ | $\text{Mn}^{2+} \text{Mn}, a_{\text{Mn}^{2+}} = 0,2$ |
| 17 | $\text{Cu}^{2+} \text{Cu}, a_{\text{Cu}^{2+}} = 0,01$ | $\text{Ag}^+ \text{Ag}, a_{\text{Ag}^+} = 0,5$ |
| 18 | $\text{Fe}^{2+} \text{Fe}, a_{\text{Fe}^{2+}} = 0,1$ | $\text{Ti}^{3+} \text{Ti}, a_{\text{Ti}^{3+}} = 0,005$ |
| 19 | $\text{Al}^{3+} \text{Al}, a_{\text{Al}^{3+}} = 0,1$ | $\text{Sn}^{2+} \text{Sn}, a_{\text{Sn}^{2+}} = 0,05$ |
| 20 | $\text{Ag}^+ \text{Ag}, a_{\text{Ag}^+} = 0,5$ | $\text{Co}^{2+} \text{Co}, a_{\text{Co}^{2+}} = 0,1$ |

21–25. По известным значениям ЭДС гальванического элемента при $T = 298 \text{ K}$, составленного из указанных электродов, определите неизвестную активность ионов. Составьте схему гальванического элемента.

| № | Электрод 1 | Электрод 2 | ЭДС, В |
|----|---|---|--------|
| 21 | $\text{Ag}^+ \text{Ag}, a_{\text{Ag}^+} = 0,1$ | $\text{Cd}^{2+} \text{Cd}, a_{\text{Cd}^{2+}} = ?$ | 1,16 |
| 22 | $\text{Ni}^{2+} \text{Ni}, a_{\text{Ni}^{2+}} = ?$ | $\text{Co}^{2+} \text{Co}, a_{\text{Co}^{2+}} = 0,05$ | 0,00 |
| 23 | $\text{Mn}^{2+} \text{Mn}, a_{\text{Mn}^{2+}} = 0,1$ | $\text{Pb}^{2+} \text{Pb}, a_{\text{Pb}^{2+}} = ?$ | 1,10 |
| 24 | $\text{Zn}^{2+} \text{Zn}, a_{\text{Zn}^{2+}} = ?$ | $\text{Ni}^{2+} \text{Ni}, a_{\text{Ni}^{2+}} = 0,05$ | 0,60 |
| 25 | $\text{Fe}^{2+} \text{Fe}, a_{\text{Fe}^{2+}} = 0,01$ | $\text{Al}^{3+} \text{Al}, a_{\text{Al}^{3+}} = ?$ | 1,30 |

26. Вычислите ЭДС гальванического элемента, составленного из двух водородных электродов, растворы которых имеют $\text{pH} = 2$ и $\text{pH} = 4$.

27. Пользуясь справочными данными о стандартных электродных потенциалах полуреакций, рассчитайте при температуре 298 K константу равновесия реакции

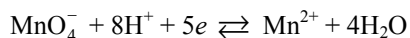
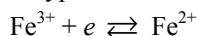


28. Гальванический элемент составлен из двух электродов $\text{Fe}^{3+}, \text{Fe}^{2+} \mid \text{Pt}$ и $\text{Ag}^+ \mid \text{Ag}$. Условия стандартные. Определите катод и анод, напишите уравнение токообразующей реакции и рассчитайте ее константу равновесия.

29–34. Пользуясь справочными данными о стандартных электродных потенциалах полуреакций, определите направление окислительно-восстановительной реакции. Рассчитайте значение константы равновесия.

| № | Окислительно-восстановительная реакция |
|----|---|
| 29 | $\text{Fe}^{2+} + \text{S} + 2\text{H}^+ \rightleftharpoons \text{Fe}^{3+} + \text{H}_2\text{S}$ |
| 30 | $\text{MnO}_4^- + 5\text{Co}^{2+} + 8\text{H}^+ \rightleftharpoons \text{Mn}^{2+} + 5\text{Co}^{3+} + 4\text{H}_2\text{O}$ |
| 31 | $2\text{Fe}^{3+} + \text{Cu} \rightleftharpoons 2\text{Fe}^{2+} + \text{Cu}^{2+}$ |
| 32 | $2\text{Fe}^{2+} + \text{Sn}^{4+} \rightleftharpoons 2\text{Fe}^{3+} + \text{Sn}^{2+}$ |
| 33 | $2\text{MnO}_4^- + 5\text{PbSO}_4 + 2\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons 2\text{Mn}^{2+} + 5\text{PbO}_2 + 4\text{H}^+ + 5\text{SO}_4^{2-}$ |
| 34 | $5\text{Sn}^{4+} + 2\text{Mn}^{2+} + 8\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons 5\text{Sn}^{2+} + 2\text{MnO}_4^- + 16\text{H}^+$ |

35. Гальванический элемент составлен из двух электродов, в основе функционирования которых лежат следующие полуреакции:



Пользуясь значениями стандартных электродных потенциалов, определите катод и анод, напишите уравнение токообразующей реакции и рассчитайте константу равновесия.

36. Вычислите PR_{AgSCN} при $T = 298 \text{ K}$, если потенциал серебряного электрода, погруженного в насыщенный раствор роданида серебра, равен $0,447 \text{ В}$.

37. Вычислите $\text{PR}_{\text{Fe(OH)}_2}$ при $T = 298 \text{ K}$, если потенциал железной пластины, погруженной в насыщенный раствор Fe(OH)_2 , равен $(-0,595 \text{ В})$.

38–42. Напишите уравнения процессов, протекающих при электролизе водных растворов электролитов с указанными электродами.

| № | Электролит | Электроды |
|----|---------------------|-------------|
| 38 | $\text{Fe(NO}_3)_3$ | графитовые |
| 39 | NaCl | Al |
| 40 | CuSO_4 | Cu |
| 41 | CuBr_2 | Cd |
| 42 | AgNO_3 | Ni |
| 43 | $\text{Ca(NO}_3)_2$ | Pt |
| 44 | MnCl_2 | Ni |

45–49. Напишите уравнения процессов, протекающих при электролизе водных растворов двух электролитов с графитовыми электродами.

| № | Электролиты |
|----|--|
| 45 | $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$, KI |
| 46 | ZnCl_2 , $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ |
| 47 | MnCl_2 , NiSO_4 |
| 48 | CuBr_2 , K_2SO_4 |
| 49 | $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$, PdCl_2 |

50. Для оцинкования изделий электроосаждением можно воспользоваться раствором сульфата цинка ZnSO_4 . Рассчитайте время, за которое толщина покрытия достигнет 100 мкм, если плотность тока равна 2 А/дм^2 , а выход по току равен 0,90. Плотность цинка принять равной 7140 кг/м^3 .

51. Электрохимическое лужение изделий проводится из раствора сульфата олова (II) SnSO_4 при плотности тока $2,5 \text{ А/дм}^2$ до образования слоя олова толщиной 10 мкм. Определите продолжительность процесса, если выход по току равен 0,95. Плотность олова принять равной 7300 кг/м^3 .

52. Определите время, необходимое для электрохимического покрытия поверхности изделия площадью $13,5 \text{ см}^2$ слоем золота толщиной 10 мкм, если золочение ведется из раствора $\text{K}[\text{Au}(\text{CN})_2]$ при плотности тока $0,2 \text{ А/дм}^2$ и выходе по току 0,70. Плотность золота принять равной 19300 кг/м^3 .

53. Изделие необходимо покрыть слоем никеля толщиной 20 мкм. Рассчитайте площадь покрытия, если при выходе по току 0,90 и силе тока 1000 А процесс длится 1,5 ч. Плотность никеля принять равной 8900 кг/м^3 .

54. Через водный раствор иодида бария пропускают в течение 18 мин ток силой 5,2 А. Напишите уравнения процессов, протекающих на электродах. Определите количества веществ, выделившихся на электродах.

55. Напишите уравнения электродных процессов, протекающих при электролизе водного раствора NiSO_4 , если оба электрода сделаны из никеля. Определите изменение массы анода после пропускания тока силой 3,2 А в течение 30 мин.

56. Металлический магний получают электролизом расплава MgCl_2 . Определите количество магния, которое можно получить за $t = 8 \text{ ч}$, если сила тока на электролизной установке равна 100 кА.

57. Серебрение изделий из растворов цианистых электролитов ведется при плотности тока $0,3 \text{ А/дм}^2$. Определите время, необходимое для покрытия изделий слоем серебра толщиной 10 мкм, если выход по току равен 0,90. Плотность серебра принять равной $10\,490 \text{ кг/м}^3$.

58. Сколько времени надо проводить электролиз 20 мл 0,15н. раствора сульфата кадмия током силой 0,2 А до полного выделения кадмия, если выход по току составляет 0,93?

59. Через соединенные последовательно растворы SnCl_2 и CuCl_2 пропускали в течение $t = 10$ мин ток силой 3 А. Вычислите количества металла и хлора, выделившихся из каждого раствора в отдельности.

60. При электролизе раствора соли никеля (II) в течение 4,5 ч катод площадью 10 см^2 покрылся слоем никеля толщиной 0,025 мм. Вычислите силу тока и катодную плотность тока, если выход по току составил 0,81. Плотность никеля принять равной 8900 кг/м^3 .

61. При электролизе водного раствора $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3$ в течение $t = 12$ мин на катоде выделилось $m = 0,29$ г хрома. Вычислите силу тока.

62–70. Определите выход по току, если известна масса металла, выделившегося на катоде при электролизе водного раствора электролита. Электроды графитовые.

| № | Электролит | Сила тока, А | Время электролиза, мин | Масса выделившегося металла, г |
|----|------------------------------------|--------------|------------------------|--------------------------------|
| 62 | CoSO_4 | 5 | 20 | 1,6 |
| 63 | NiCl_2 | 4 | 30 | 1,8 |
| 64 | ZnSO_4 | 2 | 40 | 1,2 |
| 65 | AgNO_3 | 2 | 60 | 5,4 |
| 66 | CuSO_4 | 7 | 50 | 5,3 |
| 67 | SnCl_2 | 2 | 90 | 5,1 |
| 68 | $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ | 6 | 20 | 6,9 |
| 69 | $\text{K}[\text{Au}(\text{CN})_2]$ | 0,5 | 60 | 2,9 |
| 70 | CdSO_4 | 8 | 120 | 23,4 |

ЛР 11. Химические источники тока

Цель работы — изучение устройства, принципа действия и влияния различных факторов на характеристики гальванических элементов.

Опыт 1. Измерение ЭДС гальванического элемента и расчет термодинамических характеристик токообразующей реакции. В данном опыте предлагается на основании измерений ЭДС гальванического элемента рассчитать изменение энергии Гиббса $\Delta_r G_T^0$ и константу равновесия K_a^0 окислительно-восстановительной реакции.

Стандартная энергия Гиббса окислительно-восстановительной реакции

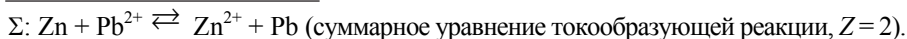
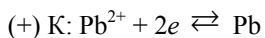
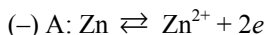
$$\Delta_r G_T^0 = -ZFE^0 = -ZF(\varphi_K^0 - \varphi_A^0),$$

где Z — число электронов, участвующих в реакции (наименьшее общее кратное числа электронов, участвующих в полуреакциях окисления и восстановления);

$F \cong 96\,500$ Кл/моль экв — постоянная Фарадея; E^0 — стандартная ЭДС гальванического элемента; $\varphi_{\text{к}}^0, \varphi_{\text{а}}^0$ — стандартные потенциалы катода и анода. Она связана с константой равновесия K_a^0 токообразующей реакции соотношением (частный случай изотермы химической реакции):

$$K_a^0 = \exp\left(-\frac{\Delta_r G_T^0}{RT}\right).$$

Экспериментально, с помощью высокоомного вольтметра, можно измерить нестандартную ЭДС E гальванического элемента при относительных активностях ионов металлов, отличных от 1, и по (17.8) найти значение E^0 . Например, в гальваническом элементе, составленном из свинцового (Pb и раствор $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ известной концентрации) и цинкового (Zn и раствор ZnSO_4 известной концентрации) электродов, $\text{Zn} \mid \text{Zn}^{2+} \parallel \text{Pb}^{2+} \mid \text{Pb}$ протекают следующие реакции:



Уравнения Нернста для цинкового и свинцового электродов при $T = 298$ К имеют вид

$$\varphi_{\frac{\text{Zn}^{2+}}{\text{Zn}}} = \varphi_{\frac{\text{Zn}^{2+}}{\text{Zn}}}^0 + \frac{0,059}{2} \lg a_{\text{Zn}^{2+}};$$

$$\varphi_{\frac{\text{Pb}^{2+}}{\text{Pb}}} = \varphi_{\frac{\text{Pb}^{2+}}{\text{Pb}}}^0 + \frac{0,059}{2} \lg a_{\text{Pb}^{2+}}.$$

Соответственно уравнение Нернста для свинцово-цинкового гальванического элемента имеет вид

$$E = \varphi_{\text{к}} - \varphi_{\text{а}} = \varphi_{\frac{\text{Pb}^{2+}}{\text{Pb}}}^0 + \frac{0,059}{2} \lg a_{\text{Pb}^{2+}} - \left(\varphi_{\frac{\text{Zn}^{2+}}{\text{Zn}}}^0 + \frac{0,059}{2} \lg a_{\text{Zn}^{2+}} \right) = E^0 + \frac{0,059}{2} \lg \frac{a_{\text{Pb}^{2+}}}{a_{\text{Zn}^{2+}}},$$

где a — активность, в данном случае ионов Pb^{2+} и Zn^{2+} . Активности отдельных ионов неизвестны, поэтому в практических расчетах используют значения средних ионных активностей a_{\pm} и средних ионных коэффициентов активностей γ_{\pm} (см. § 11.2):

$$a_{\pm} \approx \gamma_{\pm} C,$$

где C — молярная концентрация иона. Использование молярной концентрации вместо моляльной (см. § 11.6) допустимо, поскольку плотность разбавленного водного раствора мало отличается от 1 г/мл и масса растворенного вещества значительно меньше массы растворителя. Средние ионные коэффициенты активности в водных растворах сильных электролитов при $T = 298$ К приведены в табл. П.4.13.

Последовательность проведения:

- 1) в ячейки установки (рис. Л.11.1) поместите два сухих химических стакана объемом 100 мл и в один из них налейте примерно 50 мл 0,1M водного раствора сульфата цинка $ZnSO_4$, а в другой — такой же объем 0,01M водного раствора нитрата свинца $Pb(NO_3)_2$;
- 2) опустите в раствор сульфата цинка цинковую пластину или проволочку, в раствор нитрата свинца — свинцовую. Если металлические пластины в результате окисления покрылись слоями оксидов, их поверхность необходимо предварительно очистить мелкой наждачной бумагой и протереть салфеткой, смоченной растворителем;
- 3) соедините электроды солевым мостиком и измерьте ЭДС исследуемого гальванического элемента с помощью высокоомного милливольтметра;
- 4) отключите милливольтметр, выньте солевой мостик из стаканов и поместите его в раствор нитрата калия;
- 5) вымойте стаканы и металлические пластины, последние протрите фильтровальной бумагой (рис. Л.11.1).

Обработка результатов:

- 1) исходные данные, результаты измерений и расчетов, а также выводы занесите в табл. Л.11.1;
- 2) рассчитайте активности ионов Zn^{2+} и Pb^{2+} , для чего используйте табл. П.4.13;

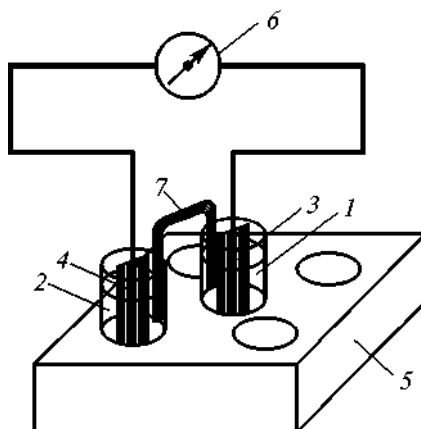


Рис. Л.11.1. Схема установки для измерения ЭДС гальванических элементов:

1 — центральный химический стакан;
 2 — угловой химический стакан; 3 — металлическая пластинка (электрод 1);
 4 — металлическая пластинка (электрод 2);
 5 — сборка (контейнер) для размещения стаканов; 6 — высокоомный милливольтметр; 7 — солевой мостик

Таблица Л.11.1

Результаты эксперимента

| Исходные данные | | | | Результаты измерений | Результаты расчетов | | |
|-------------------------|-------------------------|------------------------------------|-----------------------|-----------------------|------------------------------|-----------|-------------------------|
| C , моль /л | | $\frac{\varphi^0_{M^{z+}}}{M}$, В | | $E_{\text{эксп}}$, В | Активность иона a , моль/л | | $E^0_{\text{эксп}}$, В |
| $ZnSO_4$ | $Pb(NO_3)_2$ | Zn^{2+}/Zn | Pb^{2+}/Pb | | Zn^{2+} | Pb^{2+} | |
| Результаты расчетов | | | | | Выводы | | |
| $E^0_{\text{теор}}$, В | $\eta_{\text{абс}}$, В | $\eta_{\text{отн}}$, % | $\Delta_r G^0_T$, Дж | K^0_a | | | |
| | | | | | | | |

3) по измеренному значению ЭДС $E_{\text{эксп}}$ гальванического элемента рассчитайте его стандартную ЭДС $E_{\text{эксп}}^0$ по уравнению Нернста

$$E_{\text{эксп}}^0 = E_{\text{эксп}} - \frac{0,059}{2} \lg \frac{a_{\text{Pb}^{2+}}}{a_{\text{Zn}^{2+}}};$$

4) рассчитайте теоретическое значение стандартной ЭДС $E_{\text{теор}}^0$, используя значения стандартных электродных потенциалов:

$$E_{\text{теор}}^0 = \varphi_{\text{Pb}^{2+}}^0 - \varphi_{\text{Zn}^{2+}}^0;$$

5) найдите абсолютную $\eta_{\text{абс}}$ и относительную $\eta_{\text{отн}}$ погрешности опыта по соотношениям:

$$\eta_{\text{абс}} = E_{\text{эксп}}^0 - E_{\text{теор}}^0,$$

$$\eta_{\text{отн}} = \frac{\eta_{\text{абс}}}{E_{\text{теор}}^0} \cdot 100 \%;$$

6) по экспериментальному значению ЭДС гальванического элемента рассчитайте стандартную энергию Гиббса $\Delta_r G_T^0$ токообразующей ОВР по уравнению:

$$\Delta_r G_T^0 = -ZFE_{\text{эксп}}^0;$$

7) рассчитайте стандартную константу равновесия токообразующей реакции по уравнению:

$$K_a^0 = \exp\left(-\frac{\Delta_r G_T^0}{RT}\right);$$

8) сделайте вывод относительно типов исследованных электродов (первого, второго рода), вида образованного из них гальванического элемента (концентрационный, химический), направления протекания токообразующей реакции. Укажите, какие причины, помимо погрешностей измерений ЭДС и приготовления растворов заданной концентрации определяют отличие экспериментального значения ЭДС от теоретического;

9) укажите, какие гальванические элементы можно составить из предложенных шести металлических электродов (Ag, Cu, Pb, Ni, Cd, Zn), напишите их схемы. По указанию преподавателя проведите аналогичное исследование одного из составленных вами гальванических элементов.

Опыт 2. Зависимость ЭДС гальванического элемента от активности ионов металла в растворе. В данном опыте предлагается изучить зависимость ЭДС свинцово-цинкового гальванического элемента от активности ионов свинца в катодном пространстве при постоянной активности ионов цинка в анодном пространстве. Согласно уравнению Нернста

$$E = E^0 + \frac{0,059}{2} \lg \frac{a_{\text{Pb}^{2+}}}{a_{\text{Zn}^{2+}}},$$

зависимость $E = f(\lg a_{\text{Pb}^{2+}})$ должна быть линейной.

Последовательность проведения:

- 1) в центральную и угловые ячейки установки (рис. Л.11.1) поместите четыре сухих химических стакана объемом 100 мл. В центральный стакан налейте примерно 50 мл 0,1М водного раствора сульфата цинка ZnSO_4 , концентрация которого в опыте постоянна. В три угловых стакана налейте такие же объемы 0,001М, 0,01М и 0,1М водных растворов нитрата свинца $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ в порядке возрастания концентрации электролита по часовой стрелке;
- 2) опустите в раствор сульфата цинка цинковую пластину или проволочку, а в раствор нитрата свинца с концентрацией 0,001М — свинцовую;
- 3) соедините полуэлементы солевым мостиком и измерьте ЭДС гальванического элемента с помощью высокоомного милливольтметра;
- 4) без отключения милливольтметра перенесите свинцовую пластину и колено солевого мостика, находившиеся в 0,001М растворе $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$, в раствор нитрата свинца с концентрацией 0,01М. Измерьте ЭДС гальванического элемента;
- 5) повторите п. 4, перенеся колено солевого мостика и свинцовую пластину в 0,1М раствор $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$;
- 6) отключите милливольтметр, выньте солевой мостик из стаканов и поместите его в раствор нитрата калия;
- 7) вымойте стаканы и металлические пластины, последние протрите фильтровальной бумагой.

Обработка результатов:

- 1) исходные данные, результаты измерений и расчетов, а также выводы занесите в табл. Л.11.2.

Таблица Л.11.2

Результаты эксперимента

| Исходные данные | | | | Результаты измерений | Результаты расчетов | | |
|------------------------------------|-----------------------------------|--|-------------------------|-------------------------|---------------------------|------------------|-------------------------|
| C, моль/л | | $\varphi_{\frac{\text{M}^{z+}}{\text{M}}}^0$, В | | $E_{\text{эксп}}$, В | Активность иона a, моль/л | | $E^0_{\text{эксп}}$, В |
| ZnSO ₄ | Pb(NO ₃) ₂ | Zn ²⁺ /Zn | Pb ²⁺ /Pb | | Zn ²⁺ | Pb ²⁺ | |
| 0,1 | 0,001 0,01 0,1 | | | | | | |
| Результаты расчетов | | | | | | Выводы | |
| $\overline{E}^0_{\text{эксп}}$, В | | $E^0_{\text{теор}}$, В | $\eta_{\text{абс}}$, В | $\eta_{\text{отн}}$, % | | | |
| | | | | | | | |

2) рассчитайте активности ионов Zn^{2+} и Pb^{2+} , стандартные экспериментальные $E^0_{\text{эксп}}$ и теоретическую $E^0_{\text{теор}}$ ЭДС гальванического элемента, повторив пп. 2—4 обработки результатов опыта 1;

3) рассчитайте среднее арифметическое значение стандартной экспериментальной

ЭДС $\bar{E}^0_{\text{эксп}}$ по формуле:
$$\bar{E}^0_{\text{эксп}} = \frac{\sum E^0_{\text{эксп}}}{3};$$

4) найдите абсолютную $\eta_{\text{абс}}$ и относительную $\eta_{\text{отн}}$ погрешности опыта по соотношениям:

$$\eta_{\text{абс}} = \bar{E}^0_{\text{эксп}} - E^0_{\text{теор}},$$

$$\eta_{\text{отн}} = \frac{\eta_{\text{абс}}}{E^0_{\text{теор}}} \cdot 100\%;$$

5) постройте графическую зависимость ЭДС гальванического элемента от десятичного логарифма активности ионов свинца $E_{\text{эксп}} = f(\lg a_{\text{Pb}^{2+}})$;

6) сделайте выводы о соответствии полученной экспериментальной зависимости уравнению Нернста.

VIII♦

КОРРОЗИЯ И БОРЬБА С НЕЙ

18 ♦ Коррозия металлов и сплавов

Проблемы коррозии определяются двумя основными аспектами:

19 ♦ Защита от коррозии

1) *экономическим*, означающим снижение себестоимости получения металлов (путем экономного использования их мировых ресурсов) и уменьшение материальных потерь в результате коррозии различных объектов. Подсчитано, что только прямые потери железа от коррозии составляют около 10 % его ежегодной выплавки в мире;

2) *экологическим*, целью которого является предотвращение (путем повышения надежности различных объектов) катастроф и аварий с человеческими жертвами и загрязнением окружающей среды.

Объект (изделие, конструкция, сооружение) из металла или сплава и контактирующая с ним среда образуют сложнейшую физико-химическую систему, обладающую ярко выраженной многоаспектностью способов воздействия на нее и последствий от ее функционирования. Изучение коррозии всегда преследует цель ее предотвращения или, по крайней мере, замедления. Коррозия зависит от большого числа разнообразных факторов, многие из которых зачастую не поддаются учету. Именно поэтому коррозия бывает непредсказуема, а данные лабораторных исследований иногда не подтверждаются результатами испытаний материалов в реальных условиях их эксплуатации.

Абсолютно коррозионно-стойких металлов нет. Золото — стойкое в обычных условиях — растворяется в растворах цианидов калия или натрия вследствие образования устойчивых комплексных ионов. В результате коррозии металлические изделия теряют свои ценные технические свойства, поэтому важное значение имеет антикоррозионная защита металлов и сплавов.

Коррозия (от латинского *corrodo*) — это разрушение конструкций и изделий из металлических материалов (металлов и сплавов), происходящее вследствие их физико-химического взаимодействия с окружающей средой, которую называют *коррозионной* (или *агрессивной*), а образовавшиеся химические соединения — *продуктами коррозии*. Коррозия сопровождается выделением энергии и рассеиванием продуктов коррозии в окружающей среде. Процесс коррозии железа и его сплавов называют *ржавлением*.

В международном стандарте ИСО 8044-1986 под термином «коррозия» понимают самопроизвольно протекающее физико-химическое взаимодействие металла со средой, в результате которого изменяются его свойства и ухудшаются функциональные характеристики металла и среды или технической системы, содержащей их.

18.1. Классификация коррозионных сред, разрушений и процессов. Показатели скорости коррозии

Коррозионные среды бывают жидкими и газообразными, токопроводящими и неэлектролитами, естественными и искусственно созданными. К газообразным относятся природная атмосфера и газы, образующиеся при сгорании топлива или выделяющиеся в различных химических производствах. Жидкие — это жидкости-электролиты (водные растворы солей, кислот, щелочей, морская вода) и жидкости-неэлектролиты (сернистая нефть, бензин, керосин и др.). Естественными, кроме атмосферы, являются вода и почва, искусственными — многие химические вещества.

По характеру разрушения поверхности различают коррозию:

- а) *сплошную (общую)*, при которой поражается вся поверхность изделия. Она бывает *равномерной* и *неравномерной*;
- б) *локальную (местную)*, при которой поражаются лишь отдельные участки поверхности. Она проявляется в виде пятен, язв и *питтинга* (точечного разрушения на большую глубину). Перечисленные коррозионные разрушения являются макроскопическими дефектами.

К микроскопическим дефектам относятся разрушения, происходящие при коррозии:

а) *селективной (избирательной)*, т.е. в случае преимущественного разрушения одного или нескольких компонентов сплава, например обесцинкование латуни;

б) *межкристаллитной (интеркристаллитной)*, т.е. при разрушении по границам кристаллитов (или зерен), приводящем к ослаблению связи между ними, например окислению чугунов при переменном нагреве и охлаждении. *Кристаллитами* (или *зернами*) называют кристаллы поликристаллического тела, имеющие неправильную форму в отличие от правильно ограненных кристаллов;

в) *транскристаллитной*, т.е. при разрушении, возникающем под действием механических напряжений и сопровождающемся появлением глубоких транскристаллитных трещин.

Существуют и другие виды разрушений, происходящих вследствие физических причин (например, *эрозия* — механическое истирание, износ), либо сочетающих в себе воздействие коррозионной среды и механические воздействия: *кавитационная коррозия* (разрушение при одновременном ударном и коррозионном воздействиях среды — коррозия лопастей гребных винтов), *коррозионная эрозия*, или *фреттинг-коррозия* (разрушение при одновременном воздействии сил трения и коррозионной среды — коррозия насосов, двигателей, турбин) и др.

По механизму процесса коррозию подразделяют на *химическую и электрохимическую*. Причина коррозии металлов и сплавов состоит в их термодинамической неустойчивости, поэтому коррозионные процессы протекают самопроизвольно и сопровождаются убылью энергии Гиббса: $(\Delta_r G)_{p,T} < 0$. Чем меньше (более отрицательно) значение $(\Delta_r G)_{p,T}$ коррозионного процесса, тем выше термодинамическая возможность (вероятность) его протекания. Для химической коррозии изменение стандартной энергии Гиббса $(\Delta_r G^0)_{p,T}$ связано с термодинамической константой равновесия K_a^0 соотношением, подобным (11.7). В случае электрохимической коррозии $(\Delta_r G^0)_{p,T}$ связана со стандартной ЭДС E^0 коррозионного ГЭ уравнением (17.15).

Химическая и электрохимическая коррозия относятся к гетерогенным окислительно-восстановительным процессам, протекающим на поверхности металлов и сплавов (на границе раздела фаз материал — коррозионная среда). При этом разрушаемый материал, являющийся восстановителем, непосредственно взаимодействует с окислителем коррозионной среды. По стехиометрическим коэффициентам реакции коррозии довольно просты, но по механизму и элементарным стадиям относятся к числу наиболее сложных гетерогенных процессов.

Гетерогенный процесс состоит из последовательно протекающих элементарных реакций (стадий): диффузии частиц окислителя к поверхности металла, их адсорбции на ней, поверхностной химической реакции, десорбции продуктов с поверхности, их переноса в объем коррозионной среды. Скорость коррозии определяется скоростью наиболее медленной (лимитирующей) в данных условиях стадии, которая может иметь как химическую (переход электрона, окисление металла и др.), так и физическую (диффузия электролита или газа) природу. Зная лимитирующую стадию, можно воздействовать на ее ход и тем самым тормозить или ускорять коррозионное разрушение.

Наиболее часто для характеристики скорости коррозии используют отрицательный массовый (показатель убыли массы) и глубинный (линейный) показатели, реже — объемный и токовый (плотность коррозионного тока).

Отрицательный массовый (в дальнейшем массовый) *показатель* $r_{\text{масс}}$ указывает на потерю массы Δm в единицу времени t с единицы поверхности S испытуемого образца:

$$r_{\text{масс}} = \frac{\Delta m}{tS}.$$

Чаще всего $r_{\text{масс}}$ выражают в $\text{г}/(\text{м}^2 \cdot \text{сут})$.

Глубинный показатель $r_{\text{глуб}}$ определяется отношением средней глубины h разрушения металла в единицу времени t :

$$r_{\text{глуб}} = \frac{h}{t}.$$

В справочной литературе $r_{\text{глуб}}$ обычно приводится в $\text{мм}/\text{год}$.

Связь между этими показателями устанавливается следующим соотношением:

$$r_{\text{глуб}} = r_{\text{масс}} \frac{365}{\rho_{\text{м}}},$$

где $r_{\text{глуб}}$ — в $\text{мм}/\text{год}$; $r_{\text{масс}}$ — в $\text{г}/(\text{м}^2 \cdot \text{сут})$; 365 — число дней в году; $\rho_{\text{м}}$ — плотность металла, $\text{кг}/\text{м}^3$.

Все металлы, согласно ГОСТ 13819–68, по величине глубинного показателя подразделяют на шесть групп, каждой из которой присваивается соответствующий балл десятибалльной шкалы коррозионной стойкости (см. табл. П.6.6).

Объемный показатель $r_{\text{об}}$ скорости коррозии равен объему V газа, поглощаемого (чаще всего O_2) или выделяемого (чаще всего H_2) единицей поверхности S металла газа в единицу времени t :

$$r_{\text{об}} = \frac{V}{tS}.$$

Токовый показатель или *плотность коррозионного тока* $i_{\text{корр}}$ характеризует только электрохимическую коррозию. Он связан с массовым и глубинным показателями соотношениями:

$$i_{\text{корр}} = r_{\text{масс}} \frac{Z_M}{24M_M} \cdot 26,8; \quad i_{\text{корр}} = r_{\text{глуб}} \frac{Z_M \rho_M}{365 \cdot 24M_M} \cdot 26,8,$$

где Z_M — зарядовое число (формальный заряд) иона металла или число электронов, отдаваемых одним его атомом при окислении; 24 — число часов в сутках; M_M — молярная масса атомов металла, г/моль; 26,8 — постоянная Фарадея, А · ч/моль экв.

Перечисленные выше показатели, как правило, используют для характеристики скорости равномерной коррозии.

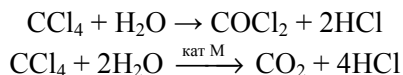
В целом коррозия и ее скорость зависят от множества одновременно действующих факторов: внутренних, связанных с природой, химическим и фазовым составом, типом, структурой и технологией материала, состоянием его поверхности, предысторией получения и обработки из него изделия, наличием в последнем механических напряжений и деформаций и других, а также внешних, определяемых видом и составом агрессивной среды, скоростью ее движения, климатом, географическими и геологическими условиями эксплуатации, условиями протекания самого коррозионного процесса (температурой, давлением и др.).

18.2. Химическая коррозия: виды и разновидности

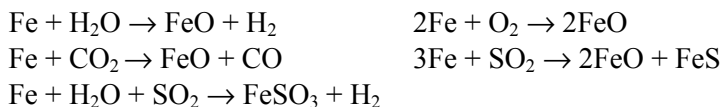
Химическая коррозия характерна для сред, преимущественно не проводящих электрический ток. В зависимости от вида этих сред различают: химическую коррозию в жидкостях-неэлектролитах; химическую газовую коррозию (в дальнейшем газовую). Они не сопровождаются возникновением электрического тока и протекают по механизмам гетерогенных окислительно-восстановительных реакций.

Жидкости-неэлектролиты — это неэлектропроводные жидкие коррозионные среды неорганического (жидкий бром, расплавленная сера и др.) и органического (нефть, керосин, бензол и др.) происхождения. В чистом виде они малоагрессивны, однако присутствие в них даже небольших количеств примесей (меркаптанов, сероводорода, воды, кислорода и др.) резко увеличивают их химическую активность. Так, меркаптаны ($R-SH$) и сероводород (H_2S), содержащиеся в сырой нефти, вызывают коррозию Fe, Cu, Ni, Ag, Pb, Sn с образованием соответственно их меркаптидов ($M(SR)_x$) и сульфидов (M_mS_n). Следы воды в тетрахлориде углерода усиливают его коррозионную активность из-за образования в результате гидролиза токо-

проводящих компонентов (HCl) и протекания коррозии по электрохимическому механизму:



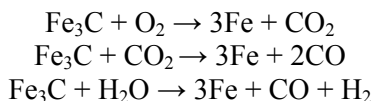
Газовая коррозия является наиболее часто встречающимся видом химической коррозии и обычно протекает при высоких температурах в газах и парах агрессивных веществ, когда исключена возможность их конденсации на поверхности металла, поэтому ее называют *высокотемпературной коррозией*. Это коррозия сопел ракетных двигателей, лопаток газовых турбин, элементов электронагревателей и др. К газовым коррозионным агентам относятся O_2 , CO_2 , SO_2 , H_2O , H_2S , Cl_2 и т.п. Их агрессивность по отношению к различным металлам не является одинаковой, следовательно, и скорость коррозии различается. Так, скорость окисления Fe, Co, Ni при температуре 900°C возрастает в ряду $\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{CO}_2 \rightarrow \text{O}_2 \rightarrow \text{SO}_2$. При этом металлы в зависимости от скорости коррозии в атмосфере данных реагентов располагаются в возрастающий ряд: $\text{Ni} \rightarrow \text{Co} \rightarrow \text{Fe}$. На примере железа процессы окисления можно описать следующими уравнениями:



Состав продуктов окисления определяется главным образом температурой газовой коррозионной среды.

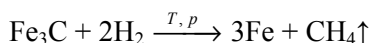
Рассмотрим наиболее характерные и часто встречающиеся на практике случаи газовой коррозии.

Коррозия железа, чугуна и сталей в атмосфере O_2 , CO_2 , H_2O . При нагревании этих материалов происходит их окисление, причем железа и сталей — поверхностное, чугуна — внутреннее селективное, с образованием окарины сложного строения на поверхности материала и границах зерен и поверхности включений графита соответственно. Наряду с окислением, в сталях и чугуне протекает процесс обезуглероживания — обеднения поверхностного слоя углеродом вследствие взаимодействия карбида железа, содержащегося в них, с кислородом и кислородсодержащими реагентами:



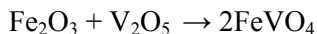
При этом ухудшаются их механические и антикоррозионные свойства.

Обезуглероживание может происходить и в атмосфере водорода:

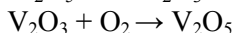
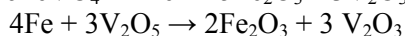
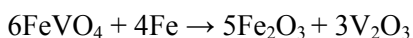


Этот вид газовой коррозии называют *водородной*. Наряду с обезуглероживанием одновременно осуществляется и наводороживание — проникновение атомарного водорода в материал и последующее его растворение в нем, что ведет к резкому снижению пластичности материала.

Коррозия под действием продуктов сгорания топлива (CO_2 , H_2O , CO). Продукты сгорания топлива (угля, мазута и др.) в большинстве случаев содержат значительные количества соединений серы и ванадия в виде V_2O_5 . Взаимодействуя с оксидами, легкоплавкий V_2O_5 сначала разрушает защитные оксидные пленки

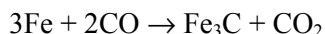


а затем активно участвует в процессе окисления самого металла:

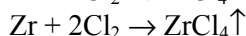
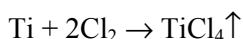


причем сам V_2O_5 при этом практически не расходуется.

Под действием соединений серы (SO_2 , H_2S) железоуглеродистые стали подвергаются интенсивной межкристаллитной коррозии из-за большого числа дефектов в кристаллических решетках сульфидов, чем оксидов. Это ведет к интенсификации диффузионных процессов. С повышением содержания оксида углерода (II) в продуктах сгорания заметно снижается скорость газовой коррозии углеродистых и низколегированных сталей. Однако очень высокая его концентрация ведет к науглероживанию поверхности:



Коррозия в атмосфере хлора и хлороводорода. Ей подвергаются практически все металлы. Это связано с тем, что большинство из них образует хлориды с низкой температурой плавления (см. табл. П.3.1). Некоторые из хлоридов при плавлении легко возгоняются, например:



Реакция взаимодействия металла с хлором протекает при повышенной температуре и с выделением большого количества теплоты. Скорость отвода теплоты бывает ниже скорости самой реакции, вследствие чего металлы воспламеняются (или часто говорят, «горят») в атмосфере хлора. Ниже приведена температура воспламенения некоторых металлов в атмосфере сухого хлора:

| | | | | | |
|--|------|--------|------|-----|-------|
| Металл | Ti | Pb | Fe | Cu | Ni |
| Температура воспламенения, °C | < 20 | 90—100 | ~150 | 200 | > 500 |

Наиболее стойкими к нему являются никель, свинец и хромоникелевые стали.

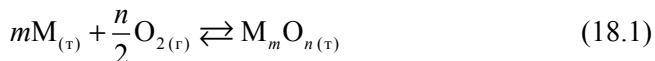
В сухом хлороводороде при комнатной температуре удовлетворительно стоек ряд металлов и сплавов. Максимальная допустимая температура применения в нем некоторых металлических материалов приведена ниже:

| | | | | | | | | |
|---------------------------------|---------|-----|---------|----------|---------|-----|-----|------|
| Материал..... | Cu | Ag | Ст3 | 12X18H9T | Ni | W | Au | Pt |
| Максимальная температура, °C... | 100–120 | 230 | 260–350 | 450–500 | 510–600 | 600 | 870 | 1200 |

Таким образом, поведение металлов в среде газообразных хлора и хлороводорода принципиально отличается от поведения в других агрессивных газовых средах.

18.3. Термодинамика и кинетика газовой коррозии

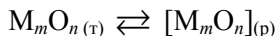
На практике газовая коррозия чаще всего проявляется как коррозия металлических материалов при высокой температуре в атмосфере кислородсодержащих газов, поэтому ее помимо высокотемпературной коррозии нередко называют *высокотемпературным окислением*. На поверхности изделий из металлов и сплавов в результате их взаимодействия с такой коррозионной средой образуется пленка продуктов, представляющих собой различные оксиды металлов. Процесс может быть описан следующим уравнением:



Реакция окисления обратима и ее константа равновесия

$$K_p = \frac{1}{P_{\text{равн } O_2}^{n/2}}.$$

Положение равновесия в (18.1) сильно смещено вправо (в сторону образования оксида) из-за высокого химического сродства большинства металлов к кислороду и способности их оксидов (особенно технически важных металлов) растворяться в самих металлах, покидая сферу (поверхность) реакции:



Термодинамическую возможность протекания процесса окисления в конкретных условиях можно оценить с помощью уравнения изотермы химической реакции (см. § 11.2), которое для (18.1) имеет вид

$$\Delta_r G_T = \Delta_r G_T^0 + RT \ln \frac{1}{\tilde{p}_{O_2}^{n/2}} = -RT \ln K_p^0 - RT \ln (\tilde{p}_{O_2})^{n/2} = RT \ln \left(\frac{\tilde{p}_{\text{равн } O_2}}{\tilde{p}_{O_2}} \right)^{n/2},$$

где $\tilde{p}_{\text{равн } O_2}$ и \tilde{p}_{O_2} — равновесное и неравновесное относительные парциальные давления кислорода соответственно ($\tilde{p} = p/p^0$, $p^0 = 1$ атм — стандартное давление); $K_p^0 = K_p(p^0)^{n/2}$ — стандартная константа равновесия. Если $\tilde{p}_{O_2} > \tilde{p}_{\text{равн } O_2}$ ($p_{O_2} > p_{\text{равн } O_2}$), то $\Delta_r G_T < 0$ — процесс окисления возможен и наоборот.

При стандартных условиях ($\tilde{p}_{O_2} = 1$, $T = 298$ К) уравнение изотермы трансформируется и принимает вид

$$\Delta_r G_{298} = \Delta_r G_{298}^0 = -298R \ln K_p^0 = 298R \ln \tilde{p}_{\text{равн } O_2}^{n/2}.$$

В этих условиях

$$\Delta_r G_{298}^0 = \Delta_f G_{298 \text{ M}_m \text{O}_n}^0 - m \Delta_f G_{298 \text{ M}}^0 - \frac{n}{2} \Delta_f G_{298 \text{ O}_2}^0 = \Delta_f G_{298 \text{ M}_m \text{O}_n}^0,$$

так как для простых веществ $\Delta_f G_{298}^0 = 0$. У большинства оксидов $\Delta_f G_{298}^0 < 0$, что говорит о неустойчивости и возможности окисления (химической коррозии) многих металлов в атмосфере кислорода при стандартных условиях. Чтобы исключить возможность протекания коррозии, требуется обеспечить очень низкие парциальные давления кислорода, не существующие в реальных условиях. В особо важных случаях для предотвращения коррозии используют искусственную (обескислороженную) атмосферу.

С ростом температуры увеличиваются равновесное парциальное давление кислорода и стандартная энергия Гиббса образования оксидов, что приводит к снижению термодинамической вероятности процесса окисления (коррозии), несмотря на то, что повышение температуры ускоряет его протекание. Если процесс окисления проводится при достаточно высоких температурах, парциальное давление паров оксида металла в газовой фазе значительно и им уже нельзя пренебрегать. С учетом этого уравнение (18.1), выражение константы равновесия и уравнение изотермы принимают вид

$$m \text{M}_{(т)} + \frac{n}{2} \text{O}_{2(г)} \rightleftharpoons \text{M}_m \text{O}_{n(г)}; \quad K_p = \frac{p_{\text{равн } \text{M}_m \text{O}_n}}{p_{\text{равн } O_2}^{n/2}}; \quad \Delta_r G_T = RT \ln \frac{\tilde{p}_{\text{равн } O_2}^{n/2} \tilde{p}_{\text{M}_m \text{O}_n}}{\tilde{p}_{O_2}^{n/2} \tilde{p}_{\text{равн } \text{M}_m \text{O}_n}},$$

где $\tilde{p}_{\text{равн } \text{M}_m \text{O}_n}$ и $\tilde{p}_{\text{M}_m \text{O}_n}$ — равновесное и неравновесное относительные парциальные давления паров оксида металла в газовой фазе соответственно.

В этом случае:

а) если $\tilde{p}_{O_2} > \tilde{p}_{M_mO_n}$ ($p_{O_2} > p_{M_mO_n}$), то реакция протекает преимущественно в сторону образования оксида;

б) если $\tilde{p}_{O_2} < \tilde{p}_{M_mO_n}$ ($p_{O_2} < p_{M_mO_n}$), то реакция протекает преимущественно в обратном направлении: оксид диссоциирует на металл и кислород;

в) если $\tilde{p}_{O_2} = \tilde{p}_{M_mO_n}$ ($p_{O_2} = p_{M_mO_n}$), то система находится в равновесии.

При окислении металлов в воздушной атмосфере парциальное давление кислорода постоянно и зависит от атмосферного давления. Таким образом, зная p_{O_2} и $p_{M_mO_n}$ в газовой смеси, можно определить температурный интервал протекания данного процесса окисления.

Окисление металлов — многостадийный гетерогенный процесс, благодаря которому вначале на поверхности образуется моно-, а затем и полимолекулярный слой оксида, так называемая *оксидная пленка*. Рост ее толщины может происходить либо в обоих направлениях одновременно (металла и газовой среды), либо преимущественно в одном (рис. 18.1). Если рост осуществляется в направлении газовой среды, то наблюдается существенное увеличение размера детали, например при оксидировании, что необходимо учитывать в машиностроении.

Направление роста определяется соотношением между скоростями

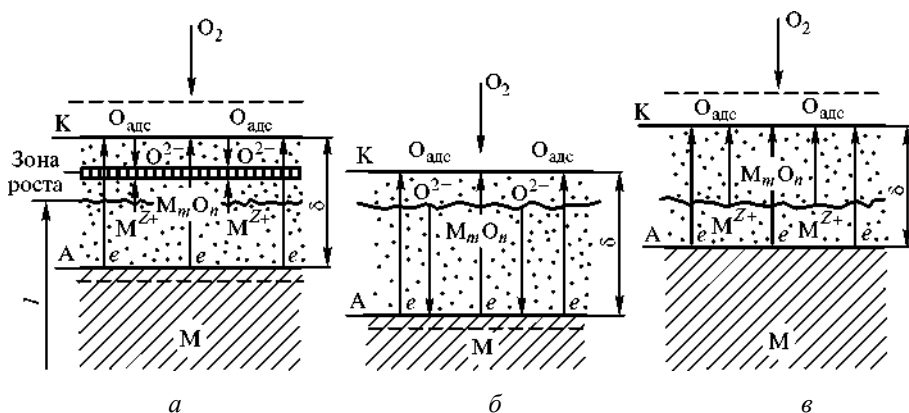


Рис. 18.1. Схема ионно-электронного механизма образования и роста толщины оксидной пленки δ на поверхности металлической детали с первоначальным размером, равным l :

а — одновременно в обоих направлениях: металла и газовой среды ($r_{\text{дифф } O^{2-}} \approx r_{\text{дифф } M^{Z+}}$);

б — преимущественно в направлении металла ($r_{\text{дифф } O^{2-}} > r_{\text{дифф } M^{Z+}}$); в — преимуще-

ственно в направлении газовой среды ($r_{\text{дифф } O^{2-}} < r_{\text{дифф } M^{Z+}}$)

процессов встречной диффузии ионов металла M^{Z+} и кислорода O^{2-} внутри оксидной пленки. Если скорости диффузии ионов металла и кислорода сильно различаются, то рост оксидной пленки происходит преимущественно в одном направлении, например, при $r_{\text{дифф } O^{2-}} < r_{\text{дифф } M^{Z+}}$ — в направлении газовой среды и наоборот (рис. 18.1, в, б).

В большинстве случаев скорости диффузии ионов металла и кислорода соизмеримы, но для ионов кислорода скорость несколько ниже из-за того, что они больше по размерам, поэтому зона роста, находящаяся в толще самой оксидной пленки, располагается ближе к ее внешней поверхности (рис. 18.1, а). По мере утолщения оксидной пленки процессы встречной диффузии ионов и электронов затрудняются. В результате протекания этих процессов поверхность металла становится анодом (А), и на ней протекает реакция ионизации атомов металла ($M \rightarrow M^{Z+} + Ze$), а внешняя поверхность оксидной пленки — катодом (К), и на ней адсорбированные атомы кислорода принимают электроны ($O + 2e \rightarrow O^{2-}$).

Оксидные пленки толщиной до 40 нм оптически прозрачны и невидимы. Достигая толщины 40...500 нм, становятся видимыми как цвета побежалости (красный, оранжевый, желтый, зеленый, голубой, синий, фиолетовый) на поверхности металла за счет интерференции в них световых лучей. Цвет пленки определяется ее толщиной, которая зависит, в основном, от природы металла и свойств коррозионной среды, а также от температуры нагрева и времени выдержки металла при этой температуре. Различают тонкие (до 40 нм), средней толщины (40...500 нм) и толстые (> 500 нм) пленки. Последние можно обнаружить визуально, как, например, окалину на стали. Если образовавшаяся оксидная пленка препятствует дальнейшему проникновению коррозионной среды к поверхности металла, то ее называют *защитной*. Металл с защитной пленкой на поверхности становится химически неактивным, т.е. *пассивным*. Начальная стадия образования защитной оксидной пленки — исключительно химический процесс. Дальнейшее протекание процесса определяется скоростью встречной диффузии ионов металла и кислорода внутри оксидной пленки.

В оксидных пленках определенной толщины и совершенной структуры (без трещин, пор, вакансий и др.) процессы встречной диффузии прекращаются. Такие пленки и являются защитными. Чтобы обладать защитными свойствами, оксидная пленка должна удовлетворять следующим требованиям: быть сплошной, беспористой, химически инертной к агрессивной среде, иметь высокие твердость, износостойкость, адгезию (прилипаемость к металлу) и близкий к металлу коэффициент термического расширения. Главным требованием является *условие сплошности* Пиллинга—Бедворса, согласно которому объем образовавшегося оксида должен быть больше из-

расходованного на окисление объема металла — $V_{M_mO_n} > V_M$. Отношение этих объемов называют *фактором сплошности* Пиллинга—Бедворса α , который рассчитывают, используя молярную массу атомов M_M и плотность ρ_M металла, а также молярную массу $M_{M_mO_n}$ и плотность $\rho_{M_mO_n}$ его оксида:

$$\alpha = \frac{V_{M_mO_n}}{V_M} = \frac{M_{M_mO_n} \rho_M}{\rho_{M_mO_n} m M_M}, \quad (18.2)$$

где m — число атомов металла в молекуле оксида. Если $\alpha > 1$, то формирование и рост толщины пленки при окислении происходит в условиях сжатия, поэтому она является сплошной и может обладать защитными свойствами. Если $\alpha < 1$, то пленка в процессе своего формирования и роста испытывает растяжения, которые способствуют ее разрушению и появлению трещин, различных дефектов, вследствие чего кислород свободно проникает к поверхности металла.

По фактору сплошности Пиллинга—Бедворса можно лишь приблизительно оценить защитные свойства оксидных пленок, так как их состав имеет широкую область гомогенности, а это отражается на их плотности. В реальных условиях у сплошных пленок ($\alpha > 1$) может и не быть защитных свойств, как, например, у FeO, MoO₃, WO₃ и др. Поэтому ориентировочно считают, что если $1,0 < \alpha < 2,5$, то пленка сплошная и может обладать защитными свойствами. Причинами плохих защитных свойств у пленок с $\alpha > 2,5$ могут быть летучесть оксида, напряжения, разрушающие оксидную пленку, ее недостаточная пластичность и др.

Выполнение условия сплошности всегда является необходимым, но недостаточным требованием. При формировании и росте защитной оксидной пленки важным является также и *условие ее ориентационного соответствия металлу*, т.е. максимального сходства кристаллических решеток металла и образующегося оксида при минимальном смещении атомов.

Защитными свойствами преимущественно обладают лишь тонкие (< 40 нм) оксидные пленки, поскольку они являются сплошными, плотными и эластичными. Их образование в сухом воздухе и существование на поверхности многих металлов (Al, Zn, Ti, Cr, Cu, Fe, Ta, Be и др.) происходит уже при комнатной температуре. Например, подобная защитная пленка практически всегда присутствует на алюминии. Толщина ее составляет примерно 10 нм, она не отстает при изгибе, проводит электрический ток, плавится лишь при температуре 2050 °С, тогда как сам алюминий становится жидким при температуре 660 °С. При нагревании этих металлов на воздухе тонкие оксидные пленки, увеличиваясь в толщине, становятся видимыми как цвета побежалости. Дальнейшее нагревание приводит к образованию толстых, непрозрачных, рыхлых, пористых, легко растрескивающихся при высоких температурах пленок из оксидов различного состава. Такие пленки имеют определенный постоянный цвет

и не обладают защитными свойствами. Состав и структура любых оксидных пленок определяются главным образом природой металла, температурой нагрева и видом газовой коррозионной среды.

Состав оксидных пленок может быть очень сложным, что характерно чаще всего для металлов с переменной валентностью, которые образуют сразу несколько оксидов с различными δ структурой и свойствами.

18.4. Законы роста толщины оксидных пленок

Обычно скорость r газовой коррозии, т.е. процесса окисления, выражают через скорость роста толщины δ оксидной пленки во времени t :

$$r = \frac{d\delta}{dt}.$$

Рост толщины пленки, т.е. окисление поверхности металла, может проходить в соответствии с различными кинетическими зависимостями, или законами: *линейным*, *параболическим*, *логарифмическим* (рис. 18.2, табл. 18.1).

Согласно *линейному* закону, скорость процесса окисления постоянна во времени. Этот закон выполняется как при полном отсутствии оксидной пленки на поверхности, так и при наличии тонкой или незащитной (пористой, несплошной) оксидной пленки, у которой $\alpha < 1$. Во всех этих случаях доступ кислорода к поверхности свободен и лимитирующей стадией процесса является поверхностная химическая реакция, протекающая с постоянной скоростью, т.е. окисление осуществляется в кинетическом режиме. По линейному закону происходит окисление щелочных и щелочноземельных металлов, а также ванадия, вольфрама и молибдена при высоких температурах. У первых оно обусловлено их разогревом из-за плохого отвода теплоты, вызванного образованием на поверхности рыхлых оксидных пленок, препятствующих ее оттоку, у вторых — летучестью их оксидов при высоких температурах.

В соответствии с *параболическим* законом скорость процесса окисления обратно пропорциональна толщине оксидной пленки. Этот закон соблюдается, когда на поверхности металла при его окислении

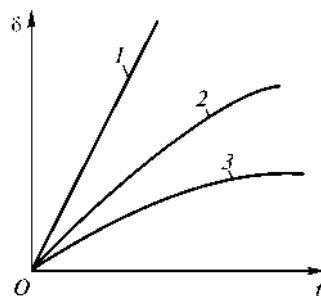


Рис. 18.2. Рост толщины δ оксидной пленки во времени t , описываемый законами:

1 — линейным ($\delta = k't + A$); 2 — параболическим ($\delta = \sqrt{2k''t + 2B}$); 3 — логарифмическим ($\delta = k''' \ln t + C$)

образуется пленка, обладающая защитными свойствами, т.е. сплошная и непористая, для которой $\alpha > 1$. Тогда при комнатной температуре окисление протекает в кинетическом режиме и описывается законами химической кинетики, а при высокой — в диффузионном и подчиняется законам диффузии. При этом диффузионный характер проявляется тем сильнее, чем толще и качественнее пленка, т.е. чем выше ее защитные свойства. Экспериментально было установлено, что лимитирующими стадиями в этом случае являются стадии встречной диффузии ионов кислорода и металла внутри оксидной пленки. Согласно параболическому закону окисляются вольфрам, кобальт, никель (за исключением начальных участков), а также медь в интервале температур 300...1000 °С и железо — 500...1000 °С.

Таблица 18.1

Закон роста и соответствующие ему уравнения скорости процесса окисления и координаты линейной зависимости толщины оксидной пленки

| Закон роста толщины пленки | Уравнение скорости процесса окисления | | Координаты линейной зависимости |
|-------------------------------|---|---|------------------------------------|
| | дифференциальное | интегральное | |
| Линейный | $\frac{d\delta}{dt} = k'$ | $\int d\delta = k' \int dt$ $\delta = k't + A$ | $\delta - t$ |
| Параболический | $\frac{d\delta}{dt} = \frac{k''}{\delta}$ | $\int \delta d\delta = k'' \int dt$ $\delta = \sqrt{2k''t + 2B}$ | $\delta - \sqrt{t}$ |
| Логарифмический | $\frac{d\delta}{dt} = \frac{k'''}{t}$ | $\int \delta d\delta = k''' \int \frac{dt}{t}$ $\delta = k''' \ln t + C$ | $\delta - \ln t$ |

Примечание. k' , k'' и k''' — некоторые постоянные. Если в начальный момент времени на поверхности металла не было оксидной пленки, то постоянные интегрирования $A = B = C = 0$.

Логарифмический закон имеет место, когда происходит либо уплотнение защитной оксидной пленки, либо появление в ней дефектов в виде пузырей или расслоений, тормозящих процессы встречной диффузии ионов кислорода и металла. При этом наблюдается сильное затухание процесса окисления, и рост толщины оксидной пленки осуществляется медленнее, чем по параболическому закону. В соответствии с логарифмическим законом, окисляются медь при температуре ниже 100 °С, тантал — ниже 150 °С, железо — ниже 400 °С, а также алюминий, цинк и никель — ниже 300 °С. Скорость процесса окисления в этом случае обратно пропорциональна времени его протекания.

Процесс окисления большинства металлов с изменением условий (температуры, состава газовой коррозионной среды, времени контакта) протекает по различным законам. Например, для титана:

| | | | |
|---|-----------------|----------------|----------|
| Температура, °С | < 350 | 630—830 | > 850 |
| Закон роста толщины оксидной пленки | логарифмический | параболический | линейный |

Из большого числа внутренних факторов существенное влияние на скорость при газовой коррозии оказывает состояние поверхности металла, связанное с образованием, устойчивостью и разрушением оксидных пленок. Их защитные свойства в значительной степени определяются природой и составом сплавов. Так, хром, алюминий, кремний и углерод очень сильно замедляют процесс окисления стали вследствие образования пленок с высокими защитными свойствами. Аналогичная картина наблюдается и при легировании меди бериллием, оловом, алюминием и цинком. Наоборот, элементы, образующие легкоплавкие и летучие оксиды, например ванадий, вольфрам, молибден, ускоряют процессы окисления.

Внешние факторы, такие как вид, состав, давление, температура и скорость движения газовой среды, время ее контакта, режим нагрева оказывают большее влияние на скорость коррозии, чем внутренние. При повышении температуры, с одной стороны, понижается термодинамическая возможность газовой коррозии, с другой, — увеличиваются константа скорости химической реакции и коэффициент диффузии, а также изменяются защитные свойства оксидной пленки. В целом с ростом температуры скорость коррозии увеличивается в соответствии с зависимостью, близкой к экспоненциальной. Колебания температуры, особенно попеременные нагрев и охлаждение, вызывают быстрое разрушение защитной пленки из-за возникновения больших внутренних напряжений.

С повышением парциального давления кислорода скорость окисления ряда металлов при высокой температуре увеличивается, а затем при достижении некоторого критического значения уменьшается и остается достаточно низкой в широком интервале давлений. Наблюдаемое явление получило название *высокотемпературной пассивации*. Пассивное состояние металла обусловлено образованием на его поверхности совершенной по структуре оксидной пленки.

Для защиты от газовой коррозии применяют жаростойкое легирование хромом, алюминием, кремнием, различные покрытия (в основном термодиффузионные хромом, алюминием, кремнием и жаропрочные эмали), а также защитные атмосферы (Ar; N₂; N₂—CO₂; N₂—H₂ и др.).

18.5. Электрохимическая коррозия: причины и механизм возникновения

На практике чаще всего приходится иметь дело с электрохимической коррозией. Она, в отличие от химической, сопровождается возникновением электрического тока и протекает, как правило, в средах с хорошей ионной проводимостью. По условиям осуществления различают: коррозию в электролитах, атмосферную коррозию, электрокоррозию, коррозию под действием механических напряжений. Причинами возникновения электрохимической коррозии служат различные виды неоднородностей как самой поверхности металла или сплава, так и коррозионной среды. В результате вся поверхность, соприкасающаяся с токопроводящей коррозионной средой, разделяется на катодные и анодные участки, которые имеют очень малые размеры и чередуются друг с другом. В такой среде они представляют собой совокупность огромного числа *короткозамкнутых коррозионных микроэлементов*, вследствие чего электрохимическую коррозию часто называют *гальванической коррозией*. Обычно имеют место следующие основные случаи неоднородностей в системе металл—электролит, которые приводят к возникновению и функционированию коррозионных микроэлементов:

1) неоднородность металлической фазы, обусловленная наличием загрязнений, примесей в металле, пленок на его поверхности, различным химическим и фазовым составом сплава;

2) неоднородность жидкой фазы, обусловленная различной концентрацией в электролите (коррозионной среде) ионов данного металла и растворенного кислорода на отдельных участках контакта фаз, неодинаковым значением pH отдельных зон объема электролита и др.;

3) неоднородность наложения внешних условий: неодинаковая температура отдельных участков поверхности металла (более нагретые являются анодами); различный уровень механических напряжений в одной и той же детали; неравномерное наложение внешнего электрического поля и др.

В системах возможно возникновение коррозионных не только микро-, но и макроэлементов, например, при контакте с электролитом двух соприкасающихся деталей, изготовленных из металлов различной активности (так называемая *контактная коррозия*).

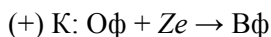
Механизм электрохимической коррозии сводится к возникновению и функционированию коррозионных гальванических макро- и микроэлементов, поэтому ее процессы аналогичны процессам, протекающим в химических источниках тока: гальванических и топливных элементах, аккумуляторах. Основное отличие коррозионных процессов — отсутствие внешней цепи. Электроны в процессе коррозии не выходят из корродирующего металла, а перемещаются внутри него от анодных участков к катодным.

Процесс электрохимической коррозии представляет собой совокупность двух *сопряженных* (взаимосвязанных) полуреакций (в дальнейшем реакций), одновременно протекающих на поверхности металла:

а) *анодной*, сопровождающейся окислением атомов металла на анодных участках поверхности:



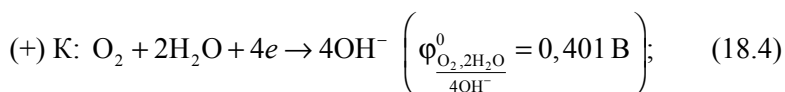
б) *катодной*, сопровождающейся восстановлением окислителя (окисленной формы компонента Оф) коррозионной среды (электролита) на катодных участках поверхности:



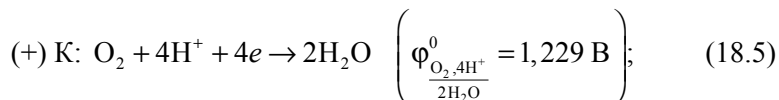
Окислители электрохимической коррозии называют *деполяризаторами*. К наиболее часто встречающимся деполяризаторам относятся молекулы кислорода O_2 , воды H_2O и ионы водорода H^+ . Основными катодными реакциями с их участием при электрохимической коррозии являются:

1) в аэрированных (насыщенных кислородом) коррозионных средах:

нейтральных и щелочных ($\text{pH} \geq 7$)

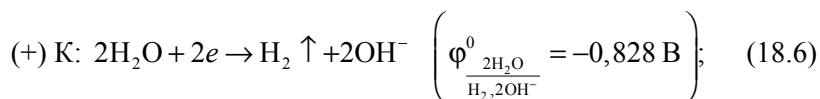


кислотных ($\text{pH} < 7$)

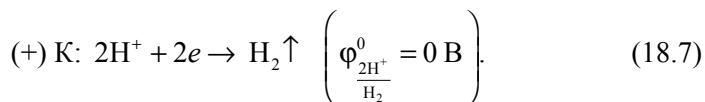


2) в деаэрированных (несодержащих растворенный кислород) коррозионных средах:

нейтральных и щелочных ($\text{pH} \geq 7$)



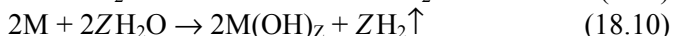
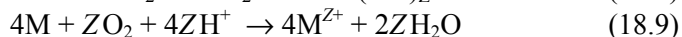
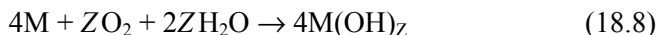
кислотных ($\text{pH} < 7$)



Коррозию, сопровождающуюся восстановлением (ионизацией) молекул кислорода (см. (18.4) и (18.5)), называют *коррозией с поглощением кис-*

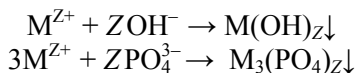
лорода, или *коррозией с кислородной деполяризацией*. С кислородной деполяризацией протекают следующие виды электрохимической коррозии: атмосферная, подземная, в воде (пресной и морской), растворах солей, аэрированных растворах органических кислот и др. Коррозию, сопровождающуюся восстановлением молекул воды и ионов водорода (см. (18.6) и (18.7)), называют *коррозией с выделением водорода*, или *коррозией с водородной деполяризацией*. В некоторых условиях электрохимическая коррозия может протекать одновременно и с водородной, и с кислородной деполяризацией, т.е. с так называемой *смешанной деполяризацией*.

Чтобы получить уравнения реакций, лежащих в основе электрохимической коррозии металлов в различных средах (коррозионные токообразующие реакции), суммируют (18.3) поочередно с (18.4)–(18.7), предварительно уравнивая число отданных и принятых электронов:



Схему (условную запись) коррозионного ГЭ записывают аналогично схеме обычного ГЭ: слева — анод, справа — катод, между ними указывают коррозионную среду, причем лишь те ее компоненты, которые принимают участие в токообразующей реакции. Коррозионную среду от анода и катода отделяют вертикальными линиями, обозначающими границу раздела фаз т–ж. Иногда в ней указывают концентрации окислителей, парциальные давления газов и температуру.

Процессы, описываемые уравнениями (18.4)–(18.7), называют *первичными процессами*, а их продукты — *первичными продуктами коррозии*. Кроме первичных при электрохимической коррозии протекают еще и *вторичные процессы* — химические взаимодействия первичных продуктов друг с другом, с компонентами электролитной коррозионной среды, с растворенными в ней газами и др. При этом образуются пленки малорастворимых *вторичных продуктов коррозии*, например, гидроксидов, фосфатов металлов:



которые затрудняют доступ электролита к поверхности металла. В результате снижается скорость электрохимической коррозии, а иногда коррозия и совсем прекращается.

Рассмотрим наиболее характерные и часто встречающиеся на практике случаи электрохимической коррозии.

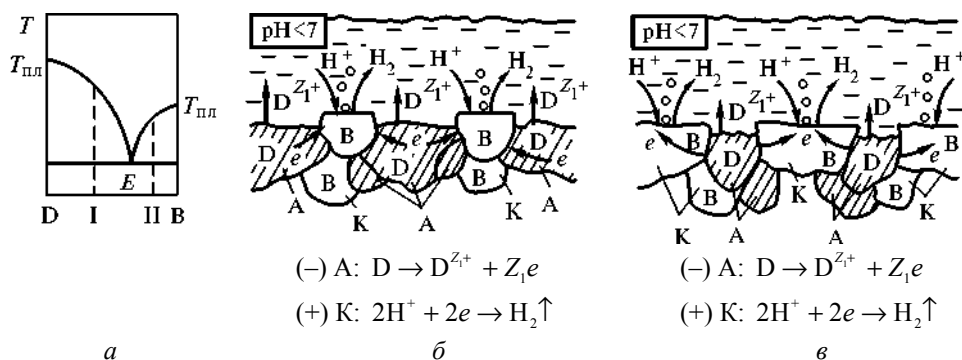


Рис. 18.3. Диаграмма состояния (а) и соответствующие схемы возможного селективного (б) и интеркристаллитного (в) коррозионного разрушения эвтектического сплава составов I и II соответственно

Коррозионное разрушение эвтектического сплава обусловлено его неоднородностью по химическому и фазовому составу. При контакте с электролитной средой может происходить либо его селективная коррозия (рис. 18.3, б), либо интеркристаллитная (рис. 18.3, в). В первом случае происходит вытравливание из поверхностного слоя более активного металла D

$\left(\frac{\varphi_{D^{Z_1+}}^0}{D} < \frac{\varphi_{B^{Z_2+}}^0}{B} \right)$ (сплав состава I), во втором осуществляется разрушение эв-

тектики в глубину из-за высокой плотности тока, обусловленной малой поверхностью зерен D в эвтектике (сплав состава II). Этот случай наблюдается, когда более активный металл весь входит в состав эвтектики, разделяющей кристаллические зерна металлов.

Контактная коррозия связана с конструктивными особенностями изделий и машин и имеет место при их эксплуатации в реальных условиях. Часто в одном узле контактируют детали из разных металлов. В возникающем в электролитной среде коррозионном гальваническом макроэлементе катодом является деталь, металл которой имеет больший потенциал, анодом — деталь, изготовленная из металла с меньшим потенциалом. На рис. 18.4 показана схема контактной коррозии двух листов железа, соединенных медными заклепками. Функционирует коррозионный гальванический макроэлемент

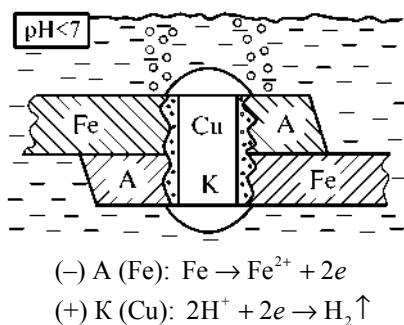


Рис. 18.4. Схема контактной коррозии

(-) Fe | Электролит | Cu (+),

в котором железо $\left(\varphi_{\frac{\text{Fe}^{2+}}{\text{Fe}}}^0 = -0,440 \text{ В} \right)$ — анод, медь $\left(\varphi_{\frac{\text{Cu}^{2+}}{\text{Cu}}}^0 = 0,337 \text{ В} \right)$ — ка-

тод. Анодный процесс представляет собой растворение железа, катодный же определяется видом, составом и кислотностью коррозионной среды. Скорость этой разновидности электрохимической коррозии в целом тем больше, чем дальше отстоят друг от друга в ряду напряжений металлы, из которых изготовлены детали, образующие макроэлемент.

Функционирование макроэлемента влияет на скорость коррозии каждого из образующих его металлов: коррозия металла с меньшим потенциалом в большинстве случаев усиливается, а с большим потенциалом — ослабляется или иногда даже совсем прекращается. Скорость коррозии металла с меньшим потенциалом зависит от природы металла-партнера (металла с большим потенциалом, называемого *металлом катодного контакта*), а точнее, от значения его потенциала и катодной поляризуемости, а также площади его поверхности. Чем больше будет разница в значениях электродных потенциалов контактирующих металлов, тем выше будет скорость коррозии более активного металла, а следовательно, и всего коррозионного процесса.

Коррозия под действием механического напряжения — разрушение деталей, находящихся в электролитной среде в механически напряженном состоянии. Ее причиной является различный уровень как внутренних, так и внешних механических напряжений в пределах одной детали. При всех видах механической обработки затраченная энергия частично превращается в тепловую, а частично идет на увеличение поверхностной энергии обрабо-

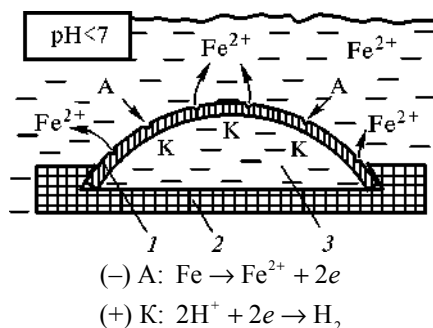


Рис. 18.5. Коррозионное разрушение детали, находящейся в механически напряженном состоянии:

1 — стальная пластина; 2 — тefлоновая подставка; 3 — кислотная коррозионная среда

танного участка. В результате обработанная часть детали обладает повышенным запасом энергии, при этом более деформированные (напряженные) участки металла являются анодными, поэтому если пластину из стали, дюраля или титанового сплава согнуть и в таком состоянии поместить, например, в коррозионную среду с $\text{pH} < 7$, то растянутая поверхность начнет корродировать и на ней через короткое время появятся трещины, а сжатая будет оставаться без изменений (рис. 18.5). Это объясняется следующим. Механические напряжения изменяют потенциал растворения металла: потенциал металла

растянутой поверхности будет меньше потенциала металла без напряжения, а потенциал металла сжатой, наоборот, больше потенциала металла без напряжения на величину $\Delta\phi$. В связи с этим растянутая поверхность будет являться анодной, сжатая — катодной. Возникающий при этом коррозионный ГЭ будет иметь ЭДС, равную $2\Delta\phi$.

Коррозионные трещины могут при этом распространяться не только межкристаллитно, но и транскристаллитно. Подвергая детали термической обработке, снимают в них остаточные напряжения, а искусственно созданные при сгибании упругие напряжения переводят в пластические. При этом разности потенциалов не возникает, а следовательно, и коррозии не происходит.

Рассмотренные случаи не исчерпывают всего многообразия электрохимических коррозионных процессов, но дают представления об основных видах неоднородностей, характере взаимодействий изделий с коррозионной средой и причинах возникновения потенциалов в коррозионных парах.

18.6. Термодинамика электрохимической коррозии

Возможность электрохимической коррозии, как и любого химического процесса, определяют по изменению энергии Гиббса. Поскольку коррозия является самопроизвольно протекающим процессом, то сопровождается ее убылью, т.е. $\Delta_r G_T < 0$. Так как электрохимическая коррозия связана с функционированием коррозионного ГЭ, то возможность ее протекания можно оценить и по знаку ЭДС. Последняя связана с энергией Гиббса соотношением (17.15). Отрицательному значению $\Delta_r G_T$ соответствует положительное значение ЭДС, которое рассчитывают по разности значений электродных потенциалов катода и анода (или окислителя и восстановителя):

$$E = \phi_{\text{к}} - \phi_{\text{а}} = \phi_{\frac{\text{Оф}}{\text{Вф}}} - \phi_{\frac{\text{М}^{z+}}{\text{М}}} > 0.$$

Отсюда следует, что электрохимическая коррозия возможна, если потенциал окислителя (деполяризатора) больше потенциала восстановителя (металла):

$$\phi_{\frac{\text{Оф}}{\text{Вф}}} > \phi_{\frac{\text{М}^{z+}}{\text{М}}}.$$

Основные катодные реакции (18.4)–(18.7) соответствуют реакциям кислородного и водородного электродов, потенциалы которых зависят от кислотности (водородного показателя) раствора и парциальных давлений газов (см. § 16.4, 16.5).

Полную картину термодинамической устойчивости металлов дают компакт-диаграммы Пурбе. По ним можно определять вероятность протека-

ния тех или иных катодных и анодных реакций, т.е. возможность или невозможность электрохимической коррозии. Каждая система металл—вода имеет свой вид диаграммы Пурбе, большинство из которых достаточно сложны, особенно если учитывать возможность образования всех видов частиц, и не дают информации о скоростях реакций. Их анализ для разных металлов показывает, что в водных средах, содержащих H^+ и O_2 , металлы корродируют по-разному в зависимости от pH:

а) если потенциал металла больше потенциала кислородного электрода (рис. 16.7, область I), то коррозия металла практически невозможна (например, Au);

б) в случае, если потенциал металла меньше потенциала кислородного, но больше потенциала водородного электродов (см. рис. 16.7, область II), то коррозия возможна с поглощением кислорода и невозможна с выделением водорода (например, Cu, Ni, Cd, Sn);

в) если потенциал металла меньше потенциала водородного электрода (см. рис. 16.7, область III), то его коррозия возможна как с поглощением кислорода, так и с выделением водорода (например, Zn, Al, щелочные и щелочноземельные металлы).

Как следует из рис. 16.7, коррозия с кислородной деполаризацией термодинамически более вероятна и выгодна, однако реализация термодинамической возможности определяется кинетическими факторами, которые влияют на поляризуемость электродов, т.е. на перенапряжение электродных реакций.

Приблизительно о термодинамической устойчивости (стабильности) металлов можно судить по значению их стандартных электродных потенциалов $\varphi_{\frac{M^{z+}}{M}}^0$: чем меньше значение $\varphi_{\frac{M^{z+}}{M}}^0$, тем выше восстановительная способность металла — способность отдавать электроны, т.е. корродировать. По величине $\varphi_{\frac{M^{z+}}{M}}^0$ все металлы подразделяют на 5 групп, каждая из которых отделена друг от друга значениями потенциалов водородного и кислородного электродов в кислотной (pH = 0) и нейтральной (pH = 7) средах:

$$\varphi_{\frac{2H^+}{H_2}}^0 = 0,000 \text{ В}; \quad \varphi_{\frac{2H_2O}{H_2, 2OH^-}}^0 = -0,414 \text{ В}; \quad \varphi_{\frac{O_2, 4H^+}{2H_2O}}^0 = 1,229 \text{ В}; \quad \varphi_{\frac{O_2, 2H_2O}{4OH^-}}^0 = 0,815 \text{ В}.$$

1. Металлы *низкой термодинамической стабильности* $\left(\varphi_{\frac{M^{z+}}{M}}^0 < -0,414 \text{ В} \right)$

корродируют даже в нейтральных средах, не содержащих кислород и окислители: Na, Mg, Be, Al, Zn и др.

2. Металлы *термодинамически нестабильные* $\left(-0,414 < \varphi_{\frac{M^{Z+}}{M}}^0 < 0 \text{ В}\right)$

устойчивы в нейтральных средах при отсутствии кислорода, но в кислотных корродируют даже при его отсутствии: Cd, Ni, Sn, Pb и др.

3. Металлы *промежуточной термодинамической стабильности* $\left(0 < \varphi_{\frac{M^{Z+}}{M}}^0 < 0,814 \text{ В}\right)$ устойчивы в нейтральных и кислотных средах при отсутствии кислорода и окислителей: Ag, Cu, Bi, Re, Rh и др.

4. Металлы *высокой термодинамической стабильности* $\left(0,814 < \varphi_{\frac{M^{Z+}}{M}}^0 < 1,229 \text{ В}\right)$ не корродируют в нейтральных средах при наличии в них кислорода: Pt, Pd, Ir и др.

5. Металлы *практически полной термодинамической стабильности* $\left(\varphi_{\frac{M^{Z+}}{M}}^0 > 1,229 \text{ В}\right)$ устойчивы в кислотных средах даже при наличии кислорода, однако могут корродировать в растворах комплексообразователей при наличии окислителей. К этой группе относится золото, которое не корродирует ни с поглощением кислорода, ни с выделением водорода во всей области значений pH при отсутствии комплексообразователей $\left(\varphi_{\frac{\text{Au}^{3+}}{\text{Au}}}^0 = 1,498 \text{ В}\right)$.

Такое деление металлов коррелирует с их положением в Периодической системе элементов: наиболее коррозионно-стойкие располагаются внизу групп переходных элементов (Os, Ir, Pt, Au). В левых подгруппах (IVB, VIB, VIIB) находятся легко пассивируемые металлы, причем с ростом порядкового (атомного) номера их пассивность в подгруппе растет.

18.7. Кинетика электрохимической коррозии

Как уже указывалось в § 18.5, электрохимическая коррозия представляет собой совокупность двух сопряженно протекающих гетерогенных реакций: анодного окисления металла и катодного восстановления деполяризатора (окислительного компонента коррозионной среды). Каждая из них является многостадийной, в которой одна из стадий лимитирующая. Поскольку катодная и анодная реакции протекают взаимосвязанно, то замедление одной тормозит другую. Таким образом, общая скорость всего коррозион-

ного процесса будет определяться скоростью лимитирующей стадии либо катодной (*катодный контроль*), либо анодной (*анодный контроль*) реакций. Поскольку коррозионные ГЭ являются короткозамкнутыми, а электрохимическая коррозия чаще всего протекает в средах с высокой ионной проводимостью, то ни стадия перемещения электронов внутри металла, ни стадии диффузии ионов в растворе не могут быть лимитирующими.

Коррозия металлов с лимитирующей катодной реакцией (катодным контролем). Известно, что катодная реакция обычно представляет собой восстановление либо O_2 (кислородная деполяризация), либо H^+ (водородная деполяризация). С кислородной деполяризацией протекает коррозия большинства технически важных металлов и сплавов в условиях их эксплуатации. Растворимость кислорода в воде и водных растворах мала и при температуре $25\text{ }^{\circ}\text{C}$, парциальном давлении в воздухе $p_{O_2} = 21\text{ кПа}$ ($p_{\text{атм}} = 101,3\text{ кПа}$) составляет $2,6 \cdot 10^{-4}$ моль/л. Поэтому катодное восстановление кислорода по реакциям (18.4) и (18.5) лимитируется скоростью его диффузии к поверхности и протекает с концентрационной поляризацией.

Скорость коррозии с кислородной деполяризацией возрастает при перемешивании раствора, что обусловлено уменьшением толщины диффузионного слоя и увеличением коэффициента диффузии и растворимости кислорода. Температурная зависимость скорости имеет максимум, наблюдающийся при температуре $70...80\text{ }^{\circ}\text{C}$. Такой ее ход определяется тем, что с одной стороны растет коэффициент диффузии кислорода, с другой — уменьшается его растворимость в воде.

Коррозию с кислородной деполяризацией замедляют деаэрацией (снижением содержания O_2 , обескислороживанием) коррозионной среды, осуществляемой либо термической, либо химической обработками, либо уменьшением давления кислорода над раствором. Изменение состава катодных участков мало влияет на скорость коррозии с поглощением кислорода, поэтому степень чистоты металла практически не играет роли при этом виде коррозии. Если электродный потенциал металла меньше потенциала водородного электрода (см. рис. 16.7, область III), то коррозия, как уже отмечалось, может протекать как с выделением водорода, так и с поглощением кислорода (смешанная деполяризация). Если кислород в системе отсутствует, либо очень быстро расходуется и при этом не восполняется, например при коррозии в закрытой системе, то имеет место катодный процесс лишь с выделением водорода (водородной деполяризацией). Такой вид коррозии возможен во всех типах сред (нейтральных, кислотных и щелочных), но чаще всего наблюдается в кислотных, например, при транспортировке и хранении кислот, кислотной очистке металлической поверхности и кислотном травлении проката. Несмотря на то что в таких растворах содержится кислород, скорость его восстановления мала по сравнению со скоростью выделения водорода, поэтому в первом приближении прене-

брегают скоростью коррозии за счет поглощения кислорода и учитывают только скорость коррозии за счет выделения водорода.

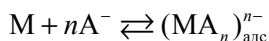
Ввиду малых размеров и большой подвижности ионов водорода их диффузия не лимитирует процесс катодного выделения водорода. Лимитирующими стадиями являются либо восстановление ионов водорода, либо рекомбинация его атомов в молекулы. В этом вопросе до сих пор нет единого мнения.

Скорость катодного выделения водорода практически не зависит от перемешивания раствора и возрастает как с повышением температуры в соответствии с уравнением Аррениуса, так и с увеличением концентрации ионов водорода, поскольку равновесный потенциал водородного электрода зависит от pH раствора (см. § 16.4). На скорость этого процесса влияет также природа катодных участков, так как выделение водорода может происходить с большим перенапряжением (см. § 17.6). Чем выше перенапряжение, тем меньше скорость выделения водорода при данном потенциале катодного участка, и, следовательно, ниже скорость коррозии металла и наоборот. Выделение водорода на таких металлах, как Pb, Zn, Cd, Hg, протекает со значительным перенапряжением. Их присутствие в составе сплава или не меняет скорости коррозии основного металла, или снижает ее из-за уменьшения площади поверхности, занимаемой основным металлом, на которой и происходят растворение металла и выделение водорода. Такие металлы, как Pt, Co, Ni, обладают каталитическим действием в реакции катодного выделения водорода, поскольку перенапряжение выделения H_2 на них мало.

Таким образом, коррозия с водородной деполяризацией может быть замедлена путем снижения температуры, удаления из металла катализирующих катодный процесс примесей, уменьшения содержания H^+ -ионов, изоляции поверхности металла.

Коррозия металлов с лимитирующей анодной реакцией (анодным контролем). В анодной реакции принимают участие анионы, содержащиеся в коррозионной среде, поэтому ее протекание определяется их природой и концентрацией. Как и катодная, она является многостадийной гетерогенной реакцией и состоит из последовательно протекающих стадий:

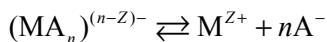
1) химической адсорбции анионов на анодных участках поверхности металла



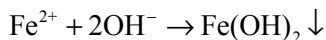
2) электрохимической реакции, определяющей скорость всего процесса



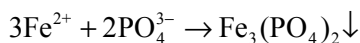
3) распада образовавшегося на стадии 2 комплекса на простые ионы



Процесс может тормозиться также диффузией анионов к поверхности и ионизацией атомов металла вследствие возрастания концентрации его ионов вблизи поверхности, что может привести к образованию и выпадению в осадок малорастворимых гидроксидов, например



так как при коррозии происходит повышение pH среды вследствие одновременного протекания катодных процессов — восстановления молекул кислорода и H^+ -ионов. Возможно также образование малорастворимых солей, например



Малорастворимые соединения, оседая на поверхности металла, экранируют ее. Тем самым затрудняется диффузия частиц, образующихся при протекании анодной реакции, а следовательно, тормозится коррозия в целом.

Торможение анодной реакции может происходить и по причине пассивности металлов, которая наблюдается в определенных условиях у таких металлов, как Al, Cr, Ni, Mo, Ti, Zr, Ta, Mg, Co, Fe, причем первые пять относятся к легко пассивирующимся. *Пассивацией* называется процесс перехода металла или сплава в состояние, при котором наблюдается аномально резкое уменьшение скорости их коррозии при контакте с сильными окислительными жидкими или газообразными средами. В случае электрохимической коррозии это водные растворы веществ-окислителей, таких как O_2 , HNO_3 , H_2O_2 , KMnO_4 , $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ и др. Для титана сильной окислительной средой является азрированная вода.

Вещества, вызывающие наступление пассивного состояния у металлов, называют *пассивирующими реагентами*, или *пассиваторами*. Они хемосорбируются на поверхности металла или образуют с ним самостоятельные твердофазные химические соединения в виде пассивирующих защитных пленок, которые препятствуют нормальному росту металлических кристаллов, их растворению, окислению, дальнейшему взаимодействию с пассиваторами и т.д. По природе соединений, образующих барьер (защитную пленку), различают оксидную, гидроксидную, солевую, гидридную и другие типы пассивности металлов. Наиболее важная среди них оксидная, поскольку кислород — самый распространенный пассиватор.

Пассивирующим действием в водных растворах обладают и анионы малорастворимых солей данного металла. Особенно эффективны анионы легко пассивирующихся металлов, например CrO_4^{2-} , так как образующийся при их восстановлении оксид также входит в защитный барьер. К пассивирующим факторам относят также и анодную поляризацию, осуществляемую от внешнего источника постоянного тока или возникающую вследствие функционирования ГЭ, в котором пассивирующийся металл является анодом.

Пассивное состояние проявляется только в определенной области потенциалов (при этом с термодинамической точки зрения металл в ней вполне реакционноспособен) и характеризуется значительным увеличением потенциала металла (например, для хрома от $-(0,6 \dots 0,4)$ до $+(0,9 \dots 1,0)$ В) и аномально низкой и постоянной во времени скоростью коррозии. Возникновение пассивного состояния зависит от природы металла и его свойств, вида, состава (концентрации окислителя и содержания растворенного кислорода), температуры и скорости перемешивания окислительной среды. Пассивности металла способствуют легирование легко пассивирующимися металлами, повышение электродного потенциала до критического значения, увеличение концентрации пассиватора вблизи поверхности металла. Механизм пассивирования сложен и недостаточно изучен.

Согласно *пленочной теории* (М. Эванс, Г.В. Акимов, В.А. Кистяковский и др.), торможение коррозии наступает вследствие образования на поверхности металла плотной защитной пленки (другой фазы) толщиной до нескольких десятков нанометров, которая представляет собой чаще всего слой оксида или гидроксида. Она, изолируя металл от окружающей среды, затрудняет диффузию, а следовательно, замедляет коррозию. В некоторых случаях защитная пленка на поверхности не обнаруживалась и пассивное состояние, имевшее все-таки место при этом, с позиций данной теории не находило объяснения.

В соответствии с *адсорбционной теорией* (А.Н. Фрумкин, Я.М. Колотыркин, Б.Н. Кабанов и др.), наступление пассивного состояния связано с перестройкой поверхностного слоя металла и обусловлено насыщением валентностей его поверхностных атомов в результате возникновения химических связей с адсорбированными атомами кислорода, образующимися из адсорбированных молекул воды или гидроксидных ионов. Атомы кислорода, адсорбированные на наиболее активных участках поверхности, блокируют процесс ионизации атомов металла, в результате чего последние теряют свою реакционную способность и переходят в пассивное состояние. Установлено, что оно наступает даже тогда, когда количество адсорбированного кислорода не соответствует полному монослойному покрытию поверхности.

Почти все окислители в коррозионных средах с одной стороны вызывают пассивность металла и резкое торможение коррозии, а с другой стороны, в случае, если их концентрация недостаточна для достижения пассивного состояния, восстанавливаясь на катодных участках, усугубляют процесс разрушения металла. Явление пассивности имеет большое практическое значение, поскольку коррозионная стойкость большинства металлов обусловлена именно их пассивным состоянием. Часто оно нарушается при определенных концентрациях окислителя и значениях потенциала, превышение которых приводит к возрастанию скорости коррозии. Это явление называют *перепас-*

сивацией. Его причиной является образование в сильных окислительных средах хорошо растворимых оксидов металлов высших валентностей. Перепассивации способствует также повышение температуры среды. Борьба с ней можно, уменьшая потенциал металла. Это достигается снижением концентрации окислителя, добавлением восстановителей либо путем катодной поляризации металла, осуществляемой от внешнего источника постоянного тока.

18.8. Влияние различных факторов на скорость электрохимической коррозии

Изменение температуры может ускорять и замедлять процесс электрохимической коррозии. Это связано с ее различным влиянием на скорость любой из стадий сопряженных реакций. Например, с увеличением температуры ускоряется диффузия и уменьшается концентрация газообразных растворенных веществ (O_2 , Cl_2), участвующих в электродных процессах, снижаются перенапряжение катодного восстановления окислителя (H^+ , O_2) и защитные свойства пленок из вторичных продуктов (малорастворимых солей, гидроксидов и др.), может измениться и полярность (катодные или анодные) металлических защитных покрытий.

По влиянию *кислотности раствора* (рН среды) на скорость электрохимической коррозии все металлы подразделяют на пять групп, каждая из которых имеет свой вид зависимости (рис. 18.6):

1) металлы с высокой коррозионной стойкостью в кислотных, нейтральных и щелочных растворах, такие как Ag, Au, Pt и др. Скорость их коррозии не зависит от рН раствора (рис. 18.6, а);

2) металлы, устойчивые в кислотных растворах, но нестойкие в щелочных — Mo, Ta, W и др. (рис. 18.6, б);

3) металлы, малостойкие в кислотных растворах, но устойчивые в щелочных — Ni, Cd и др. (рис. 18.6, в);

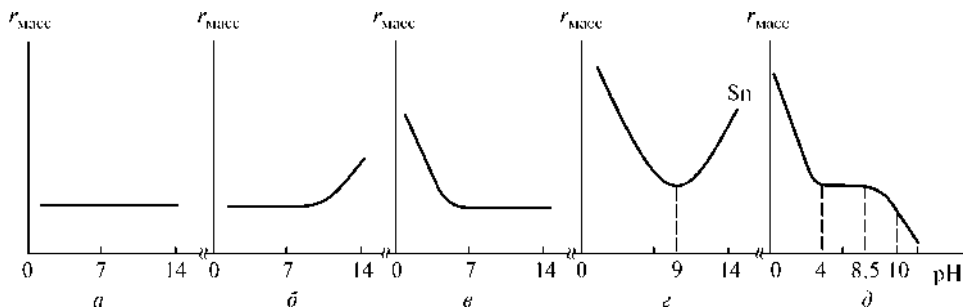


Рис. 18.6. Основные виды кривых (а–д) зависимости скорости электрохимической коррозии $r_{\text{масс}}$ металлов от рН коррозионной среды (добавки HCl и NaOH)

4) металлы, устойчивые в растворах, близких к нейтральным, но разрушающиеся в щелочных и кислотных из-за амфотерности — Zn, Al, Sn, Pb (рис. 18.6, *з*). Каждый из них имеет свое определенное значение pH, при котором скорость коррозии минимальна: 7(Al), 8(Pb), 9(Sn), 10(Zn), 14(Fe);

5) металлы, малостойкие в кислотных растворах, в интервале значений pH 4...8,5 имеют постоянную скорость коррозии, которая при pH > 10 резко уменьшается вследствие образования на их поверхности малорастворимых гидроксидов — Fe, Mg, Cu, Mn и др. (рис. 18.6, *д*).

Влияние давления на скорость электрохимической коррозии связано, главным образом, с изменением растворимости газа, участвующего в катодном процессе. Так, увеличение давления приводит к усилению коррозии (возрастанию ее скорости), протекающей с кислородной деполяризацией, и не влияет на коррозию, осуществляемую с водородной деполяризацией.

Скорость движения электролита в большей степени влияет на коррозию, протекающую с кислородной деполяризацией, чем на коррозию с водородной деполяризацией. Это влияние имеет сложный характер: вначале скорость коррозии увеличивается (из-за возрастания скорости диффузии растворенного кислорода и уменьшения толщины диффузионного слоя), затем падает (за счет образования на поверхности защитной пленки), потом вновь резко возрастает (вследствие механического удаления (эрозии) защитной пленки движущимся потоком электролита).

Влияние состава (вида, числа и концентрации компонентов) электролитной среды также имеет сложный характер. С возрастанием концентрации раствора скорость коррозии вначале увеличивается, а затем уменьшается. Такая зависимость типична для коррозии металлов в нейтральных растворах солей (Na_2SO_4 , NaCl, KCl, LiCl), протекающей с кислородной деполяризацией. Возрастание скорости коррозии обусловлено увеличением электропроводности раствора и, следовательно, активизацией анодного процесса, уменьшение — снижением растворимости кислорода, которое становится преобладающим фактором.

Электрохимическая коррозия значительно ускоряется в присутствии небольшого количества веществ, называемых в соответствии с характером их действия *активаторами* (*ускорителями*, или *стимуляторами*). К их числу относятся галогенид-ионы: Cl^- , Br^- , I^- , которые, адсорбируясь на поверхности защитной пленки, вытесняют из нее кислород. При этом образуются растворимые галогениды металлов, переходящие в раствор. В пленке возникают поры, которые, облегчая доступ коррозионной среды, способствуют началу и дальнейшему усилению коррозии. Особенно велико влияние хлорид-ионов на растворение таких металлов, как железо, хром, никель, алюминий.

18.9. Коррозия в естественных условиях

Коррозия в естественных условиях (атмосферная, подземная, блуждающими токами, морская) протекает по электрохимическому механизму и, как правило, с кислородной деполяризацией. Ее основой являются реакции, описываемые уравнениями (18.8)–(18.9).

Атмосферная коррозия — самый распространенный и наиболее часто встречающийся на практике вид электрохимической коррозии. Примерно 80 % металлических конструкций эксплуатируются в атмосферных условиях. Поэтому под атмосферной коррозией понимают процессы разрушения поверхности металлов и сплавов в условиях реальной земной атмосферы при влажности воздуха более 70 %. На ее скорость и механизм влияют такие факторы, как характер атмосферы (промышленная, сельская, континентальная и др.) и ее влажность, температура и продолжительность воздействия, состав материала и состояние его поверхности. Так, близость моря ускоряет атмосферную коррозию. Эффект ощущается на расстоянии до 2 км от него. В условиях промышленной атмосферы (загрязненной CO_2 , SO_2 , NO_2 , NH_3 , HCl , угольной пылью, частицами солей) коррозия может протекать и с водородной деполяризацией.

Влажность воздуха (атмосферы) является одним из главных факторов, так как определяет степень увлажненности корродирующего металла, а следовательно, механизм и скорость атмосферной коррозии. По степени увлажненности поверхности различают следующие ее виды:

1) *сухую атмосферную коррозию* — коррозию при полном отсутствии влаги на поверхности металлов и сплавов. Она описывается уравнением (18.1), и ее механизм аналогичен механизму газовой коррозии. Образующиеся на поверхности оксидные пленки обладают защитными свойствами, поэтому данный вид коррозии не приводит к существенному разрушению металлических конструкций;

2) *влажную атмосферную коррозию* — коррозию при наличии на поверхности металлов и сплавов тончайшей, невидимой пленки влаги, которая образуется в результате капиллярной, адсорбционной или химической конденсации из воздуха при относительной его влажности ниже 100 %. Эта пленка практически всегда имеется на поверхности металлических материалов, находящихся в атмосферных условиях. В результате растворения в ней газов, содержащихся в воздухе (главным образом CO_2 и O_2), она становится электропроводной, что и обуславливает функционирование коррозионных гальванических микроэлементов, возникающих вследствие электрохимической неоднородности поверхности материала. Его структурные составляющие, обладающие меньшим электродным потенциалом, выполняют роль анодных участков на поверхности, например участки феррита, а роль катодных участков — структурные составляющие или различные примеси и включения (не-

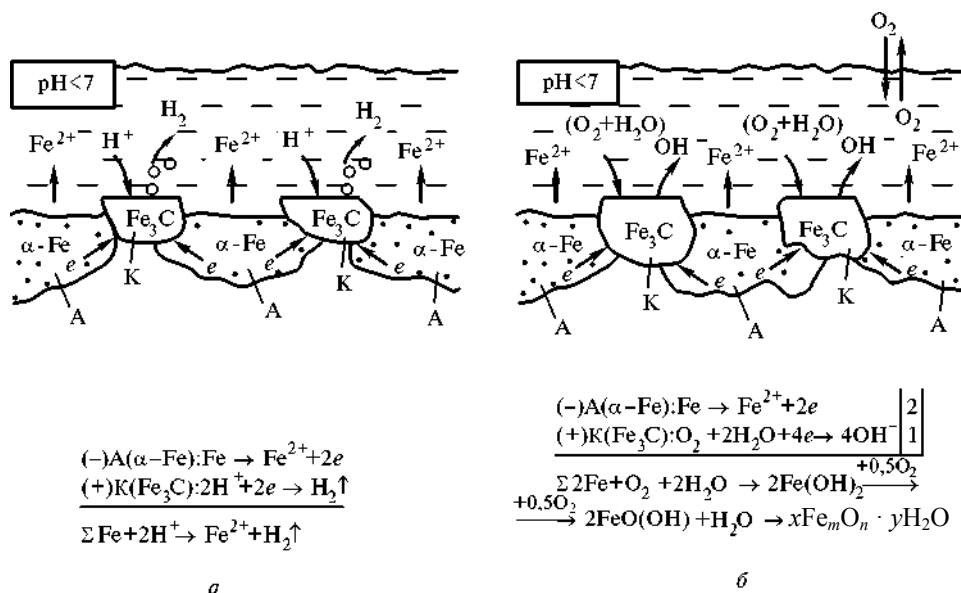
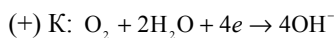
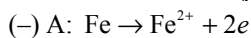
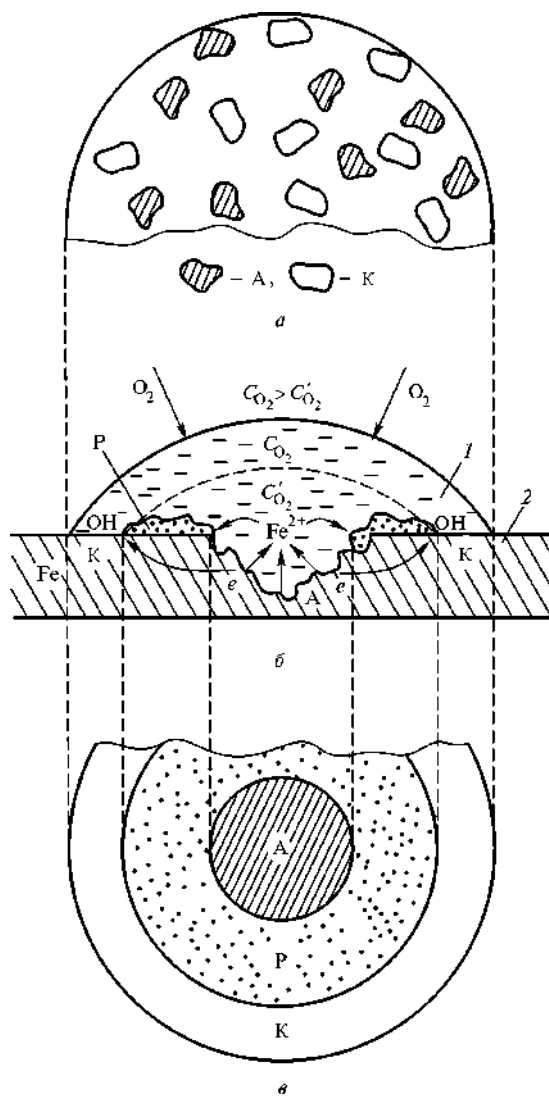


Рис. 18.7. Схема коррозионного разрушения углеродистой стали под пленкой влаги, происходящего с водородной (а) и кислородной (б) деполяризациями

металлов, оксидов, нитридов, карбидов и др.), электродный потенциал которых больше, например, кристаллиты цементита Fe_3C в стали, микровключения графита в чугуна. На рис. 18.7 приведена схема коррозионного разрушения углеродистой стали под пленкой влаги с кислородной и водородной деполяризациями;

3) *мокрую атмосферную коррозию* — коррозию при наличии на поверхности металла или сплава видимой пленки влаги, наблюдающуюся при относительной влажности воздуха около 100 %, когда имеет место капельная конденсация влаги либо ее непосредственное попадание на металл в виде дождя, струй и др. На рис. 18.8 приведена схема коррозии железа под каплями воды. Мокрая атмосферная коррозия вызвана функционированием коррозионного ГЭ и обусловлена неоднородностью коррозионной среды, а именно *неравномерной ее аэрацией* — неодинаковым доступом воздуха к различным слоям капли. Со временем в центральных (внутренних) слоях капли содержание растворенного кислорода становится ниже, чем в периферических (наружных) слоях, непосредственно соприкасающихся с воздухом. В образующемся коррозионном ГЭ центральная часть смоченной поверхности металла является анодным участком и подвергается разрушению, а периферийная (в виде кольца) — катодным участком, на ко-



2

1

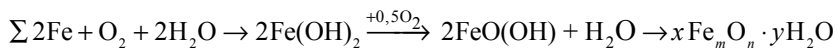


Рис. 18.8. Схема коррозионного разрушения железной пластины (2) под каплей воды (1):

a — первоначальное беспорядочное образование на ней анодных (А) и катодных (К) участков; *б, в* — окончательное (со временем) формирование на ней анодного (А) и катодного (К) участков и зоны ржавчины (Р) между ними

тором протекает процесс восстановления растворенного кислорода. После высыхания капли в ее центре обнаруживается углубление, а иногда даже отверстие (для пластин толщиной 0,1...0,2 мм). Такие процессы часто наблюдаются при атмосферной и почвенной коррозии железных и стальных изделий (троса, стопки листов и др.) и приводят к точечным разрушениям, переходящим в питтинг.

Продукты электродных (анодного и катодного) процессов в толще электролита или на поверхности металла в пленке влаги (в рассмотренном выше случае) взаимодействуют друг с другом с образованием гидроксида железа $\text{Fe}(\text{OH})_2$, который затем окисляется кислородом до мета-гидроксида $\text{FeO}(\text{OH})$, отвечающего составу бурой ржавчины. Хотя конечный продукт коррозии — ржавчина $x\text{Fe}_m\text{O}_n \cdot y\text{H}_2\text{O}$ и нерастворим, однако он не препятствует процессу растворения металла, так как формируется за пределами анодного участка (на границе соприкосновения его с катодным) в виде кольца внутри капли. Для постоянной защиты от нее традиционно применяют сплавы и защитные покрытия, для временной — масла, летучие ингибиторы коррозии.

Подземная коррозия — это разрушение металлических конструкций (трубопроводов, опор, свай и др.) в почвах и грунтах. Для нее характерны язвенные точечные разрушения, располагающиеся в нижней части тех участков трубопроводов, к которым затруднен доступ кислорода (рис. 18.9). Как правило, скорость подземной коррозии возрастает с увеличением глубины залегания металлических конструкций.

Почва и грунты представляют собой одну из наиболее сложных по химическому составу и структуре коррозионных сред. Их характеристиками являются влажность, пористость, кислотность, солевой состав и др. Максимальное зна-

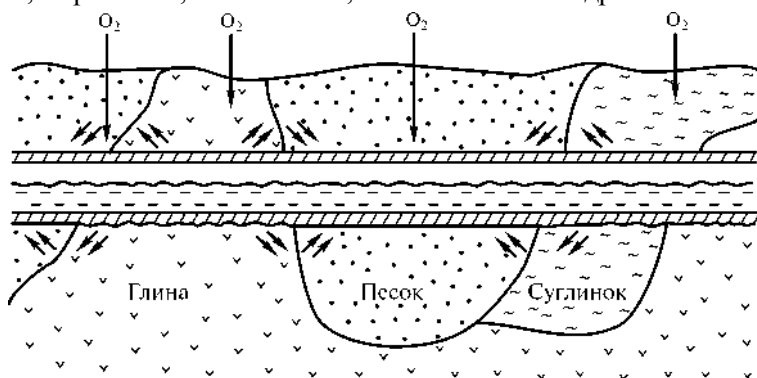


Рис. 18.9. Схема возникновения токов (↔) длинных линий (протяженных конструкций) и коррозионной пары в плохо изолированном стальном трубопроводе вследствие дифференциальной (неравномерной) аэрации почвы различной пористости

чение скорости коррозии наблюдается при влажности 15...20 %. Пористые грунты агрессивнее глинистых, так как легко аэрируются и долго сохраняют влагу. Особенно велика коррозия в торфянистых и болотистых грунтах, имеющих $\text{pH} = 3$, в которых она протекает с водородной деполяризацией. Трудно выделить влияние на скорость подземной коррозии какой-либо одной характеристики.

Борьбу с подземной коррозией осуществляют посредством нанесения защитных и изолирующих покрытий, а также путем катодной защиты протектором или внешним потенциалом.

Коррозия под действием блуждающих токов (электрокоррозия) — особый вид электрохимической коррозии в естественных условиях. *Блуждающими* называют токи, ответвляющиеся от своего основного пути. Это токи утечки из электрических цепей или любые токи, попадающие в землю от внешних источников (различных систем и устройств). Источниками постоянных блуждающих токов являются пути электропоездов, заземления линий постоянного тока, установки для электросварки (электросварочные аппараты) и нанесения гальванических покрытий (электролизеры), системы катодной защиты. Источники переменных блуждающих токов — это обычно заземления линий переменного тока и электрические кабели, индуцирующие токи в проложенных рядом трубопроводах.

Блуждающие токи вызывают коррозию газо- и нефтепроводов, электрокабелей, различных подземных металлических сооружений. Радиус их действия исчисляется десятками километров, при этом постоянные блуждающие токи вызывают большие разрушения, чем переменные, а действие токов высокой частоты сильнее, чем токов низкой частоты. Обычно коррозионные разрушения бывают локального типа и располагаются в местах выхода токов в землю или воду. Для подземных трубопроводов и путей электропоездов это, как правило, места изолированных сочленений и плохого контакта рельсов на стыках соответственно, а также места с недостаточной изоляцией от земли. Они являются анодными зонами и подвергаются усиленной коррозии (рис. 18.10).

Поддержание в хорошем состоянии электрических контактов в источнике блуждающих токов (например, между рельсами на стыках), увеличение сопротивления между ним и почвой (или водой), а также электродренаж — отвод блуждающих токов к их источнику путем соединения его с подземным сооружением (например, трубопроводом) металлическим проводником с низким сопротивлением — вот основные меры борьбы с этим видом коррозии.

Коррозии в морской воде подвержены суда, гидросамолеты, металлические сооружения портов и нефтепромыслов и др. Морская вода обладает хорошей электрической проводимостью, ее кислотность колеблется от 7,2 до 8,6, содержание растворенного кислорода достигает 8 мг/л, значительна

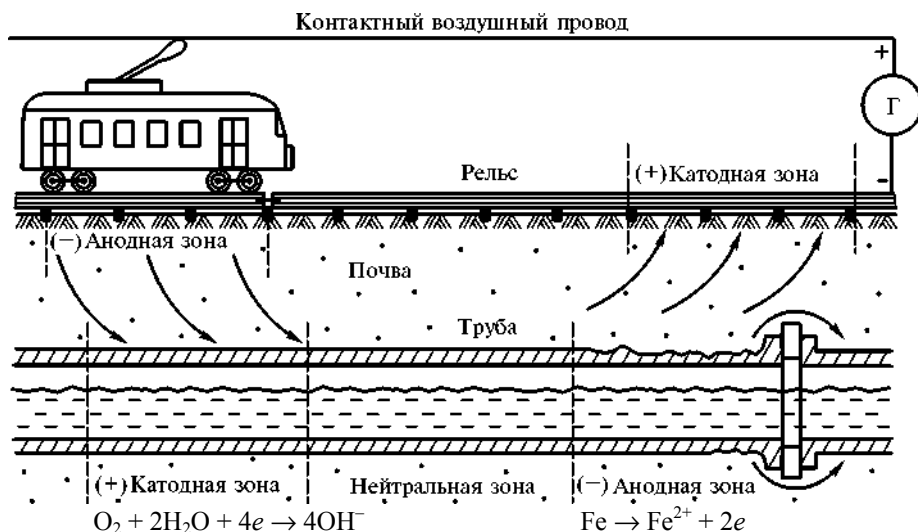


Рис. 18.10. Схема возникновения блуждающих токов от трамвайной линии и механизм коррозионного разрушения ими рельсов и трубопровода

концентрация в ней хлорид-ионов, являющихся активаторами коррозии и препятствующих образованию пассивных пленок на поверхности металла. Коррозия в морской воде протекает, как правило, с катодным контролем и наиболее интенсивно развивается в зоне, располагающейся несколько выше ватерлинии, где происходит периодическое смачивание поверхности изделия.

Для борьбы с морской коррозией широко используют катодную защиту протектором или внешним потенциалом, а также различные виды покрытий (кадмиевые, лакокрасочные на различных основах, специальные с токсичными для микроорганизмов веществами).

Защита от коррозии — это комплекс мероприятий, направленных на предотвращение и замедление коррозионных процессов, сохранение и поддержание работоспособности узлов и агрегатов машин, оборудования и сооружений в требуемый период их эксплуатации. Способы защиты от коррозии выбирают на стадии конструирования и осуществляют в процессе изготовления и эксплуатации объектов. Среди них условно выделяют методы воздействия на металл и саму конструкцию (рациональное конструирование, легирование, обработка поверхности, нанесение защитных покрытий), методы воздействия на коррозионную среду и условия эксплуатации (ингибирование, обработка среды, электрохимическая защита, герметизация, осушка воздуха, создание искусственной атмосферы), а также комбинированные методы. Выбор способа определяется его эффективностью и экономической целесообразностью.

19.1. Основные факторы рационального конструирования.

Легирование металлических материалов

Рациональное конструирование изделий — первый и обязательный этап борьбы с коррозией, на стадии которого учитывают следующие обязательные факторы:

а) правильный выбор материалов (металлов, сплавов, герметиков, диэлектриков, пропиток и др.) для изделий и конструкций: стойких в данной коррозионной среде, не способных впитывать влагу, не выделяющих коррозионно-активных агентов при старении;

б) рациональное сочетание и компоновка в одном узле деталей, изготовленных из металлов, отличающихся значениями электродных потенциалов: предотвращение их непосредственного контакта друг с другом и с коррозионной средой путем изоляции соприкасающихся поверхностей, применения различных прокладок, уплотнительных мастик и герметиков, чтобы исключить возможность возникновения контактной коррозии (рис. 19.1);

в) оптимальная форма деталей: с дренажными отверстиями и проветриваемыми полостями, с минимумом коррозионно-опасных участков (углублений, пазов, щелей, канавок, зазоров, застойных зон);

г) минимальная *слитность сечения* (отношение периметра сечения к его площади) у конструкций, характеризующая поверхность их соприкосновения с коррозионной средой;

д) характер соединения элементов в сборке: сварные соединения предпочтительнее клепаных и болтовых, которые ведут к возникновению больших внутренних напряжений и пор;

е) возможность нанесения и возобновления различных покрытий в процессе эксплуатации изделий и при их ремонте.

Легирование (модифицирование) металлических материалов — эффективный процесс повышения их стойкости к воздействию агрессивных сред при обычной и повышенных температурах. Сущность его состоит в том, что в материал (металл, сплав), из которого изготавливают изделия, вводят легирующие компоненты, вызывающие его пассивацию. Различают объемное (металлургическое) и поверхностное (ионное) легирование.

Объемное легирование применяют в основном тогда, когда другие методы защиты от коррозии для данного материала не приемлемы. Его осуществляют на стадии выплавки конструкционных материалов. Считают, что легирующие компоненты диффундируют из объема на поверхность сплава и вместе с основным металлом окисляются (пассивируются) кислородом воздуха, образуя устойчивые смешанные оксидные слои (защитные пленки) со структурой шпинелей $M(II)O \cdot M_2(III)O_3$, которые препятствуют дальнейшему проникновению коррозионной среды. Шпинели — группа минералов подкласса оксидов $M(II)M_2(III)O_4$, где $M(II)$ — Fe, Mg, Zn, Mn и др.; $M(III)$ — Al, Fe, Cr, Ti, Mo, Ni и др. Железо, алюминий, титан, магний, кадмий, цинк и их сплавы легируют хромом, никелем, молибденом, медью и др. В результате получают сплавы с более высокой коррозионной стойкостью, чем исходные материалы. Эти сплавы одновременно обладают жаростойкостью и жаропрочностью.

Жаростойкость — свойство материалов противостоять химическому разрушению под действием воздуха при высокой температуре.

Жаропрочность — способность конструкционных материалов выдерживать без существенных деформаций механические нагрузки при высоких температурах в инертной среде.

Повышенной коррозионной стойкостью обладают, как правило, сплавы с определенным содержанием легирующего компонента, которое определяется некоторым его *критическим значением (границей устойчивости)*, выше которого начинается избирательная коррозия: растворяется легирующий компонент, а основной металл остается в виде «губки»

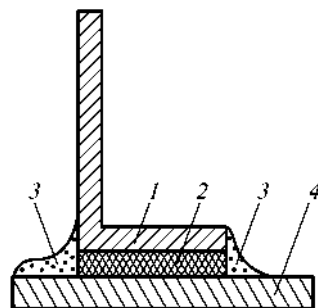


Рис. 19.1. Конструкция (изделие) из алюминиевого уголка (1) и листа из медного сплава (4) с защитой герметиком (3) и уплотнительной прокладкой (2)

или порошка. Граница устойчивости, зависящая также от вида коррозионной среды, — характерная для каждого типа сплава величина, например:

| | | | |
|-------------------------|-------|-------|-------|
| Тип сплава | Co—Cr | Fe—Cr | Ni—Cr |
| Cr, % (масс.) | 8 | 12 | 14 |

В промышленности широко применяют объемно-легированные сплавы на основе:

а) железа — *стали* углеродистые, низколегированные, содержащие до 3 % (масс.) легирующих компонентов, и высоколегированные, или коррозионно-стойкие, среди которых хромистые и хромоникелевые самые распространенные (например, марки 12X13, 12X17, 30X13, 20X13 — первая цифра показывает содержание углерода в сотых долях процента (масс.), буква и цифра после нее — содержание хрома в % (масс.);

б) меди — *бронзы* обычные (оловянистые с 8...10 % (масс.) Sn) и специальные (например, алюминиевые до 10 % (масс.) Al); латуни (сплавы с содержанием 10...40 % (масс.) Zn); мельхиор (группа сплавов, содержащих, % (масс.): 5...33 (Ni), ~1 (Fe), ~1 (Mn));

в) никеля — *нихром* (20 % (масс.) Cr); *хромель P* (10 % (масс.) Cr); *инконель 600* (% (масс.): 16 (Cr), 7 (Fe)); *алюмель* (% (масс.): 2 (Al), 2 (Mn), 1 (Si)); *хастеллой C* (% (масс.): 54 (Ni), 15 (Cr), 16 (Mo), 4 (W), 5 (Fe));

г) алюминия — *дуралюмин* (% (масс.): 4 (Cu), 0,6 (Mg), 0,6 (Mn), 0,7 (Si), 0,7 (Fe)).

Главным недостатком объемного легирования является его дороговизна, так как зачастую используются легирующие компоненты высокой себестоимости.

Поверхностному легированию подвергают уже готовые изделия. Его осуществляют методом ионной имплантации. Этот метод позволяет вводить любую модифицирующую добавку в любой металл при низкой температуре. На практике железо поверхностно легируют хромом, никелем, алюминием, танталом, свинцом; различные сорта сталей — гелием, кислородом, фосфором, титаном, молибденом, хромом, никелем и др. Легированный слой формируется в результате бомбардировки поверхности изделия ионами легирующих компонентов. Ускоренные ионы, проникая в глубь металла, тормозятся при столкновении с атомами, а затем нейтрализуются их свободными электронами. В результате ионы встраиваются в кристаллическую решетку металла, замещая узлы или располагаясь в междоузлиях. Поверхностное легирование позволяет избежать излишних затрат ввиду модифицирования только поверхностного слоя и, в отличие от объемного, получать сплавы с такими металлами, как тантал, свинец, вольфрам, палладий, рутений, платина. Сложность и высокая стоимость оборудования, а также малая толщина модифицированного слоя ограничивают его применение.

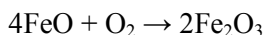
19.2. Изменение состава и свойств коррозионной среды

Изменение состава и свойств коррозионной среды, т.е. уменьшение ее агрессивности, осуществляют либо введением в нее специальных веществ — ингибиторов коррозии, либо соответствующей ее обработкой.

Защиту ингибиторами применяют в системах с постоянным или мало обновляемым объемом коррозионной среды (в котлах, цистернах, химических аппаратах). *Ингибиторами* называют химические соединения или композиции на их основе, введение которых в небольших количествах (до 1 % (масс.)) в коррозионную среду резко снижает скорость коррозии. По химическому составу различают органические и неорганические ингибиторы, по условиям применения — жидкофазные (ингибиторы для растворов) и летучие ингибиторы, дающие защитный эффект в условиях атмосферной коррозии, по механизму своего действия на процесс электрохимической коррозии — катодные, анодные и экранирующие (изолирующие) ингибиторы. В свою очередь, жидкофазные ингибиторы подразделяют на кислотные, щелочные и нейтральные, в соответствии с тем, в какой среде они применяются.

Механизм защитного действия большинства ингибиторов заключается в адсорбции (концентрировании) их на корродирующей поверхности и последующем торможении анодных (анодные ингибиторы) и катодных (катодные ингибиторы) процессов электрохимической коррозии, а также в образовании защитных и пассивирующих пленок (экранирующие ингибиторы). *Анодные ингибиторы* — это неорганические соединения, обладающие окислительными свойствами (хроматы, нитриты, молибдаты и др.). Адсорбируясь на корродирующей поверхности, они легко восстанавливаются на ее катодных участках при плотностях тока, обеспечивающих пассивацию анодных участков (образованию на них защитных пленок из оксидов или малорастворимых солей), поэтому нередко их называют *пассиваторами*.

К анодным ингибиторам относят и ряд веществ, не являющихся окислителями, но обладающих щелочными свойствами (гидроксид и бензоат натрия, различные фосфаты, силикаты, тетрабораты и др.). Их ингибирующее действие проявляется лишь в присутствии растворенного кислорода. Они способствуют его избыточной адсорбции на корродирующей поверхности. При избытке кислорода пленка продукта (например FeO в случае коррозии железа) дополнительно окисляется с образованием другой пленки, имеющей лучшие защитные свойства:



Кроме того, эти вещества сами образуют защитные пленки, тормозящие анодный процесс растворения и представляющие собой малорастворимые продукты взаимодействия с ионами переходящего в раствор металла

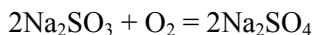
(например, фосфаты на поверхности стали образуют с ионами железа защитные пленки из смеси $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ и $\text{FePO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$).

Наилучший ингибирующий эффект достигается при содержании анодного ингибитора, превышающем определенное значение, называемое *критической концентрацией*. Для ионов CrO_4^{2-} , NO_2^- , MoO_4^{2-} и WO_4^{2-} она составляет от 10^{-3} до 10^{-4} моль/кг. Ниже этого значения они ведут себя как активные деполяризаторы, увеличивая скорость коррозии, например:

| | | | | |
|--|------|------|------|-------|
| Концентрация NaNO_2 в водно-бензиновой смеси $C_m \cdot 10^3$, моль/кг | 2,33 | 4,67 | 7,00 | 11,67 |
| Скорость коррозии стали $r_{\text{глуб}}$, мм/год | 0,08 | 0,02 | 0,00 | 0,00 |

Катодные ингибиторы по защитному действию менее эффективны, чем анодные, однако не вызывают усиления коррозии при их недостаточном содержании в коррозионной среде. Они тормозят протекание катодных процессов:

а) путем уменьшения концентрации растворенного кислорода связыванием его в химические соединения, например:



— при коррозии с кислородной деполяризацией;

б) за счет повышения перенапряжения катодного выделения водорода добавлением в растворы таких солей, как AsCl_3 , $\text{Bi}_2(\text{SO}_4)_3$ и др. — при коррозии с водородной деполяризацией;

в) в силу уменьшения площади катодных участков экранированием.

Анодные и катодные ингибиторы, являясь преимущественно неорганическими веществами, оказывают эффективное защитное действие только в нейтральных и щелочных растворах. В сильнокислотных растворах используют *экранирующие ингибиторы* — органические соединения, содержащие в своем составе атомы серы, кислорода, азота (альдегиды, фенолы, меркаптаны, амины, соли ароматических карбоновых кислот и др.). Адсорбируясь (за счет полярных групп или неподеленных пар электронов у атомов O, S, N) по всей поверхности (как на катодных, так и анодных участках), одни из них затрудняют протекание в большей степени катодной реакции: (+) К: $2\text{H}^+ + 2e \rightarrow \text{H}_2\uparrow$, другие — анодной реакции: (–) А: $\text{M} \rightarrow \text{M}^{Z+} + Ze$. Эти ингибиторы часто называют *органическими катодными замедлителями* или *ингибиторами травления*. Так как анион «травильной» кислоты непосредственно участвует в формировании адсорбционного слоя, то одни и те же экранирующие ингибиторы обладают различной эффективностью в растворах разных кислот.

Атмосферная коррозия протекает, как правило, с кислородной деполяризацией, поэтому для ее торможения пригодны все пассиваторы, используе-

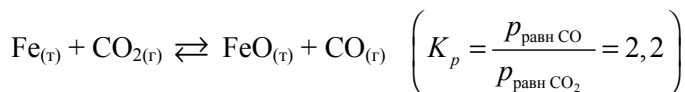
мые в качестве анодных замедлителей в нейтральных и щелочных растворах. Ингибиторы атмосферной коррозии подразделяют на *нелетучие* — *контактные* и *летучие* — *парофазные*. Нелетучие (например NaNO_2) применяют в основном при хранении изделий на складе. Их наносят либо на поверхность упаковочного материала, либо на поверхность изделий. Летучие используют для защиты как в сухой, так и во влажной атмосфере. Как правило, это нетоксичные вещества, с достаточным для защиты (но невысоким) давлением паров при обычных температурах. Испаряясь, они заполняют окружающую изделие воздушную среду. Последующая адсорбция их паров на поверхности металла приводит к образованию пленок с анодным и катодным механизмами защитного действия. Эти пленки обладают и гидрофобными свойствами. К летучим ингибиторам относятся нитриты и карбонаты замещенных аминов, сложные эфиры карбоновых кислот и другие соединения.

Практическое использование того или иного ингибитора определяется его эффективностью, токсичностью и ущербом, наносимым окружающей среде промышленными сбросами, содержащими ингибитор.

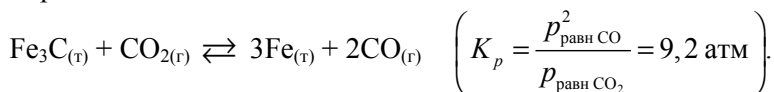
Для защиты металлоизделий от атмосферной коррозии используют и *ингибированные смазки*: нефтяные масла, воск, вазелин, содержащие в качестве ингибиторов амины, ланолин, продукты окисления нефти и др. Механизм их защиты аналогичен ингибиторам травления с той лишь разницей, что они эффективны в области pH, близкой к нейтральной. Антикоррозионные смазки относительно дешевы, достаточно стабильны при хранении и применении, их легко наносить, удалять, возобновлять.

Обработка газовой и жидкой неэлектролитной (а иногда и электролитной) коррозионных сред сводится к изменению их состава так, чтобы была исключена термодинамическая возможность протекания химических процессов между компонентами материала и среды (смеси). Газовые среды (смеси) с таким составом называют *защитными атмосферами*. Для стальных изделий это атмосферы, не вызывающие окисления, обезуглероживания и науглероживания, а также наводороживания. Состав защитных атмосфер рассчитывают по константам равновесия, устанавливающегося в системе материал—газ. Рассмотрим это на примере стали, находящейся в атмосфере углекислого газа. Между компонентами стали и углекислым газом при температуре 900 °C протекают две реакции:

окисление железа



и обезуглероживание стали

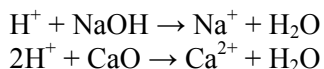


Если соотношение неравновесных парциальных давлений газов для первой реакции $\frac{p_{\text{CO}}}{p_{\text{CO}_2}} > 2,2$, а для второй $\frac{p_{\text{CO}}^2}{p_{\text{CO}_2}} > 9,2$ атм, то положение равновесия в обеих гетерогенных реакциях смещено влево (в сторону исходных веществ), так что окисления железа по первой реакции и обезуглероживания стали по второй не происходит и наоборот.

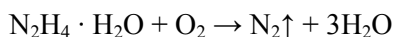
В качестве защитных атмосфер применяют следующие газовые смеси: азот — оксид углерода (II) — водород; водород — водяной пар — азот; водород — водяной пар — оксид углерода (II) — азот и др.

Обработка жидких электролитных коррозионных сред сводится к уменьшению содержания в них деполяризаторов (H^+ -ионов, O_2). Это достигается нейтрализацией кислотных растворов, вызывающих коррозию с водородной деполяризацией: (+)К: $2\text{H}^+ + 2e \rightarrow \text{H}_2\uparrow$, и деаэрацией (обескислороживанием) нейтральных и щелочных, в которых она протекает с кислородной деполяризацией: (+)К: $\text{O}_2 + 2\text{H}_2\text{O} + 4e \rightarrow 4\text{OH}^-$.

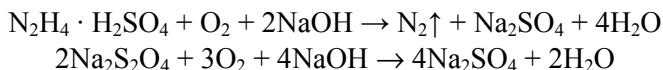
Кислотные растворы нейтрализуют добавлением в них щелочных реагентов: едкого натра (NaOH), негашеной извести (CaO) и др.:



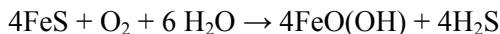
В основе *химической деаэрации* лежат окислительно-восстановительные процессы между растворенным в коррозионной среде, например воде, кислородом (окислителем) и добавляемыми в нее восстановителями (гидразингидрат $\text{N}_2\text{H}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$, гидразинсульфат $\text{N}_2\text{H}_4 \cdot \text{H}_2\text{SO}_4$, $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$, Na_2SO_3 и др.). Они связывают его в различные химические соединения, например:



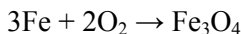
При использовании гидразинсульфата и дитионита натрия ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$) одновременно снижается и щелочность коррозионной среды:



Растворенный кислород удаётся связать и при пропускании воды через колонну, заполненную сульфидом железа:



или стальной насадкой (стружкой):



Скорость процесса химической деаэрации зависит от pH коррозионной среды, концентрации в ней кислорода, температуры, а также от концентрации (или площади поверхности для последних случаев) восстановителя.

Термическая деаэрация основана на зависимости растворимости газов от их парциальных давлений и температуры и проводится в паровых *деаэраторах*. Воду, нагретую до кипения, противотоком пару подают в колонну, в которой осуществляется их максимальный контакт, вследствие чего из нее испаряется кислород и большая часть других растворенных газов. *Сорбционное обескислороживание* воды осуществляют пропуская ее через колонну, заполненную ионитом (ионообменной смолой в виде зерен сферической или неправильной формы), в состав которого входят вещества, быстро реагирующие с кислородом (сульфиты металлов, гидроксиды железа (II), марганца (II) и др.).

Широко распространено в промышленности *десорбционное обескислороживание*, осуществляемое в газоводяном эжекторе. Оно основано на создании пониженного парциального давления кислорода над жидкостью, что достигается интенсивным перемешиванием воды с инертным газом, в ходе которого кислород, диффундируя в газ, покидает ее.

19.3. Электрохимическая защита: виды и механизм действия

Электрохимическая защита эффективна в коррозионных средах с хорошей ионной электрической проводимостью и основана на снижении скорости коррозии торможением анодных или катодных реакций путем поляризации (изменения потенциала) защищаемой конструкции (катода или анода) постоянным током. В зависимости от вида поляризации различают *катодную и анодную защиты* (о поляризации см. § 17.6).

В основе катодной защиты лежит катодная поляризация — смещение потенциала металла защищаемой конструкции в область меньших значений.

Катодную поляризацию, а следовательно, и катодную защиту осуществляют двумя способами:

1) подключением защищаемой конструкции к отрицательному полюсу внешнего источника постоянного тока. Соответствующую разновидность катодной защиты называют *защитой внешним (наложенным) потенциалом* (рис. 19.2);

2) присоединением к защищаемой конструкции электрода (*протектора* или «жертвенного» *анода*), изготовленного из металла, имеющего меньший электродный потенциал, чем потенциал металла защищаемой конструкции. Разновидность катодной защиты в этом случае называют *протек-*

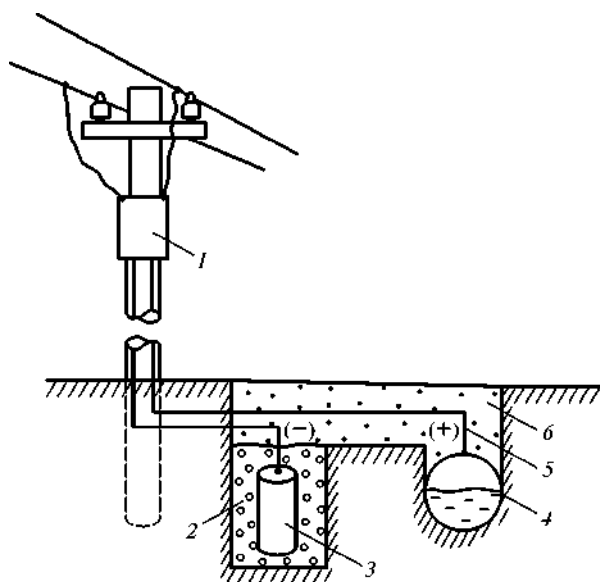


Рис. 19.2. Схема катодной защиты внешним потенциалом:

1 — выпрямитель тока; 2 — токопроводящая засыпка; 3 — вспомогательный анод; 4 — защищаемая конструкция (трубопровод) — катод; 5 — стальной провод с изоляцией; 6 — грунт

торной (гальванической) защитой, или защитой «жертвенным» анодом (рис. 19.3).

Для защиты внешним потенциалом требуется вспомогательный анод 3,

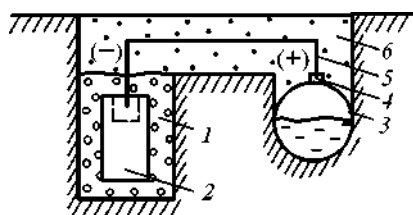


Рис. 19.3. Схема катодной защиты протектором («жертвенным» анодом):

1 — засыпка (суспензия бентонита и алебастра, увеличивающая сопротивление грунта); 2 — протектор, или «жертвенный» анод; 3 — защищаемая конструкция (трубопровод) — катод; 4 — стальной наконечник; 5 — стальной провод с изоляцией; 6 — грунт

подключаемый к положительному полюсу внешнего источника постоянного тока и располагаемый на некотором расстоянии от защищаемой конструкции 4, которая является катодом (см. рис. 19.2). Материалами вспомогательного анода могут быть графит, чугун (в виде лома), сталь (в виде старых труб и рельсов) и др. Для снижения сопротивления коррозионной среды, например грунта, непосредственно окружающего вспомогательный анод, последний помещают в токопроводящую засыпку 2 — смесь кокса, NaCl и $\text{CaSO}_4 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$.

Ток от вспомогательного анода течет к катодным и анодным участкам за-

защищаемой конструкции. Как только в результате поляризации потенциал катодных участков достигает значения потенциала анода, вся поверхность защищаемой конструкции становится эквипотенциальной (катодный и анодный потенциалы равны), локальный ток больше не протекает и коррозионные гальванические микроэлементы не работают. Суммарный ток на анодных участках течет из электролита в металл, благодаря чему ионы металла не могут перейти в раствор.

Применение тока выше требуемого (когда в результате поляризации потенциал металла конструкции выше потенциала анода) не дает положительных результатов, кроме как излишних затрат электроэнергии и возможности вспучивания органических покрытий из-за большого выделения водорода и связанного с ним водородного охрупчивания и последующего растрескивания стали. Данные отрицательные явления называют эффектом «перезащиты».

При протекторной защите «жертвенный» анод (массивный протектор) растворяется, после чего его заменяют новым. Материалами протектора чаще всего являются магний и его сплавы, реже — алюминий и цинк. В воде и грунте Al и Zn склонны к образованию на поверхности плотных оксидных пленок, нарушающих токоотдачу. Для их растворения в засыпку вводят хлориды или другие вещества, а также компоненты, увеличивающие сопротивление грунта. Это приводит, с одной стороны, к уменьшению скорости растворения протектора, а с другой, — к сокращению его радиуса *защитного действия* (максимально возможного удаления от защищаемой конструкции, на котором еще обеспечивается надлежащая защита), т.е. к снижению эффективности этой разновидности защиты. Достоинство протекторной защиты — отсутствие необходимости во внешнем источнике постоянного тока, специальное сооружение которого часто бывает экономически нецелесообразным.

В настоящее время катодную защиту широко используют для борьбы с коррозией трубопроводов, кабельных установок и металлоконструкций в воде (морской, речной), грунте и других нейтральных средах.

В основе анодной защиты лежит анодная поляризация — смещение потенциала металла защищаемой конструкции в область больших значений, лежащих в пассивной области анодной поляризационной кривой. Ее осуществляют присоединением защищаемой конструкции к положительному полюсу внешнего источника постоянного тока, а вспомогательного электрода — к отрицательному, при этом конструкция — анод, а электрод — катод. Анодная защита в отличие от катодной применима только к легкопассивируемым (покрывающимся пассивной пленкой оксида, например, (–)A: $2\text{Cr} + 3\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Cr}_2\text{O}_3 + 6\text{H}^+ + 6\text{e}$) при анодной поляризации металлам и сплавам. Это большинство переходных металлов и сплавов на их основе,

включая нержавеющие и углеродистые стали. При анодной защите ток противоположен по направлению току при катодной защите. Достоинства анодной защиты: высокая рассеивающая способность — возможность защиты на большом удалении от катода (большем, чем в случае катодной защиты); невысокая защитная плотность тока (ниже, чем в случае катодной защиты), а следовательно, и небольшое потребление энергии; возможность защиты электрически экранированных поверхностей. К недостаткам следует отнести ограничение области применения (анодная защита не осуществима для Mg, Cd, Ag, Cu и медных сплавов), а также то, что скорость коррозии при анодной защите, в отличие от катодной, никогда не падает до нуля.

19.4. Защитные покрытия: виды, методы нанесения и области применения

Защитные покрытия предохраняют изделия от коррозии и одновременно придают их поверхности ряд ценных свойств: износостойкость, отражательную способность, паяемость и др. Их подразделяют на металлические и неметаллические (неорганические, лакокрасочные, покрытия смолами и пластмассами). Общими требованиями для всех видов покрытий являются: высокая адгезионная способность («прилипаемость» к поверхности материала), износостойкость, твердость, *герметичность* (сплошность, беспористость и непроницаемость для агрессивной среды).

По механизму своего защитного действия и поведению изделия в целом в электролитной коррозионной среде, т.е. в условиях электрохимической коррозии, металлические защитные покрытия подразделяют на *катодные* — *коррозионно-стойкие* и *анодные* — *протекторные*.

Металлы катодных покрытий имеют в данной среде большие значения электродных потенциалов, чем значение потенциала металла, на который

они нанесены. Это, например, серебряное $\left(\varphi_{\frac{\text{Ag}^+}{\text{Ag}}}^0 = 0,779 \text{ В} \right)$ или никелевое $\left(\varphi_{\frac{\text{Ni}^{2+}}{\text{Ni}}}^0 = -0,250 \text{ В} \right)$ покрытие на железе $\left(\varphi_{\frac{\text{Fe}^{2+}}{\text{Fe}}}^0 = -0,440 \text{ В} \right)$. Изолирую по-

верхность от коррозионной среды, они защищают изделия преимущественно механически, поэтому основным требованием, предъявляемым к ним, является герметичность. В противном случае происходит разрушение металла основы (изделия) вследствие возникновения и функционирования коррозионного ГЭ, в котором покрытие выступает в качестве катода (рис. 19.4). В зависимости от вида и состава коррозионной среды на нем вы-

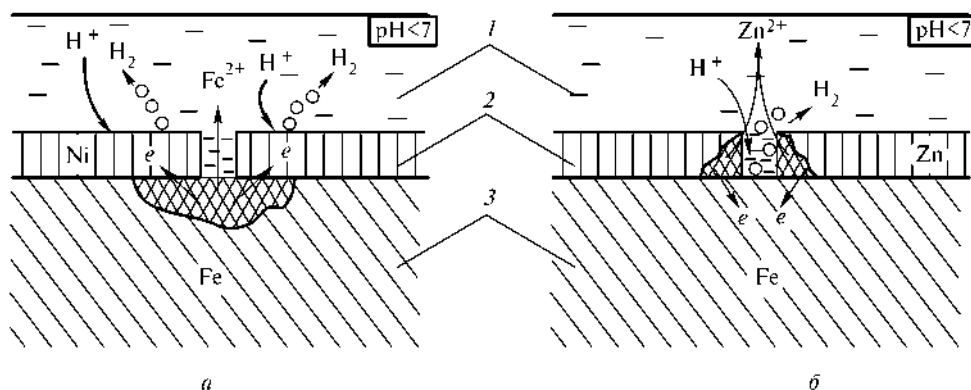


Рис. 19.4. Поведение изделия из железа 3 с катодным (а) и анодным (б) покрытиями 2 в кислотном растворе 1 в условиях электрохимической коррозии при нарушении целостности покрытия

деляется водород или поглощается кислород. Чем выше пористость катодного покрытия и чем больше в нем различных дефектов (царапин, вмятин, оголенных участков и др.), тем значительнее разрушения основного металла.

Металлы анодных покрытий имеют меньшие значения потенциалов в данной среде, чем потенциал металла, на который они нанесены. Поэтому цинковое $\left(\varphi_{\frac{\text{Zn}^{2+}}{\text{Zn}}}^0 = -0,763 \text{ В} \right)$ или в некоторых средах алюминиевое

$\left(\varphi_{\frac{\text{Al}^{3+}}{\text{Al}}}^0 = -1,662 \text{ В} \right)$ покрытие на железе $\left(\varphi_{\frac{\text{Fe}^{2+}}{\text{Fe}}}^0 = -0,440 \text{ В} \right)$ является анод-

ным. Анодные покрытия защищают изделия не только механически, но и электрохимически. Это означает, что при повреждении или наличии пор в образующемся в коррозионной среде ГЭ покрытие будет выступать в роли анода и подвергаться разрушению, поэтому требование герметичности для анодных покрытий не существенно (рис. 19.4). При этом они защищают изделие тем дольше, чем больше их толщина. Подвергаясь растворению в процессе эксплуатации изделия, анодное покрытие генерирует контактный ток, который, протекая между ним и изделием, катодно поляризует последнее, т.е. смещает потенциал металла основы в сторону меньших значений. Поведение изделия с анодным покрытием аналогично организации катодной защиты протектором. Поэтому анодные покрытия часто называют протекторными. Таким образом, в основе электрохимического механизма защитного действия анодных покрытий лежит катодная поляризация от покрытия — аналога протектора.

Вид металлического покрытия (анодное или катодное), а следовательно, и механизм его защитного действия (только изолирующий, т.е. механический, или изолирующий и электрохимический одновременно) зависит, кроме природы контактирующих металлов, также от условий эксплуатации, вида и состава коррозионной среды. Три последних фактора определяют прежде всего величину потенциала металла покрытия. Так, олово

$\left(\varphi_{\frac{\text{Sn}^{2+}}{\text{Sn}}}^0 = -0,136 \text{ В} \right)$ на железе $\left(\varphi_{\frac{\text{Fe}^{2+}}{\text{Fe}}}^0 = -0,440 \text{ В} \right)$ в обычной атмосфере и в

растворах неорганических кислот и солей ведет себя как катодное покрытие, а в растворах ряда органических кислот (пищевые среды) — как анодное покрытие. Это связано с тем, что в таких растворах оно находится в виде устойчивых комплексов. Вследствие этого его потенциал смещается в отрицательную сторону и становится меньше потенциала железа. Подобная картина наблюдается и для покрытий из кадмия

$\left(\varphi_{\frac{\text{Cd}^{2+}}{\text{Cd}}}^0 = -0,403 \text{ В} \right)$, алюминия

$\left(\varphi_{\frac{\text{Al}^{3+}}{\text{Al}}}^0 = -1,662 \text{ В} \right)$ и хрома $\left(\varphi_{\frac{\text{Cr}^{3+}}{\text{Cr}}}^0 = -0,774 \text{ В} \right)$. Кадмий имеет очень близкий

к железу, но все-таки несколько больший, потенциал. Во влажной атмосфере и в присутствии Cl^- -ионов его потенциал становится меньше потенциала железа и поэтому его покрытие, являясь в таких средах анодным, защищает железные изделия и механически, и электрохимически. В мягкой воде потенциал алюминия больше потенциала стали, поэтому его покрытие на ней является катодным. В морской и некоторых видах пресной воды, особенно содержащей Cl^- - и SO_4^{2-} -ионы, все наоборот. В таких средах анодное алюминиевое покрытие защищает сталь еще и электрохимически, катодно поляризуя ее. Из-за высокой склонности хрома к пассивации в большинстве коррозионных сред его покрытия на железе, сталях и некоторых других металлах практически всегда являются катодными, а посему и защищают только механически. Исключения составляют растворы, содержащие Cl^- -ионы. В них покрытия из Cr ведут себя как анодные.

В качестве металлов покрытий обычно используют металлы, образующие на своей поверхности защитные пленки. К ним относятся Zn, Al, Sn, Cd, Cr и др. Известны различные *методы их нанесения*. Выбор того или иного метода определяется назначением покрытия. Отметим лишь самые распространенные.

1. Электролиз — покрываемое изделие, являющееся катодом, погружают в гальваническую ванну с электролитом, содержащим ионы наносимого металла, через который пропускают постоянный электрический ток.

2. Металлизация — расплавленный металл с помощью газовой струи из шприц-пистолета наносят на поверхность мостов, деталей судов и др.

3. Горячий метод — защищаемое изделие, обработанное флюсом, погружают в расплавленный металл. Покрытие (например, из Zn, Sn, Pb и др.) образуется после извлечения его из ванны.

4. Химический — покрытия (например, из Cu, Ni и др.) формируются при восстановлении (водородом, гидразином, гипосульфитом и др.) металлов из растворов их солей.

5. Термодиффузионный — покрытия (например, из Al, Si, Cr, Ti и др.) образуются в результате диффузии ионов металла из твердой или газообразной фазы.

6. Газофазный — покрытие оседает на подложку в результате протекания газофазного процесса: окислительно-восстановительного, разложения и др.

7. Плакирование — покрытие наносится совместной прокаткой основного и защищающего металлов. Метод применим для листов, лент и других профилей.

В качестве примеров применения материалов с металлическими покрытиями можно привести следующие: железо с оловянным покрытием, получаемым электроосаждением, называют *электролитической белой жесью* и используют при изготовлении тары для жидких и твердых пищевых продуктов; сталь с покрытием из сплава свинца и олова (до 30 % (масс.) Sn) называют *луженой жесью* и используют в кровельных работах; никелевые покрытия (на Al, Co, Pd, стали, стекле, пластмассах) широко применяют как для защиты от коррозии, так и для декоративной отделки в машиностроении, приборостроении, автомобильной, медицинской и электронной промышленности; цинковые покрытия используют для защиты стальных листов, проволоки, водопроводных труб, резервуаров и трубопроводов в реакторах АЭС; хромовые покрытия в основном используют как износоустойчивые защитно-декоративные покрытия из-за их высокой твердости и эстетического внешнего вида.

Среди неорганических покрытий можно выделить конверсионные, портландцементные, силикатные эмали. Их защитное действие сводится, в основном к изоляции металла от окружающей среды.

Портландцемент — многокомпонентная порошкообразная смесь из основных (Na_2O , CaO , MgO) и кислотных (Fe_2O_3 , Al_2O_3 , SiO_2) компонентов, которая при смешивании с водой превращается в вязкую массу. Нанесенная на изделия, она застывает, образуя покрытия до 25 мм толщиной.

Силикатные эмали, являющиеся соединениями кремния, представляют собой тонкие непрозрачные покрытия с высокими защитными свойствами (даже при высоких давлениях и температурах) на черных и цветных металлах. Их получают погружением изделий в эмальную массу (водную суспензию, содержащую SiO_2 , CaCO_3 , $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ или Na_2SO_4 , уголь и SnO_2) с последующей их термообработкой — сушкой и плавлением эмальной массы.

Эмалированные металлы используют при производстве аппаратуры в фармацевтической, химической, пищевой промышленности.

Конверсионные покрытия на металлах образуются вследствие изменения состояния их поверхности путем ее химической или электрохимической обработки, например, окисления или осаждения на ней малорастворимых соединений. В зависимости от вида соединения, формирующегося на поверхности, различают оксидные, фторидные, сульфатные, фосфатные, хроматные и другие конверсионные покрытия. Среди их многообразия наибольшее значение имеют оксидные покрытия. Процесс их получения, т.е. создания на поверхности металлов, носит название *оксидирования*. Различают: а) термическое оксидирование — контролируемое высокотемпературное окисление поверхности на воздухе; б) химическое — обработка изделия горячим концентрированным раствором щелочи, содержащим персульфаты, нитраты и хлораты; в) электрохимическое — анодное окисление в кислотном растворе. Химическое оксидирование стали получило название «воронения», а электрохимическое алюминия и его сплавов — анодирования (анодного окисления). Сульфатное покрытие на свинце в виде малорастворимого PbSO_4 образуется при его обработке разбавленной серной кислотой. Фторидное покрытие на магнии в виде MgF_2 получают анодированием металла в 10...30 % (масс.) растворе NH_4HF_2 при комнатной температуре. Фосфатные и хроматные покрытия получают соответственно фосфатированием и хроматированием изделий.

Органические защитные покрытия (лакокрасочные, полимерные материалы и др.), обладая высокой адгезией и сплошностью, обеспечивают достаточно хорошую изоляцию изделий от окружающей среды.

Лак — раствор смолы (фенолформальдегидной, кремнийорганической, эпоксидной) в летучем растворителе, например спирте. Покрытия из лаков используют в химической промышленности для защиты от коррозии емкостей, трубопроводов и деталей. *Краска* — суспензия частиц пигмента (оксида металла или его соли — ZnO , Pb_3O_4 , ZnCrO_4 , PbSO_4 и др.) в органическом или водном связующем (растительном масле (льняном, ореховом), синтетической смоле и др.). Перед нанесением лакокрасочных покрытий поверхность подвергается специальной обработке. Как правило, их изготавливают многослойными для получения высокой сплошности, а для достижения хорошей адгезии наносят фосфатный подслой. *Полимерные материалы* (резина, неопрен, 1,1-полидихлорэтилен и др.) применяют для футеровки, изоляции и защиты от коррозии. Клейкой лентой из винипласта и полиэтилена изолируют трубопроводы и оборудование, расположенные под землей. Наиболее стойкий к химическим средам политетрафторэтилен (тефлон) используют в химическом производстве для футеровки, изготовления прокладок и мембранных клапанов.

Большинство из рассмотренных способов защиты изделий используют и при их консервации — защите на период хранения и транспортировки. Выбор способа и средства консервации определяется климатическими условиями, видом, габаритами и конструктивными особенностями металлоизделий.



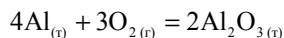
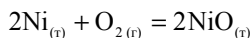
Практические занятия

Коррозия и защита металлов и сплавов

Примеры решения задач

Задача 1. На поверхности какого из металлов, Ni или Al, толщина оксидной пленки увеличится в большее число раз, если время их окисления, проводимого при температуре 600 и 200 °С соответственно в атмосфере, содержащей кислород, увеличить с 3 до 9 ч. Привести уравнения окислительно-восстановительных реакций, протекающих при этом. Оценить защитные свойства образующихся оксидных пленок, полагая, что их в начальный момент времени на поверхности обоих металлов не было.

Решение. Уравнения протекающих реакций имеют вид



Окисление поверхности Ni в данных условиях протекает по параболическому, а поверхности Al — по логарифмическому законам.

Законы окисления описываются уравнениями в интегральной форме: параболический для Ni

$$\delta^2 = 2k''t + 2B$$

и логарифмический для Al

$$\delta = k''' \ln t + C,$$

где B и C — константы интегрирования; $B = C = 0$.

Для двух промежутков времени

$$\delta_{\text{Ni } 1}^2 = 2k''t_1 \text{ и } \delta_{\text{Al } 1} = k''' \ln t_1,$$

$$\delta_{\text{Ni } 2}^2 = 2k''t_2 \text{ и } \delta_{\text{Al } 2} = k''' \ln t_2,$$

или

$$\frac{\delta_{\text{Ni } 2}}{\delta_{\text{Ni } 1}} = \sqrt{\frac{t_2}{t_1}} \text{ и } \frac{\delta_{\text{Al } 2}}{\delta_{\text{Al } 1}} = \frac{\ln t_2}{\ln t_1},$$

откуда

$$\frac{\delta_{\text{Ni } 2}}{\delta_{\text{Ni } 1}} = \sqrt{\frac{9}{3}} = 1,73 \text{ и } \frac{\delta_{\text{Al } 2}}{\delta_{\text{Al } 1}} = \frac{\ln 9}{\ln 3} = 2,00.$$

Таким образом, толщина оксидной пленки на Al увеличится в большее число раз.

Чтобы оценить защитные свойства оксидных пленок, следует рассчитать для них фактор сплошности Пиллинга—Бедворса:

$$\alpha_{\text{NiO}} = \frac{M_{\text{NiO}} \rho_{\text{Ni}}}{\rho_{\text{NiO}} M_{\text{Ni}}} = \frac{74,69 \cdot 8,91}{6,67 \cdot 58,69} = 1,70,$$

$$\alpha_{\text{Al}_2\text{O}_3} = \frac{M_{\text{Al}_2\text{O}_3} \rho_{\text{Al}}}{\rho_{\text{Al}_2\text{O}_3} 2M_{\text{Al}}} = \frac{101,96 \cdot 2,70}{3,97 \cdot 2 \cdot 26,98} = 1,29,$$

где ρ и M — плотность и молярная масса атомов металла и его оксида соответственно; 2 — число атомов алюминия в молекуле его оксида. Значения α для обоих оксидов попадают в интервал $1,0 < \alpha < 2,5$, следовательно, оксидные пленки на этих металлах должны обладать защитными свойствами.

Задача 2. Магний и цинк корродируют в морской воде по электрохимическому механизму с плотностью коррозионного тока $i_{\text{корр}} = 0,034 \text{ А/м}^2$. Какой из металлов корродирует быстрее? Ответ подтвердить расчетами глубинного показателя $r_{\text{глуб}}$ скорости коррозии. К какой группе коррозионной стойкости относятся эти металлы? Какой балл десятибалльной шкалы коррозионной стойкости соответствует им? Рассчитать для них массовый показатель $r_{\text{масс}}$ скорости коррозии.

Решение. Плотность коррозионного тока связана с массовым и глубинным показателями скорости коррозии следующими соотношениями:

$$i_{\text{корр}} = r_{\text{масс}} \frac{Z_{\text{М}}}{24M_{\text{М}}} 26,8,$$

$$i_{\text{корр}} = r_{\text{глуб}} \frac{Z_{\text{М}} \rho_{\text{М}}}{365 \cdot 24M_{\text{М}}} 26,8,$$

где $\rho_{\text{М}}$, $M_{\text{М}}$, $Z_{\text{М}}$ — плотность, кг/м^3 , молярная масса атомов, г/моль, и зарядовое число ионов металла соответственно.

Следовательно,

$$r_{\text{масс Mg}} = \frac{24M_{\text{Mg}} i_{\text{корр}}}{26,8Z_{\text{Mg}}} = \frac{24 \cdot 24,30 \cdot 0,034}{26,8 \cdot 2} = 0,37 \text{ г/}(\text{м}^2 \cdot \text{сут});$$

$$r_{\text{глуб Mg}} = \frac{365 \cdot 24M_{\text{Mg}} i_{\text{корр}}}{26,8Z_{\text{Mg}} \rho_{\text{Mg}}} = \frac{365 \cdot 24 \cdot 24,30 \cdot 0,034}{26,8 \cdot 2 \cdot 1737} = 0,078 \text{ мм/год};$$

$$r_{\text{масс Zn}} = \frac{24M_{\text{Zn}} i_{\text{корр}}}{26,8Z_{\text{Zn}}} = \frac{24 \cdot 65,39 \cdot 0,034}{26,8 \cdot 2} = 1,00 \text{ г/}(\text{м}^2 \cdot \text{сут});$$

$$r_{\text{глуб Zn}} = \frac{365 \cdot 24M_{\text{Zn}} i_{\text{корр}}}{26,8Z_{\text{Zn}} \rho_{\text{Zn}}} = \frac{365 \cdot 24 \cdot 65,39 \cdot 0,034}{26,8 \cdot 2 \cdot 7133} = 0,051 \text{ мм/год}.$$

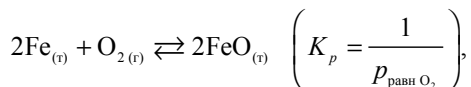
Глубинный показатель скорости коррозии можно также рассчитать и через массовый. Они связаны между собой соотношением

$$r_{\text{глуб}} = r_{\text{масс}} \frac{365}{\rho_{\text{М}}}.$$

Таким образом, быстрее корродирует магний, так как $r_{\text{глуб Mg}} > r_{\text{глуб Zn}}$. По величине глубинного показателя скорости коррозии магний и цинк принадлежат к группе стойких металлов, но магнию соответствует 4-й, а цинку 5-й балл десяти-балльной шкалы коррозионной стойкости (см. табл. П.6.6).

Задача 3. Определить термодинамическую возможность газовой коррозии изделия из железа при $T = 1500$ К под действием кислорода с парциальным давлением $p_{\text{O}_2} = 0,01$ атм с образованием на его поверхности оксида состава FeO. Вычислить парциальное давление кислорода, ниже которого коррозия прекращается при заданной температуре. Оценить температуру, выше или ниже которой коррозия становится невозможной при стандартных состояниях компонентов. Написать уравнение соответствующей реакции.

Решение. Уравнение протекающей реакции и выражение ее константы равновесия K_p имеют вид



где $p_{\text{равн O}_2}$ — абсолютное равновесное парциальное давление кислорода.

Далее, для определения термодинамической возможности газовой коррозии используют уравнение изотермы Вант-Гоффа (см. § 11.2):

$$\Delta_r G_{1500} = \Delta_r G_{1500}^0 + R \cdot 1500 \ln \left(\frac{1}{\tilde{p}_{\text{O}_2}} \right),$$

где $\tilde{p}_{\text{O}_2} = \frac{p_{\text{O}_2}}{p^0}$ — относительное неравновесное парциальное давление кислорода, безразмерная величина (p_{O_2} — абсолютное неравновесное парциальное давление кислорода, $p^0 = 1$ атм — стандартное давление).

Стандартную энергию Гиббса реакции $\Delta_r G_{1500}^0$ можно приближенно рассчитать по уравнению Гиббса—Гельмгольца:

$$\Delta_r G_{1500}^0 \cong \Delta_r H_{298}^0 - 1500 \Delta_r S_{298}^0,$$

в котором $\Delta_r H_{298}^0$ вычисляют по следствию из закона Гесса с помощью справочных термодинамических величин $\Delta_f H_{298}^0$ (см. табл. П.5.1).

$$\Delta_r H_{298}^0 = 2\Delta_f H_{298 \text{ FeO}}^0 - 2\Delta_f H_{298 \text{ Fe}}^0 - \Delta_f H_{298 \text{ O}_2}^0 = 2(-264,8) - 2 \cdot 0 - 0 = -529,6 \text{ кДж.}$$

Аналогично по справочным величинам S_{298}^0 находят $\Delta_r S_{298}^0$.

$$\Delta_r S_{298}^0 = 2S_{298 \text{ FeO}}^0 - 2S_{298 \text{ Fe}}^0 - S_{298 \text{ O}_2}^0 = 2 \cdot 60,75 - 2 \cdot 27,15 - 205,04 = -137,84 \text{ Дж/К,}$$

$$\Delta_r G_{1500}^0 = -529,6 - 1500 \cdot (-137,84 \cdot 10^{-3}) = -322,84 \text{ кДж,}$$

$$\Delta_r G_{1500} = -322,84 - 8,314 \cdot 1500 \cdot 10^{-3} \ln 0,01 = -265,41 \text{ кДж.}$$

Так как $\Delta_r G_{1500} < 0$, то газовая коррозия в данных условиях термодинамически возможна. Она не будет протекать, если $\Delta_r G_{1500} > 0$, т.е.

$$\ln \tilde{p}_{\text{O}_2} < \frac{\Delta_r G_{1500}^0}{RT} \text{ и}$$

$$\tilde{p}_{\text{O}_2} < \exp\left(\frac{-322840}{8,314 \cdot 1500}\right) \text{ или } p_{\text{O}_2} < 5,7 \cdot 10^{-12} \text{ атм.}$$

При температуре $T = 1500 \text{ К}$ и давлении кислорода, превышающем $p_{\text{O}_2} = 5,7 \cdot 10^{-12} \text{ атм}$, коррозия будет происходить.

Температуру, выше которой коррозия невозможна при стандартных состояниях компонентов можно найти из соотношения

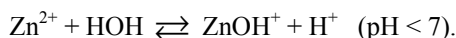
$$\Delta_r G_T^0 \cong \Delta_r H_{298}^0 - T\Delta_r S_{298}^0 > 0,$$

откуда, подставив конкретные значения $\Delta_r H_{298}^0$ и $\Delta_r S_{298}^0$, имеем, что

$$T > \frac{529600}{137,84} > 3842,1 \text{ К.}$$

Задача 4. Определить возможность электрохимической коррозии изделия из латуни (сплава Cu и Zn) при $T = 298 \text{ К}$ в 0,03М водном растворе ZnSO_4 , находящемся в контакте с газовой смесью, парциальные давления кислорода и водорода в которой составляют соответственно 0,21 и 0,41 атм. При каких значениях pH прекратится выделение водорода? Привести уравнения анодной и катодной реакций. Как изменится ЭДС коррозионного ГЭ в результате концентрационной поляризации анода, если концентрация Zn^{2+} в растворе возрастет до 0,05 моль/л?

Решение. В водном растворе ZnSO_4 подвергается гидролизу. По первой ступени, процесс может быть описан следующим ионно-молекулярным уравнением:



Конкретное значение pH раствора рассчитывают по соотношению (см. § 14.23):

$$\text{pH} = -\lg[\text{H}^+] = -\lg \sqrt{\frac{K_{\text{H}_2\text{O}}}{K_{\text{b Zn(OH)}_2}} C},$$

где $K_{\text{H}_2\text{O}}$ — ионное произведение воды, $K_{\text{H}_2\text{O}} = 10^{-14}$ (моль/л)² при 25 °С; $K_{\text{b Zn(OH)}_2}$ — константа диссоциации Zn(OH)_2 по второй ступени, $K_{\text{b Zn(OH)}_2} = 2,0 \cdot 10^{-9}$ моль/л при 25 °С; C — молярная концентрация соли.

Тогда

$$\text{pH} = -\lg \sqrt{\frac{10^{-14} \cdot 3 \cdot 10^{-2}}{2 \cdot 10^{-9}}} = 3,41.$$

Предположительно будет протекать избирательная электрохимическая коррозия и растворению в сплаве будет подвергаться цинк, так как $\varphi_{\text{Zn}^{2+}}^0 = -0,763 \text{ В} < \varphi_{\text{Cu}^{2+}}^0 = 0,337 \text{ В}$. Далее по уравнению Нернста рассчитывают равновесные потенциалы цинкового (предполагаемого анода), кислородного и водородного (вероятных катодов) электродов:

$$\varphi_{\text{Zn}^{2+}} = \varphi_{\text{Zn}^{2+}}^0 + \frac{0,059}{2} \lg \tilde{C}_{\text{Zn}^{2+}} = -0,763 + 0,0295 \lg 0,03 = -0,808 \text{ В},$$

$$\varphi_{\frac{\text{O}_2 + 4\text{H}^+}{2\text{H}_2\text{O}}} = 1,229 - 0,059 \text{pH} + 0,0147 \lg \tilde{p}_{\text{O}_2} = 1,229 - 0,059 \cdot 3,41 + 0,0147 \lg 0,21 = 1,018 \text{ В},$$

$$\varphi_{\frac{2\text{H}^+}{\text{H}_2}} = -0,059 \text{pH} - 0,0295 \lg \tilde{p}_{\text{H}_2} = -0,059 \cdot 3,41 - 0,0295 \lg 0,41 = -0,213 \text{ В}.$$

ЭДС коррозионных ГЭ равны:

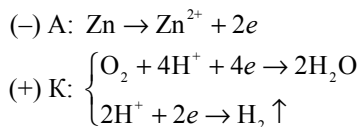
$$E_1 = \varphi_{\frac{\text{O}_2 + 4\text{H}^+}{2\text{H}_2\text{O}}} - \varphi_{\frac{\text{Zn}^{2+}}{\text{Zn}}} = 1,018 - (-0,808) = 1,826 \text{ В} > 0, \text{ следовательно, коррозия с}$$

поглощением кислорода в данных условиях возможна.

$$E_2 = \varphi_{\frac{2\text{H}^+}{\text{H}_2}} - \varphi_{\frac{\text{Zn}^{2+}}{\text{Zn}}} = -0,213 - (-0,808) = 0,595 \text{ В} > 0, \text{ коррозия и с выделением}$$

водорода в данных условиях также возможна.

Таким образом, осуществляется избирательная коррозия латуни с протеканием одной анодной и двух катодных реакций:



Процесс выделения водорода прекратится, если $E_2 < 0$, т.е. $-0,059\text{pH} - 0,0295 \lg \tilde{p}_{\text{H}_2} + 0,808 < 0$, откуда следует, что это произойдет при $\text{pH} > 13,9$. Коррозия с поглощением кислорода будет иметь место при любых значениях pH .

При повышении концентрации ионов Zn^{2+} в растворе увеличивается потенциал анода:

$$\varphi'_{\frac{\text{Zn}^{2+}}{\text{Zn}}} = -0,763 + 0,0295 \lg 0,05 = -0,801 \text{ В}$$

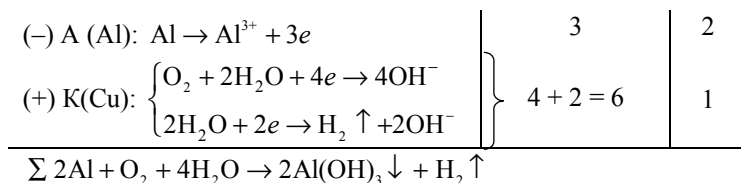
и уменьшается значение ЭДС коррозионных ГЭ на величину

$$\Delta E = \varphi'_{\frac{\text{Zn}^{2+}}{\text{Zn}}} - \varphi_{\frac{\text{Zn}^{2+}}{\text{Zn}}} = 0,0295 \lg \frac{0,05}{0,03} \approx 0,007 \text{ В.}$$

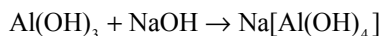
Задача 5. Рассмотреть электрохимическую коррозию изделия из алюминиевой бронзы (сплава Cu и Al), если оно попадет в водный раствор NaOH . Привести уравнения анодной, катодной и токообразующей реакций, а также схему коррозионного ГЭ. Предложить анодное и катодное покрытия для защиты изделия от электрохимической коррозии.

Решение. Так как $\varphi^0_{\frac{\text{Al}^{3+}}{\text{Al}}} = -1,662 \text{ В} < \varphi^0_{\frac{\text{Cu}^{2+}}{\text{Cu}}} = 0,337 \text{ В}$, то кристаллиты алюминия яв-

ляются анодными участками и будут подвергаться разрушению, т.е. происходит избирательная электрохимическая коррозия — вытравливание более активного компонента из сплава. Кристаллиты меди будут являться катодными участками. Характер катодной реакции определяется видом и составом коррозионной среды. Поскольку среда щелочная ($\text{pH} > 7$), то в таких средах коррозия алюминия возможна и с кислородной — поглощением O_2 , и с водородной — выделением H_2 деполаризациями. С учетом сказанного электродные и токообразующая реакции имеют вид



Следовательно, продуктами коррозии являются водород и гидроксид алюминия. Поскольку среда сильнощелочная, то $\text{Al}(\text{OH})_3$ вследствие своей амфотерности будет растворяться:

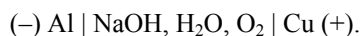


С учетом этого анодная реакция описывается следующим уравнением:



Так как коррозия алюминия в щелочных средах протекает очень интенсивно, то содержащийся в них кислород быстро расходуется, так что в дальнейшем остается возможной лишь одна катодная реакция — реакция выделения водорода. Таким образом, конечным продуктом коррозии является комплексное соединение $\text{Na}[\text{Al}(\text{OH})_4]$.

Схему коррозионного ГЭ записывают аналогично схеме обычного ГЭ. Основное ее отличие от последней состоит в отсутствии границы раздела между растворами обоих электродов, т.е. между анолитом и католитом. С учетом сказанного схема коррозионного ГЭ такова:



По определению, металлы анодных покрытий имеют меньшие (более отрицательные) значения потенциалов, чем потенциал основного (защищаемого) металла. В данном случае анодным будет покрытие, изготовленное из металла, у которого потенциал меньше потенциалов компонентов сплава (Cu и Al), например из Mg, имеющего $\varphi_{\text{Mg}}^0 = -2,363 \text{ В}$.

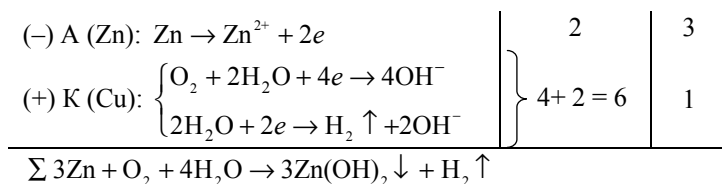
Металлы катодных покрытий, наоборот, имеют большие (более положительные) значения потенциалов по сравнению с потенциалом металла, на который они нанесены. Это, например, серебряное покрытие, у которого потенциал ($\varphi_{\text{Ag}}^0 = 0,799 \text{ В}$) больше потенциалов компонентов сплава (Cu и Al). Если первые защищают изделия и механически, и электрохимически, то вторые — только механически, поэтому при нарушении их герметичности коррозии будет подвергаться более активный компонент сплава, из которого изготовлено изделие, т.е. алюминий.

Покрyтия из Ni, Sn, Pb, у которых $\varphi_{\text{Al}}^0 < \varphi^0 < \varphi_{\text{Cu}}^0$, будут являться катодными по отношению к алюминию (более активному компоненту сплава) и анодными — по отношению к меди.

Задача 6. Медное изделие с цинковым покрытием в течение 10 мин подвергалось электрохимической коррозии при $T = 298 \text{ К}$ в водном растворе с $\text{pH} = 11$. Сколько и какого металла пророзировало, если в процессе коррозии поглоти́лось 280 мл O_2 и выделилось 112 мл H_2 , измеренных при н.у.? Чему равна сила коррозионного тока? Привести уравнения анодной, катодной и токообразующей реакций. Кроме водорода, какое вещество еще является продуктом коррозии? Рассчитать его массу.

Решение. Так как $\varphi_{\text{Zn}}^0 = -0,763 \text{ В} < \varphi_{\text{Cu}}^0 = 0,337 \text{ В}$, то цинковое покрытие на медном изделии является анодным и при электрохимической коррозии именно оно и будет разрушаться. При этом само медное изделие не будет принимать участия в анодном процессе, т.е. корродировать.

Анодная, катодная и токообразующая реакции коррозионного ГЭ имеют вид



Вторым продуктом коррозии является гидроксид цинка, который растворяется вследствие своей амфотерности в избытке щелочи с образованием комплексных ионов $[\text{Zn(OH)}_4]^{2-}$.

В соответствии с условием задачи число моль эквивалентов поглощенного O_2 и выделившегося H_2

$$n_{\text{экв O}_2} = \frac{V_{\text{O}_2}}{V_{\text{экв O}_2}} = \frac{280 \cdot 10^{-3} \text{ л}}{5,6 \text{ л/моль экв}} = 0,05 \text{ моль экв,}$$

$$n_{\text{экв H}_2} = \frac{V_{\text{H}_2}}{V_{\text{экв H}_2}} = \frac{112 \cdot 10^{-3} \text{ л}}{11,2 \text{ л/моль экв}} = 0,01 \text{ моль экв,}$$

где $V_{\text{экв O}_2}$ и $V_{\text{экв H}_2}$ — молярные объемы химических эквивалентов при н.у. соответственно кислорода и водорода (см. § 2.1). Суммарное число моль эквивалентов газов, претерпевших изменение на катоде: $n_{\text{экв } \Sigma} = 0,05 + 0,01 = 0,06$ моль экв. Согласно закону эквивалентов, такое же число моль эквивалентов цинка пророзродировало и такое же число моль эквивалентов его гидроксида образовалось. Тогда

$$m_{\text{Zn}} = M_{\text{экв Zn}} n_{\text{экв } \Sigma} = \frac{M_{\text{Zn}}}{z_{\text{экв Zn}}} n_{\text{экв } \Sigma} = \frac{65,39}{2} 0,06 = 1,96 \text{ г,}$$

$$m_{\text{Zn(OH)}_2} = M_{\text{экв Zn(OH)}_2} n_{\text{экв } \Sigma} = \frac{M_{\text{Zn(OH)}_2}}{z_{\text{экв Zn(OH)}_2}} n_{\text{экв } \Sigma} = \frac{99,39}{2} 0,06 = 2,98 \text{ г,}$$

где $M_{\text{экв Zn}}$ и $M_{\text{экв Zn(OH)}_2}$ — молярные массы химических эквивалентов цинка и его гидроксида соответственно; $z_{\text{экв Zn}}$ и $z_{\text{экв Zn(OH)}_2}$ — числа эквивалентности цинка и его гидроксида соответственно (см. § 2.1).

Согласно закону Фарадея,

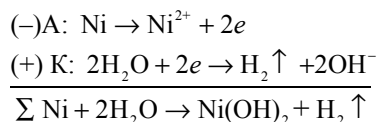
$$m_{\text{Zn}} = \frac{M_{\text{экв Zn}}}{F} I t \eta,$$

сила коррозионного тока при $\eta = 1$:

$$I = \frac{m_{\text{Zn}} F}{M_{\text{экв Zn}} t \eta} = \frac{m_{\text{Zn}} z_{\text{экв Zn}} F}{M_{\text{Zn}} t \eta} = \frac{1,96 \cdot 2 \cdot 96485,3}{65,39 \cdot 300 \cdot 1} = 19,28 \text{ А.}$$

Задача 7. Рассчитать давление водорода, необходимое для прекращения электрохимической коррозии изделия из никеля, протекающей в деаэрированной воде при $T = 298$ К с образованием $\text{Ni}(\text{OH})_2$. Привести уравнения анодной, катодной и токообразующей реакций.

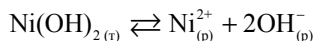
Решение. В деаэрированной воде коррозия протекает с водородной деполаризацией, поэтому анодная, катодная и токообразующая реакции таковы:



Коррозия прекращается, когда вся поверхность изделия становится эквипотенциальной, т.е. когда потенциалы катодных и анодных участков равны. Эти потенциалы рассчитывают, используя уравнение Нернста:

$$\begin{aligned} \varphi_a &= \varphi_{\frac{\text{Ni}^{2+}}{\text{Ni}}} = \varphi_{\frac{\text{Ni}^{2+}}{\text{Ni}}}^0 + \frac{0,059}{2} \lg \tilde{a}_{\text{Ni}^{2+}}, \\ \varphi_k &= \varphi_{\frac{2\text{H}_2\text{O}}{\text{H}_2, 2\text{OH}^-}} = \varphi_{\frac{2\text{H}_2\text{O}}{\text{H}_2, 2\text{OH}^-}}^0 + \frac{0,059}{2} \lg \frac{\tilde{a}_{\text{H}_2\text{O}}^2}{\tilde{a}_{\text{OH}^-}^2 \tilde{p}_{\text{H}_2}} = -0,059\text{pH} - 0,0259 \lg \tilde{p}_{\text{H}_2}. \end{aligned}$$

Активности ионов Ni^{2+} , OH^- и H^+ находят из выражений произведения растворимости гидроксида никеля $\text{ПР}_{\text{Ni}(\text{OH})_2}$ и ионного произведения воды $K_{\text{H}_2\text{O}}$ (см. § 14.4 и 14.6)



В соответствии с уравнением реакции выражение для произведения растворимости $\text{Ni}(\text{OH})_2$ имеет вид

$$\text{ПР}_{\text{Ni}(\text{OH})_2} = a_{\text{Ni}^{2+}} a_{\text{OH}^-}^2.$$

Из уравнения реакции следует также, что $a_{\text{OH}^-} = 2a_{\text{Ni}^{2+}}$. С учетом этого

$$\begin{aligned} \text{ПР}_{\text{Ni}(\text{OH})_2} &= 4a_{\text{Ni}^{2+}}^3, \text{ откуда } a_{\text{Ni}^{2+}} = \sqrt[3]{\frac{\text{ПР}_{\text{Ni}(\text{OH})_2}}{4}} = \sqrt[3]{\frac{1,6 \cdot 10^{-14}}{4}} = 1,59 \cdot 10^{-5} \text{ моль/л}, \\ a_{\text{OH}^-} &= 2a_{\text{Ni}^{2+}} = 2 \cdot 1,59 \cdot 10^{-5} = 3,18 \cdot 10^{-5} \text{ моль/л}, \quad K_{\text{H}_2\text{O}} = a_{\text{H}^+} a_{\text{OH}^-} = 10^{-14} \text{ (моль/л)}^2. \end{aligned}$$

Тогда

$$\begin{aligned} a_{\text{H}^+} &= \frac{K_{\text{H}_2\text{O}}}{a_{\text{OH}^-}} = \frac{10^{-14}}{3,18 \cdot 10^{-5}} = 3,14 \cdot 10^{-10} \text{ моль/л}, \quad \text{pH} = -\lg \tilde{a}_{\text{H}^+} = 9,5; \\ \varphi_a &= \varphi_{\frac{\text{Ni}^{2+}}{\text{Ni}}} = -0,250 + \frac{0,059}{2} \lg (1,59 \cdot 10^{-5}) = -0,392 \text{ В}. \end{aligned}$$

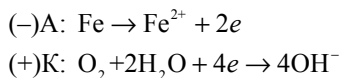
Приравнивая значения потенциалов анода и катода (водородного электрода), можно найти искомое давление водорода:

$$\begin{aligned} -0,392 &= -0,059\text{pH} - 0,0295 \lg \tilde{p}_{\text{H}_2}; \\ \lg \tilde{p}_{\text{H}_2} &= \frac{0,392 - 0,059\text{pH}}{0,0295} = -5,71; \quad \tilde{p}_{\text{H}_2} = 1,94 \cdot 10^{-6}, \\ p_{\text{H}_2} &= \tilde{p}_{\text{H}_2} p^0 = 1,94 \cdot 10^{-6} \cdot 1,013 \cdot 10^5 \text{ Па} = 0,197 \text{ Па}. \end{aligned}$$

Таким образом, при $T = 298 \text{ К}$ и давлении водорода, равном или превышающем $0,197 \text{ Па}$, электрохимическая коррозия никеля происходить не будет.

Задача 8. Электрохимическая коррозия изделия из железа в морской воде протекает со скоростью $2,5 \text{ г}/(\text{м}^2 \cdot \text{сут})$. Определить минимальную плотность тока ($\text{А}/\text{м}^2$), необходимую для полной катодной защиты изделия. Привести уравнения анодной и катодной реакций.

Решение. Коррозия железа в морской воде осуществляется с кислородной деполяризацией, поэтому электродные реакции таковы:



Если при использовании катодной защиты внешним потенциалом плотность приложенного тока будет большей или равной плотности коррозионного тока ($i_{\text{вн}} \geq i_{\text{корр}}$), то электрохимическая коррозия прекратится, так как при этом наступает полная катодная защита.

Плотность коррозионного тока связана с массовым показателем скорости коррозии соотношением:

$$i_{\text{корр}} = r_{\text{масс}} \frac{Z_{\text{М}}}{24M_{\text{М}}} 26,8,$$

где $M_{\text{М}}$ и $Z_{\text{М}}$ — молярная масса атомов металла и зарядовое число его ионов соответственно. Согласно условию задачи, получаем

$$i_{\text{корр}} = 2,5 \frac{2 \cdot 26,8}{24 \cdot 55,85} = 0,1 \text{ А}/\text{м}^2.$$

Таким образом, при $i_{\text{вн}} \geq 0,1 \text{ А}/\text{м}^2$ железное изделие не будет подвергаться коррозии.

Задачи для самостоятельного решения

1–4. Рассчитайте глубинный $r_{\text{глуб}}$ (мм/год) и массовый $r_{\text{масс}}$ ($\text{г}/(\text{м}^2 \cdot \text{сут})$) показатели скорости коррозии металла по значению плотности коррозионного тока $i_{\text{корр}}$. К какой группе коррозионной стойкости относится металл и какой балл десятибалльной шкалы коррозионной стойкости ему соответствует?

| № | Металл | Плотность коррозионного тока $i_{\text{корр}}$, $\text{А}/\text{м}^2$ | № | Металл | Плотность коррозионного тока $i_{\text{корр}}$, $\text{А}/\text{м}^2$ |
|---|--------|--|---|--------|--|
| 1 | Pb | 0,097 | 3 | Cu | 0,018 |
| 2 | Fe | 0,022 | 4 | Al | 0,061 |

5–8. Рассчитайте плотность коррозионного тока $i_{\text{корр}}$ ($\text{А}/\text{м}^2$) и массовый показатель $r_{\text{масс}}$ ($\text{г}/(\text{м}^2 \cdot \text{сут})$) скорости коррозии металла по значению глубинного показателя $r_{\text{глуб}}$. К какой группе коррозионной стойкости относится металл и какой балл десятибалльной шкалы коррозионной стойкости ему соответствует?

| № | Металл | Глубинный показатель скорости коррозии $r_{\text{глуб}}$, мм/год | № | Металл | Глубинный показатель скорости коррозии $r_{\text{глуб}}$, мм/год |
|---|--------|---|---|--------|---|
| 5 | Mg | 0,210 | 7 | Ta | 0,022 |
| 6 | Ti | 0,081 | 8 | Zr | 0,056 |

9–13. Установите законы роста толщины оксидной пленки на поверхности металла в ходе его окисления на воздухе при температуре T_1 и T_2 . Во сколько раз увеличится толщина пленки для каждой из температур, если время контакта металла с газовой средой увеличить с 2 до 20 часов? В начальный момент времени оксидной пленки на поверхности не было. Приведите уравнение реакции окисления металла кислородом.

| № | Металл | Температура окисления, °C | |
|----|--------|---------------------------|-------|
| | | T_1 | T_2 |
| 9 | Cu | 70 | 700 |
| 10 | Ti | 300 | 750 |
| 11 | Fe | 300 | 700 |
| 12 | Ti | 200 | 1200 |
| 13 | W | 800 | 1400 |

14–16. Установите закон роста толщины оксидной пленки на поверхности металла в ходе его окисления на воздухе при температуре T . В каком случае толщина пленки возрастет в большее число раз, если время контакта металла с газовой коррозионной средой увеличить с t_1 до t_2 часов? В начальный момент времени оксидной пленки на поверхности не было. Приведите уравнение реакции окисления металла кислородом.

| № | Металл | Температура окисления T , °C | Время контакта, ч | |
|----|--------|--------------------------------|-------------------|-------|
| | | | t_1 | t_2 |
| 14 | Cu | 50 | 20 | 40 |
| | | 50 | 40 | 80 |
| 15 | Ti | 300 | 15 | 45 |
| | | 300 | 10 | 30 |
| 16 | Fe | 250 | 5 | 25 |
| | | 250 | 10 | 50 |

17–19. Определите термодинамическую возможность газовой коррозии изделия из металла при температуре T под действием кислорода с парциальным давлением, равным p_{O_2} . При каком парциальном давлении кислорода прекратится газовая коррозия при указанной температуре? Приведите уравнение реакции окисления металла кислородом. Ответ аргументируйте расчетами.

| № | Металл | Температура коррозии T , К | Парциальное давление кислорода p_{O_2} , атм |
|----|--------|------------------------------|--|
| 17 | Ni | 2000 | 0,4 |
| 18 | Ag | 800 | 0,1 |
| 19 | Pd | 600 | 0,3 |

20–23. Рассчитайте температуру, выше или ниже которой невозможна газовая коррозия изделия из металла под действием газообразного хлора при стандартных состояниях компонентов. Приведите уравнение реакции окисления металла хлором.

| № | 20 | 21 | 22 | 23 |
|--------|----|----|----|----|
| Металл | Ti | Zr | Al | Ag |

24–27. Рассчитайте парциальное давление кислорода в газообразной среде, ниже которого невозможна газовая коррозия металла при стандартных условиях. Приведите уравнения соответствующих реакций металлов с кислородом.

| № | 24 | 25 | 26 | 27 |
|--------|----|----|----|----|
| Металл | Ni | Ag | Cu | Co |

28–31. Определите, возможна ли атмосферная коррозия металла при стандартных условиях в соответствии с химическим и электрохимическим механизмами? Приведите уравнения соответствующих реакций. Ответ аргументируйте термодинамическими расчетами.

| № | 28 | 29 | 30 | 31 |
|--------|----|----|----|----|
| Металл | Mg | Cu | Zn | Au |

32. Термодинамическими расчетами подтвердите возможность или невозможность электрохимической коррозии меди при стандартных условиях по уравнению:



Рассчитайте ЭДС коррозионного ГЭ. Приведите уравнения анодной и катодной реакций.

33–35. Рассмотрите термодинамическую возможность коррозии двухвалентного металла при стандартных условиях по уравнению:



Рассчитайте ЭДС коррозионного ГЭ. Приведите уравнения анодной и катодной реакций.

| № | 33 | 34 | 35 |
|--------|----|----|----|
| Металл | Mg | Zn | Pb |

36–39. Подтвердите расчетами, какие металлы (см. ряд напряжений табл. П.6.1) могут корродировать при температуре 298 К в водном растворе с определенным значением pH по одному из механизмов электрохимической коррозии — с водородной или кислородной деполяризациями. Водный раствор находится в контакте с воздухом, парциальное давление кислорода и водорода в котором равны 0,21 и 0,1 атм соответственно. Приведите уравнения анодной и катодной реакций.

| № | pH водного раствора | Механизм электрохимической коррозии с деполяризацией |
|----|---------------------|--|
| 36 | 8 | Кислородной |
| | 2 | Водородной |
| 37 | 2 | Кислородной |
| | 9 | Водородной |
| 38 | 5 | Кислородной |
| | 7 | Водородной |
| 39 | 10 | Кислородной |
| | 10 | Водородной |

40–43. Определите, возможна ли при температуре 298 К электрохимическая коррозия изделия из металла в водном растворе, имеющем определенное значение pH и находящемся в контакте с газовой смесью, парциальные давления кислорода и водорода в которой составляют соответственно p_{O_2} и p_{H_2} . Приведите уравнения анодной и катодной реакций. Рассчитайте, при каких значениях pH раствора будет возможна коррозия металла с водородной деполяризацией.

| № | Металл | рН водного раствора | Парциальное давление, атм | |
|----|--------|---------------------|---------------------------|--------------------|
| | | | кислорода p_{O_2} | водорода p_{H_2} |
| 40 | Pb | 5 | 0,21 | 1,00 |
| 41 | Sn | 6 | 0,23 | 1,50 |
| 42 | Ni | 5 | 0,20 | 1,20 |
| 43 | Fe | 8 | 0,21 | 2,00 |

44–45. Определите, возможна ли при температуре 298 К электрохимическая коррозия металла с выделением водорода в деаэрированном водном растворе собственной соли, в котором активность его ионов составляет a , а водородный показатель рН. Водный раствор соли находится в контакте с газовой смесью, парциальное давление водорода в которой составляет p_{H_2} . Ответ подтвердите расчетами. Рассчитайте значение потенциала металла в данных условиях. Приведите уравнения анодной и катодной реакций.

| № | Металл | Вид и состав коррозионной среды | Парциальное давление водорода p_{H_2} , атм |
|----|--------|--|---|
| 44 | Cu | Водный раствор $CuSO_4$: $a_{Cu^{2+}} = 10^{-2}$ моль/л и рН = 0 | 5 |
| 45 | Fe | Водный раствор $FeCl_2$: $a_{Fe^{2+}} = 10^{-3}$ моль/л и рН = 2 | 2 |

46. Цинковую пластину с окисленной поверхностью погрузили в водный раствор $CuCl_2$. Уравнениями опишите четыре основных процесса, происходящих при этом. Рассчитайте соотношение активностей ионов Zn^{2+} и Cu^{2+} , при котором в данной системе установится равновесие.

47–52. Рассмотрите электрохимическую коррозию изделия из сплава в данной коррозионной среде: а) приведите уравнения анодной и катодной реакций; б) изобразите схему коррозионного ГЭ; в) установите, какие вещества являются продуктами коррозии. Ответ аргументируйте.

| № | Вид сплава | Вид и состав коррозионной среды | № | Вид сплава | Вид и состав коррозионной среды |
|----|------------|---------------------------------|----|------------|---------------------------------|
| 47 | Cu — Zn | Морская вода | 50 | Fe — Cd | Деаэрированная вода с рН = 4 |
| 48 | Ni — Cu | Деаэрированная вода с рН = 8 | 51 | Cu — Ni | Водный раствор NaOH |
| 49 | Cu — Zn | Дистиллированная вода | 52 | Cu — Al | Водный раствор HCl |

53–56. Определите возможность электрохимической коррозии металла при температуре 298 К в водном растворе собственной соли, находящемся в контакте с газовой смесью, парциальные давления кислорода и водорода в которой составляют соответственно p_{O_2} и p_{H_2} . Приведите уравнения анодной и катодной реакций. Рассчитайте, как изменится ЭДС коррозионного ГЭ, если концентрация раствора соли возрастет с C до C' .

| № | Металл | Вид и состав коррозионной среды | Парциальное давление, атм | |
|----|--------|--|---------------------------|-----------------------|
| | | | кислорода p_{O_2} | водорода p_{H_2} |
| 53 | Al | Водный раствор $AlCl_3$: $C_{AlCl_3} = 0,01$ и $C'_{AlCl_3} = 0,03$ моль/л | 0,20 | 1,1 |
| 54 | Pb | Водный раствор $Pb(NO_3)_2$: $C_{Pb(NO_3)_2} = 0,01$ и $C'_{Pb(NO_3)_2} = 0,02$ моль/л | 0,75 | 1,4 |
| 55 | Zn | Водный раствор $ZnSO_4$: $C_{ZnSO_4} = 0,01$ и $C'_{ZnSO_4} = 0,04$ моль/л | 0,21 | 1,0 |
| 56 | Fe | Водный раствор $FeCl_2$: $C_{FeCl_2} = 0,01$ и $C'_{FeCl_2} = 0,02$ моль/л | 0,20 | 1,0 |

57. Рассчитайте массовый показатель скорости коррозии, протекающей с образованием Fe_2O_3 на нагретом участке площадью 120 м^2 стального трубопровода, если вода, поступающая в него со скоростью 60 л/мин, содержит $6,1 \frac{\text{мл } O_2}{\text{л}}$ при температуре 298 К и давлении 0,1 МПа, а выходящая содержит $0,1 \frac{\text{мл } O_2}{\text{л}}$.

58. Определите, будет ли никель корродировать при температуре 298 К в деаэрированной воде ($pH = 8$) с выделением водорода и образованием гидроксида. Рассчитайте ЭДС коррозионного ГЭ.

59. Серебро корродирует в водном растворе $CuCl_2$ с образованием твердого $AgCl$. Рассчитайте ЭДС коррозионного ГЭ, если в этом растворе $a_{Cu^{2+}} = 0,04$, а $a_{Cl^-} = 0,1$ моль/л. Напишите уравнения анодной и катодной реакций.

60–62. Изделие из сплава в течение времени t подвергалось избирательной электрохимической коррозии при температуре 298 К в водном растворе с определенным значением pH. Определите, какой металл и в каком количестве прокорродировал, если в процессе коррозии поглотилось V_{O_2} мл кислорода и выделилось V_{H_2} мл водорода, измеренных при н.у. Чему равна сила коррозионного тока? Напишите урав-

нения анодной и катодной реакций. Предложите анодное и катодное покрытия для защиты изделия от электрохимической коррозии. Ответ аргументируйте.

| № | Вид сплава | Время коррозии t , мин | рН раствора | Объем при н.у., мл | |
|----|------------|--------------------------|-------------|--------------------------------|---------------------------------|
| | | | | поглощенного O_2 , V_{O_2} | выделившегося H_2 , V_{H_2} |
| 60 | Ni — Pt | 5 | 1 | 112 | 44,8 |
| 61 | Fe — Pd | 3 | 11 | 56 | 112 |
| 62 | Cu — Zn | 2 | 10 | 56 | 22,4 |

63. Рассчитайте давление водорода, необходимое для прекращения электрохимической коррозии цинка, протекающей при температуре 298 К в кислотном ($pH = 5,5$) растворе с $a_{Zn^{2+}} = 0,85$ моль/л. Напишите уравнения анодной и катодной реакций.

64. Кадмий корродирует в деаэрированной воде при температуре 298 К с образованием $Cd(OH)_2$. Рассчитайте давление водорода, при котором коррозия кадмия в ней будет невозможна. Приведите уравнения анодной и катодной реакций.

65. В медном баке с кислотным ($pH = 0$) раствором создано давление водорода 0,1031 МПа. Рассчитайте максимально возможное содержание ионов Cu^{2+} (моль/л) в этом растворе. Напишите уравнения анодной и катодной реакций.

66. Рассчитайте парциальное давление кислорода, ниже которого невозможна газовая коррозия платины при температуре 298 К с образованием PtO_2 . Приведите уравнение соответствующей реакции.

67. Рассчитайте температуру, выше которой невозможна газовая коррозия серебра в атмосфере кислорода ($p_{O_2} = 1,013 \cdot 10^5$ Па) с образованием Ag_2O . Напишите уравнение соответствующей реакции.

68. Медь и цинк корродируют в морской воде со скоростью, равной $0,9$ г/(м² · сут). Рассчитайте минимальные начальные плотности токов, необходимые для их полной катодной защиты.

69. Для полной катодной защиты железа, корродирующего в морской воде с кислородной деполяризацией, требуется минимальная начальная плотность тока, равная $0,1$ А/м². Рассчитайте глубинный $r_{глуб}$ показатель скорости коррозии. Приведите уравнения анодной и катодной реакций.

70. Рассчитайте минимальную начальную плотность тока, необходимую для полной катодной защиты свинца, корродирующего с кислородной деполяризацией в аэрированной дистиллированной воде со скоростью $0,29$ мм/год. Напишите уравнения анодной и катодной реакций.

71–76. Определите по фактору сплошности Пиллинга—Бедворса, у какого из металлов оксидная пленка на поверхности обладает лучшими защитными свойствами против коррозии.

| № | 71 | 72 | 73 | 74 | 75 | 76 |
|--------------------|------------------|--------------------------------|------------------|--|--|--|
| Металл и его оксид | Ca—CaO Zn—ZnO | Cu—Cu ₂ O Ba—BaO | Sn—SnO Mg—MgO | Nb—Nb ₂ O ₅ Ta—Ta ₂ O ₅ | Al—Al ₂ O ₃ W—WO ₃ | Pb—Pb ₃ O ₄ Mo—MoO ₃ |

77. Два железных изделия покрыты: одно — кадмием, другое — свинцом. Определите, к какому виду (анодные, катодные) относятся эти покрытия по механизму защитного действия? Приведите уравнения анодной и катодной реакций, протекающих при коррозии указанных изделий во влажном воздухе и в растворах соляной кислоты в случае нарушения герметичности их покрытий. Какие продукты образуются в результате коррозии?

78. Как протекает атмосферная коррозия изделия из железа с никелевым покрытием в случае нарушения герметичности последнего? Приведите уравнения анодной и катодной реакций. Каков конечный состав продуктов коррозии? Какое это покрытие — анодное или катодное и почему?

79. Приведите примеры металлов катодных и анодных покрытий для изделий из никеля и кобальта. Составьте уравнения анодных и катодных реакций, протекающих при коррозии этих изделий во влажном воздухе и в деаэрированной воде в случае нарушения герметичности покрытий.

80. Два изделия, одно из луженого железа, другое — из луженой меди находятся во влажной атмосфере. Уравнениями опишите анодные и катодные реакции, происходящие при их коррозии в случае нарушения герметичности покрытия. В каком случае оловянное покрытие является катодным, в каком — анодным? Ответ аргументируйте.

81–85. Уравнениями опишите анодную и катодную реакции, протекающие при электрохимической коррозии изделия с металлическим покрытием в случае нарушения герметичности последнего в данной коррозионной среде. Определите, к какому виду (анодное, катодное) относится это покрытие по механизму своего защитного действия. Ответ аргументируйте. Что является продуктами коррозии?

| № | Материал | | Вид коррозионной среды |
|----|----------|----------|----------------------------------|
| | изделия | покрытия | |
| 81 | Al | Ni | Деаэрированная вода |
| 82 | Fe | Zn | Аэрированная вода |
| 83 | Co | Ni | Раствор соляной кислоты |
| 84 | Fe | Pb | Разбавленный раствор NaOH |
| 85 | Pd | Ni | Водный раствор MgCl ₂ |

86. На железную пластину электролизом водного раствора SnCl_2 в течение 30 мин при плотности тока $0,2 \text{ А/м}^2$ наносили покрытие из олова. Рассчитайте его толщину, если выход по току при этом составил 87 %. Приведите уравнения анодной и катодной реакций, протекающих при этом. Каков механизм защитного действия (механический, электрохимический) данного покрытия? Ответ аргументируйте.

87. Рассчитайте, при какой активности ионов Ni^{2+} в коррозионной среде (водный раствор соли кадмия с активностью $a_{\text{Cd}^{2+}} = 0,1$ моль/л при 298 К) никелевое покрытие на кадмии будет вести себя как анодное при электрохимической коррозии.

88. Железное изделие с никелевым покрытием поместили в коррозионную среду: водный раствор солей с $a_{\text{Fe}^{2+}} = 1$ и $a_{\text{Ni}^{2+}} = 10^{-8}$ моль/л при температуре 298 К. Определите вид (анодное, катодное) и механизм защитного действия (механический, электрохимический) данного покрытия. Ответ аргументируйте расчетами. Напишите уравнения анодной и катодной реакций.

89. Какой из металлов (Mg, Zn или Fe) целесообразно выбрать в качестве материала протектора, используемого для защиты свинцовой оболочки кабеля от атмосферной коррозии. Ответ аргументируйте расчетами. Приведите уравнения анодной и катодной реакций. Какие вещества являются продуктами коррозии?

90. Какой из приведенных металлов (Mg, Zn, Al) может служить протектором для защиты находящегося в растворе соляной кислоты изделия из алюминиевой (до 10 % (масс.) Al) бронзы. Ответ аргументируйте. Напишите уравнения анодной и катодной реакций.

91. Подберите металл для протектора, который должен служить для защиты железного изделия от электрохимической коррозии в аэрированном водном растворе с $\text{pH} = 8$. Приведите уравнения анодной и катодной реакций. Ответ аргументируйте.

ЛР 12. Коррозия металлов и сплавов

Цель работы — изучение условий возникновения химической и электрохимической коррозии, а также исследование влияния различных факторов на ее скорость.

Опыт 1. Высокотемпературное окисление меди и железа. Устойчивость их оксидных пленок. В данном опыте смоделирована газовая коррозия Cu и Fe. Вначале предлагается получить оксидные пленки различной толщины на поверхности медной и железной пластин путем их высокотемпературного окисления на воздухе в пламени газовой горелки, а затем оценить защитные свойства этих пленок по отношению к электрохимической коррозии в водном растворе CuSO_4 или $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ (рис. Л.12.1).

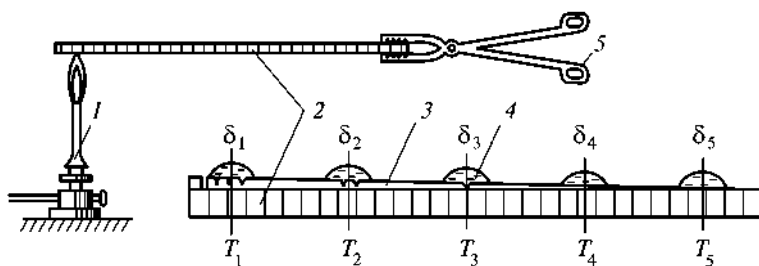


Рис. Л.12.1. Схема высокотемпературного окисления железной (медной) пластины:

1 — газовая горелка; 2 — железная (медная) пластина; 3 — оксидная пленка;
4 — капли 0,2 н. водного раствора $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ или CuSO_4 ; 5 — тигельные щипцы

При нагревании меди на воздухе вначале на ее поверхности образуется оксидная пленка цвета побежалости, которая затем по мере роста ее толщины приобретает черный цвет вследствие своей непрозрачности. Толстая непрозрачная пленка состоит из внутреннего, непосредственно прилегающего к поверхности металла, слоя оксида состава Cu_2O , имеющего решетку с недостатком катионов, и внешнего, соприкасающегося с воздухом, а потому и наиболее богатого кислородом слоя оксида меди состава CuO . Состав внутреннего слоя более точно выражается формулой $\text{Cu}_{1,8}\text{O}$, так как оксид содержит наряду с ионами Cu^+ некоторое количество и двухзарядных ионов Cu^{2+} в соответствующей пропорции.

Состав оксидной пленки на железе и обычной углеродистой стали сложнее и зависит от температуры нагрева:

| | | | |
|---------------------------|-------------------------|--|--|
| Температура, °C | < 400 | 400...575 | 575...730 |
| Закон роста | логарифмический | параболический | параболический |
| Состав пленки | Fe_2O_3 | $\text{Fe}_3\text{O}_4 \mid \text{Fe}_2\text{O}_3$ | $\text{FeO} \mid \text{Fe}_3\text{O}_4 \mid \text{Fe}_2\text{O}_3$ |

Уже при температуре 250...300 °C на их поверхности появляется видимая пленка оксидов. При нагревании выше $T = 400$ °C поверхность этих материалов покрывается пленкой серого цвета, называемой *окалиной*. Она имеет сложное строение, толщина слоев различных оксидов в ней зависит от условий коррозии: температуры, продолжительности нагревания и состава коррозионной среды. При температурах, превышающих $T = 575$ °C, окалина состоит из трех основных слоев, разделенных промежуточными слоями из твердых растворов соприкасающихся оксидов: прилегающего к поверхности железа слоя *вюстита* FeO , затем идут слои *магнетита* Fe_3O_4 и *гематита* Fe_2O_3 . При температурах выше $T = 700$ °C толщины этих слоев соотносятся как $\delta_{\text{FeO}} : \delta_{\text{Fe}_3\text{O}_4} : \delta_{\text{Fe}_2\text{O}_3} \approx 100 : 10 : 1$. Вюстит имеет кубическую решетку с избытком анионов кислорода и недостатком катионов железа. Наличие незанятых катионных узлов облегчает диффузию. Поскольку окалина состоит в основном из вюстита FeO , то она обладает плохими защитными свойствами. Кроме того, она имеет трещины и поры, которые способствуют проникновению кислорода к металлу и тем самым усиливают дальнейшее его окисление.

Последовательность проведения:

- 1) поверхность медной пластины шириной 2–3 см и длиной 12–15 см тщательно очистите от оксидной пленки и загрязнений с одной стороны наждачной бумагой по всей ее длине;
- 2) зачищенную поверхность обезжирьте протиркой ватным тампоном (или тканевой салфеткой), пропитанным одним из растворителей: ацетоном, уайт-спиритом, бензином. Подождя 1–2 мин для испарения растворителя, опишите внешний вид поверхности (укажите ее цвет и состояние — блестящая, матовая и др.);
- 3) взяв пластину зачищенной стороной вверх за один конец тигельными щипцами, другой внесите в бесцветное пламя газовой горелки и оставьте нагреваться неподвижно относительно него в течение 2–3 мин до появления цветов побежалости (см. рис. Л.12.1);
- 4) прекратите нагревание и дайте пластине остыть на воздухе до комнатной температуры. После этого опишите внешний вид ее окисленной поверхности;
- 5) повторяя пп. 1–4 данного опыта, проведите аналогичный эксперимент с железной или стальной пластиной;
- 6) после охлаждения железной пластины до комнатной температуры на ее зачищенную поверхность пипеткой быстро, начиная с конца, не подвергавшегося нагреванию, нанесите равномерно по всей длине через 1–2 см друг от друга маленькие капли (приблизительно 4–6 шт.) 0,2н. водного раствора $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ или CuSO_4 (см. рис. Л.12.1);
- 7) по окончании включите секундомер и, наблюдая за пластиной, отметьте время появления красно-бурых осадков меди в виде пятен по всей ее длине.

Обработка результатов:

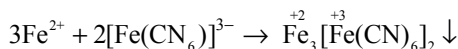
- 1) исходные данные, наблюдения, уравнения протекающих реакций и результаты расчетов и коррозионных испытаний занесите в табл. Л.12.1;
- 2) почему при нагревании вначале появляющиеся цвета побежалости затем исчезают? Какой цвет приобретает поверхность медной и железной пластин после их длительного нагревания (окисления) и чем он обусловлен?
- 3) приведите уравнения реакций окисления поверхности медной и железной пластин. Каков состав и закон роста толщины оксидных пленок, образующихся на их поверхности?
- 4) используя (18.2), рассчитайте фактор сплошности Пиллинга—Бедворса для различных оксидов меди и железа и по нему оцените защитные свойства пленок из них. Плотности металлов и их оксидов возьмите из табл. П.3.2 и П.3.3;
- 5) где и почему на поверхности железной пластины быстрее появляются красно-бурые осадки меди? Объясните причину их образования, подтвердив соответствующим уравнением реакции. Какой коррозионный процесс оно описывает? Приведите уравнения анодной и катодной реакций;
- 6) сделайте выводы, касающиеся защитных свойств тонких и толстых оксидных пленок различного состава на поверхности меди и железа.

Таблица Л.12.1

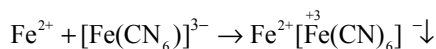
Результаты эксперимента

| Исходные данные | | | | | Наблюдения | | | Уравнения протекающих реакций |
|---|---|--------------|-------------------------|-------------------------|---|---|--|--|
| Окисляющийся образец | Условия проведения окисления | | | | Внешний вид (состояние, цвет) поверхности после | | | |
| | | | | | очистки | длительного окисления | | |
| Медная пластина | Нагревание на воздухе в пламени газовой горелки | | | | | | $\text{Cu} + \text{O}_2 \rightarrow$ $\text{Cu} + \text{O}_2 \rightarrow$ | |
| Железная (стальная) пластина | | | | | | | $\text{Fe} + \text{O}_2 \rightarrow$ $\text{Fe} + \text{O}_2 \rightarrow$ $\text{Fe} + \text{O}_2 \rightarrow$ | |
| Результаты расчетов | | | | | Результаты коррозионных испытаний | | | |
| Значение фактора сплошности Пиллинга—Бедворса оксида α | | | | | Соотношение на различных участках пластины между | | | Уравнения анодной, катодной и токообразующей реакций |
| Cu_2O | CuO | FeO | Fe_3O_4 | Fe_2O_3 | температурой: $T_1 \cup T_2 \cup \dots \cup T_i$ | толщиной пленки: $\delta_1 \cup \delta_2 \cup \dots \cup \delta_i$ | временем появления пятен Cu: $t_1 \cup t_2 \cup \dots \cup t_i$ | |
| | | | | | | | | (-)А: (+)К: Σ |

Опыт 2. Электрохимическая коррозия железа в различных электролитах. Водные растворы кислот, щелочей, солей и газов, являясь электролитами, могут служить коррозионными средами для машин, аппаратов, трубопроводов и других изделий в различных химических производствах. Значение pH растворов электролитов зависит не только от их состава, но и от процессов гидролиза, гидратации, диссоциации и др., протекающих между содержащимися в них компонентами. В данном опыте изучается влияние вида и состава электролита (коррозионной среды) на характер (с водородной, кислородной деполяризацией) и скорость катодной реакции, а следовательно, и на скорость электрохимической коррозии в целом. Последняя оценивается по интенсивности и времени появления «турбулентной сини» (коллоидного раствора синей окраски или синего осадка), которая образуется при взаимодействии ионов Fe^{2+} с индикатором — гексацианоферратом (III) калия $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ (красной кровяной солью) по реакции:

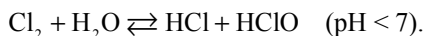


или

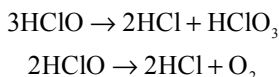


Эта реакция широко используется в аналитической химии для обнаружения Fe^{2+} -ионов. Состав «турнбулевой сини» $\text{Fe}_3^{+2}[\text{Fe}^{+3}(\text{CN})_6]_2$ или $\text{KFe}^{+2}[\text{Fe}^{+3}(\text{CN})_6]$ до сих пор остается предметом дискуссий. Считают, что он идентичен составу «берлинской лазури» $\text{Fe}_4^{+3}[\text{Fe}^{+2}(\text{CN})_6]_3$ или $\text{KFe}^{+3}[\text{Fe}^{+2}(\text{CN})_6]$, образующейся по аналогичным реакциям между Fe^{3+} -ионами и гексацианоферратом (II) калия $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ (желтой кровяной солью). В щелочных средах и та, и другая разлагаются с образованием осадков гидроксидов железа (II) и (III), в кислотных и при добавлении избытка реагента $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ растворяется лишь осадок «берлинской лазури».

В качестве коррозионных сред в опыте используют дистиллированную воду и водные растворы NaCl , MgCl_2 , NaOH и Cl_2 . Водный раствор хлора (хлорная вода) получают пропусканием последнего через воду. При обычных условиях 1 л H_2O растворяет 2,3 л Cl_2 (включая все формы галогена в воде, т.е. незначительное физическое и основное химическое растворение). Химическое растворение обусловлено протеканием между хлором и водой окислительно-восстановительной реакции диспропорционирования:



Его часто рассматривают как реакцию гидролиза галогена. Она обратима и положение равновесия в ней сильно сдвинуто влево (в сторону исходных веществ). Таким образом, растворы хлора в воде — это системы, содержащие галоген Cl_2 , кислоты HCl и HClO , а также незначительные количества продуктов распада последней, образующихся в водных растворах по нескольким параллельно протекающим реакциям, скорости которых зависят от условий проведения эксперимента:



Хлорноватистая кислота HClO — слабая, ее диссоциация подавлена более сильной — соляной кислотой. Сильным электролитом является и водный раствор NaOH .

В водных растворах MgCl_2 подвергается гидролизу по катиону, а NaCl находится практически в негидролизованном состоянии (соль образована катионом сильного основания и анионом сильной кислоты).

Дистиллированная вода без соблюдения особых условий хранения всегда содержит растворенный кислород.

Последовательность проведения:

- 1) в пять пробирок налейте поровну по 2–4 мл следующих растворов: первую — дистиллированной воды, вторую, третью и четвертую — 2н. водных растворов соответственно NaCl , MgCl_2 и NaOH , пятую — хлорной воды;
- 2) в первую–четвертую добавьте по 2–4 капли раствора красной кровяной соли $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$, в пятую — аналогичное число капель раствора желтой кровяной соли $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$, являющихся реагентами для обнаружения в растворе ионов Fe^{2+} и Fe^{3+} соответственно. Содержимое всех пробирок тщательно перемешайте интенсивным встряхиванием;

3) поместите в них одновременно по одному железному образцу приблизительно одинаковой массы или длины в виде стружки, гранулы, полоски, стержня, гвоздя, куска проволоки, канцелярской скрепки;

4) зафиксируйте время и, не трогая пробирки в штативе, наблюдайте происходящие в них изменения (появление окраски, выделение пузырьков газа и др.) в течение 30 мин. При этом отмечайте и записывайте № пробирки, время появления в ней изменений и их вид;

5) по истечении времени отметьте интенсивность окраски растворов в пробирках, а также пробирки, в которых наблюдается выделение пузырьков газа.

Обработка результатов:

1) исходные данные, наблюдения, результаты измерений, уравнения протекающих анодной, катодной и токообразующей реакций коррозионного ГЭ и выводы занесите в табл. Л.12.2;

Таблица Л.12.2

Результаты эксперимента

| № про- бирки | Исходные данные | | Наблюдения | | Результаты измерений |
|--------------------|--|----------|------------------------------------|---------------------------------|--|
| | Вид, состав и кислотность коррозионной среды | | Выде- ление газа (да,нет) | Окраска раствора | Время появления окраски, начала вы- деления газа, мин |
| 1 | Дистиллированная вода, pH | | | | |
| 2 | 2н. водный раствор NaCl, pH | | | | |
| 3 | 2н. водный раствор MgCl ₂ , pH | | | | |
| 4 | 2н. водный раствор NaOH, pH | | | | |
| 5 | Хлорная вода Cl _{2(aqua)} , pH | | | | |
| № про- бирки | Уравнения протекающих реакций | | | Выводы | |
| | анодной | катодной | токообразующей | Возможность и механизм коррозии | |
| 1 | (-)А: | (+)К: | | | |
| 2 | (-)А: | (+)К: | | | |
| 3 | (-)А: | (+)К: | | | |
| 4 | (-)А: | (+)К: | | | |
| 5 | (-)А: | (+)К: | | | |

2) укажите кислотность коррозионной среды ($pH > 7$, $pH < 7$, $pH \approx 7$), приняв во внимание, что между компонентами и водой имеют место различные взаимодействия (гидролиз, гидратация, диссоциация). Приведите уравнения, описывающие эти взаимодействия;

3) основываясь на наблюдениях, напишите уравнения возможных анодной, катодной и токообразующей реакций для каждого вида коррозионной среды;

4) на основании результатов наблюдений (времени появления и интенсивности окраски раствора, времени начала и интенсивности выделения газа) сделайте вывод

ды о возможности (протекает, нет) и механизме (с кислородной, водородной деполаризацией) электрохимической коррозии железа;

5) в какой среде и почему скорость электрохимической коррозии выше? Расположите электролиты (коррозионные среды) в порядке возрастания их коррозионной активности, т.е. величины скорости коррозии ($r_1 \dot{\cup} r_2 \dot{\cup} \dots \dot{\cup} r_i$);

6) как связаны ЭДС коррозионного ГЭ и энергия Гиббса коррозионного процесса?

Опыт 3. Хлорид-ионы — активные стимуляторы электрохимической коррозии. Известно, что на поверхности алюминия в атмосфере, содержащей кислород, имеется защитная оксидная пленка, которая предохраняет его от действия различных агрессивных сред. Однако хлорид-ионы быстро разрушают ее. Сульфат-ионы производят подобное действие лишь при большой их концентрации и притом медленно. При этом алюминий начинает корродировать.

В данном опыте предлагается изучить влияние хлорид-ионов на скорость электрохимической коррозии алюминия в водных растворах солей CuSO_4 и CuCl_2 . Последние подвергаются в них гидролизу.

П о с л е д о в а т е л ь н о с т ь п р о в е д е н и я:

1) в первые две пробирки налейте по 2–4 мл слегка подкисленного серной кислотой 0,5н. водного раствора сульфата меди CuSO_4 . В одну из них добавьте 2–3 капли насыщенного водного раствора NaCl ;

2) во вторые две пробирки налейте те же объемы 0,5н. водных растворов: в одну — сульфата меди CuSO_4 , в другую — хлорида меди CuCl_2 ;

3) в каждую из четырех пробирок поместите по образцу алюминия в виде стружки, гранул, пластины, стержня или куска проволоки;

4) включите секундомер и наблюдайте за происходящими изменениями (выделение пузырьков газа, образование осадка меди и др.). При этом отмечайте и записывайте, в какой из пробирок интенсивнее выделяется газ по количеству образующихся его пузырьков, быстрее появляется красно-бурый осадок меди и др.

О б р а б о т к а р е з у л ь т а т о в:

1) исходные данные, наблюдения, схему и уравнения протекающих анодной, катодной и токообразующей реакций коррозионного ГЭ, результаты расчетов и выводы занесите в табл. Л.12.3;

2) какой газ выделяется в пробирках и почему? Каким образом он получается? Ответ аргументируйте соответствующими уравнениями анодной, катодной и токообразующей реакций. Приведите схему образующегося коррозионного ГЭ;

3) рассчитайте значения потенциалов анода и катода по уравнению Нернста и величину ЭДС коррозионного ГЭ, если pH водных растворов CuSO_4 и CuCl_2 составляет 4, а подкисленных серной кислотой — 2,0. При этом считайте что $\tilde{p}_{\text{O}_2} = \tilde{p}_{\text{H}_2} = 1$, а

$$C_{\text{Al}^{3+}} = 10^{-3} \text{ моль/л};$$

4) объясните причину (механизм) ускоряющего действия хлорид-ионов на электрохимическую коррозию алюминия. Каков состав защитной оксидной пленки на нем? Приведите уравнения ее растворения в растворах HCl и NaOH , а также уравнения реакций взаимодействия алюминия с водой, сульфатом и хлоридом меди, соляной и азотной кислотами, щелочами. Укажите условия протекания этих реакций;

Таблица Л.12.3

Результаты эксперимента

| № про- бирки | Исходные данные | | Наблюдения | |
|--|---|---|--|--------------------------|
| | Вид и состав коррозионной среды | Корродирующий образец | Выделение газа | Образование осадка Cu |
| | | | (да сразу, через t мин, нет) | |
| 1 | Подкисленный H_2SO_4 0,5н. водный раствор CuSO_4 | Алюминиевый образец в виде стружки, гра- нул, пластины, куска проволо- ки или стержня | | |
| 2 | Подкисленный H_2SO_4 0,5н. водный раствор CuSO_4 , содержащий NaCl | | | |
| 3 | 0,5н. водный раствор CuSO_4 | | | |
| 4 | 0,5н. водный раствор CuCl_2 | | | |
| Схема и уравнения анодной, катодной и токообразующей реакций коррозионного ГЭ | | Результаты расчетов | Выводы | |
| | | Потенциал анода φ_a , катода φ_k и ЭДС E коррозионного ГЭ | Изменение $r_{\text{эx Al}}$ в присут- ствии ионов Cl^- и H^+ (увеличение, уменьшение) | |
| (-) A(): (+) K(): | | $\varphi_a = \varphi_{\frac{\text{Al}^{3+}}{\text{Al}}} =$ $\varphi_k = \varphi_{\frac{2\text{H}^+}{\text{H}_2}} =$ $E = \varphi_k - \varphi_a =$ | | |
| Σ | | | | |

5) на основании полученных результатов сделайте выводы о влиянии присутствия Cl^- и H^+ -ионов на скорость электрохимической коррозии алюминия $r_{\text{эx Al}}$.

Опыт 4. Удаление защитной пленки с поверхности магния. На воздухе магний практически всегда покрыт тонкой оксидной пленкой из MgO , которая придает его поверхности матовый оттенок и не позволяет ему самому подвергаться глубокому разрушению. В воде она растворяется, вследствие чего затем начинается его взаимодействие с водой. Процесс протекает очень медленно, практически незаметно. Причиной тому является образование малорастворимого гидроксида $\text{Mg}(\text{OH})_2$, оседающего на поверхности в виде защитной, изолирующей от действия воды, пленки. Нагревание несколько ускоряет реакцию между магнием и водой, так как при этом увеличивается растворимость $\text{Mg}(\text{OH})_2$. Добавление в воду солей аммония приводит к полному и быстрому растворению как защитной пленки из $\text{Mg}(\text{OH})_2$, так и самого магния. В данном опыте предлагается проверить вышеизложенное.

Последовательность проведения:

1) в каждую из трех пробирок налейте поровну по 2–4 мл дистиллированной воды, а затем одновременно внесите в них по кусочку или по несколько крупинок магния. Интенсивным встряхиванием тщательно перемешайте содержимое пробирок;

2) первую отставьте в сторону в качестве контрольного образца: она будет служить эталоном — образцом сравнения. Отметьте и запишите происходящие в ней изменения (выделение пузырьков газа, образование осадка и др.);

3) во вторую добавьте 6–8 капель насыщенного водного раствора хлорида аммония, содержимое тщательно перемешайте интенсивным встряхиванием и наблюдайте за происходящими в ней изменениями в течение 5–7 мин по сравнению с контрольным образцом. Отметьте, запах какого газа при этом чувствуется;

4) содержимое третьей пробирки нагрейте на водяной бане до кипения и кипятите в течение 2–4 мин. Сравните с контрольным образцом происходящие при этом изменения.

Обработка результатов:

1) исходные данные, наблюдения, уравнения протекающих реакций, результаты расчетов энергии Гиббса и ЭДС коррозионного ГЭ, а также выводы занесите в табл. Л.12.4;

Таблица Л.12.4

Результаты эксперимента

| № пробирки | Исходные данные | | Наблюдения | |
|---|---|--|---|--|
| | Вид и состав коррозионной среды | Корродирующий образец | Выделение газа (да, нет) | Образование или растворение осадка |
| 1 | Дистиллированная вода при $T_{\text{комн}}$ | Магний в виде стружки, кусочков или крупинок | | |
| 2 | Водный раствор NH_4Cl при $T_{\text{комн}}$ | | | |
| 3 | Дистиллированная вода при $T = 100^\circ\text{C}$ | | | |
| Уравнения реакций растворения MgO и $\text{Mg}(\text{OH})_2$ и значения стандартной энергии Гиббса | | Коррозионный ГЭ | Результаты расчетов | Выводы |
| | | Уравнения анодной, катодной и токообразующей реакций | Значения стандартных ЭДС E^0 и энергии Гиббса $\Delta_r G_{298}^0$ | Коррозия Mg в H_2O и растворах солей аммония |
| $\text{MgO}_{(\text{т})} + \text{H}_2\text{O}_{(\text{ж})} \rightarrow$ $\Delta_r G_{298}^0 =$ $\text{Mg}(\text{OH})_{2(\text{т})} + \text{NH}_4\text{Cl}_{(\text{р})} \rightarrow$ $\Delta_r G_{298}^0 =$ | | (–) А: (+) К: Σ | $E^0 = \varphi_{\frac{2\text{H}_2\text{O}}{2\text{OH}^-, \text{H}_2}}^0 - \varphi_{\frac{\text{Mg}^{2+}}{\text{Mg}}}^0 =$ $\Delta_r G_{298}^0 = -ZFE^0 =$ | |

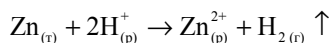
2) приведите уравнения, описывающие реакции растворения MgO в воде и $\text{Mg}(\text{OH})_2$ в растворе NH_4Cl . Какие из визуально наблюдаемых изменений говорят в их пользу? Почему чувствуется запах аммиака и раствор становится прозрачным? Подтвердите термодинамическую возможность процессов растворения расчетом их стандартной энергии Гиббса;

3) электрохимическую коррозию (растворение) магния в воде опишите уравнениями соответствующих реакций: анодной, катодной и токообразующей. Подтвердите термодинамическую возможность ее протекания при стандартных условиях расчетами ЭДС коррозионного ГЭ и энергии Гиббса коррозионного процесса;

4) на основании полученных данных сделайте выводы о возможности или невозможности коррозии магния в воде и водных растворах солей аммония. Если она возможна, то укажите соотношение скоростей (r_1 и r_2). Почему в присутствии иона аммония NH_4^+ он активнее взаимодействует с водой? В какой среде, воде или водных растворах щелочей, и почему магний обладает более высокой коррозионной стойкостью?

Опыт 5. Влияние природы электролита, состава и кислотности его растворов на скорость электрохимической коррозии цинка. Скорость электрохимической коррозии как гетерогенного процесса зависит от природы корродирующего металла, площади его соприкосновения с коррозионной средой, а также очень сильно от вида, состава и значения pH последней. Чем меньше значение водородного показателя pH коррозионной среды и больше содержание в ней окислителей, тем быстрее протекает коррозия. Концентрация ионов водорода в электролите (коррозионной среде), т.е. pH зависит от степени его диссоциации, которая определяется в первую очередь природой и концентрацией электролита и наличием в его растворах веществ, усиливающих и подавляющих диссоциацию либо связывающих ионы водорода.

В данном опыте предлагается исследовать эти аспекты на примере электрохимической коррозии цинка в растворах HCl , H_2SO_4 , CH_3COOH одинаковой молярной концентрации. Она протекает в них с водородной деполяризацией и описывается следующим ионно-молекулярным уравнением:



которое является уравнением гетерогенного процесса типа твердое тело — жидкость. Скорость последнего, согласно закону действующих масс, определяется соотношением:

$$r = kC_{\text{H}^+}^n S_{\text{Zn}},$$

где k — константа скорости; C_{H^+} — молярная концентрация ионов водорода; S_{Zn} — площадь поверхности цинка, соприкасающейся с коррозионной средой. Если цинковый образец дан в виде гранулы или пластины, то S_{Zn} мало меняется во времени и ее можно считать постоянной. Тогда

$$r = k' C_{\text{H}^+}^n,$$

где $k' = kS_{\text{Zn}}$; n — порядок реакции по H^+ -иону.

Последовательность проведения:

1) в каждую из четырех пробирок налейте поровну приблизительно по 2 мл следующих растворов: в первую, вторую и третью — 1М водных растворов кислот соот-

ветственно HCl , H_2SO_4 и CH_3COOH , в четвертую — 100 % (масс.) (ледяной) или 80 % (масс.) уксусной кислоты;

2) в каждую пробирку одновременно поместите по кусочку или грануле цинка приблизительно одинаковой массы и поверхности растворения. Отметьте, в какой пробирке быстрее начинается выделение пузырьков газа;

3) через 1–3 мин сравните скорость коррозии цинка в различных электролитах визуально по количеству выделяющихся в единицу времени пузырьков газа;

4) после установления равномерного выделения пузырьков газа добавьте на кончике шпателя кристаллических солей: в первую пробирку NaCl , во вторую и третью — CH_3COONa . Содержимое четвертой пробирки разбавьте пополам дистиллированной водой;

5) тщательно перемешав интенсивным встряхиванием содержимое всех пробирок, отметьте произошедшие в них изменения.

Обработка результатов:

1) исходные данные, наблюдения, уравнения протекающих реакций, результаты рассмотрения равновесий в различных коррозионных средах и выводы занесите в табл. Л.12.5;

Таблица Л.12.5

Результаты эксперимента

| № пробирки | Исходные данные | | Наблюдения | Уравнение протекающей гетерогенной реакции | |
|---------------|--|------------------------------|---|--|---|
| | Вид и состав коррозионной среды | Корродирующий образец | Выделение пузырьков газа (да сразу, через t мин, нет) | | |
| 1 | 1М водный раствор HCl | Цинк в виде гранул, кусочков | | $\text{Zn}_{(т)} + \text{HCl}_{(р)} \rightarrow$ | |
| 2 | 1М водный раствор H_2SO_4 | | | $\text{Zn}_{(т)} + \text{H}_2\text{SO}_{4 (р)} \rightarrow$ | |
| 3 | 1М водный раствор CH_3COOH | | | $\text{Zn}_{(т)} + \text{CH}_3\text{COOH}_{(р)} \rightarrow$ | |
| 4 | 100 или 80 % CH_3COOH | | | $\text{Zn}_{(т)} + \text{CH}_3\text{COOH}_{(ж)} \rightarrow$ | |
| № пробирки | Результаты рассмотрения равновесий в различных коррозионных средах | | | | |
| | Уравнение устанавливающегося в коррозионной среде равновесия | | Добавляемое вещество | Смещение положения равновесия (вправо, влево) | Изменение концентрации H^+ -ионов (увеличение, уменьшение) |
| 1 | $\text{HCl} \rightarrow$ | | NaCl | | |
| 2 | $\text{H}_2\text{SO}_4 \rightleftharpoons$ | | CH_3COONa | | |
| 3 | $\text{CH}_3\text{COOH} \rightleftharpoons$ | | CH_3COONa | | |
| 4 | $\text{CH}_3\text{COOH} \rightleftharpoons$ | | H_2O | | |

Окончание табл. Л.12.6

| № пробирки | Коррозионный ГЭ | | | Выводы |
|------------|--|---|--|------------------------------------|
| | Уравнения анодной, катодной и токообразующей реакций | Изменение интенсивности выделения газа (увеличение, уменьшение) | Уравнение реакции, изменяющей интенсивность выделения газа | Коррозия (усиливается, ослабевает) |
| 1 | | | | |
| 2 | (-)A: | | | |
| 3 | (+)K: | | | |
| 4 | Σ | | | |

2) в какой пробирке быстрее и интенсивнее начинают выделяться пузырьки газа и почему? Ответ аргументируйте, используя понятие диссоциации электролита и рассматривая протекающие реакции как гетерогенные процессы. Какой газ выделяется? Приведите уравнения соответствующих реакций;

3) опишите уравнениями равновесия, существующие в различных коррозионных средах. Укажите, как изменяется концентрация H^+ -ионов и в каком направлении смещается при этом положение равновесия при добавлении в них различных веществ;

4) объясните причину выделения пузырьков газа, основываясь на возникновении и функционировании коррозионных гальванических микроэлементов. Приведите уравнения анодной, катодной и токообразующей реакций. Укажите причину, подтвердив соответствующими реакциями, изменения (увеличения, уменьшения) интенсивности выделения газа после добавления различных веществ в каждом конкретном случае.

Опыт 6. Коррозия стали в результате электрохимической неоднородности ее поверхности и неравномерной аэрации. В данном опыте смоделированы два вида атмосферной коррозии — влажная, или в пленке влаги (см рис. 18.7) и мокрая — под каплей воды (см. рис. 18.8). На примере двух стальных образцов в виде пластин рассмотрены основные закономерности ее протекания: причины, случаи возникновения коррозионных гальванических микроэлементов и возможные анодная, катодная и токообразующая реакции. Токопроводящей коррозионной средой служит водный раствор феррооксил-индикатора. Входящие в его состав: красная кровяная соль $K_3[Fe(CN)_6]$ является реактивом на ионы Fe^{2+} (см. опыт 2), фенолфталеин служит индикатором на OH^- -ионы, т.е. используется для установления pH среды, NaCl добавляют для увеличения электропроводности и одновременно как активный стимулятор коррозии (Cl^- -ионы), агар-агар вводят для повышения вязкости раствора. Последний представляет собой смесь полисахаридов, содержащую около 70 % агарозы и получаемую из красных морских водорослей. Это аморфный продукт, не растворимый в холодной воде, но легко растворяющийся в кипящей. Водные растворы, содержащие 0,5...1,5 % (масс.) агар-агара, при охлаждении до температуры 35...39 °C образуют плотный гель.

Капля раствора феррооксил-индикатора имитирует каплю воды, а бумажный фильтр, смоченный им, выполняет роль тонкой пленки влаги.

Последовательность проведения:

- 1) наждачной бумагой тщательно очистите от ржавчины и загрязнений поверхность одной стороны каждой из двух стальных пластин шириной 2–3 см и длиной 12–15 см по всей их длине;
- 2) далее промойте их под струей водопроводной воды, а затем осушите фильтровальной бумагой;
- 3) на защищенную поверхность одной из пластин положите, плотно прижав, бумажный фильтр, смоченный ферроксил-индикатором, а другой — нанесите его большую каплю;
- 4) наблюдайте в лупу или микроскоп при малом увеличении за окраской капли и состоянием поверхности под ней. Происходящие изменения фиксируйте в лабораторном журнале;
- 5) через 2–3 мин опишите изменение цвета бумажного фильтра, форму, размеры и распределение пятен.

Обработка результатов:

- 1) исходные данные, наблюдения, схему и уравнения анодной, катодной и токообразующей реакций коррозионного ГЭ, а также результаты расчетов значений ЭДС, энергии Гиббса и электродных потенциалов занесите в табл. Л.12.6;

Таблица Л.12.6

Результаты эксперимента

| Исходные данные | | | Наблюдения |
|--|--|---|--|
| Корродирующий образец | Вид, состав и кислотность коррозионной среды | Вид смоделированной атмосферной коррозии | Цвет, форма и распределение пятен на бумаге. Окраска и ее распределение внутри капли |
| Стальная пластина | Аэрированный раствор ферроксил-индикатора | Влажная (в пленке влаги) | |
| | | Мокрая (под каплей воды) | |
| Коррозионный ГЭ | | Результаты расчетов | |
| Схема и уравнения анодной, катодной и токообразующей реакций | | Значения электродных потенциалов, ЭДС и энергии Гиббса | |
| (-) A: (+) K: _____ | | $\varphi_a =$; $\varphi_k =$ $E = \varphi_k - \varphi_a =$ $\Delta_r G = -ZFE =$ | |
| Σ | | | |

- 2) чем обусловлено появление пятен на фильтровальной бумаге и различного окрашивания в капле ферроксил-индикатора? Какие составляющие (компоненты) стали выполняют роль катодных и анодных участков при коррозии? Приведите схему и уравнения анодной, катодной и токообразующей реакций коррозионного ГЭ;
- 3) объясните причину различного окрашивания у краев и в центральной части капли. Приведите уравнения соответствующих реакций. Что является анодом и что — катодом? Связано ли оно с воздействием кислорода воздуха?

4) подтвердите возможность протекания атмосферной коррозии расчетами ЭДС коррозионного элемента и энергии Гиббса коррозионного процесса. При этом примите, что $pH = 7$, $p_{O_2} = 0,21$ атм, $p_{H_2} = 0,1$ атм, а $C_{Fe^{2+}} = 10^{-2}$ моль/л.

Опыт 7. Роль кислорода воздуха в мокрой атмосферной коррозии железа.

Мокрая атмосферная коррозия железа и сплавов на его основе протекает преимущественно с катодным контролем (контролирующей катодной реакцией) и кислородной деполяризацией, поэтому ее скорость зависит от содержания кислорода в пленке влаги. Концентрация последнего в ней в свою очередь определяется его содержанием в воздухе.

В данном опыте изучается влияние содержания кислорода во влажном воздухе на скорость мокрой атмосферной коррозии железа. Для этого используется установка, изображенная на рис. Л.12.2. В плотно закрытой резиновой пробкой 4 и закрепленной в штативе 1 пробирке 3, внутренняя поверхность которой смочена раствором NaCl, находится предварительно промытый и обезжиренный порошок железа. Вместо него можно использовать также железные опилки, стружку или канцелярские скрепки. Пробирка соединена газоотводной трубкой 5, изготовленной из пипетки с делениями, диаметром 3–3,5 мм со стаканом (или колбой) 7 емкостью 50 мл, в котором налито 25–30 мл подкрашенной 4–6 каплями метилового оранжевого воды.

Коррозия железа в данных условиях протекает с поглощением кислорода, за счет чего его содержание в пробирке уменьшается, что приводит к понижению давления в ней и, как следствие, к подъему уровня воды в трубке.

Последовательность проведения:

- 1) смочите внутреннюю поверхность пробирки раствором NaCl: для этого на дно внесите 4–6 капель раствора и вращательными круговыми движениями распределите жидкость по внутренней поверхности пробирки на 1/3 ее высоты;
- 2) стряхните в нее с сухого микрошпателя приблизительно 10–15 мг порошка железа либо поместите другие, имеющиеся в распоряжении, его образцы (опилки, стружку, скрепки);
- 3) быстро и плотно закройте пробирку резиновой пробкой с газоотводной трубкой и одновременно включите секундомер. Пробку для герметичности можно предварительно смазать вазелином;
- 4) другой конец газоотводной трубки опустите в стакан с подкрашенной водой;
- 5) за газоотводной трубкой укрепите линейку либо миллиметровую бумагу (если трубка без делений), совместив их начало отсчета с уровнем жидкости в трубке;

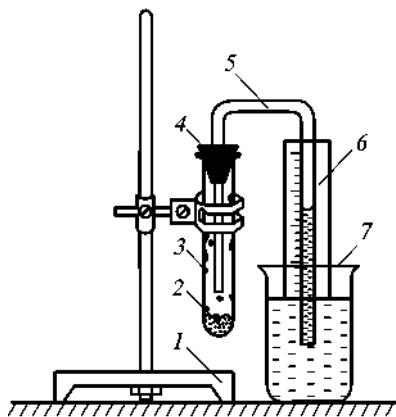


Рис. Л.12.2. Установка для изучения мокрой атмосферной коррозии:

1 — металлический штатив с лапкой; 2 — порошок железа; 3 — стеклянная пробирка; 4 — резиновая пробка; 5 — газоотводная стеклянная трубка; 6 — линейка с делениями; 7 — стакан

6) отмечайте уровень воды в трубке каждые 10 с. Результаты заносите в лабораторный журнал.

Обработка результатов:

1) исходные данные, наблюдения, уравнения протекающих реакций (анодной, катодной и токообразующей), результаты измерений и выводы запишите в табл. Л.12.7;

Таблица Л.12.7

Результаты эксперимента

| Исходные данные | | Наблюдения | Уравнения анодной, катодной и токообразующей реакций |
|--|---|---|--|
| Корродирующий образец | Вид, состав и кислотность коррозионной среды | Повышение, понижение уровня воды в трубке | |
| Железный образец в виде порошка, стружки, опилок | Аэрированная дистиллированная вода, pH = 7 | | (-) А: (+) К: Σ |
| Результаты измерений | | | Выводы |
| Время коррозии t , мин | Высота подъема уровня воды в трубке h , мм, в зависимости от значения t | | Характер зависимости скорости коррозии от содержания O_2 в атмосфере |
| | | | |

2) объясните причину подъема уровня воды в трубке, подтвердив соответствующими уравнениями анодной, катодной и токообразующей реакций;

3) по результатам измерений постройте график в координатах: высота подъема уровня воды — время коррозии, который наглядно показывает изменение скорости коррозии во времени;

4) каким показателем проще всего можно выразить скорость коррозии в данном случае? Как он связан с объемом поглощаемого кислорода?

5) на основании графика сделайте вывод о характере изменения зависимости скорости мокрой атмосферной коррозии от содержания кислорода во влажной атмосфере.

Опыт 8. Коррозия при контакте двух различных металлов. В данном опыте на примере контакта цинкового 1 и медного 2 образцов в виде стержней, пластин, полос или кусков проволоки смоделирован и рассмотрен один из случаев контактной коррозии — в результате образования и функционирования коррозионного гальванического макроэлемента (рис. Л.12.3). Образцы вначале находятся во внутреннем контакте (соприкасаются в растворе, т.е. замкнута внутренняя цепь), а затем во внешнем (концы образцов соединены проводником вне раствора, т.е. замкнута только внешняя цепь). В качестве коррозионной среды используется водный раствор серной кислоты, находящийся в согнутой под углом около 90° стеклянной трубке 3. Последняя закрепляется в держателе или подставке 4.

Последовательность проведения:

1) в согнутую под углом около 90° стеклянную трубку налейте приблизительно до половины объема 0,01н. водного раствора H_2SO_4 ;

2) наждачной бумагой зачистите цинковый и медный образцы (в виде пластин, полосок, стержней, кусков проволоки), промойте под струей водопроводной воды, а затем осушите их фильтровальной бумагой;

3) в левое колено трубки поместите цинковый образец, в правое — медный так, чтобы они не соприкасались;

4) подождав 1–2 мин, запишите наблюдения (выделение пузырьков газа и др.);

5) приведите образцы в соприкосновение внутри раствора;

6) подождав опять 1–2 мин, запишите наблюдения (выделения пузырьков газа и др.). При этом не забудьте отметить произошедшие изменения;

7) разъедините образцы металлов и, не вынимая из раствора, соедините находящиеся вне раствора концы проводником (алюминиевой или медной проволокой). Отметьте наблюдения.

Обработка результатов:

1) исходные данные, наблюдения, схему и уравнения анодной, катодной и токообразующей реакций коррозионного ГЭ, а также результаты расчетов занесите в табл. Л.12.8;

2) почему при отсутствии контакта образцов пузырьки газа образуются только на цинке? Что это за газ и какова причина его выделения? Ответ аргументируйте уравнениями анодной, катодной и токообразующей реакций;

3) объясните причину выделения водорода на меди в случае внутреннего контакта образцов. Приведите соответствующие уравнения реакций. Почему Cu не вытесняет H_2 из кислотных растворов?

4) отличается ли электрохимическое поведение образцов при внешнем контакте от их поведения при внутреннем контакте? Если да, то чем? Приведите уравнения электродных и токообразующей реакций для этого случая. Укажите, какой образец при этом анод, а какой — катод;

5) приведите схему коррозионного ГЭ. Рассчитайте по уравнению Нернста значения электродных потенциалов, а по ним значение ЭДС. Примите $p_{\text{H}_2} = 0,1$ атм, а $C_{\text{Zn}^{2+}} = 0,01$ моль/л. Объясните роль меди в изучаемом процессе;

6) что произойдет, если вместо меди взять графит, железо или алюминий? Сформулируйте выводы, указав в обобщенном виде, какой образец-электрод (металл, неметалл) будет растворяться, а на каком будет выделяться водород.

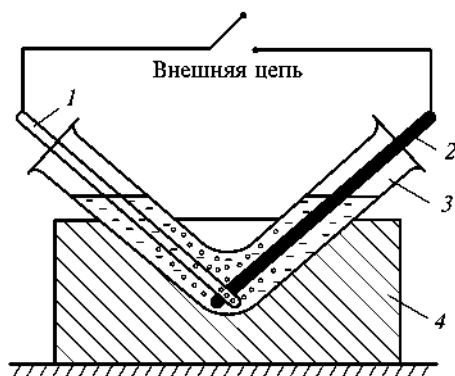


Рис. Л.12.3. Установка для изучения контактной коррозии:

1 — цинковый образец-анод; 2 — медный образец-катод; 3 — стеклянная трубка; 4 — подставка

Таблица Л.12.8

Результаты эксперимента

| Исходные данные | | Наблюдения | Уравнения анодной, катодной и токообразующей реакций коррозионного ГЭ |
|--|--|---|---|
| Вид, состав и кислотность коррозионной среды | Исследуемая электрохимическая система | Выделение (на Zn, Cu) пузырьков газа | |
| 0,01н. водный раствор H_2SO_4 , $pH < 7$ | Zn и Cu образцы вне контакта | | (-) A(): _____ (+) K(): _____ Σ |
| | Zn и Cu образцы во внутреннем контакте | | (-) A(): _____ (+) K(): _____ Σ |
| | Zn и Cu образцы во внешнем контакте | | (-) A(): _____ (+) K(): _____ Σ |
| Схема коррозионного ГЭ | Результаты расчетов | | |
| | Электродные потенциалы φ_a, φ_k | ЭДС коррозионного ГЭ E | |
| | $\varphi_a = \varphi_{\frac{Zn^{2+}}{Zn}} =$ $\varphi_k = \varphi_{\frac{2H^+}{H_2}} =$ | $E = \varphi_k - \varphi_a = \varphi_{\frac{2H^+}{H_2}} - \varphi_{\frac{Zn^{2+}}{Zn}} =$ | |

Опыт 9. Влияние природы металла-партнера на скорость контактной коррозии железа. В данном опыте изучается контактная коррозия железа (стали) в паре с медью и в паре со свинцом в кислотном растворе. Для этого используется установка, которая представляет собой U-образную стеклянную трубку 1 с двумя закрепленными на панели 2 и опущенными по одному в каждое ее колено металлическими образцами в виде пластин или стержней, один из которых железный или стальной, а другой из меди или свинца (рис. Л.12.4). Образцы соединяются друг с другом через милливольтметр 4. Коррозионной средой является 0,2н. водный раствор H_2SO_4 , которым заполняется закрепленная в штативе 6 U-образная трубка.

Последовательность проведения:

- 1) наждачной бумагой зачистите, а затем промойте под струей водопроводной воды закрепленные на панели железный и медный образцы;
- 2) заполните наполовину U-образную трубку 0,2н. водным раствором H_2SO_4 ;
- 3) осторожно погрузите стержни в раствор, соответственно стальной левого колена, медный — правого;
- 4) замкните внешнюю цепь через милливольтметр и запишите значение напряжения;
- 5) выполняя пп. 1–4 данного опыта, проведите аналогичный эксперимент с железным и свинцовым образцами в паре.

Обработка результатов:

1) исходные данные, результаты измерений, схему и уравнения анодной, катодной и токообразующей реакций коррозионного ГЭ занесите в табл. Л.12.9;

Таблица Л.12.9

Результаты эксперимента

| Исходные данные | | Результаты измерений | Схема и уравнения анодной, катодной и токообразующей реакций коррозионного ГЭ |
|--|---------------------------------------|-------------------------------------|---|
| Вид, состав и кислотность коррозионной среды | Исследуемая электрохимическая система | Напряжение коррозионного ГЭ U , В | |
| 0,2н. водный раствор H_2SO_4 , $pH < 7$ | Fe и Cu образцы во внешнем контакте | | (-) А (): _____ (+) К (): _____ Σ _____ |
| | Fe и Pb образцы во внешнем контакте | | (-) А (): _____ (+) К (): _____ Σ _____ |

2) что является причиной отклонения стрелки милливольтметра? Ответ аргументируйте соответствующими уравнениями анодной, катодной и токообразующей реакций. Приведите схему коррозионного ГЭ;

3) рассчитайте теоретическое значение потенциала катода (катодной реакции), если $p_{H_2} = 0,1$ атм, $\gamma_{\pm} = 0,256$.

Объясните влияние природы металла катодного контакта на скорость контактной коррозии и величину напряжения коррозионного ГЭ;

4) рассмотрите, как будет протекать контактная коррозия в кислотном растворе у следующих пар металлов: Fe–Al, Fe–Sn?

Опыт 10. Контактная коррозия как следствие образования и функционирования коррозионных микроэлементов. Образование и работа огромного числа короткозамкнутых коррозионных гальванических микроэлементов является причиной и отличительной особенностью электрохимической коррозии. В данном опыте рассматривается еще один из случаев их возникновения — при контакте кристаллитов двух металлов друг с другом, например цинка и меди. Кристаллиты меди образуются в виде осадка красно-бурого цвета на поверхности цинкового образца, находящегося в водном растворе серной кислоты после добавления к последнему $CuSO_4$. В качестве восстановителя выступают атомы цинка.

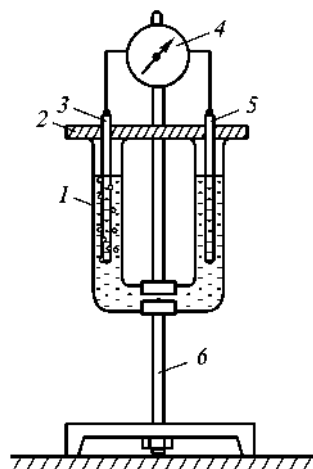


Рис. Л.12.4. Установка для изучения контактной коррозии:

1 — стеклянная U-образная трубка; 2 — панель; 3 — железный (стальной) образец-анод; 4 — милливольтметр; 5 — медный или свинцовый образец-катод; 6 — металлический штатив с лапкой

Последовательность проведения:

- 1) в две пробирки налейте по 2–4 мл 2н. водного раствора H_2SO_4 ;
- 2) в каждую поместите по цинковому образцу приблизительно одинаковой массы и поверхности растворения, лучше всего в виде гранул;
- 3) подождите некоторое время (2–4 мин), пока не начнется выделение на них пузырьков газа;
- 4) одну пробирку отставьте в сторону в качестве контрольного образца: она будет служить эталоном — образцом сравнения. Во вторую добавьте 2–4 капли 0,4н. водного раствора CuSO_4 , содержимое тщательно перемешайте, интенсивно встряхивая;
- 5) через 1–2 мин сравните скорость электрохимической коррозии цинка в этой пробирке со скоростью в контрольном образце по интенсивности выделения пузырьков газа. Отметьте и другие изменения, произошедшие в ней;
- 6) спустя 5 мин слейте раствор и промойте образец дистиллированной водой. Опишите его внешний вид.

Обработка результатов:

- 1) исходные данные, наблюдения, схему и уравнения анодной, катодной и токообразующей реакций коррозионного ГЭ занесите в табл. Л.12.10;

Таблица Л.12.10

Результаты эксперимента

| Исходные данные | | Наблюдения | Схема и уравнения анодной, катодной и токообразующей реакций коррозионного ГЭ |
|------------------------------|--|--|---|
| Корродирующий образец | Вид, состав и кислотность коррозионной среды | Выделение (быстрое, медленное) пузырьков газа, образование осадка Cu | |
| Цинк в виде гранулы, кусочка | 2н. водный раствор H_2SO_4 , pH < 7 | | (–)A(): _____ (+)K(): _____ Σ _____ |
| | 2н. водный раствор H_2SO_4 , содержащий CuSO_4 , pH < 7 | | (–)A(): _____ (+)K(): _____ Σ _____ |

- 2) что является причиной образования и выделения пузырьков газа после помещения цинкового образца в раствор H_2SO_4 ? Какой газ при этом выделяется? Ответ аргументируйте уравнениями анодной, катодной и токообразующей реакций. Что является анодом, что — катодом? Приведите схему коррозионного ГЭ;
- 3) с чем связано возрастание скорости выделения водорода после прибавления раствора сульфата меди? Почему его пузырьки теперь образуются и выделяются на красно-буром осадке меди? Что представляет собой омедненный образец цинка? Какова здесь роль кристаллитов меди, осевших на поверхности цинка? Свои ответы подтвердите соответствующими уравнениями анодной, катодной и токообразующей реакций. Приведите схему коррозионного ГЭ и уравнение реакции, протекающей между цинком и раствором CuSO_4 .

Опыт 11. Пассивирование алюминия и железа. Пассивирование используют для создания на поверхности металлов и сплавов защитных (адсорбционных, фазовых или адсорбционно-фазовых) пленок, чаще всего оксидных. В данном опыте предлагается вначале осуществить пассивирование алюминиевого и железного (или стального) образцов в виде пластин, отрезков проволоки и др. дымящей азотной кислотой плотностью $1,5 \text{ г/см}^3$ или концентрированной серной, а затем испытать их на коррозионную стойкость в растворах различных кислот и солей, в частности в HNO_3 , H_2SO_4 , CuSO_4 , CuCl_2 , NaCl . Если в лаборатории нет дымящей азотной кислоты, то можно использовать концентрированную с плотностью $1,4 \text{ г/см}^3$, предварительно добавив в нее несколько капель спирта или немного сахара для образования оксидов азота, благодаря которым она приобретает желтую окраску и пассивирующую способность.

Внимание! Опыт проводится только в вытяжном шкафу

Последовательность проведения:

- 1) в четыре пробирки налейте по 2–4 мл следующих 0,2н. водных растворов: первую — HNO_3 , вторую — H_2SO_4 , третью — CuSO_4 , четвертую — CuCl_2 ;
- 2) тонкой наждачной бумагой тщательно очистите от оксидной пленки и загрязнений с одного конца поверхность четырех алюминиевых образцов;
- 3) в каждую пробирку зачищенным концом опустите по образцу и наблюдайте за происходящими изменениями (выделение пузырьков газа, образование на поверхности красно-бурого осадка меди и др.);
- 4) в две пробирки налейте по 2–4 мл дымящей азотной или по указанию преподавателя концентрированной серной кислоты для проведения процесса пассивирования;
- 5) образцы с осадком меди отставьте в сторону, а два других извлеките из растворов кислот (HNO_3 и H_2SO_4), промойте дистиллированной водой, избытки воды аккуратно стряхните и затем погрузите их на 2–3 мин в пробирки с дымящей азотной кислотой. Что при этом наблюдаете?
- 6) по истечении времени образцы осторожно извлеките, промойте дистиллированной водой и снова верните их в соответствующие разбавленные первоначальные растворы кислот (0,2н. HNO_3 и H_2SO_4). Что наблюдаете? Отметьте, как изменилась при этом скорость коррозии, оценив ее по количеству выделяющихся в единицу времени пузырьков газа;
- 7) в пробирку с 0,2н. раствором HNO_3 добавьте несколько капель насыщенного раствора хлорида натрия, а в пробирку с 0,2н. раствором H_2SO_4 — аналогичное число капель насыщенного раствора хлорида меди. К чему это привело?
- 8) повторяя пп. 1–7 данного опыта, проведите по указанию преподавателя эксперимент с образцами железа или стали.

Обработка результатов:

- 1) исходные данные, наблюдения, уравнения анодной, катодной и токообразующей реакций занесите в табл. Л.12.11;
- 2) объясните наблюдаемые явления: выделение пузырьков газа и образование красно-бурого осадка меди. Приведите уравнения соответствующих реакций: анодной, катодной и токообразующей;
- 3) в растворе какой соли CuSO_4 или CuCl_2 быстрее появляется осадок меди? Что является тому причиной? Почему водные растворы этих солей имеют кислотную

реакцию среды? Ответ подтвердите уравнениями протекающих реакций (диссоциации, гидролиза и др.);

Таблица Л.12.11

Результаты эксперимента

| № пробирки | Исходные данные | | Наблюдения | Уравнения анодной, катодной и токообразующей реакций коррозионного ГЭ |
|------------|---|--|---|---|
| | Корродирующий образец | Вид, состав и кислотность коррозионной среды | Выделение пузырьков газа, образование красно-бурого осадка Cu | |
| 1 | Алюминиевый или стальной образец в виде пластины, отрезка проволоки | 0,2н. водный раствор HNO_3 , $\text{pH} < 7$ | | (-) A(): _____ (+) K(): _____ Σ |
| 2 | | 0,2н. водный раствор H_2SO_4 , $\text{pH} < 7$ | | (-) A(): _____ (+) K(): _____ Σ |
| 3 | | 0,2н. водный раствор CuSO_4 , $\text{pH} < 7$ | | (-) A(): _____ (+) K(): _____ Σ |
| 4 | | 0,2н. водный раствор CuCl_2 , $\text{pH} < 7$ | | (-) A(): _____ (+) K(): _____ Σ |

4) какова причина более интенсивного выделения пузырьков газа в пробирках 3 и 4? Почему он выделяется не только на алюминии (железе), но и на образующемся осадке меди?

5) почему алюминий (железо) не взаимодействуют с концентрированной серной и дымящей азотной кислотами? Укажите состав образующейся на поверхности защитной пленки;

6) объясните причину более энергичного взаимодействия пассивированного и непассивированного алюминия (железа) с раствором CuCl_2 , чем с раствором CuSO_4 . Какова здесь роль Cl^- -ионов? Ответ подтвердите уравнениями реакций, протекающих между Al (Fe) и CuCl_2 , Al_2O_3 (FeO) и HCl. Предскажите действие на алюминий растворов FeSO_4 и FeCl_2 .

Опыт 12. Поведение пассивированного и активированного образцов железа в водном растворе хлорида натрия. В данном опыте предлагается сравнить поведение пассивированного и активированного образцов железа (или стали) в условиях электрохимической коррозии — в водном растворе хлорида натрия. Активирование осуществляют обработкой 0,5М водным раствором соляной кислоты, пассивирование — дымящей азотной кислотой плотностью 1,5 г/см³. Для исследования используют установку, аналогичную установке на рис. Л.12.4. На панели закреплены два образца — графитовый и железный в виде стержней или пластин.

Внимание! Опыт проводится только в вытяжном шкафу

Последовательность проведения:

- 1) наждачной бумагой зачистите, а затем промойте под струей водопроводной воды закрепленные на панели стальной и графитовый стержни;
- 2) стряхнув избыток влаги, погрузите железный стержень на 2–3 мин в стакан с 0,5М водным раствором соляной кислоты;
- 3) по истечении времени извлеките его из раствора, промойте под струей водопроводной воды, а затем стряхните ее избыток;
- 4) заполните закрепленную в штативе U-образную стеклянную трубку 0,5М водным раствором NaCl. В раствор левого ее колена добавьте 3–4 капли 0,5М водного раствора $K_3[Fe(CN)_6]$, правого — такое же число капель фенолфталеина. Указанные реагенты являются индикаторами соответственно на Fe^{2+} - и OH^- -ионы;
- 5) осторожно погрузите стержни в раствор, соответственно железный левого колена, графитовый — правого;
- 6) замкните внешнюю цепь через милливольтметр и запишите значение напряжения;
- 7) отключив милливольтметр от стержней, замкните их, т.е. внешнюю цепь, медным или алюминиевым проводником и наблюдайте за происходящими в обоих коленах изменениями в течение 3–5 мин;
- 8) по истечении времени закрепленные на панели стержни извлеките из раствора, промойте их под струей водопроводной воды, избыток влаги аккуратно стряхните, а затем железный стержень поместите на 2–3 мин в стакан с дымящей азотной кислотой;
- 9) по окончании извлеките его из кислоты, промойте под струей водопроводной воды, избыток влаги аккуратно стряхните;
- 10) вылейте раствор из U-образной трубки и замените его новым (см. п. 4 данного опыта);
- 11) погрузите железный и графитовый стержни в U-образную трубку (см. пп. 5–7 данного опыта) и повторите измерения и последующие наблюдения.

Обработка результатов:

- 1) исходные данные, результаты измерений, наблюдения, уравнение анодной, катодной, токообразующей и качественных аналитических на Fe^{2+} - и OH^- -ионы реакций, а также схему коррозионного ГЭ занесите в табл. Л.12.12;
- 2) какую роль выполняют стержни в используемой установке? Что из них анод, что катод? Ответ аргументируйте. Приведите схему коррозионного ГЭ;
- 3) на основании наблюдений приведите уравнения возможных анодных и катодных реакций для случаев активированного и пассивированного железных образцов;
- 4) объясните причину изменения окраски растворов у анода и катода, подтвердив соответствующими уравнениями качественных аналитических реакций;
- 5) чем обусловлена разница в коррозионном поведении железного образца, подвергнувшегося пассивированию? Объясните также различное поведение катода в паре с активированным и пассивированным железным образцом. Свои ответы подтвердите расчетами потенциалов катодных процессов с учетом pH коррозионной среды и давления газов, равного атмосферному;
- 6) приведите уравнения токообразующих реакций и объясните причину различного напряжения коррозионного ГЭ для обоих случаев.

Таблица Л.12.12

Результаты эксперимента

| Исходные данные | | Результаты измерений | | Наблюдения |
|---|---|-------------------------------------|---|---|
| Вид, состав и кислотность коррозионной среды | Исследуемая электрохимическая система | Напряжение коррозионного ГЭ U , В | | Появление (синей, малиновой) окраски, выделение пузырьков газа в (левом, правом) колоне |
| 0,5М водный раствор NaCl, pH = 7 | Графитовый образец во внешнем контакте с активированным железным | | | |
| | Графитовый образец во внешнем контакте с пассивированным железным | | | |
| Схема и уравнения анодной, катодной и токообразующей реакций коррозионного ГЭ | | | Уравнения качественных аналитических реакций на ионы Fe^{2+} и OH^- | |
| (-) A(): _____ (+) K(): _____ Σ | | | | |
| (-) A(): _____ (+) K(): _____ Σ | | | | |

ЛР 13. Защита от коррозии

Цель работы — знакомство с основными способами защиты от коррозии и их практической реализацией в лабораторных условиях.

Опыт 1. Сравнение коррозионной стойкости легированных и нелегированных материалов. В данном опыте на примере электрохимической коррозии образцов из железа и его объемно-легированного хромом и никелем сплава — стали в кислотном растворе сравниваются скорости коррозионных процессов и соответственно коррозионная стойкость металлов и сплавов.

П о с л е д о в а т е л ь н о с т ь п р о в е д е н и я:

- 1) в две пробирки налейте по 2–4 мл 0,2н. водного раствора H_2SO_4 ;
- 2) в каждую добавьте по 2–4 капли раствора красной кровяной соли $K_3[Fe(CN)_6]$, являющейся реактивом для обнаружения ионов Fe^{2+} в растворе;
- 3) в первую поместите зачищенную наждачной бумагой и промытую под струей водопроводной воды железную полоску (или пластину), во вторую — стальную, но без зачистки;

4) в течение 10 мин наблюдайте за происходящими изменениями в пробирках, не трогая их. Отмечайте время начала выделения пузырьков газа и появления окраски;
5) по окончании сравните интенсивность окраски растворов и количество выделяющихся в единицу времени пузырьков газа в обеих пробирках.

Обработка результатов:

1) исходные данные, наблюдения, уравнения протекающих реакций, результаты расчетов и выводы занесите в табл. Л.13.1;

Таблица Л.13.1

Результаты эксперимента

| Исходные данные | | Наблюдения | | Выводы |
|--|---|---|------------------|--------------------------------------|
| Испытуемый образец | Вид и состав коррозионной среды | Выделение газа (да, нет) | Окраска раствора | Скорость коррозии ($r_1 \div r_2$) |
| Железная полоска | 0,2н. водный раствор H ₂ SO ₄ | | | |
| Стальная полоска | | | | |
| Коррозионный ГЭ | | Результаты расчетов | | |
| Уравнения анодной, катодной и токообразующей реакций | | Величины электродных потенциалов и ЭДС коррозионного ГЭ | | |
| (-) А: (+) К: Σ | | $\varphi_a = \varphi_{\frac{Fe^{2+}}{Fe}} =$ $\varphi_k = \varphi_{\frac{2H^+}{H_2}} =$ $E = \varphi_k - \varphi_a$ | | |

2) приведите уравнения анодной, катодной и токообразующей реакций;
3) используя уравнение Нернста, рассчитайте величины электродных потенциалов, а по ним величину ЭДС коррозионного ГЭ, если активности ионов H^+ и Fe^{2+} в растворе составляют соответственно 1,5 и 0,05 моль/л, а $p_{H_2} = 1$ атм;
4) напишите уравнение реакции обнаружения Fe^{2+} -ионов;
5) объясните причину различного поведения полосок в растворе. Какие компоненты входят в состав стали, какие из них являются легирующими? Поясните механизм повышения коррозионной устойчивости стали;
6) по времени появления и интенсивности окраски раствора, а также количеству выделяющихся пузырьков газа сделайте вывод о скорости коррозии испытуемых образцов (r_1 ÷ r_2), т.е. об их коррозионной стойкости.

Опыт 2. Влияние присутствия ингибитора в растворе на скорость электрохимической коррозии железа. В данном опыте изучается ингибирующее (замедляющее) действие уротропина (гексаметилентетрамина — $(CH_2)_6N_4$) на процесс электрохимической коррозии железа в кислотном растворе.

Последовательность проведения:

1) в две пробирки налейте по 2–4 мл 0,2н. водного раствора H_2SO_4 ;
2) в каждую опустите несколько кусочков (стружек) железа или 1–2 канцелярских скрепки;

3) содержимое пробирок нагрейте на пламени газовой горелки. Запишите наблюдения;
 4) в одну из пробирок добавьте измельченную таблетку уротропина, содержимое пробирки тщательно перемешайте интенсивным встряхиванием. Отметьте произошедшие изменения.

Обработка результатов:

1) исходные данные, наблюдения, уравнения протекающих реакций, результаты расчетов и выводы занесите в табл. Л.13.2;

Таблица Л.13.2

Результаты эксперимента

| Исходные данные | | Наблюдения | Выводы |
|--|---|---|--|
| Корродирующий образец | Вид и состав коррозионной среды | Выделение газа (да, нет) | Скорость коррозии ($r_2 \ddot{U} r_1$) |
| Железо в виде стружки, кусочков или скрепки | 0,2н. водный раствор H ₂ SO ₄ | | |
| | 0,2н. водный раствор H ₂ SO ₄ с уротропином | | |
| Коррозионный ГЭ | | Результаты расчетов | |
| Уравнения анодной, катодной и токообразующей реакций | | Величины электродных потенциалов и ЭДС коррозионного ГЭ | |
| <div>(–) А:</div> <div>(+) К:</div> <div>Σ</div> | | <div>$\varphi_a = \varphi_{\frac{Fe^{2+}}{Fe}} =$$\varphi_k = \varphi_{\frac{2H^+}{H_2}} =$</div> <div>$E = \varphi_{\frac{2H^+}{H_2}} - \varphi_{\frac{Fe^{2+}}{Fe}} =$</div> | |

2) приведите уравнения анодной, катодной и токообразующей реакций коррозионного ГЭ;

3) используя уравнение Нернста, рассчитайте величины электродных потенциалов, а по ним величину ЭДС коррозионного ГЭ, если активности H^+ - и Fe^{2+} -ионов в растворе составляют соответственно 1,2 и 0,06 моль/л, а $p_{H_2} = 0,1$ атм;

4) по составу, механизму защитного действия и условиям применения к какому классу, виду, типу ингибиторов относится уротропин $(CH_2)_6N_4$? Каков механизм его защитного действия?

5) по результатам испытаний сделайте вывод о скорости коррозии железа с ингибитором и без него ($r_2 \ddot{U} r_1$).

Опыт 3. Протекторная защита. В данном опыте рассматривается протекторная защита на примере электрохимической коррозии стали и свинца в кислотном растворе. В качестве протектора используется образец из цинка.

Последовательность проведения:

1) в две пробирки налейте по 2–4 мл 0,2н. водного раствора H_2SO_4 ;

2) в каждую добавьте по 2–4 капли водного раствора красной кровяной соли $K_3[Fe(CN)_6]$, являющейся реактивом для обнаружения ионов Fe^{2+} в растворе;

3) в первую поместите стальную полоску, во вторую — сборку, состоящую из соединенных (склепанных, сваренных, спаянных) вместе аналогичной стальной и цинковой полосок, т.е. находящихся в контакте;

4) запишите наблюдения (выделение газа, появление окрашивания и др.) и изменения, произошедшие с течением времени (через 5–10 мин) в обеих пробирках;

5) аналогичный эксперимент (по указанию преподавателя) проведите с полосками из свинца и свинца, находящегося в контакте с цинком, выполняя операции пп. 1–4 данного опыта. В качестве коррозионной среды возьмите 0,5н. водный раствор CH_3COOH , а реактива для обнаружения ионов Pb^{2+} — водный раствор KI .

Обработка результатов:

1) исходные данные, наблюдения, уравнения протекающих реакций и расчеты занесите в табл. Л.13.3;

Таблица Л.13.3

Результаты эксперимента

| № | Исходные данные | | | Наблюдения | |
|---|--------------------------------------|--|---|-------------------------|------------------|
| | Исследуемый образец | Вид и состав коррозионной среды | Стандартный потенциал φ^0 , В | Выделение газа (да,нет) | Окраска раствора |
| 1 | Стальная полоска | 0,2н. водный раствор H_2SO_4 | $\dots(\text{Mg}^{2+}/\text{Mg})$ $\dots(\text{Fe}^{2+}/\text{Fe})$ $\dots(\text{Zn}^{2+}/\text{Zn})$ | | |
| 2 | Спаянные стальная и цинковая полоски | | | | |
| № | Коррозионный ГЭ | | | Расчеты | |
| | Схема | Уравнения электродных реакций | | Стандартная ЭДС, В | |
| 1 | | $(-)\text{A}(\quad):$ $(+)\text{K}(\quad):$ | | Zn–Fe | $E^0 =$ |
| 2 | | $(-)\text{A}(\quad):$ $(+)\text{K}(\quad):$ | | Mg–Fe | $E^0 =$ |

2) объясните причину различий в поведении исследуемых образцов;

3) напишите уравнение реакции обнаружения Fe^{2+} -ионов;

4) приведите схемы коррозионных гальванических элементов и напишите уравнения электродных реакций;

5) какой из протекторов, цинк или магний, эффективнее для защиты изделий из железа? Ответ аргументируйте расчетами значений стандартной ЭДС пар Zn–Fe и Mg–Fe.

Опыт 4. Защита внешним потенциалом. В данном опыте рассматривается способ защиты, в основе которого лежит катодная поляризация, осуществляемая от внешнего источника постоянного тока. Используемая для этой цели установка (рис. Л.13.1) представляет собой стеклянный сосуд 1 с двумя электродами (железным и угольным в виде стержней, полос или пластин), закрепленными на панели 2. Роль защищаемой конструкции выполняет железный электрод 4, а вспомогательно-го анода — угольный 3, которые помещены в 0,5н. водный раствор NaCl 5, имитирующий токопроводящую коррозионную среду.

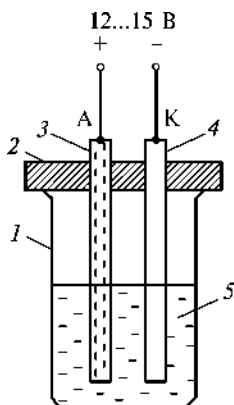


Рис. Л.13.1. Установка для осуществления катодной защиты внешним потенциалом:

1 — стеклянный стакан; 2 — панель; 3 — угольный стержень-анод; 4 — железный стержень-катод; 5 — токопроводящая коррозионная среда (0,5н. водный раствор NaCl)

Последовательность проведения:

- 1) соберите установку, изображенную на рис. Л.13.1, в которой железный стержень (катод) защищен внешним потенциалом;
- 2) в пробирку (до $\frac{1}{3}$ объема) и стакан (до $\frac{1}{2}$ объема) налейте 0,5н. водный раствор NaCl, добавьте туда по 2–4 капли раствора красной кровяной соли $K_3[Fe(CN)_6]$, являющейся реактивом для обнаружения ионов Fe^{2+} в растворе;
- 3) железные стержни (один расположен на панели вместе с угольным, другой — отдельно) зачистите наждачной бумагой и затем промойте под струей водопроводной воды;
- 4) электроды, расположенные на панели, подсоедините: железный к отрицательному, а угольный к положительному полюсам внешнего источника постоянного тока, затем опустите их в стакан с раствором;
- 5) отдельный железный стержень опустите в пробирку с раствором. Он будет служить

образцом сравнения (без защиты). Одновременно включите рубильник источника постоянного тока. Опишите происходящие изменения (выделение газа, окрашивание и др.). После этого рубильник отключите, электроды извлеките из раствора.

Обработка результатов:

- 1) исходные данные, наблюдения, уравнения протекающих реакций и выводы занесите в табл. Л.13.4;

Таблица Л.13.4

Результаты эксперимента

| Исходные данные | | Наблюдения | | Выводы |
|--|---------------------------------|--------------------------|--------------------------------|---|
| Исследуемый образец | Вид и состав коррозионной среды | Выделение газа (да, нет) | Окраска раствора | Электрохимическая коррозия (протекает, нет) |
| Железный стержень | 0,5н. водный раствор NaCl | | | |
| Железный стержень с защитой | | | | |
| Уравнения протекающих анодной, катодной и токообразующей реакций | | | | |
| при электрохимической коррозии | | | при защите внешним потенциалом | |
| (-) А: _____ | | | (+) А (): _____ | |
| (+) К: _____ | | | (-) К (): _____ | |
| Σ _____ | | | Σ _____ | |

- 2) где и почему быстрее появляется синяя окраска? Приведите соответствующее уравнение реакции;
- 3) уравнениями опишите анодную, катодную и токообразующую реакции, протекающие при электрохимической коррозии железа в нейтральной среде;
- 4) какому электрохимическому процессу аналогична защита внешним потенциалом? Почему не появляется окраска в этом случае? Подтвердите это аналогичными уравнениями;
- 5) сделайте выводы об эффективности защиты.

Опыт 5. Катодные и анодные металлические защитные покрытия. В данном опыте на примере электрохимической коррозии оцинкованного и луженого (покрытого оловом) железа в кислотном растворе рассматриваются механизмы защитного действия катодных и анодных покрытий.

Последовательность проведения:

- 1) в две пробирки налейте по 2–4 мл 0,2н. водного раствора H_2SO_4 ;
- 2) в каждую добавьте по 2–4 капли раствора красной кровяной соли $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$, являющейся реактивом для обнаружения ионов Fe^{2+} в растворе;
- 3) в первую поместите полоску луженого железа, во вторую — оцинкованного;
- 4) через десять минут сравните окраску растворов в обеих пробирках. Отметьте другие изменения, происходящие в них;
- 5) аналогичный эксперимент (по указанию преподавателя) проведите, взяв в качестве коррозионной среды 0,5н. водный раствор NaOH и выполнив пп. 1–4 данного опыта.

Обработка результатов:

- 1) исходные данные, наблюдения, уравнения протекающих реакций и выводы занесите в табл. Л.13.5;

Таблица Л.13.5

Результаты эксперимента

| № | Исходные данные | | | | Наблюдения | |
|---|-------------------------------|--|-----------------------------------|-----------------------------------|------------------------------|--------------------------|
| | Исследуемый образец | Вид и состав коррозион-ной среды | Потенциал металла φ^0 , В | | Окраска раствора | Выделение газа (да, нет) |
| | | | покрытия | основы | | |
| 1 | Полоска луже-ного железа | 0,2н. вод-ный раствор H_2SO_4 | $\dots(\text{Sn}^{2+}/\text{Sn})$ | $\dots(\text{Fe}^{2+}/\text{Fe})$ | | |
| 2 | Полоска оцинко-ванного железа | | $\dots(\text{Zn}^{2+}/\text{Zn})$ | | | |
| № | Коррозионный ГЭ | | | Выводы | | |
| | Схема | Уравнения электродных реакций | | Вид покрытия | Механизм защит-ного действия | |
| 1 | | $(-) \text{A} (\quad):$ $(+) \text{K} (\quad):$ | | | | |
| 2 | | $(-) \text{A} (\quad):$ $(+) \text{K} (\quad):$ | | | | |

- 2) объясните причину различий в коррозии образцов;
- 3) напишите уравнение реакции обнаружения Fe^{2+} -ионов;
- 4) приведите схемы и уравнения электродных реакций коррозионных ГЭ;
- 5) по значениям стандартных электродных потенциалов и на основании результатов коррозионных испытаний определите вид покрытия (катодное, анодное) и механизм его защитного действия (механический, электрохимический);
- 6) перечислите основные требования, предъявляемые к покрытиям.

Опыт 6. Цинкование меди. Цинкованием называют процесс нанесения покрытий из цинка на поверхность изделий. В данном опыте химическим методом с использованием щелочного цинкатного электролита предлагается изготовить такое покрытие на медном изделии и определить его вид (катодное или анодное).

Внимание! Опыт проводится в вытяжном шкафу

Последовательность проведения:

- 1) в фарфоровый тигель, наполненный до половины объема 2,8н. водным раствором NaOH, опустите медную пластину или монету;
- 2) насыпьте немного цинкового порошка и содержимое прокипятите в течение 10–15 мин;
- 3) затем образец тигельными щипцами извлеките из раствора, промойте под струей водопроводной воды, осушите фильтровальной бумагой и опишите его внешний вид: цвет и состояние (блестящая, матовая, шероховатая, пористая и др.) поверхности.

Обработка результатов:

- 1) исходные данные, условия проведения опыта, уравнения протекающих реакций и выводы занесите в табл. Л.13.6;

Таблица Л.13.6

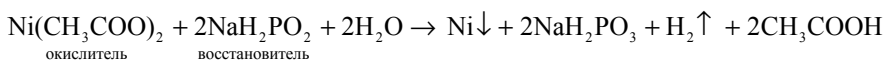
Результаты эксперимента

| Исходные данные и условия проведения опыта | | | | | Выводы |
|--|----------------------------------|------------------------|---|--|--|
| Обрабатываемый образец | Состав раствора | $t_{\text{кип}}$, мин | T , °C | Стандартный потенциал φ° , В | Вид покрытия и механизм защитного действия |
| Медная пластина или монета | 2,8н. раствор NaOH с Zn порошком | 10–15 | $T_{\text{кип}}$ | ...(Zn^{2+}/Zn) ...(Cu^{2+}/Cu) | |
| Уравнения протекающих анодной, катодной и токообразующей реакций | | | | | |
| при растворении цинка | | | при цинковании | | |
| (–) А: _____ (+) К: _____ Σ _____ | | | (–) А (Zn): _____ (+) К (Cu): _____ Σ _____ | | |

- 2) по значениям стандартных электродных потенциалов определите, к какому виду относится цинковое покрытие на меди (анодное, катодное) и каков механизм его защитного действия (механический, электрохимический);

- 3) объясните пути попадания цинка в раствор. Приведите уравнения соответствующих реакций. Помните, что цинк и его соединения (оксид, гидроксид) обладают амфотерными свойствами;
- 4) с помощью уравнений опишите реакции, протекающие при цинковании.

Опыт 7. Химическое никелирование стали. Никелированием называют процесс нанесения покрытий из никеля на поверхность изделий. В данном опыте предлагается изготовить химическим методом такое покрытие на образце из стали и определить его вид (катодное, анодное) путем проведения коррозионных испытаний. Основой метода является следующая окислительно-восстановительная реакция:



Внимание! Опыт проводится в вытяжном шкафу

Последовательность проведения:

- 1) стальной образец (в виде полоски или пластины) зачистите наждачной бумагой;
- 2) поместите его на 30 мин в ванну (стакан или какую-либо другую емкость) с раствором для никелирования состава, г/л: 15(Ni(CH₃COO)₂), 30(NaH₂PO₂), 15(NH₂CH₂COOH — глицин), нагретым предварительно на песчаной бане до температуры 97...98 °С. Опишите происходящие изменения (выделение газа, изменение цвета и др.);
- 3) по окончании обработки образец тигельными щипцами извлеките из раствора, промойте под струей водопроводной воды, а затем осушите фильтровальной бумагой. Опишите внешний вид обработанного образца: цвет и состояние (блестящая, матовая, шероховатая, пористая и др.) его поверхности;
- 4) проведите коррозионные испытания никелированного и контрольного (без покрытия) образцов по способу, описанному в опытах 3 и 5.

Обработка результатов:

- 1) условия проведения опыта и наблюдения занесите в табл. Л.13.7;

Таблица Л.13.7

Результаты эксперимента

| Условия проведения опыта | | | Наблюдения | |
|-------------------------------|----------------|---------------|---------------------------------|--------------------------|
| Обрабатываемый образец | <i>t</i> , мин | <i>T</i> , °С | Изменение внешнего вида образца | Выделение газа (да, нет) |
| Стальная полоска или пластина | | | | |

- 2) результаты проведенных коррозионных испытаний представьте в форме, аналогичной табл. Л.13.5;
- 3) ответьте на вопросы и выполните требования пп. 2—6 обработки результатов опыта 5.

Опыт 8. Воронение стали. В данном опыте химическим оксидированием предлагается изготовить оксидное покрытие на стали. Свое название способ получил по цвету образующегося покрытия (цвета «воронова крыла» — черного, синего или коричневого), которое состоит в основном из Fe_3O_4 ($\text{FeO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$).

Внимание! Опыт проводится в вытяжном шкафу

Последовательность проведения:

- 1) стальной образец (в виде пластины или полоски) предварительно обезжирьте. Для этого поместите его на 10 мин в ванну (стакан или какую-либо другую емкость) с горячим раствором состава, г/л: 15(NaOH), 25(Na_2CO_3), 10(Na_3PO_4);
- 2) по истечении времени образец тигельными щипцами извлеките и промойте под струей водопроводной воды. Опишите его внешний вид: цвет и состояние (блестящая, матовая, шероховатая, пористая и др.) поверхности;
- 3) после этого образец поместите на 10 мин в ванну с раствором для воронения состава, г/л: 20(NaNO_2), 50(NaNO_3), 700(NaOH). Процесс проводите при температуре 138...142 °С;
- 4) по окончании образец тигельными щипцами извлеките из раствора, промойте под струей водопроводной воды, а затем осушите фильтровальной бумагой. Опишите его внешний вид (см. п. 2);
- 5) проведите сравнительные испытания на коррозионную стойкость вороненого и контрольного образцов. Для этого на их поверхность нанесите по одной капле 0,1н. водного раствора CuSO_4 . Отметьте время появления на ней красно-бурых осадков меди.

Обработка результатов:

- 1) исходные данные, результаты измерений, уравнения протекающих реакций и выводы занесите в табл. Л.13.8.

Таблица Л.13.8

Результаты эксперимента

| Исходные данные | | Результаты измерений | Выводы |
|-------------------------------|---------------------|-------------------------------------|-------------------------------------|
| Испытуемый образец стали | Внешний вид образца | Время появления осадка Cu t , мин | Коррозионная стойкость (выше, ниже) |
| Вороненый | | | |
| Контрольный | | | — |
| Уравнения протекающих реакций | | | |
| при воронении | | при коррозионных испытаниях | |
| | | | |

- 2) по времени появления красно-бурого осадка меди на поверхности сделайте вывод о том, у какого из образцов выше коррозионная стойкость. Объясните причину их различного поведения;

- 3) напишите уравнения реакций, протекающих при воронении и испытании на коррозионную стойкость образцов. Определите степень окисления железа в Fe_3O_4 .

Опыт 9. Химическое оксидирование магния и его сплавов. В данном опыте предлагается провести оксидирование образца из магния или его сплава в растворе окислителя, в результате которого на его поверхности образуется оксидная пленка, и сравнить коррозионную стойкость оксидированного и неоксидированного (контрольного) образцов.

Последовательность проведения:

- 1) образец (в виде пластины или полоски) из магния или его сплава предварительно обезжирьте двух- трехкратной протиркой ватным тампоном или матерчатой салфеткой, пропитанных одним из растворителей: ацетоном, уайт-спиритом, бензином и др.;
- 2) после испарения растворителя образец промойте под струей водопроводной воды. Опишите внешний вид образца: цвет и состояние (блестящая, матовая, шероховатая, пористая и др.) его поверхности;
- 3) образец поместите в ванну с одним из двух водных растворов для оксидирования состава, г/л: первый — $200(\text{CrO}_3)$, второй — $30\ldots 50(\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7)$, $8\ldots 12(\text{KAl}(\text{SO}_4)_2)$, $3\ldots 5(\text{CH}_3\text{COOH})$. Оксидирование ведут в течение 10 мин при температуре $50\ldots 60^\circ\text{C}$ в растворе 1 и при температуре $20\ldots 30^\circ\text{C}$ в растворе 2;
- 4) по окончании процесса образец тигельными щипцами извлеките из раствора, промойте под струей водопроводной воды, а затем осушите фильтровальной бумагой. Опишите внешний вид образца (см. п. 2);
- 5) проведите сравнительные испытания на коррозионную стойкость оксидированного и неоксидированного (контрольного) образцов, поместив их в подкисленный раствор CuSO_4 , содержащий NaCl . Отметьте происходящие изменения.

Обработка результатов:

- 1) исходные данные, результаты измерений, уравнения протекающих реакций и выводы занесите в табл. Л.13.9;

Таблица Л.13.9

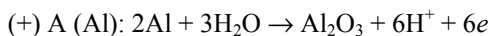
Результаты эксперимента

| Исходные данные | | Результаты измерений | Выводы |
|--------------------------------|------------------------------|--|-------------------------------------|
| Испытуемый образец магния | | Время появления осадка Cu t , мин | Коррозионная стойкость (выше, ниже) |
| Вид | Цвет и состояние поверхности | | |
| Оксидированный | | | |
| Неоксидированный (контрольный) | | | — |
| Уравнения протекающих реакций | | | |
| при оксидировании | | при коррозионных испытаниях | |
| | | $\text{MgO} + \text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow$ $\text{Mg} + \text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow$ $\text{Mg} + \text{CuSO}_4 \rightarrow$ | |

- 2) по времени появления красно-бурого осадка меди сделайте вывод о том, у какого из образцов выше коррозионная стойкость и почему?

3) приведите уравнения реакций, протекающих при оксидировании и испытании на коррозионную стойкость образцов.

Опыт 10. Анодирование алюминия. Анодное окисление алюминия проводят в растворах серной, фосфорной и др. кислот. При этом процесс описывается уравнением:



Образующееся на поверхности покрытие (пленка) из Al_2O_3 достигает толщины до 500 мкм и состоит из двух слоев: плотного барьерного, толщиной 0,01–0,10 мкм и расположенного непосредственно на поверхности металла, и внешнего пористого толщиной до 200–400 мкм. Рост покрытия происходит со стороны металла, причем увеличивается в толщине только пористый слой. Для повышения защитных свойств покрытия изделия из алюминия дополнительно обрабатывают вначале паром или горячей водой, а затем разбавленным горячим раствором солей-пассиваторов (Na_2CrO_4 , $\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$). Такой процесс получил название наполнения покрытия (пленки).

При обработке паром образуется гидроксид алюминия, а в растворах солей-пассиваторов — более устойчивое соединение типа $(\text{AlO})_2\text{CrO}_4$. В результате происходит заполнение ими пор и закрытие внешнего слоя.

Введение в раствор для анодирования красителей позволяет получать оксидные покрытия различного цвета: от черного до золотого.

В данном опыте предлагается провести анодирование образца из алюминия, а затем испытать его на коррозионную стойкость. Для анодирования используют установку, аналогичную установке опыта 4 (рис. Л.13.2).

Внимание! Опыт проводится в вытяжном шкафу

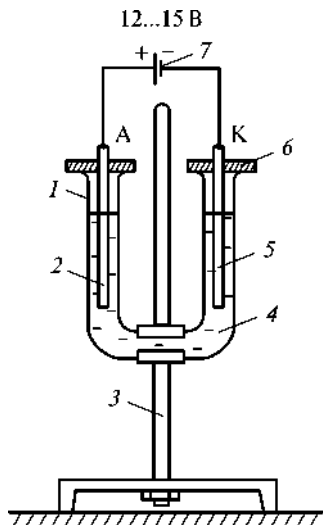


Рис. Л.13.2. Установка для анодного окисления (анодирования) алюминия:

1 — стеклянная U-образная трубка; 2 — алюминиевый образец-анод; 3 — металлический штатив с лапкой; 4 — электролит (4н. водный раствор H_2SO_4); 5 — свинцовый образец-катод; 6 — панель; 7 — источник постоянного тока с напряжением 12...15 В

Последовательность проведения:
1) обезжиренный (см. пп. 1–2 опыта 9) и промытый под струей водопроводной воды алюминиевый образец (в виде пластины или полоски) подсоедините в качестве анода к положительному полюсу внешнего источника постоянного тока с напряжением 12...15 В, а свинцовый — в качестве катода к его отрицательному полюсу (см. рис. Л.13.2);

2) погрузите электроды на 4–6 см в электролит (4н. водный раствор H_2SO_4), которым заполнен электролизер объемом 100–300 мл — химический стакан или U-образный сосуд (рис. Л.13.2);

3) проверив контакты и включив рубильник, про-

пускайте в течение 15–20 мин ток при анодной плотности, равной 100...200 А/м²;
 4) по истечении времени отключите рубильник, извлеките алюминиевый образец, промойте его под струей водопроводной воды и опишите внешний вид: цвет и состояние (блестящая, гладкая, шероховатая, пористая и др.) его поверхности;
 5) анодированный образец опустите на 5...10 мин в один из растворов анилинового красителя (табл. Л.13.10а);

Таблица Л.13.10а

Состав растворов для окрашивания анодированного алюминия

| Цвет покрытия | Состав раствора | Температура раствора T , °С |
|----------------------------|--|-------------------------------|
| Синий Желтый Красный | 1%-ный (масс.) водный раствор соответственно анилинового голубого, желтого или красного | 20–25 |
| Под «золото» | Водный раствор состава, г/л: 0,1 (красителя оранжевого марки «2Ж»), 0,001 (красителя кислотного черного марки «М»), 0,05 (сода кальцинированной) | 60 |
| Черный | Водный раствор состава, % (масс.): 0,5 (анилиново-го черного красителя для шерсти), 0,5 (анилинового черного красителя марки «ФФ») | 80–90 |

6) по истечении времени образец тигельными щипцами извлеките, промойте под струей водопроводной воды, осушите фильтровальной бумагой и снова опишите внешний вид (см. п. 4);

7) проведите сравнительные испытания на коррозионную стойкость неанодированного, анодированного и анодированного с пропиткой анилиновым красителем образцов, для чего образцы поместите на 10 мин в подкисленный серной кислотой раствор CuSO_4 , содержащий NaCl . Отметьте различия в поведении образцов (начало выделения газа, время появления красно-бурого осадка меди и др.).

Обработка результатов:

1) исходные данные, результаты измерений, уравнения протекающих реакций и выводы занесите в табл. Л.13.10б;

Таблица Л.13.10б

Результаты эксперимента

| Исходные данные | | Результаты измерений | Выводы |
|--|------------------------------|--|-------------------------------------|
| Испытуемый образец алюминия | | Время появления осадка Cu t , мин | Коррозионная стойкость (выше, ниже) |
| Вид | Цвет и состояние поверхности | | |
| Контрольный (неанодированный) | | | — |
| После анодирования | | | |
| После анодирования и пропитки красителем | | | |

Окончание табл. Л.13.106

| Уравнения протекающих реакций | |
|-------------------------------|---|
| при анодировании | при коррозионных испытаниях |
| (+)A(Al): | $\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow$ |
| (-)K(Pb): | $\text{Al} + \text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow$ |
| Σ | $\text{Al} + \text{CuSO}_4 \rightarrow$ |

2) по времени появления осадка меди сделайте вывод о том, у какого из образцов выше коррозионная стойкость и почему?

3) приведите уравнения процессов, происходящих при оксидировании и испытании на коррозионную стойкость образцов.

Опыт 11. Хроматирование цинка. Хроматированием называют процесс создания покрытий из малорастворимых хроматов и дихроматов на поверхности металлов. В данном опыте предлагается получить покрытие в виде ZnCrO_4 на поверхности цинкового образца (гранулы или пластины) и оценить его защитные свойства при электрохимической коррозии в кислотном растворе.

Обычно хроматирование цинковых и оцинкованных изделий осуществляют в растворе состава, г/л: 12...17(H_2SO_4), 200($\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) в течение 5–30 с. От времени обработки зависит окраска пленки. При выдержке в течение 5 с — цвет пленки радужный с зеленоватым оттенком. При дальнейшем увеличении времени цвет меняется от желтого до коричневого.

П о с л е д о в а т е л ь н о с т ь п р о в е д е н и я:

- 1) налейте в пробирку 2–4 мл 0,1 н. водного раствора HCl ;
- 2) поместите в нее гранулу или пластину цинка. Запишите наблюдения: выделение пузырьков газа, изменение цвета и состояния (блестящая, матовая, шероховатая, пористая и др.) поверхности;
- 3) когда начнется интенсивное выделение газа, добавьте несколько кристалликов $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ или $\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ и содержимое пробирки тщательно перемешайте интенсивным встряхиванием. После этого отметьте произошедшие изменения.

О б р а б о т к а р е з у л ь т а т о в:

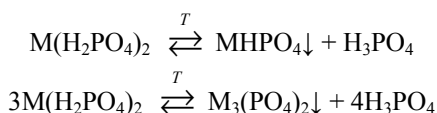
- 1) исходные данные, уравнения протекающих реакций и выводы занесите в табл. Л.13.11;
- 2) какой газ выделяется при травлении образца? Почему он выделяется не сразу? Приведите уравнения соответствующих реакций;
- 3) объясните причину замедления и последующего практически полного прекращения выделения водорода после добавления дихромата калия. Напишите уравнение, иллюстрирующее процесс хроматирования. Обладает ли защитными свойствами данное покрытие при электрохимической коррозии? Сделайте выводы о механизме его защитного действия.

Таблица Л.13.11

Результаты эксперимента

| Исходные данные | | | |
|--|--|-------------------------------------|------------------------------|
| Вид и состав раствора | | Исследуемый образец цинка | |
| для травления | для хроматирования | Вид | Цвет и состояние поверхности |
| 0,1н. водный раствор HCl | 0,1н. водный раствор HCl, содержащий K ₂ Cr ₂ O ₇ | После травления (до хроматирования) | |
| | | После хроматирования | |
| Уравнения протекающих реакций | | | Выводы |
| при травлении | при хроматировании | Механизм защитного действия | |
| ZnO + HCl → (-)А: (+)К: _____ Σ | K ₂ Cr ₂ O ₇ + H ₂ O ⇌ Zn + HCl → Zn ²⁺ + CrO ₄ ²⁻ → Zn + HCl + K ₂ Cr ₂ O ₇ + H ₂ O → | | |

Опыт 12. Фосфатирование стали. Фосфатированием называют процесс создания покрытий из малорастворимых фосфатов на поверхности металлов. В данном опыте предлагается получить покрытие из MnPO_4 и $\text{M}_3(\text{PO}_4)_2$ на стали, где М — Fe, Mn, Zn. Для этого стальное изделие обрабатывают горячим раствором однозамещенных фосфатов марганца, железа, цинка ($\text{M}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$). В результате на поверхности образуется пористое кристаллическое покрытие с высокой адгезией из нерастворимых двух- и трехзамещенных фосфатов:



Для ускорения процессов разложения в раствор вводят ускорители в виде ионов Cu^{2+} , ClO_3^- , NO_3^- . Образованию покрытия предшествуют процессы ионизации железа на анодных участках: (–) А: $\text{Fe} \rightarrow \text{Fe}^{2+} + 2e$ и выделения водорода на катодных: (+) К: $2\text{H}^+ + 2e \rightarrow \text{H}_2\uparrow$. Железо, переходящее в раствор, связывает фосфорную кислоту, сдвигая тем самым равновесия приведенных выше реакций вправо (в сторону продуктов). Фосфатные покрытия не обеспечивают надежной защиты от коррозии, поэтому их используют преимущественно как грунт под лакокрасочные покрытия.

Последовательность проведения:

1) обезжиренный (см. пп. 1–2 опыта 8, обратите внимание на цвет и состояние его поверхности) стальной образец (в виде пластины или полоски) поместите на 10 мин в ванну (стакан или какую-либо другую емкость) с электролитом для фосфатирова-

ния — в водный раствор состава, г/л: 3 (препарата «Мажеф» — $\text{Fe}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 + 10\text{Mn}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$), 2(CuO), нагретый до температуры 98 °С;

2) по истечении времени образец тигельными щипцами извлеките, промойте под струей водопроводной воды, а затем осушите фильтровальной бумагой. Опишите его внешний вид, указав цвет и состояние (блестящая, гладкая, шероховатая, пористая и др.) его поверхности.

Обработка результатов:

1) исходные данные и уравнения протекающих реакций занесите в табл. Л.13.12;

Таблица Л.13.12

Результаты эксперимента

| Исходные данные | | | Уравнения реакций, протекающих при фосфатировании и предшествующих ему |
|--|---------------------------|------------------------------|--|
| Вид и состав раствора для фосфатирования | Исследуемый образец стали | | |
| | Вид | Цвет и состояние поверхности | |
| Водный раствор состава, г/л: 3 (препарата «Мажеф»), 2(CuO) | После обезжиривания | | |
| | После фосфатирования | | |

2) какой газ выделяется при фосфатировании? Подтвердите соответствующими уравнениями;

3) приведите уравнения, иллюстрирующие процесс фосфатирования. Какова роль ионов Cu^{2+} в растворе?

4) обладает ли фосфатное покрытие защитными свойствами?

IX ♦

ОСНОВЫ ПРАКТИЧЕСКИХ ЗАНЯТИЙ

**20 ♦ Правила поведения
и порядок работы
в химической
лаборатории**

**21 ♦ Реактивы, посуда
и оборудование
учебной химической
лаборатории**

22 ♦ Техника эксперимента

Лабораторные работы наряду с лекциями и практическими занятиями являются неотъемлемой частью любого курса химии. Благодаря этой форме занятий при изучении общей химии в техническом университете студенты на практике знакомятся с лабораторным оборудованием, приборами и установками, а также осваивают основные несложные методы проведения эксперимента и изучают химические свойства веществ.

При домашней подготовке к лабораторной работе студент должен хорошо изучить теорию по теме, используя учебники, методические разработки и конспекты лекций. При выполнении лабораторной работы необходимо четко представлять себе ее цель и этапы, при возникновении вопросов следует обращаться к преподавателю.

В химической лаборатории всегда присутствуют источники повышенной опасности, к которым относятся сами химикаты, часто являющиеся агрессивными, ядовитыми, пожаро- или взрывоопасными, а также электро- и газовые приборы. В связи с этим все работающие должны строго выполнять правила техники безопасности. Эти правила преподаватель специально излагает на вводном занятии.

20.1. Общие требования

При выполнении опытов в химической лаборатории нужно соблюдать следующие правила.

1. Содержать рабочее место в чистоте и порядке, проводить эксперименты в чистой посуде.

2. Сухие вещества отбирать чистой ложечкой или шпателем. При отливании жидкостей из склянок этикетка должна находиться на верхней стороне емкости (под рукой) во избежание загрязнения стекающими каплями.

3. Избыток твердых и жидких реактивов нельзя возвращать в склянки, где они хранятся.

4. Пробки и крышки от банок с реактивами следует класть на стол в перевернутом виде, т.е. поверхностью, не соприкасающейся с веществом. При этом важно не перепутать пробки от разных емкостей.

5. Реактивы общего пользования (в том числе стоящие в вытяжном шкафу) нельзя уносить на свое рабочее место.

6. Если не конкретизируется количество вещества, необходимое для проведения опыта, то твердое вещество следует брать в количестве, покрывающем дно пробирки, а жидкости наливать 15...20 % от объема пробирки.

7. Остатки металлов после проведения опытов нельзя выбрасывать в раковину во избежание засорения гидрозатвора, их нужно собирать в специальную банку. Остатки концентрированных кислот, щелочей, горючих веществ (например, органических растворителей) сливать в склянки, стоящие в вытяжном шкафу. Дорогие реактивы (например, соли драгоценных металлов) не выбрасывать, а собирать в специальную емкость.

8. Отходы (битую посуду, использованные фильтры, индикаторную бумагу, спички и др.) выбрасывать в урны для мусора.

9. Запрещается выполнять опыты, не описанные в руководстве к лабораторной работе.

10. Во избежание загрязнения и порчи одежды реактивами в лаборатории следует находиться в халате. При работе с концентрированными кислотами, щелочами, щелочными металлами и другими веществами, обладающими повышенной химической активностью, применять защитные очки.

11. Для ополаскивания вымытой посуды и приготовления водных растворов нужно использовать дистиллированную воду.

20.2. Техника безопасности и противопожарная безопасность

Основные правила техники безопасности и противопожарной безопасности при работе в химической лаборатории сводятся к следующим положениям.

1. Нельзя загромождать проходы между столами и рабочие места лишними предметами.

2. Опыты с ядовитыми, неприятно пахнущими веществами, а также с концентрированными растворами кислот и щелочей нужно проводить в вытяжном шкафу; с легковоспламеняющимися жидкостями — на безопасном расстоянии от открытого огня и нагревательных приборов.

3. При переливании реактивов, нагреве жидкостей или сплавлении веществ запрещается наклоняться над отверстиями сосудов во избежание попадания брызг в глаза, на кожу или на одежду.

4. При нагреве раствора в пробирке ее отверстие нужно направлять в противоположную от себя и работающих вблизи соседей сторону, так как при местном перегреве жидкости возможен ее выброс.

5. При идентификации веществ по запаху нельзя близко наклоняться над склянкой и сильно вдыхать пары; сосуд нужно держать на расстоянии, а пары вещества вместе с воздухом направить к себе легким взмахом ладони и осторожно понюхать.

6. В лаборатории запрещается принимать пищу, курить, громко разговаривать, брать вещества или дотрагиваться до них руками и пробовать на вкус.

7. Разбавляя концентрированные растворы кислот, особенно серной, следует приливать всегда небольшими порциями при перемешивании кислоту в воду, но не наоборот.

8. При работе со щелочными металлами необходимо избегать их контакта с водой (возможность самовоспламенения!). Остатки этих металлов нельзя выбрасывать в урну, их следует сдать лаборанту.

9. Все работы с агрессивными веществами, например, с твердыми щелочами, фосфорным ангидридом, а также с концентрированными раствора-

ми кислот и щелочей необходимо проводить с использованием индивидуальных средств защиты (защитных очков и резиновых перчаток). Рабочее место следует тщательно очищать от остатков этих веществ.

10. При включении электроприбора в сеть соединительный шнур сначала подключить к прибору, а затем к розетке. При отключении прибора операции со шнуром проводить в обратном порядке.

11. Следует осторожно обращаться с открытым пламенем и нагревательными приборами. При зажигании газовой горелки сначала необходимо поднести горящую спичку или зажигалку к горелке, а затем открыть кран.

12. Для тушения пожара в лаборатории использовать углекислотные огнетушители, песок, воду, листовой асбест, войлок (кошму).

13. При возникновении очага возгорания необходимо обесточить рабочее место, отключить газовый стояк и гасить огонь имеющимися средствами пожаротушения в зависимости от природы очага:

воспламенившиеся горючие жидкости нельзя гасить водой, для тушения применять твердую углекислоту, песок или лист асбеста;

горящие щелочные металлы нельзя гасить углекислотой или водой, для ликвидации возгорания применять сухой песок;

горящий фосфор гасят водой или мокрым песком.

14. При невозможности ликвидации очага возгорания собственными силами следует без промедления вызывать пожарную команду.

20.3. Оказание помощи при несчастных случаях

В любой химической лаборатории по правилам техники безопасности должна находиться медицинская аптечка с утвержденным минимальным набором лекарств, необходимых для оказания первой помощи при несчастных случаях. Большинство травм в лаборатории происходит не от незнания правил техники безопасности, а от пренебрежения ими по различным причинам. Если повреждение (чаще всего это порезы стеклом, химические или термические ожоги) легкое, пострадавшему оказывается первая медицинская помощь силами сотрудников лаборатории. В серьезных случаях травмирования необходимо после оказания первой помощи срочно вызвать врача.

При порезах стеклом из раны удаляют осколки, промывают ее раствором перманганата калия, пероксида водорода или спиртом, края обрабатывают спиртовым раствором йода. Затем накладывают повязку из бинта.

При ожоге кожи концентрированными растворами кислот место ожога промывают большим количеством воды или 2%-ным раствором гидрокарбоната натрия. Затем накладывают повязку из ваты, смоченной 3%-ным

раствором перманганата калия или раствором танина. Если на кожу попала концентрированная щелочь, место ожога промывают большим количеством воды или 2%-ным раствором уксусной кислоты, после чего накладывают такую же повязку, как при ожоге концентрированными растворами кислот. При промывке мест химических ожогов следует использовать холодную или имеющую комнатную температуру воду. Применение горячей воды может усугубить ожог.

При попадании капель кислоты или щелочи на слизистую оболочку глаза необходимо сразу же промыть поврежденный глаз большим количеством воды комнатной температуры, после чего закапать 1–2 капли касторового масла и обратиться к окулисту.

При термическом ожоге горячими жидкостями или твердыми предметами (металлы, стекло и др.) пострадавший участок кожи смачивают 3%-ным раствором перманганата калия, а затем накладывают повязку с мазью от ожогов.

В случае отравления ядовитыми газами (хлор, пары брома, сероводород, угарный газ и др.) пострадавшего следует немедленно вывести на свежий воздух и обратиться к врачу.

20.4. Рабочий журнал

Все проводимые опыты, описание действий и наблюдений экспериментатора, расчеты, графики и выводы по выполняемой лабораторной работе должны быть отражены в рабочем журнале. Для рабочего лабораторного журнала удобно использовать общую тетрадь в клетку. В подписи журнала указывают фамилию и инициалы студента, номер группы и название практикума. Записи следует вести только чернилами кратко, четко и аккуратно.

Полученные результаты нужно заносить только в лабораторный журнал. Использование разного рода черновиков не допускается. Если результат изображен ошибочно, его аккуратно зачеркивают и сверху записывают правильные цифры. Нельзя исправлять одни цифры на другие, так как это ведет к небрежному оформлению отчета и нечеткости записи.

При оформлении отчета по лабораторной работе необходимо придерживаться следующего порядка изложения сведений:

- 1) дата выполнения и название лабораторной работы;
- 2) краткая теоретическая часть;
- 3) экспериментальная часть:
 - последовательность операций и условия проведения опытов;
 - схема прибора или установки;
 - качественные характеристики эксперимента (изменение окраски реагентов, описание выделившихся газов и осадков);

количественные характеристики опыта (объемы и концентрации использованных растворов, объем выделившегося газа, изменение температуры, электрической проводимости или других свойств реакционной среды и т.д.);

результаты измерений удобно представлять в табличной форме;

уравнения реакций пишут со стехиометрическими коэффициентами;

подробные расчеты с выводом размерностей величин;

графики экспериментальных зависимостей, которые лучше всего выполнять карандашом на бледной миллиметровой бумаге, а в случае ее отсутствия — на тетрадном листе в клетку;

выводы;

4) ответы на контрольные вопросы, имеющиеся в руководстве или выданные преподавателем.

Подробнее остановимся на количественных характеристиках эксперимента. Их выражают в виде чисел, показывающих, как изменяется некоторое свойство системы (функция) при изменении какого-либо параметра (аргумента). Например, скорость химической реакции возрастает при увеличении температуры системы и концентрации взаимодействующих веществ; ионное произведение воды увеличивается с ростом температуры и т.д.

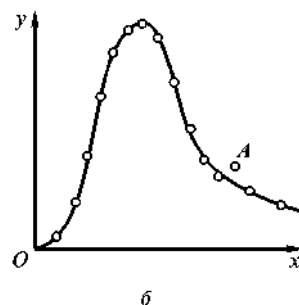
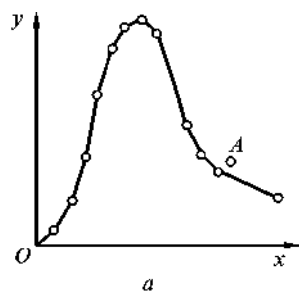


Рис. 20.1. Построение графика по экспериментальным точкам:

a — неправильно; *б* — правильно; *A* — выпавшая (ошибочная) точка

При проведении опыта математическую связь указанных функции и аргумента сначала выражают в табличной форме в виде трех столбцов: номер опыта, значение аргумента, значение функции. Однако табличные данные при всей полноте количественного описания эксперимента не обладают наглядностью, поэтому таблицы в опытах всегда дополняются графиками. По графику можно судить о характере изменения функции. На нем четко видны так называемые характерные точки (экстремумы функции, точки перегиба, точки изменения наклона линий) и ошибки измерений (выпадающие точки).

По оси абсцисс откладывают значения аргумента, а по оси ординат — значения функции. Возле осей указывают обозначения величин и их размерности. Масштабы по осям выбирают таким образом, чтобы углы наклона линий графика были близки к 45° . Для удобства определения координат любой точки на расстоянии между двумя соседними делениями оси должны размещаться одна, две, пять или десять единиц размерности из-

По оси абсцисс откладывают значения аргумента, а по оси ординат — значения функции. Возле осей указывают обозначения величин и их размерности. Масштабы по осям выбирают таким образом, чтобы углы наклона линий графика были близки к 45° . Для удобства определения координат любой точки на расстоянии между двумя соседними делениями оси должны размещаться одна, две, пять или десять единиц размерности из-

меряемой величины (либо то же число, умноженное на $10^{\pm n}$, где n — целое число).

Для построения графика экспериментальные точки нужно соединить между собой. Наиболее простой способ соединения всех точек ломаной линией (рис. 20.1, *а*) обычно не применяется, так как это означает скачкообразный характер соотношения между функцией и аргументом. Гораздо более распространенной в природе является плавная зависимость свойства системы (функции) от ее параметра (аргумента), поэтому через экспериментальные точки проводят некоторую усредненную плавную кривую, не обязательно включающую все точки (рис. 20.1, *б*). Точки, удаленные от кривой, указывают на ошибку в эксперименте или в расчете. Этот экспериментальный график может быть с определенной степенью точности описан (аппроксимирован) математической функцией $y = f(x)$, выраженной в виде формулы (уравнения).

При сравнении на одном графике экспериментальных данных с близко расположенными расчетными экспериментальную кривую обычно не строят, чтобы не загромождать рисунок. Для разных условий эксперимента (давления, температуры) или нескольких объектов изучения используют различные обозначения экспериментальных точек (обычно крестики, зачерненные и светлые геометрические фигуры).

Графики можно использовать для операций графической интерполяции или экстраполяции. Интерполяцией называется нахождение неизвестного значения функции $y = f(x)$, лежащего между двумя экспериментальными значениями $y_1 - y_2$, т.е. внутри некоторого интервала. Если неизвестное значение функции находится вне интервала расположения экспериментальных точек, нахождение этого значения называется экстраполяцией. При проведении экстраполяции делается предположение о сохранении функциональной зависимости $y = f(x)$ вне интервала проведения эксперимента.

Для проведения графической интерполяции по большому числу экспериментальных точек, показывающих форму графика, строят усредненную кривую зависимости $y = f(x)$ (рис. 20.2), после чего определяют значение функции y при любом заданном значении аргумента x (или наоборот) внутри интервала расположения экспериментальных точек.

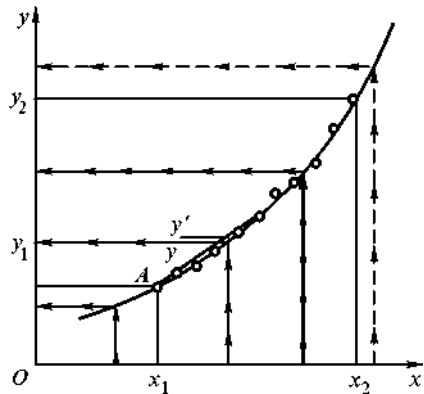


Рис. 20.2. Графическая интерполяция (сплошные линии со стрелками) и экстраполяция (пунктирные линии со стрелками) по экспериментальным точкам; $x_1 - x_2$ — интервал проведения эксперимента

Для проведения графической экстраполяции плавную усредненную кривую зависимости $y = f(x)$ продолжают влево и вправо за пределы интервала проведения эксперимента с сохранением характера зависимости, после чего снимают значение y при заданном x (или наоборот). Точность снимаемых данных можно увеличить, если аппроксимировать зависимость $y = f(x)$ математическим уравнением и по нему производить вычисления.

Иногда для удобства вычислений функциональную зависимость $y = f(x)$ (кривая) на некотором малом участке AB аппроксимируют отрезком прямой. В этом случае интерполяцию называют линейной и ее результат y' будет отличаться от y . Линейную интерполяцию удобно применять при выражении экспериментальных данных в табличной форме как предварительный этап расчета.

21 ♦ Реактивы, посуда и оборудование учебной химической лаборатории

21.1. Реактивы

Все вещества и их растворы в лабораториях хранятся в бутылках, склянках и других емкостях с этикетками, на которых написаны формулы или названия реагентов и при необходимости указана концентрация раствора. Емкости закрываются резьбовыми крышками или хорошо подогнанными стеклянными пробками. Большинство реагентов в лаборатории хранится на полках. Исключение составляют концентрированные кислоты, щелочи, неприятно пахнущие и сильно летучие вещества, которые обычно располагают в вытяжном шкафу.

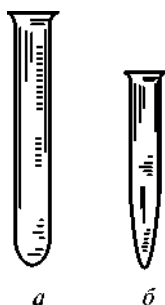
По степени очистки реактивы подразделяют на шесть классов (квалификаций):

- 1) технические (техн.);
- 2) очищенные (оч.);
- 3) чистые (ч.);
- 4) чистые для анализа (ч.д.а.);
- 5) химически чистые (х.ч.);
- 6) особо чистые (о.ч.).

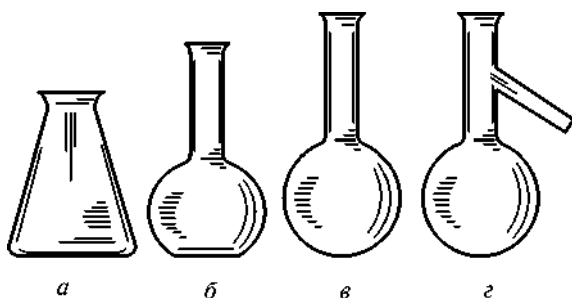
По мере увеличения номера квалификации возрастает степень очистки вещества. В особо чистых реактивах содержится ничтожно мало примесей (10^{-10} – 10^{-5} %). Для лабораторных опытов чаще всего используются реактивы квалификации «ч.», «ч.д.а.» и «х.ч.».

21.2. Посуда

При проведении химического превращения в лабораторных условиях в качестве «реактора» используется какая-либо химическая посуда. Чаще всего ее изготавливают из специальных сортов стекла. Основные требования, предъявляемые к стеклу, — устойчивость к воздействию химических реагентов и способность противостоять резким колебаниям температуры. Выполнение первого требования обусловлено химическим составом, а второго — малым значением температурного коэффициента объемного расширения. Повышенной термической устойчивостью отличается посуда, изготовленная из стекла марки «Пирекс» (температура размягчения около 800 °C) или из кварца (температура размягчения около 1600 °C).

**Рис. 21.1.** Пробирки:

а — цилиндрической;
б — конической формы (для центрифугирования)

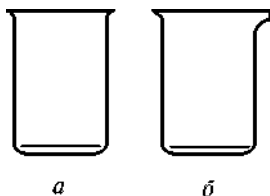
**Рис. 21.2.** Колбы:

а — коническая (Эрленмейера); *б* — плоскодонная; *в* — круглодонная; *г* — с боковым отводом (Вюрца)

Существенным недостатком стекла является хрупкость. Если стеклянная посуда не нагревается во время опытов, то ее иногда для увеличения устойчивости к удару покрывают снаружи пленками органических полимеров, например поливинилхлорида.

В предлагаемых лабораторных работах многие реакции удобно проводить в пробирках, имеющих цилиндрическую (рис. 21.1, *а*) или коническую (рис. 21.1, *б*) формы и размещающихся в пластмассовых, металлических или деревянных штативах. Объем цилиндрических пробирок составляет обычно 10...15 мл, конических 5...7 мл. На конические пробирки заводским способом может быть нанесена градуировочная шкала. Они могут применяться как мерная посуда.

Для проведения опытов используют различные колбы (рис. 21.2) — конические (колбы Эрленмейера), плоскодонные, круглодонные, с боковым отводом (колбы Вюрца) и химические стаканы (рис. 21.3), часто имеющие для удобства слива жидкостей оттянутый носик. Колбы изготавливают из химического стекла разных сортов, а химические стаканы — из стекла или фарфора. В конических и плоскодонных колбах, а также в химических стаканах допускается нагревать реакционные смеси до температуры 100 °С или несколько выше (кипение водных растворов). При нагреве до существенно более высокой температуры применяют круглодонные колбы.

**Рис. 21.3.** Химические стаканы:

а — без носика; *б* — с носиком

Небольшие количества жидкостей, например растворы индикаторов, хранят в капельницах (рис. 21.4) и отливают из них. Наиболее часто встречаются две конструкции капельниц: с пипеткой (рис. 21.4, *а*) и с носиком (рис. 21.4, *б*). Из первой капельницы нужное

число капель раствора переносят с помощью пипетки, снабженной резиновым колпачком, из второй — откапывают из носика, перевернув сосуд и обхватив его ладонью. Жидкость выливается вследствие расширения воздуха в колбочке при нагревании от руки.

Мерная химическая посуда предназначена для измерения объемов жидкостей. К ней относятся мерные цилиндры (рис. 21.5, *а*), мензурки (рис. 21.5, *б*), пипетки (рис. 21.5, *в, г*), бюретки (рис. 21.5, *д, е*) и мерные колбы (рис. 21.5, *ж*).

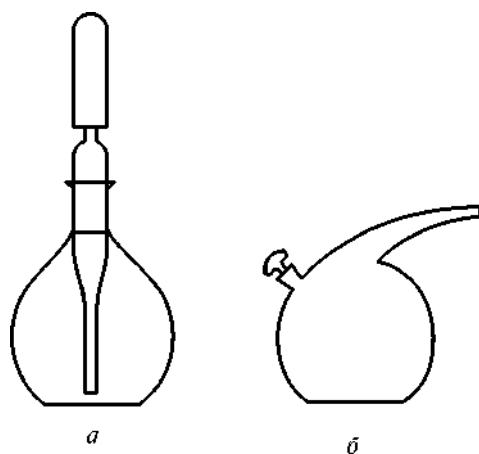


Рис. 21.4. Капельницы:
а — с пипеткой; *б* — с носиком

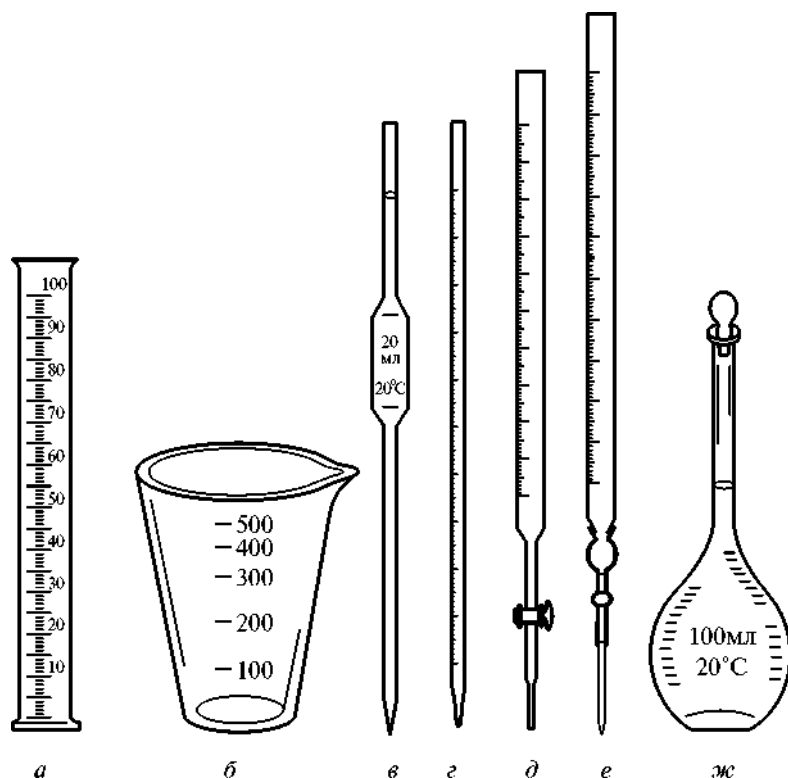


Рис. 21.5. Мерная химическая посуда:

а — цилиндр; *б* — мензурка; *в, г* — пипетки (простая и градуированная); *д, е* — бюретки (со стеклянным и шариковым кранами); *ж* — мерная колба

Мерные цилиндры и мензурки изготавливают из толстостенного стекла (нельзя нагревать), градуируются в миллилитрах ($1 \text{ мл} = 1 \text{ см}^3$; $1 \text{ л} = 1 \text{ дм}^3$). Они применяются в тех случаях, когда не требуется высокая точность измерения объема. Емкость цилиндров составляет от 5...10 мл до 1 л и более.

Пипетки предназначены для точного отмеривания и дозировки определенных объемов жидкости. Обычные пипетки для жидкости (или пипетки Мора) (см. рис. 21.5, в) представляют собой стеклянные трубки малого диаметра с расширением в средней части и с оттянутым нижним концом, диаметр которого составляет примерно 1 мм. Пипетки имеют кольцевую градуировочную метку в верхней части, показывающую, до какого уровня следует заполнить пипетку, чтобы объем вылитой из нее жидкости был равен величине, указанной на корпусе. Емкость пипеток составляет от 1 до 100 мл. Существуют градуированные пипетки (см. рис. 21.5, г), обычно не имеющие вздутия посередине, снабженные шкалой с ценой деления 0,1 мл.

Чтобы отобрать пипеткой определенный объем жидкости, на ее верхний конец надевают резиновую грушу, а нижний конец опускают в емкость с жидкостью. Затем, сжав и отпустив грушу, набирают жидкость в пипетку таким образом, чтобы ее уровень был на 2...4 см выше градуировочной отметки, после чего быстро снимают грушу и указательным пальцем правой руки зажимают верхнее отверстие пипетки, держа ее средним и большим пальцами. Излишек жидкости медленно выпускают из пипетки, регулируя скорость истечения величиной зазора между указательным пальцем и зажимаемым краем. Когда мениск жидкости опустится до градуировочной отметки, пипетку плотно зажимают указательным пальцем.

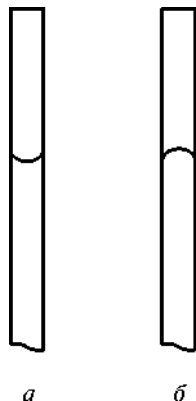


Рис. 21.6. Форма мениска жидкости в стеклянной трубке:

а — смачивающая жидкость; *б* — несмачивающая жидкость

Для смачивающих стекло жидкостей мениск имеет вогнутую форму (рис. 21.6, *а*), для несмачивающих — выпуклую (рис. 21.6, *б*). В первом случае отсчет производят по нижнему краю мениска, во втором — по верхнему краю. Оставшуюся на конце пипетки каплю жидкости удаляют прикосновением к стенке сосуда. Жидкость переносят в колбу и, открыв верхний конец пипетки, дают ей стечь, касаясь концом пипетки стенки сосуда. Жидкость, оставшуюся в носике, не вытряхивают и не выдувают, так как пипетка отградуирована с учетом объема этой жидкости. Неагрессивные жидкости, обычно разбавленные растворы допускается осторожно втягивать в пипетку при соблюдении правил гигиены.

Бюретки для работы с жидкостями представляют собой градуированные стеклянные трубки, за-

крепленные в штативе и снабженные в нижней части запорным устройством. Химики-профессионалы используют бюретки с притертыми стеклянными кранами (см. рис. 21.5, *д*), но в учебных лабораториях чаще применяются бюретки с капилляром (рис. 21.5, *е*), подсоединяемым к корпусу посредством резиновой трубки. Трубка перекрывается с помощью зажима или находящегося внутри нее твердого тела (стеклянного шарика или цилиндрика с закругленными краями). Удобство применения бюреток второго типа связано с «залипанием» стеклянных кранов при использовании щелочных растворов.

Для сливания жидкости из бюретки нащупывают стеклянный шарик в трубке и слегка сдавливают резинку большим и указательным пальцами в месте ее соприкосновения с шариком. При этом образуется зазор между шариком и внутренней стенкой трубки, через который жидкость стекает в капилляр и далее в колбу. Скорость истечения жидкости зависит от величины зазора, а последний — от силы сдавливания резинки. Скорость вытекания жидкости обычно составляет 10...20 мл/мин, а при необходимости снятия показаний (например, поиск точки эквивалентности при титровании) — 1...2 капля/с.

Бюретка заполняется раствором известной концентрации с помощью воронки. При этом обычно жидкость немного не доливают до нулевой отметки, а в случае перелива жидкости ее избыток сливают через запорное устройство до нулевой отметки или чуть ниже ее. Точное совпадение начального уровня жидкости в бюретке с нулевой отметкой не является обязательным, поскольку расчет объема жидкости, понадобившегося для реакции, ведется по разности конечного и начального уровней.

При заполнении бюретки следует обращать внимание и на заполнение капилляра. В случае наличия в нем пузырька воздуха последний вытесняется жидкостью. Для этого резиновую трубку *U*-образно изгибают так, чтобы капилляр и корпус бюретки при нажатии на шарик образовали сообщающиеся сосуды (рис. 21.7).

Показания уровней жидкости в бюретке следует снимать с возможно большей точностью. Самые распространенные жидкостные бюретки имеют объем 50 и 100 мл. Цена большого деления составляет 1 мл, а малого 0,1 и 0,2 мл соответственно. Даже неопытный экспериментатор может снять показания уровня жидкости с точностью 0,5 цены деления (т.е. 0,05 и 0,1 мл), а при наличии некоторого опыта — с точностью 0,25 цены деления. При отсчете уровня жидкости необходимо следить за тем, чтобы глаз наблюдателя находился в одной горизонтальной плоскости с краем мениска жидкости.

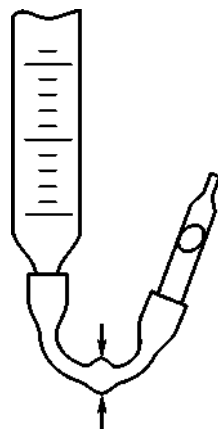


Рис. 21.7. Удаление пузыря воздуха из капилляра бюретки

Если прозрачная жидкость смачивает стекло, то на фронтальной проекции бюретки будет четко виден вогнутый нижний край мениска, по которому ведут отсчет уровня жидкости. Для непрозрачной смачивающей жидкости на фронтальной проекции будет виден лишь верхний край мениска в виде прямой линии, по нему отсчитывают уровень. Для несмачивающей стекло жидкости прозрачность не имеет никакого значения, так как на фронтальной проекции в любом случае мы увидим выпуклый верхний край мениска, по которому сделаем отсчет.

Мерные колбы предназначены для приготовления растворов строго заданной концентрации. Они представляют собой плоскодонные колбы с узким длинным горлышком, на которое наносится кольцевая градуировочная метка, соответствующая объему жидкости (обычно при $T = 20\text{ }^{\circ}\text{C}$), указанному на колбе.

Для приготовления раствора в колбу наливают дистиллированную воду (приблизительно 25...50 % ее объема) и вносят навеску вещества, взвешенную на аналитических весах с точностью 0,1 мг. Затем растворяют вещество и доливают воду, не доводя до метки приблизительно 1 см. Последние капли воды добавляют с помощью пипетки, после чего колбу закрывают притертой стеклянной или резиновой пробкой и переворачивают 10–15 раз горлышком вниз и обратно для полного перемешивания раствора. Зная массу, молярную массу вещества и объем раствора, можно вычислить массовую концентрацию растворенного вещества (г/л) или его молярную концентрацию (моль/л).

21.3. Оборудование

К оборудованию учебной химической лаборатории относятся различные вспомогательные инструменты и устройства: штативы, держатели для пробирок, стеклянные палочки для перемешивания жидкостей, часовые и предметные стекла, шпатели (рис. 21.8), капельные (медицинские) и капиллярные пипетки (рис. 21.9, 21.10), фарфоровые и полимерные пластинки с углублениями, лупы для рассматривания осадков, промывалки объемом 100...150 мл (рис. 21.11), фарфоровые чашки и чашки Петри (рис. 21.12, 21.13), ступки с пестиками (рис. 21.14), тигли и тигельные щипцы (рис. 21.15), лодочки (рис. 21.16), асбестированные сетки (рис. 21.17), а также специальное оборудование, используемое в технике эксперимента и рассматриваемое далее в гл. 22.

Лабораторные штативы (рис. 21.18, а) используют как основу для крепления составных частей любой лабораторной установки. Часовые и предметные стекла, а также пластинки с углублениями применяются при проведении опытов полумикрометодом, который иначе называют капельным.

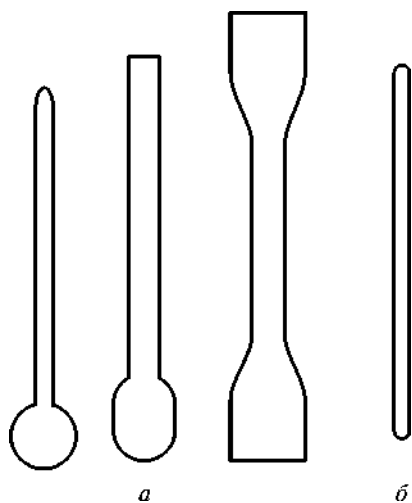


Рис. 21.8. Шпатели (а) и стеклянная палочка (б)



Рис. 21.9. Капельная (медицинская) пипетка

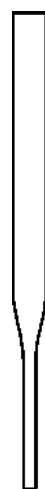


Рис. 21.10. Капиллярная пипетка

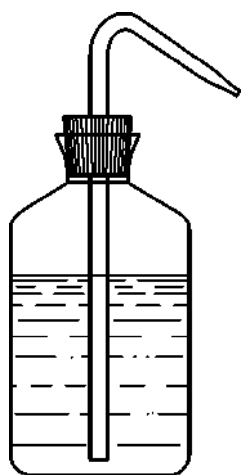


Рис. 21.11. Промывалка, изготовленная из полиэтиленового сосуда



Рис. 21.12. Фарфоровая чашка

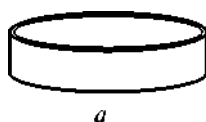


Рис. 21.13. Чашка Петри (а) и часовое стекло (б)

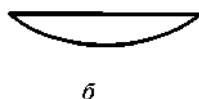


Рис. 21.14. Фарфоровая ступка (а) с пестиком (б)

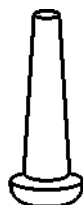


Рис. 21.15. Тигель (а) и тигельные щипцы (б)

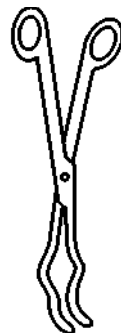


Рис. 21.16. Лодочка для прокаливания

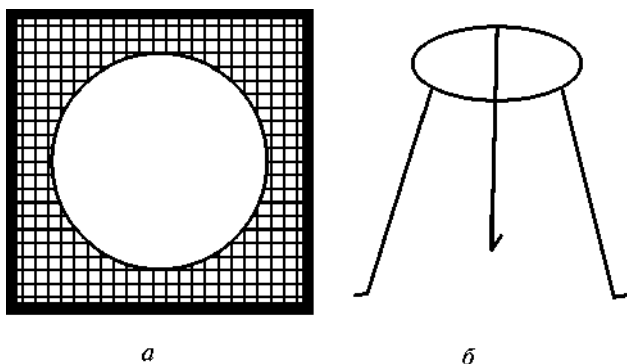


Рис. 21.17. Асбестированная сетка (а) и тренога (б)

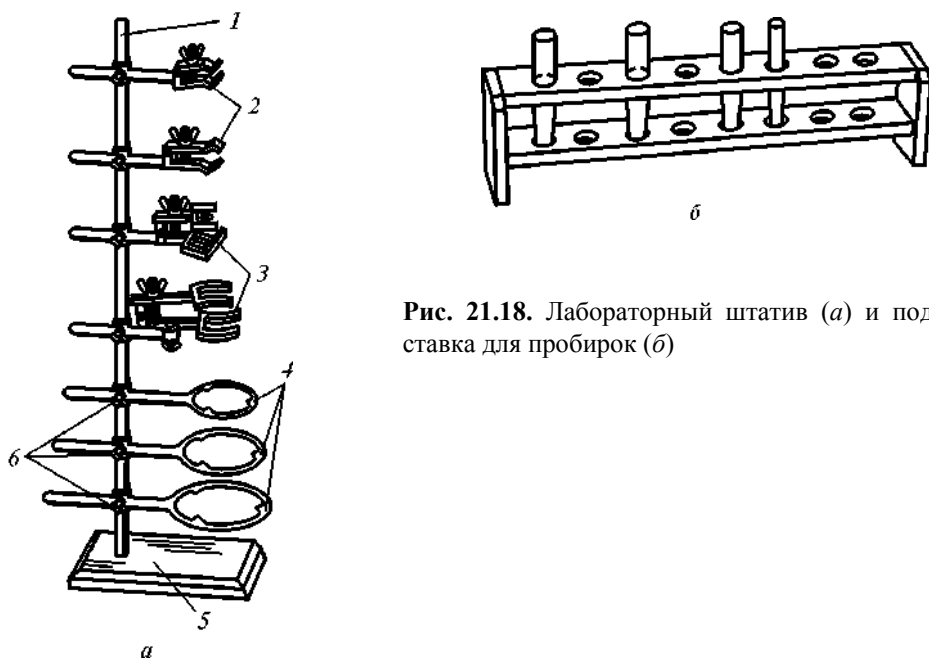


Рис. 21.18. Лабораторный штатив (а) и подставка для пробирок (б)

С помощью капиллярных пипеток отделяют осадки от надосадочных жидкостей. В фарфоровых чашках обычно осуществляют выпаривание растворов (удаление воды при нагревании или кипячении), в фарфоровых или агатовых ступках с помощью пестиков измельчают твердые вещества, в тиглях и лодочках их прокаливают.

Асбестированные сетки используют при нагревании стеклянной посуды для большей равномерности обогрева и предотвращения разрушения вследствие теплового удара при соприкосновении с голым пламенем.

При выполнении опытов в учебной химической лаборатории используют общие экспериментальные операции и приемы, рассмотренные ниже.

22.1. Мытье и сушка посуды

Вся применяемая в лабораторном практикуме посуда должна быть чистой настолько, чтобы на ее стенках при тщательном осмотре нельзя было обнаружить каких-либо загрязнений. Вода должна свободно стекать по стенкам, не оставляя капель. В зависимости от степени загрязнения для мытья посуды применяют различные средства:

а) сравнительно чистую посуду достаточно заполнить горячей водой и оттереть загрязнения ершиком;

б) жировые загрязнения хорошо удаляются теплым мыльным раствором или теплым насыщенным раствором технической соды (карбоната натрия Na_2CO_3);

в) грязную посуду моют щелочным раствором перманганата калия KMnO_4 или хромовой смесью (хромпиком).

Для получения щелочного раствора перманганата калия необходимо 5 г твердого KMnO_4 растворить в 100 мл горячего 10 %-ного раствора едкого натра NaOH или едкого кали KOH . Хромовая смесь представляет собой дихромат калия $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, растворенный в концентрированной серной кислоте H_2SO_4 (конц.). Обычно для приготовления хромпика в H_2SO_4 (конц.) ($\rho = 1,84$ г/мл) добавляют около 5 % (от массы H_2SO_4) тонкоизмельченного дихромата калия и осторожно нагревают на водяной бане в фарфоровой чашке до его полного растворения.

Согласно другому способу, 15 г дихромата калия растворяют в 100 мл горячей воды. После охлаждения раствора к нему по каплям при постоянном перемешивании добавляют 100 мл H_2SO_4 (конц.). При попадании хромпика на кожу ее промывают большим количеством холодной воды, а затем раствором гидрокарбоната натрия NaHCO_3 . Вследствие агрессивности (сильное окисляющее действие) щелочного раствора KMnO_4 и хромовой смеси ершики при мытье посуды использовать нельзя. Обычно хромпик на 5–10 мин заливается в отмываемый сосуд, после чего его сливают обратно в бутылку, где он хранится, а посуда несколько раз ополаскивается теплой водопроводной и потом дистиллированной водой.

Вымытую химическую посуду нельзя вытирать. Обычно ее высушивают в сушильных шкафах или с помощью специальных электросушилок, в которых сжатый под небольшим избыточным давлением воздух нагревается и проходит через узкие выходные трубки, на которые надевается высушиваемая посуда.

22.2. Нагревание и прокаливание. Нагревательные приборы

В лабораторном практикуме часто приходится проводить реакции при повышенной температуре. Для нагрева реагентов используют различные устройства: газовые горелки, бани, электрические плитки, печи и др. Наиболее распространены в лабораториях газовые горелки Бунзена и Теклю (рис. 22.1), которые конструктивно различаются способом подачи воздуха.

Горелка Бунзена (рис. 22.1, *а*) устроена проще. Она представляет собой стальную трубку, в нижней части которой перпендикулярно оси просверлено сквозное цилиндрическое отверстие 1, служащее для подачи воздуха. Эта трубка на резьбе ввинчена в корпус горелки, снабженный боковым штуцером для подвода газа. Смешение горючего (природного газа, в котором примерно 95 % составляет метан) и окислителя (кислорода воздуха) происходит в трубке, а количество поступающего воздуха регулируется с помощью кольцевой муфты 2.

В горелку Теклю (рис. 22.1, *б*) воздух подается через зазор между вращающимся по резьбе на корпусе горелки диском 1 и нижней частью расширяющейся на конус трубки 2. Количество поступающего воздуха определяется шириной этого зазора и регулируется точнее, чем в горелке Бунзена. Предусмотрена также регулировка притока газа с помощью винта 3, расположенного на корпусе горелки.

В зависимости от количеств горючего и окислителя процесс горения происходит различным образом. При существенном недостатке воздуха природный газ сгорает светящимся коптящим пламенем (неполное сгорание, восстановительное пламя). При стехиометрическом соотношении горючего и окислителя

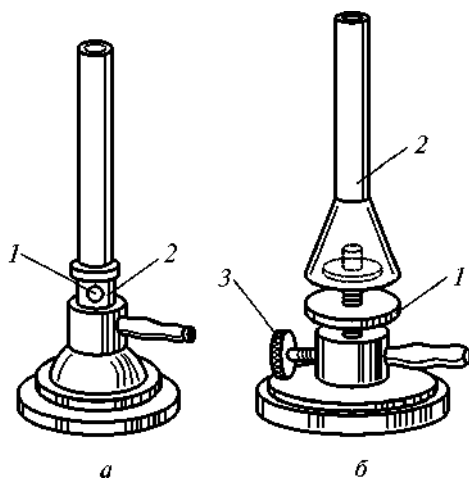


Рис. 22.1. Газовые горелки Бунзена (*а*) и Теклю (*б*)

или при небольшом недостатке одного из компонентов газ сгорает практически несветящимся пламенем без копоти (полное сгорание). При большом избытке воздуха может произойти опасное явление, называемое «проскоком» пламени, при котором газ загорается внутри горелки с характерным свистящим звуком. Горелка сильно накаляется, что может вызвать пожар в лаборатории. При возникновении «проскока» следует срочно закрыть газовый кран. Пользоваться горелкой можно только после ее охлаждения и уменьшения расхода воздуха.

Распределение температуры в пламени нормально работающей газовой горелки приведено на рис. 22.2. Здесь можно различить три конические зоны. В нижней (ближней к отверстию горелки) зоне 1 горючее и окислитель смешиваются и подогреваются от 300 до 520 °С. Температура увеличивается по мере удаления от выходного отверстия. В зоне 2 имеется небольшой недостаток кислорода, поэтому пламя является восстановительным. Средний конус восстановительного пламени окружен зоной 3 окислительного пламени, в которой происходит полное сгорание газа с участием кислорода окружающих слоев воздуха.

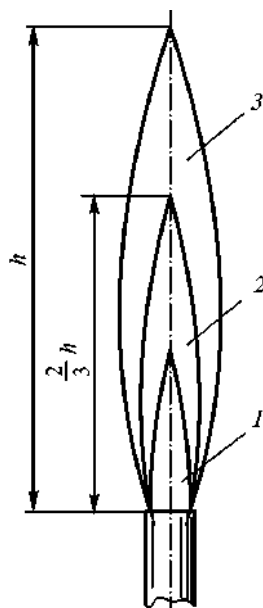


Рис. 22.2. Распределение температуры в пламени нормально работающей газовой горелки

При соотношении горючее—окислитель, близком к стехиометрическому, значения температуры в зонах 2 и 3 различаются мало. При использовании газовой горелки в качестве нагревателя нагреваемый предмет помещают в верхнюю часть пламени на расстоянии $(2/3)h$ от выходного отверстия (h — полная высота пламени). Пламя газовой горелки имеет максимальную температуру 1550...1570 °С.

Бани применяют при нагреве веществ в интервале температур от комнатной до 400 °С. В зависимости от нагревающей среды бани могут быть водяными, воздушными, глицериновыми, масляными, песчаными, силиконовыми и др.

Простая водяная баня (рис. 22.3, а) представляет собой алюминиевую кастрюлю, крышка которой является наборной и состоит из концентрических налегающих друг на друга колец. Вынимая кольца, можно подобрать подходящий диаметр отверстия для нагреваемого сосуда (стакана или колбы). Баня нагревается на газовой горелке, причем по достижении кипения размер пламени уменьшают. Бани могут иметь электрический нагреватель и указатель уровня воды (рис. 22.3, б). На водяных банях реагенты нагревают

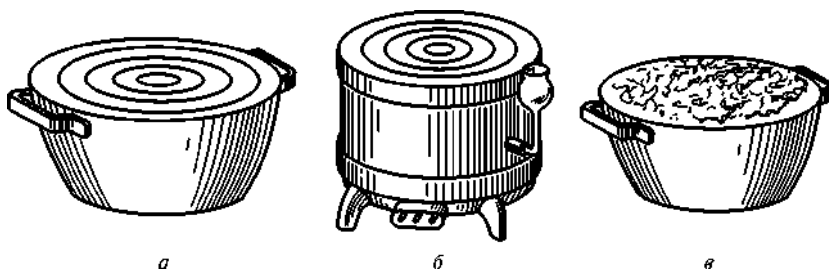


Рис. 22.3. Бани:

а — водяная простая; *б* — водяная с электрическим подогревом и указанием уровня воды; *в* — песчаная

до температуры, не превышающей 100 °С (температура кипения воды), на глицериновых и масляных — приблизительно до 200 °С, на песчаных — до 300 °С, на силиконовых — до 400 °С.

Электрические плитки, применяемые в лабораториях, обычно имеют закрытый нагревательный элемент и регулятор потребляемой мощности.

Электрические печи используются для нагрева веществ до высокой температуры. Нагрев кристаллических веществ до температуры более 400 °С называют прокаливанием. Наиболее распространены следующие конструкции печей: муфельные, тигельные и трубчатые. В муфельные и тигельные печи прокаливаемые субстанции вносят в специальных сосудах — тиглях (см. рис. 21.15, *а*), а в трубчатые печи — в лодочках (см. рис. 21.16). Тигли и лодочки изготавливают из устойчивых к нагреву материалов: фарфора, платины, кварца. Во всех упомянутых печах можно достичь температуры 1000...1200 °С. Печи включаются в сеть через лабораторный автотрансформатор (ЛАТР). При разогреве печей нельзя включать их сразу на полную мощность (это может вызвать перегорание нагревательных элементов). Мощность следует увеличивать постепенно по мере повышения температуры.

22.3. Измерение температуры

При изменении температуры среды варьируются такие свойства системы, как объем, давление, электродвижущая сила (ЭДС), электрическое сопротивление и др.

Наиболее часто температуру среды в лабораторном практикуме измеряют с помощью жидкостных дилатометрических термометров. При работе в интервале температур –30...+360 °С применяют ртутные химические термометры со шкалой в 100, 150, 200, 250, 300 и 360 °С. При температуре

–38,9 °С ртуть замерзает, поэтому низкотемпературные термометры заполняются рабочими жидкостями, имеющими в шкале Цельсия большие отрицательные температуры кристаллизации (этанолом, толуолом или пентаном). Эти жидкости бесцветны, для удобства наблюдения за столбиком в них добавляют красители синего или красного цвета.

При измерении температуры жидкости термометр вводят в сосуд таким образом, чтобы его рабочий резервуар (нижняя часть) не касался стенок или дна емкости и возможно большая часть термометра находилась в среде с измеряемой температурой. Необходимо помнить о том, что термометр изготовлен из стекла, являющегося хрупким материалом, и аккуратно обращаться с ним. Категорически запрещается нагревать термометр выше максимальной температуры, на которую он отградуирован. Перегрев может привести к разрыву жидкостного резервуара, что имеет особо нежелательные последствия в случае ртутных термометров, поскольку пары ртути ядовиты. Если разбился ртутный термометр и произошла утечка рабочей жидкости, следует аккуратно бумажкой собрать капли ртути, перекатывая и постепенно укрупняя их, а затем перенести в склянку. Место, где была разлита ртуть, посыпают порошком серы или заливают концентрированным раствором хлорида железа (III).

Другой способ измерения температуры, часто применяемый в химических лабораториях, заключается в использовании термометров сопротивления (болометров) и термоэлектрических термометров (термопар). Работа термометра сопротивления основана на хорошо воспроизводимой зависимости сопротивления чистого металла R от температуры T — с увеличением температуры сопротивление металла возрастает. Болومتر представляет собой металлическую спираль (чаще всего из платины или меди), намотанную на каркас из изолятора (слода, кварц) и помещенную в защитную кварцевую трубку.

Сопротивление болометра измеряется с помощью мостика Уитстона, а температуру находят по градуированному графику $R = f(T)$ или рассчитывают по формуле. На практике обычно градуируют гальванометр, включенный в мостик Уитстона, по температурам плавления чистых металлов или солей. Платиновые термометры сопротивления позволяют измерять температуру от –190 до +600 °С, медные — от –55 до +200 °С.

Термопара состоит из двух проводников, представляющих собой различные металлы или сплавы. На одном конце (так называемый горячий спай) проводники соединены между собой, на другом конце (холодный спай) — с двумя медными проводами, ведущими к гальванометру. При равенстве температур горячего и холодного спаев термоэлектродвижущая сила E в цепи равна нулю. При нагревании горячего спаев в цепи возникает ЭДС, величина которой зависит от природы металлов (сплавов) и разности температур горячего и холодного спаев.

Градуируют термопару, помещая оба спая в тающий лед (0 °С) и устанавливая гальванометр на нуль. Затем холодный спай оставляют в сосуде Дьюара со льдом, а горячий поочередно помещают в различные чистые металлы или соли с известной температурой плавления, снимают показания E и строят градуировочный график $E = f(T)$. Точность метода достигает сотых долей градуса. В лабораториях наиболее широко применяются термопары платинородий (10 %) — платина (+250...+1450 °С), хромель—алюмель (–200...+1200 °С), медь—константан (–185...+500 °С), железо—константан (–200...+750 °С).

22.4. Взвешивание

Химия является точной наукой. Все реагенты взаимодействуют друг с другом в строго определенных соотношениях по массе и количеству вещества, поэтому одной из основных операций, проводимых в химической лаборатории, является взвешивание. Взвешиванием называется сравнение массы данного тела (или навески) с известной массой гирь. Прибор для взвешивания называется весами и может иметь различную конструкцию.

По точности взвешивания все весы подразделяются на следующие виды:

- 1) для грубого взвешивания (точность до 1 г);
- 2) для точного взвешивания (точность до 0,01...0,001 г);
- 3) аналитические (точность обычных весов 10^{-4} г, микрохимических 10^{-6} г);
- 4) специальные (пробирные, торсионные, квадрантные и др.).

В учебных химических лабораториях наиболее часто встречаются технические весы для точного взвешивания (технохимические) и аналитические весы. Технохимические весы (рис. 22.4) просты по конструкции, надежны и имеют высокую точность.

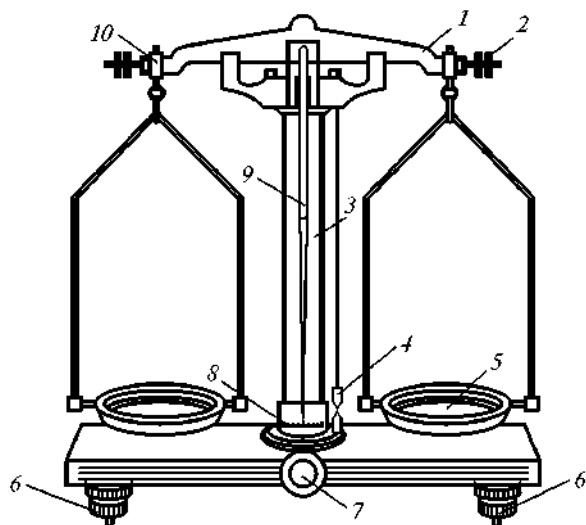


Рис. 22.4. Технохимические весы:

1 — коромысло; 2 — балансирующие грузы; 3 — опорная колонка; 4 — отвес; 5 — чашка; 6 — установочный винт; 7 — ручка арретира; 8 — шкала; 9 — стрелка; 10 — серьга

Основной частью весов является коромысло 1, представляющее собой равноплечий рычаг, снабженный тремя треугольными призмами из высококачественной стали и балансировочными грузами 2. Центральная призма зафиксирована посередине коромысла ребром вниз. Это ребро опирается на стальную подушку, укрепленную на стержне, проходящем внутри опорной колонки 3. Две боковые призмы расположены симметрично на концах коромысла ребрами вверх. На эти ребра опираются подушки специальных устройств — серег 10, к которым на дужках и крестовинах подвешиваются чашки 5 весов. Стрелка 9 закреплена верхней частью в центре коромысла, нижняя ее часть при колебаниях чашек перемещается по шкале 8, расположенной у основания опорной колонки. По стрелке определяется уравновешенность весов. Отвес 4 служит для установки корпуса весов в горизонтальное положение с помощью установочных винтов 6. Ручка арретира 7 предназначена для подъема и опускания коромысла и призмы. При опускании коромысло опирается на два стержня, весы находятся в нерабочем состоянии, исключается контакт призмы с подушкой (говорят, что весы арретированы или арретир включен). Таким образом, центральная призма дольше сохраняет заостренное состояние, от которого напрямую зависит чувствительность весов. При подъеме коромысло вывешивается на центральной призме, которая приходит в контакт с подушкой, что соответствует рабочему состоянию весов.

При взвешивании следует соблюдать следующие правила:

1) произвести правильную установку весов по отвесу и уравновесить их. Арретир необходимо плавно отключить. При этом стрелка исправных весов будет колебаться вправо-влево от середины шкалы. Если разность чисел делений, на которые отклоняется стрелка, не превышает трех, значит, нулевая точка расположена не далее полутора делений от центра шкалы и весы готовы к работе. При разности, большей трех, лаборант должен отрегулировать весы осторожным вращением балансировочных грузов;

2) взвешиваемый предмет всегда помещается на левую чашку весов, а разновес — на правую. Разновес — это набор гирь (массой 1, 2, 5, 10, 20, 50, 100 г) и алюминиевых пластинок (разновесок) (массой 10, 20, 50, 100, 200, 500 мг), помещенный в коробку с пинцетом. Гири и разновески разрешается брать только пинцетом во избежание их загрязнения. Разновес должен находиться либо на чашке весов, либо в коробке, его нельзя ставить на рабочие столы;

3) взвешиваемый образец и разновес следует класть на чашки весов только при включенном арретире и размещать в центре чашки;

4) нельзя помещать вещества непосредственно на чашку весов. Для взвешивания применяют листки гладкой бумаги или кальки, часовые стекла, тигли, химические стаканы и др. Очень удобно взвешивать вещества в бюксах



Рис. 22.5. Бюкс — стаканчик с притертой крышкой для взвешивания

(рис. 22.5) — небольших стеклянных стаканчиках с притертой крышкой. Масса взвешиваемого вещества определяется как разность между массами заполненной и пустой тары;

5) взвешиваемое вещество должно иметь комнатную температуру; нельзя взвешивать горячие и теплые предметы, так как конвективные воздушные потоки искажают результат;

6) гири и разновески помещают на чашку весов в порядке убывания их массы, не пропуская ни одного значения. Избыточность или недостаточность массы разновеса проверяют кратковременным отключением арретира;

7) по окончании взвешивания массу предмета удобно подсчитывать по пустым гнездам в коробке разновеса;

8) при необходимости проведения нескольких взвешиваний в одной работе следует использовать постоянные весы и разновес.

Аналитические весы в отличие от технохимических устанавливают в специальном застекленном корпусе с открывающимися боковыми дверками, чтобы исключить влияние потоков воздуха на результат взвешивания. Для повышения точности весов призмы изготовлены из агата. Весы снабжены так называемым демпфером — устройством, позволяющим уменьшить число и время колебаний чашек до наступления равновесия, а также специальным устройством для малой загрузки коромысла и шкалой с подсветкой.

22.5. Перемешивание, осаждение и фильтрование

Перемешивание жидкостей и гетерогенных смесей проводят с помощью стеклянной палочки (см. рис. 21.8, б), механической (с электроприводом) или магнитной мешалки. Осаждение твердых частиц на дно реакционного сосуда происходит под действием силы тяжести или центробежной силы в центрифуге.

Фильтрованием называют метод разделения осадка и надосадочной жидкости в гетерогенной системе. Эта операция является эффективной только в случае достаточно большой разности плотностей твердых частиц и жидкости. Разделение происходит вследствие проникновения молекул жидкости сквозь поры фильтра под действием силы тяжести (обычное фильтрование), в то время как имеющие больший размер твердые частицы остаются на фильтре. Для ускорения процесса при близких значениях плотностей твердой и жидкой фаз, малом размере частиц или рыхлости осадков создают

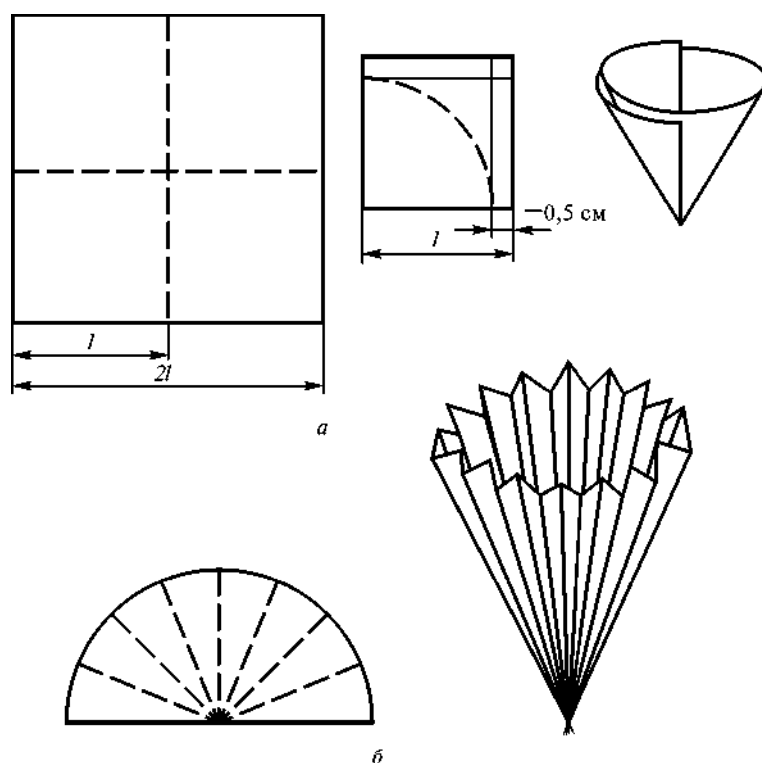


Рис. 22.6. Изготовление простого (а) и складчатого (б) фильтров:

l — длина образующей воронки

избыточное давление над фильтром (в промышленных установках) или вакуум под фильтром (в лабораториях и промышленности). Если фильтрование под вакуумом оказывается неэффективным, используют центрифугирование, при котором разделение фаз осуществляется под действием центробежной силы, создаваемой при вращении барабана центрифуги, где находятся пробирки с разделяемым содержимым.

По окончании процесса фильтрования дальнейшие исследования могут проводиться с твердым осадком или надосадочной жидкостью (фильтратом). В случае востребования осадка применяют простой фильтр с неразвитой фильтрующей поверхностью, от которой осадок легко отделяется. Процесс изготовления такого фильтра изображен на рис. 22.6, а.

Кусок фильтровальной бумаги со стороной квадрата $2l$ складывается на четыре равные части. Сторона получившегося квадрата l должна быть равна или несколько больше образующей конической воронки (рис. 22.7), в которую вставляется фильтр. Затем фильтр обрезается ножницами по дуге

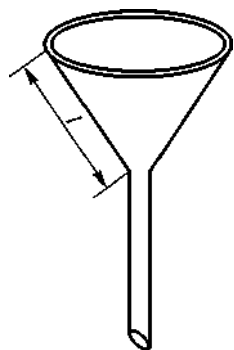


Рис. 22.7. Коническая воронка с длинной образующей l_n

так, чтобы радиус получившегося сектора был приблизительно на 0,5 см меньше образующей воронки. Фильтр расправляется, вставляется в воронку и смачивается дистиллированной водой для более плотного прилегания к стенкам воронки.

Осадку дают отстояться в стакане или колбе, затем осторожно сливают слой жидкости на фильтр. Эта операция называется декантацией. Оставшийся в стакане осадок заливают порцией дистиллированной воды и тщательно перемешивают (промывание осадка), после чего жидкость декантируют. Промывание повторяют 2–3 раза, затем содержимое стакана переносится на фильтр.

При востребовании фильтрата для ускорения процесса используют так называемый складчатый фильтр, имеющий развитую поверхность, изготовление которого изображено на рис. 21.7, б. Сложенный вчетверо фильтр расправляется на две равные части, которые складываются гармошкой от краев к центру. Готовый фильтр расправляется по секторам и вставляется в воронку. Осадок взбалтывают в стакане, и взвесь быстро переливают на фильтр.

В лабораторном практикуме часто применяют метод очистки веществ, называемый перекристаллизацией. Для этого загрязненное примесями вещество растворяют в горячем растворителе, в котором очищаемое соединение растворяется гораздо лучше, чем примеси и имеет сильную зависимость коэффициента растворимости от температуры.

Полученную гетерогенную систему необходимо фильтровать на воронке с подогревом (горячее фильтрование), так как при охлаждении раствора вещество будет выпадать в осадок, засоряя фильтр и сливное отверстие воронки. Для нагрева стенок воронки ее помещают в электрический обогреватель, имеющий выемку соответствующей формы, или в конический змеевик, через который пропускают водяной пар.

Хвостовая часть воронки для горячего фильтрования максимально укорочена, так как она мало подвергается нагреву. По окончании процесса механические нерастворимые примеси остаются на фильтре, а очищенное вещество переходит в фильтрат, при охлаждении которого оно выпадает в осадок и отделяется вторичным (холдным) фильтрованием.

Для ускоренного фильтрования под вакуумом применяют толстостенные колбы Бунзена и фарфоровые воронки Бюхнера специальной формы (рис. 22.8), имею-

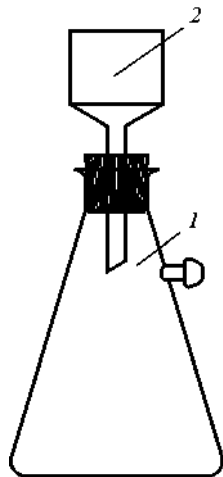


Рис. 22.8. Колба Бунзена (1) и воронка Бюхнера (2)

щие перегородку из того же материала с отверстиями, на которой располагается фильтр, как правило, двойной, состоящий из двух слоев фильтровальной бумаги.

Нижняя часть фильтра по размеру совпадает с перегородкой или изготавливается чуть меньшего диаметра, так чтобы закрывались все отверстия перегородки. Верхний фильтр вырезается несколько большего диаметра, чтобы при помещении в воронку он имел бортик высотой примерно 0,5 см.

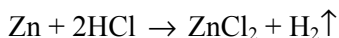
Боковой отросток колбы Бунзена соединяется с вакуумным водоструйным насосом посредством резинового толстостенного вакуумного шланга. Воронка Бюхнера и колба Бунзена соединены с помощью резиновой пробки или шлифов. Перед началом фильтрования смачивают фильтр дистиллированной водой, включают вакуум и переливают взвесь (суспензию) на фильтр. Далее отсасывают фильтрат в колбу и потоком воздуха подсушивают осадок в течение 5...10 мин.

По окончании процесса фильтрования воду в водоструйном насосе отключают осторожно, постепенно уменьшая поток, чтобы не было резкого перепада давления, иначе водопроводная вода попадет в колбу с фильтром. Для предотвращения этого явления иногда в магистраль включают двугорлую склянку из толстого стекла. Колбы и склянки, находящиеся под вакуумом, из соображений техники безопасности помещают в мешки, изготовленные из мелкой металлической сетки или плотной ткани, а за неимением их обертывают полотенцем.

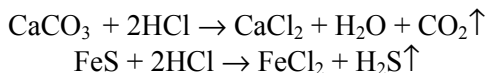
22.6. Получение газов

Многие газы в лаборатории получают взаимодействием жидкости, например водного раствора кислоты, с твердыми веществами (металлами, солями).

При взаимодействии металлов, стоящих в ряду стандартных электродных потенциалов до водорода, с кислотами-неокислителями (HCl, H₂SO₄ разб.) получают водород:



При реакции карбоната кальция или сульфида железа (II) с хлороводородной (соляной) кислотой образуются соответственно оксид углерода (IV) или сероводород:



Эти три распространенных газа получают в лаборатории при проведении реакций в аппарате Киппа (рис. 22.9), который представляет собой два

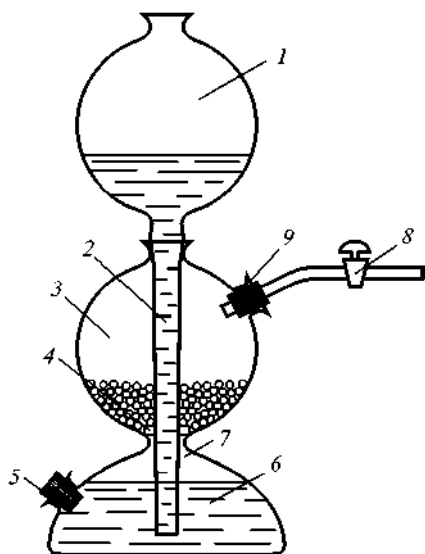


Рис. 22.9. Аппарат Киппа:

1 — верхний сосуд; 2 — воронка; 3 — средний резервуар; 4 — пластмассовое кольцо с отверстиями; 5 — трубус для замены отработанной кислоты; 6 — нижняя полусферическая часть; 7 — перетяжка; 8 — кран; 9 — трубус для загрузки твердого реагента и отвода газа

соединенных друг с другом сосуда. Верхний сферический сосуд 1 заканчивается длинной воронкой 2, вставляемой на шлифе в средний сферический резервуар 3. Последний через перетяжку 7 переходит в нижнюю полусферическую часть резервуара 6, образуя единый сосуд фигурной формы.

Жидкость из верхней емкости 1 попадает в среднюю часть 3 не непосредственно, а только после заполнения нижнего резервуара 6.

Перед началом опыта твердый реагент загружают в среднюю емкость 3 через трубус 9, который затем закрывают пробкой. В пробку вставлена газоотводная трубка с краном 8. Щель между воронкой и перетяжкой закрывают при помощи пластмассового кольца 4 с отверстиями, чтобы гранулы реагента (металла или соли) не просочили на дно сосуда.

Верхнюю емкость заполняют соляной кислотой. При открытом кране 8 кислота через воронку 2 проходит в нижнюю часть 6, заполняет ее и через щель между воронкой и перетяжкой поднимается в среднюю часть, где происходит химическая реакция. Посредством крана 8 можно регулировать скорость выделения газа. При закрытии крана 8 в среднем резервуаре создается избыточное давление, кислота полностью вытесняется в нижнюю часть, реакция прекращается. После открытия крана 8 процесс получения газа возобновляется.

Через трубус 5, закрытый в рабочем состоянии пробкой, осуществляется замена отработанной кислоты, когда ее концентрация вследствие реакции значительно снижается. Сверху аппарат Киппа закрывается предохранительной воронкой, заполненной поглотителем. Газ, выходящий из аппарата, обычно загрязнен примесями паров воды, хлороводорода, а также твердыми частицами сульфида или карбоната. Для очистки его пропускают через промывные склянки, заполненные нужными поглотителями.

В ряде случаев, когда требуется собрать небольшой объем газа, можно применять простейший прибор, состоящий из колбы или пробирки,

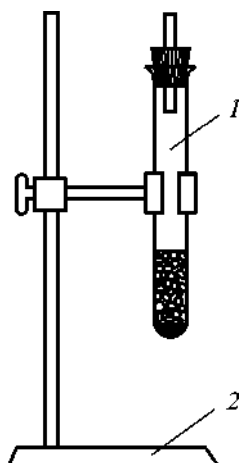


Рис. 22.10. Простейший прибор для получения газа:

1 — пробирка; 2 — штатив

закрепленной в штативе и закрытой пробкой с газоотводной трубкой (рис. 22.10). В таком приборе можно получать газ нагреванием твердого вещества (получение кислорода из перманганата или хлората калия), нагреванием жидкости (получение аммиака при сливании растворов солей аммония со щелочами), взаимодействием твердого вещества с кислотой или щелочью (см. реакции, описанные выше).

Выделяющийся газ тяжелее воздуха собирают методом вытеснения воздуха в пробирку, отверстие которой направленно вверх, газ легче воздуха — в пробирку, перевернутую вверх дном. Если плотность газа близка к плотности воздуха и этот газ плохо растворяется в воде, его обычно собирают методом вытеснения воды (рис. 22.11). В этом случае газ не будет содержать примесей составных частей воздуха (кислорода и азота).

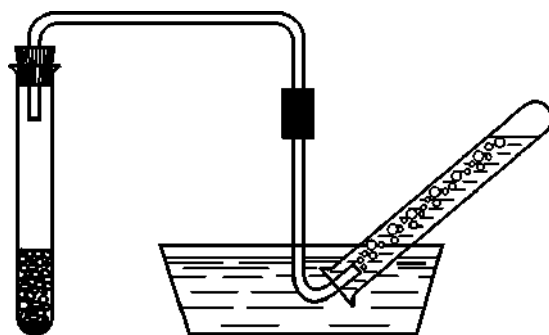


Рис. 22.11. Прибор для получения и сбора газа методом вытеснения воды

22.7. Определение плотности и реакции растворов. Отбор проб

Плотность растворов в лаборатории наиболее просто определяется с помощью специального прибора, который называют ареометром (см. рис. Л.3.2). Ареометр представляет собой нагруженный металлическими шариками и запаянный стеклянный поплавок с верхней узкой частью, на которой нанесена шкала плотности. В лабораториях имеются наборы ареометров, предназначенных для измерения плотности жидкостей в различных пределах. Зная плотность раствора, можно по таблице найти его концентрацию.

Реакцию раствора определяют с помощью кислотно-основных индикаторов. Наиболее распространенными являются фенолфталеин (в кислотной и нейтральной средах бесцветный, в щелочной при $\text{pH} > 9$ — малино-

вый), метиловый оранжевый (при $\text{pH} < 3,1$ — розовый, при $\text{pH} > 4,4$ — желтый, внутри интервала перехода при $3,1 < \text{pH} < 4,4$ — оранжевый) и лакмус (при $\text{pH} < 5$ — красный, при $\text{pH} > 8$ — синий, внутри интервала перехода при $5 < \text{pH} < 8$ — фиолетовый). Существуют также наборы универсальной индикаторной бумаги с приложением шкалы цветов ее окрашивания в зависимости от водородного показателя pH среды.

Отбор проб в лабораторных экспериментах проводят с помощью микрошпателей (твердые вещества) или пипеток и мерных колбочек (жидкости), представленных на рис. 21.8, 21.9 и 21.5, *ж* соответственно.

◆ Приложения

Фундаментальные физические постоянные

| | |
|---|---|
| Универсальная газовая постоянная | 8,31441 Дж/(моль · К) |
| Постоянная Авогадро | $6,022045 \cdot 10^{23}$ моль ⁻¹ |
| Постоянная Больцмана | $1,380662 \cdot 10^{-23}$ Дж/К |
| Постоянная Фарадея | $9,648456 \cdot 10^4$ Кл/моль |
| Молярный объем идеального газа при нормальных условиях ($T = 273,15$ К, $p = 101325$ Па) | $22,41383 \cdot 10^{-3}$ м ³ /моль |
| Электрическая постоянная, диэлектрическая проницаемость вакуума | $8,85418782 \cdot 10^{-12}$ Ф/м |
| Постоянная Планка | $6,626176 \cdot 10^{-34}$ Дж/Гц |
| Атомная единица массы | $1,6605655 \cdot 10^{-27}$ кг |
| Масса покоя протона | $1,6726485 \cdot 10^{-27}$ кг |
| Масса покоя нейтрона | $1,6749543 \cdot 10^{-27}$ кг |
| Масса покоя электрона | $9,109534 \cdot 10^{-31}$ кг |
| Отношение массы протона к массе электрона | 1836,15152 |
| Элементарный заряд | $1,6021892 \cdot 10^{-19}$ Кл |

Соотношения между единицами некоторых физических величин

Единицы силы:

$$1 \text{ Н} = 10^5 \text{ дин} = 0,102 \text{ кгс}$$

Единицы работы, энергии и количества теплоты:

$$1 \text{ Дж} [\text{Н} \cdot \text{м}] = 10^7 \text{ эрг} = 0,239 \text{ кал} = 2,78 \cdot 10^{-7} \text{ Вт} \cdot \text{ч} = 0,102 \text{ кгс} \cdot \text{м} = 6,24 \cdot 10^{18} \text{ эВ}$$

Единицы мощности:

$$1 \text{ Вт} [\text{Дж/с}] = 10^7 \text{ эрг/с} = 0,239 \text{ кал/с}$$

Единицы давления и механического напряжения:

$$1 \text{ Па} [\text{Н/м}^2] = 10^{-5} \text{ бар} = 1,02 \cdot 10^{-5} \text{ кгс/м}^2 = 7,5 \cdot 10^{-3} \text{ мм рт. ст.} = 7,5 \cdot 10^{-3} \text{ Торр}$$

Единицы температуры:

$$T, \text{ К (градусы Кельвина)} = 273,15 + T^\circ \text{C (градусы Цельсия)} = 255,37 + T^\circ \text{F (градусы Фаренгейта)}$$

Единицы удельной теплоемкости:

$$1 \text{ Дж/(кг} \cdot \text{К)} = 10^7 \text{ эрг/(г} \cdot ^\circ \text{C)} = 2,39 \cdot 10^{-4} \text{ ккал/(кг} \cdot ^\circ \text{C)}$$

Единицы теплопроводности:

$$1 \text{ Вт/(м} \cdot \text{К)} = 10^5 \text{ эрг/(с} \cdot \text{см} \cdot ^\circ \text{C)} = 0,860 \text{ ккал/(ч} \cdot \text{м} \cdot ^\circ \text{C)}$$

Единицы количества электричества:

$$1 \text{ Кл} [\text{А} \cdot \text{с}] = 2,78 \cdot 10^{-4} \text{ А} \cdot \text{ч}$$

П.1. Наименования неорганических веществ

Таблица П.1.1

Систематические и традиционные названия некоторых неорганических кислот и солей

| Формула | Кислоты | | Соли |
|---|----------------------------------|------------------------|------------------------|
| | Систематическое название | Традиционное название | Традиционное название |
| B(OH)_3 (H_3BO_3) | Тригидроксид бора | Борная (ортоборная) | Бораты (ортобораты) |
| H_2CO_3 | Триоксокарбонат (IV) водорода | Угольная | Карбонаты |
| H_2SiO_3^* | Триоксосиликат (IV) водорода | Метакремниевая | Метасиликаты |
| H_4SiO_4^* | Тетраоксосиликат (IV) водорода | Ортокремниевая | Ортосиликаты |
| HNO_2 | Диоксонитрат (III) водорода | Азотистая | Нитриты |
| HNO_3 | Триоксонитрат (V) водорода | Азотная | Нитраты |
| HPO_3 | Триоксофосфат (V) водорода | Метафосфорная | Метафосфаты |
| H_3PO_4 | Тетраоксофосфат (V) водорода | Ортофосфорная | Ортофосфаты |
| $\text{H}_4\text{P}_2\text{O}_7$ | Гептаоксодифосфат (V) водорода | Пирофосфорная | Дифосфаты |
| H_3AsO_4^* | Тетраоксоарсенат (V) водорода | Мышьяковая | Арсенаты |
| H_2O_2 | Диоксид диводорода | Пероксид водорода | Пероксиды |
| H_2S | Сульфид водорода | Сероводородная | Сульфиды |
| H_2SO_3^* | Триоксосульфат (IV) водорода | Сернистая | Сульфиты |
| H_2SO_4 | Тетраоксосульфат (VI) водорода | Серная | Сульфаты |
| $\text{H}_2\text{SO}_3\text{S}$ | Триоксодисульфат (II) водорода | Тиосерная | Тиосульфаты |
| HF | Фторид водорода | Фтороводородная | Фториды |
| HCl | Хлорид водорода | Хлороводородная | Хлориды |
| HClO^* | Оксохлорат (I) водорода | Хлорноватистая | Гипохлориты |
| HClO_2^* | Диоксохлорат (III) водорода | Хлористая | Хлориты |
| HClO_3^* | Триоксохлорат (V) водорода | Хлорноватая | Хлораты |
| HClO_4 | Тетраоксохлорат (VII) водорода | Хлорная | Перхлораты |
| HBr | Бромид водорода | Бромоводородная | Бромиды |
| HBrO^* | Оксобромат (I) водорода | Бромноватистая | Гипобромиты |
| HBrO_3^* | Триоксобромат (V) водорода | Бромноватая | Броматы |
| HBrO_4 | Тетраоксобромат (VII) водорода | Бромная | Перброматы |
| HI | Иодид водорода | Иодоводородная | Иодиды |
| HIO^* | Оксоиодат (I) водорода | Иодноватистая | Гипоиодиты |
| HIO_3 | Триоксоиодат (V) водорода | Иодноватая | Иодаты |
| H_5IO_6 | Гексаоксоиодат (VII) водорода | Ортоиодная | Ортопериодаты |
| H_2CrO_4 | Тетраоксохромат (VI) водорода | Хромовая | Хроматы |
| $\text{H}_2\text{Cr}_2\text{O}_7^*$ | Гептаоксодихромат (VI) водорода | Дихромовая | Дихроматы |
| HMnO_4^* | Тетраоксоманганат (VII) водорода | Марганцовая | Перманганаты |

* В свободном виде не выделена.

Таблица П.1.2

Тривиальные названия и формулы некоторых неорганических веществ

| Тривиальное название | Формула |
|--|---|
| Аммонийная селитра | NH_4NO_3 |
| Алюмокалиевые квасцы | $\text{KAl}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ |
| Английская соль | $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ |
| Баритовые белила | BaSO_4 |
| Белая сажа | $\text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ |
| Белый графит | $\text{BN}_{(\text{рекс})}$ |
| Берлинская лазурь | $\text{K Fe}^{+3} [\text{Fe}(\text{CN})_6]$ |
| Бертолетова соль | KClO_3 |
| Болотный (рудничный) газ | CH_4 |
| Боразон | $\text{BN}_{(\text{куб})}$ |
| Бура ювелирная | $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ |
| Веселящий газ | N_2O |
| Гашеная (едкая) известь, пушонка | $\text{Ca}(\text{OH})_2$ |
| Гипс (другие формы: алебастр, мариенглас) | $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ |
| Глауберова соль | $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ |
| Глинозем (другие формы: корунд, алунд) | Al_2O_3 |
| Двойной суперфосфат | $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$ |
| Едкий барит | $\text{Ba}(\text{OH})_2$ |
| Едкий натр | NaOH |
| Едкое кали, калиевый щелок | KOH |
| Железный купорос | $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ |
| Железокалиевые квасцы | $\text{KFe}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ |
| Желтая кровяная соль | $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ |
| Жженая (негашеная) известь, известковая земля, кипелка | CaO |
| Жженая магнезия | MgO |
| Жженный (строительный) гипс | $2\text{CaSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ |
| Известковая (норвежская) селитра | $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ |
| Индийская (калийная) селитра | KNO_3 |
| Каломель | Hg_2Cl_2 |
| Кальцинированная сода | Na_2CO_3 |
| Каменная (поваренная) соль | NaCl |
| Карборунд | SiC |
| Каустик, каустическая сода | NaOH |

Окончание табл. П.1.2

| Тривиальное название | Формула |
|---------------------------------------|---|
| Киноварь | HgS |
| Красная кровяная соль | $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ |
| Красный сурик | Pb_3O_4 |
| Кремнезем | SiO_2 |
| Кристаллическая сода | $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ |
| Медный купорос | $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ |
| Медная лазурь | $\text{Cu}(\text{OH})_2 \cdot 2\text{CuCO}_3$ |
| Мел (другие формы: мрамор, известняк) | CaCO_3 |
| Натронная (чилийская) селитра | NaNO_3 |
| Нашатырный спирт | NH_4OH |
| Нашатырь | NH_4Cl |
| Питьевая сода | NaHCO_3 |
| Поташ | K_2CO_3 |
| Пруссеновская глазурь | $\text{Fe}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]_3$ |
| Свинцовые белила | $\text{Pb}(\text{OH})_2 \cdot 2\text{PbCO}_3$ |
| Свинцовый купорос | PbSO_4 |
| Сернистый газ | SO_2 |
| Силикагель | $\text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O} (n \leq 6)$ |
| Сулема | HgCl_2 |
| Сурик | Pb_3O_4 |
| Сусальное золото | SnS_2 (тонкие пластинки) |
| Сухой лед | $\text{CO}_2 (\text{т})$ |
| Турнбулева синь | $\text{K}^{\text{+2}}\text{Fe}[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ |
| Угарный газ | CO |
| Углекислый газ | CO_2 |
| Фреон-12 | CF_2Cl_2 |
| Фосген | COCl_2 |
| Хлорное железо | $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ |
| Хромовый купорос | $\text{CrSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ |
| Хромокалиевые квасцы | $\text{KCr}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ |
| Хромпик | $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ |
| Цементит | Fe_3C |
| Цинковый купорос | $\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ |

Таблица П.1.3

Технические названия некоторых дисперсных систем (смесей, растворов)

| Техническое название | Состав |
|-----------------------------|--|
| Аммиачная вода | Водный раствор NH_3 |
| Баритовая вода | Насыщенный водный раствор $\text{Ba}(\text{OH})_2$ |
| Белильная (хлорная) известь | Смесь $\text{Ca}(\text{OCl})_2$, CaCl_2 и $\text{Ca}(\text{OH})_2$ |
| Бордоская жидкость | Раствор CuSO_4 в известковом молоке |
| Бромная вода | Водный раствор Br_2 (содержит HBrO и HBr) |
| Водяной газ | Смесь CO и H_2 |
| Генераторный газ | Смесь CO (25 % об.), N_2 (70 % об.) и CO_2 (4 % об.) |
| Гидравлический гипс | Смесь CaSO_4 и CaO |
| Гипсовая вода | Насыщенный раствор CaSO_4 |
| Гремучий газ | Смесь H_2 (2/3 объема) и O_2 (1/3 объема) |
| Жидкое стекло | Щелочной водный раствор Na_2SiO_3 и K_2SiO_3 |
| Известка | Смесь $\text{Ca}(\text{OH})_2$, песка и воды |
| Известковая вода | Насыщенный водный раствор $\text{Ca}(\text{OH})_2$ |
| Известковое молоко | Суспензия $\text{Ca}(\text{OH})_2$ в известковой воде |
| Известь венская | Смесь CaO и MgO |
| Иодная настойка | Раствор, содержащий 5 г I_2 , 2 г KI , 50 мл 96 %-ного раствора этилового спирта на каждые 50 мл воды |
| Купоросное масло | Концентрированный раствор H_2SO_4 |
| Ляпис | Смесь AgNO_3 и KNO_3 |
| Олеум | Раствор SO_3 в H_2SO_4 (содержит $\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_7$) |
| Пергидроль | 30 %-ный водный раствор H_2O_2 |
| Плавиковая кислота | Концентрированный водный раствор HF |
| Свинцовый уксус | Водный раствор $\text{Pb}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ |
| Серая известь | Неочищенный $\text{Ca}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ |
| Сероводородная вода | Насыщенный водный раствор H_2S |
| Синильная кислота | Водный раствор HCN |
| Соляная кислота | 35–36 %-ный водный раствор HCl |
| Термит | Смесь порошкообразных Al и Fe_3O_4 |
| Уксус | 3–7 %-ный водный раствор уксусной кислоты CH_3COOH |
| Уксусная эссенция | 80 %-ный водный раствор CH_3COOH |
| Формалин | 37 %-ный водный раствор формальдегида HCHO |
| Хлорная вода | Водный раствор Cl_2 (содержит HClO и HCl) |
| Хромовая смесь | Смесь концентрированной H_2SO_4 (1/2 объема) и насыщенного водного раствора $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ (1/2 объема) |
| Царская водка | Смесь концентрированной HNO_3 (1/4 объема) и соляной кислоты (3/4 объема) |

П.2. Основные характеристики атомов и молекул

Таблица П.2.1

Основные свойства атомов *s*-, *p*- и *d*-элементов: заряд ядра Z , молярная масса M , атомный радиус R , первая энергия ионизации E_{I1} , сродство к электрону E_A , электроотрицательность χ

| Название | Сим-вол | Z | M , г/моль | R , пм | E_{I1} , кДж/моль | E_A , кДж/моль | Электроотрицательность χ | |
|----------|---------|-----|--------------|----------|---------------------|------------------|-------------------------------|------------------|
| | | | | | | | по Полингу | по Малликену, эВ |
| Азот | N | 7 | 14,007 | 71 | 1402,3 | -7 | 3,04 | 7,30 |
| Алюминий | Al | 13 | 26,981 | 143 | 577,4 | 44 | 1,61 | 3,23 |
| Аргон | Ar | 18 | 39,948 | 174 | 1520,4 | -35** | — | 7,7*** |
| Барий | Ba | 56 | 137,327 | 217 | 502,8 | -46 | 0,89 | 2,40 |
| Бериллий | Be | 4 | 9,012 | 113 | 899,4 | -18 | 1,57 | 4,9 |
| Бор | B | 5 | 10,81 | 88* | 800,6 | 27 | 2,04 | 4,29 |
| Бром | Br | 35 | 79,904 | 114* | 1140 | 324,7 | 2,96 | 7,59 |
| Ванадий | V | 23 | 50,941 | 132 | 650 | 50,7 | 1,63 | 3,6 |
| Висмут | Bi | 83 | 208,980 | 155 | 703,2 | 91,3 | 2,02 | 4,69 |
| Водород | H | 1 | 1,0079 | 78 | 1312 | 72,8 | 2,20 | 7,18 |
| Вольфрам | W | 74 | 183,85 | 137 | 770 | 78,6 | 2,36 | 4,40 |
| Галлий | Ga | 31 | 69,723 | 122 | 578,8 | 30 | 1,81 | 3,2 |
| Гафний | Hf | 72 | 178,49 | 156 | 642 | 0 | 1,3 | 3,8 |
| Гелий | He | 2 | 4,0026 | 128 | 2372,3 | 0 | — | 12,3*** |
| Германий | Ge | 32 | 72,61 | 122 | 762,1 | 116 | 2,01 | 4,6 |
| Железо | Fe | 26 | 55,847 | 124 | 759,3 | 15,7 | 1,83 | 4,06 |
| Золото | Au | 79 | 196,966 | 144 | 890,1 | 222,8 | 2,54 | 5,77 |
| Индий | In | 49 | 114,82 | 163 | 558,3 | 30 | 1,78 | 3,1 |
| Иод | I | 53 | 126,904 | 133* | 1008,4 | 259,2 | 2,66 | 6,76 |
| Иридий | Ir | 77 | 192,22 | 136 | 880 | 151 | 2,20 | 5,4 |
| Иттрий | Y | 39 | 88,905 | 181 | 616 | 29,6 | 1,22 | 3,19 |
| Кадмий | Cd | 48 | 112,411 | 149 | 867,6 | -26 | 1,69 | 4,33 |
| Калий | K | 19 | 39,098 | 227 | 418,8 | 48,4 | 0,82 | 2,42 |
| Кальций | Ca | 20 | 40,078 | 197 | 589,7 | -186 | 1,00 | 2,2 |
| Кислород | O | 8 | 15,999 | 66* | 1313,9 | 141 | 3,44 | 7,54 |
| Кобальт | Co | 27 | 58,933 | 125 | 760,0 | 63,8 | 1,88 | 4,3 |
| Кремний | Si | 14 | 28,085 | 117 | 786,5 | 133,6 | 1,90 | 4,77 |
| Криптон | Kr | 36 | 83,80 | 189* | 1350,7 | -39** | — | 6,8*** |
| Ксенон | Xe | 54 | 131,29 | 218 | 1170,4 | -41** | 2,6 | 5,85 |
| Лантан | La | 57 | 138,905 | 188 | 538,1 | 50 | 1,10 | 3,1 |
| Литий | Li | 3 | 6,941 | 152 | 513,3 | 59,6 | 0,98 | 3,01 |
| Магний | Mg | 12 | 24,305 | 160 | 737,7 | -21 | 1,31 | 3,75 |
| Марганец | Mn | 25 | 54,938 | 124 | 717,4 | < 0 | 1,55 | 3,72 |
| Медь | Cu | 29 | 63,546 | 128 | 745,4 | 118,5 | 1,90 | 4,48 |

Окончание табл. П.2.1

| Название | Сим-вол | Z | M, г/моль | R, пм | E_I , кДж/ /моль | E_A , кДж/ /моль | Электроотрицательность χ | |
|----------|---------|----|--------------|----------|--------------------------|--------------------------|-------------------------------|------------------|
| | | | | | | | по Полингу | по Малликену, эВ |
| Молибден | Mo | 42 | 95,94 | 136 | 685,0 | 72,0 | 2,16 | 3,9 |
| Мышьяк | As | 33 | 74,921 | 125 | 947,0 | 78 | 2,18 | 5,3 |
| Натрий | Na | 11 | 22,989 | 154 | 495,8 | 52,9 | 0,93 | 2,85 |
| Неон | Ne | 10 | 20,179 | — | 2080,6 | —29** | — | 10,6*** |
| Никель | Ni | 28 | 58,69 | 125 | 736,7 | 156 | 1,91 | 4,40 |
| Ниобий | Nb | 41 | 92,906 | 143 | 664 | 86,2 | 1,6 | 4,0 |
| Олово | Sn | 50 | 118,710 | 140 | 708,6 | 116 | 1,96 | 4,30 |
| Осмий | Os | 76 | 190,2 | 135 | 840 | 106 | 2,2 | 4,9 |
| Палладий | Pd | 46 | 106,42 | 137 | 805 | 53,7 | 2,20 | 4,45 |
| Платина | Pt | 78 | 195,08 | 138 | 870 | 205,3 | 2,28 | 5,6 |
| Радий | Ra | 88 | 226,025 | 223 | 509,3 | — | 0,89 | — |
| Рений | Re | 75 | 186,207 | 137 | 760 | 14 | 1,9 | 4,02 |
| Родий | Rh | 45 | 102,905 | 134 | 720 | 109,7 | 2,28 | 4,30 |
| Ртуть | Hg | 80 | 200,59 | 160 | 1007,0 | —18 | 2,00 | 4,91 |
| Рубидий | Rb | 37 | 85,467 | 247 | 403,0 | 46,9 | 0,82 | 2,34 |
| Рутений | Ru | 44 | 101,07 | 134 | 711 | 101 | 2,2 | 4,5 |
| Свинец | Pb | 82 | 207,2 | 175 | 715,5 | 35,1 | 2,33 | 3,90 |
| Селен | Se | 34 | 78,96 | 215 | 940,9 | 195,0 | 2,55 | 5,89 |
| Сера | S | 16 | 32,066 | 104 | 999,6 | 200,4 | 2,59 | 6,22 |
| Серебро | Ag | 47 | 107,868 | 144 | 731,0 | 125,7 | 1,93 | 4,44 |
| Скандий | Sc | 21 | 44,9559 | 160 | 631 | 18,1 | 1,36 | 3,34 |
| Стронций | Sr | 28 | 87,62 | 215 | 549,5 | —146 | 0,95 | 2,0 |
| Сурьма | Sb | 51 | 121,75 | 182 | 833,7 | 101 | 2,05 | 4,85 |
| Таллий | Tl | 81 | 204,383 | 170 | 589,3 | 20 | 1,62 | 3,2 |
| Тантал | Ta | 73 | 180,947 | 143 | 761 | 14 | 1,5 | 4,11 |
| Теллур | Te | 52 | 127,60 | 143 | 869,2 | 190,2 | 2,1 | 5,49 |
| Технеций | Tc | 43 | 98,906 | 136 | 702 | 96 | 1,9 | 3,91 |
| Титан | Ti | 22 | 47,88 | 145 | 658 | 7,6 | 1,54 | 3,45 |
| Углерод | C | 6 | 12,011 | 77* | 1086,2 | 121,9 | 2,56 | 6,27 |
| Фосфор | P | 15 | 30,973 | 110* | 1011,7 | 72,0 | 2,19 | 5,62 |
| Фтор | F | 9 | 18,998 | 58* | 1681 | 328 | 3,98 | 10,41 |
| Хлор | Cl | 17 | 35,453 | 99* | 125,1 | 349 | 3,16 | 8,30 |
| Хром | Cr | 24 | 51,996 | 125 | 652,7 | 64,3 | 1,66 | 3,72 |
| Цезий | Cs | 55 | 132,905 | 265 | 375,7 | 45,5 | 0,79 | 2,18 |
| Цинк | Zn | 30 | 65,39 | 133 | 906,4 | 9 | 1,65 | 4,45 |
| Цирконий | Zr | 40 | 91,224 | 160 | 660 | 41,1 | 1,33 | 3,64 |

* Ковалентный радиус.

** Расчетные значения.

*** Приближенное значение.

Таблица П.2.2

Длины связей и валентные углы молекул и ионов с одним центральным атомом

| Частица | Тип гибридизации валентных орбиталей центрального атома | Длина связи, пм | Валентный угол |
|-----------------------------------|---|---------------------|----------------------------|
| AlCl ₃ | sp^2 | Al–Cl 206 | Cl–Al–Cl 120° |
| [AlCl ₄] [–] | sp^3 | Al–Cl 209 | Cl–Al–Cl 109,5° |
| AlI ₃ | sp^2 | Al–I 244 | I–Al–I 120° |
| AsI ₃ | sp^3 | As–I 256 | I–As–I 100° |
| BBr ₃ | sp^2 | B–Br 189 | Br–B–Br 120° |
| BF ₃ | sp^2 | B–F 131 | F–B–F 120° |
| BeF ₂ | sp | Be–F 140 | F–Be–F 180° |
| BeI ₂ | sp | Be–I 210 | I–Be–I 180° |
| [BeF ₄] ^{2–} | sp^3 | Be–F 155 | F–Be–F 109,5° |
| BiBr ₃ | sp^3 | Bi–Br 263 | Br–Bi–Br 100° |
| BrF ₃ | sp^3d | Br–F 172; Br–F* 181 | F–Br–F* 86°; F*–Br–F* 188° |
| [BrF ₄] [–] | sp^3d^2 | Br–F 188 | F–Br–F 90° |
| CCl ₄ | sp^3 | C–Cl 177 | Cl–C–Cl 109,5° |
| CCl ₂ O | sp^2 | C–Cl 175; C–O 117 | Cl–C–Cl 111°; Cl–C–O 124° |
| CO ₂ | sp | C–O 117 | O–C–O 180° |
| CS ₂ | sp | C–S 155 | S–C–S 180° |
| [ClF ₂] ⁺ | sp^3 | Cl–F 156 | F–Cl–F 100° |
| ClF ₅ | sp^3d^2 | Cl–F 167; Cl–F* 158 | F–Cl–F* 86° |
| GaCl ₃ | sp^2 | Ga–Cl 209 | Cl–Ga–Cl 120° |
| GeCl ₂ | sp^2 | Ge–Cl 211 | Cl–Ga–Cl 107° |
| GeO ₂ | sp | Ge–O 163 | O–Ga–O 180° |
| HCN | sp | C–H 107, C–N 115 | H–C–N 180° |
| HOCl | sp^3 | O–H 97, O–F 144 | H–O–F 97° |
| [ICl ₂] [–] | sp^3d | I–Cl* 255 | Cl*–I–Cl* 180° |
| [ICl ₂] ⁺ | sp^3 | I–Cl 230 | Cl–I–Cl 95° |
| NCS [–] | sp | C–N 117, C–S 160 | N–C–S 180° |
| NH ₄ ⁺ | sp^3 | N–H 104 | H–N–H 109,5° |
| NH ₂ [–] | sp^3 | N–H 103 | H–N–H 104° |

Окончание табл. П.2.2

| Частица | Тип гибридизации валентных орбиталей центрального атома | Длина связи, пм | Валентный угол |
|-----------------------------------|---|-----------------------|-------------------------------|
| NO ₂ | sp^2 | N–O 120 | O–N–O 134° |
| NOF | sp^2 | N–O 114; N–F 151 | O–N–F 110° |
| NOF ₃ | sp^3 | N–O 116; N–F 143 | O–N–F 112°; F–N–F 101° |
| OF ₂ | sp^3 | O–F 141 | F–O–F 103° |
| PCl ₃ | sp^3 | P–Cl 204 | Cl–P–Cl 100° |
| PCl ₅ | sp^3d | P–Cl 202; P–Cl* 212 | Cl–P–Cl 120°; Cl–P–Cl* 90° |
| PCl ₃ O | sp^3 | P–Cl 204; P–O 146 | Cl–P–Cl 104°; Cl–P–O 115° |
| PF ₅ | sp^3d | P–F 153; P–F* 158 | F–P–F 120°; F–P–F* 90° |
| [PF ₆] [−] | sp^3d^2 | P–F 159 | F–P–F 90° |
| PbCl ₂ | sp^2 | Pb–Cl 246 | Cl–Pb–Cl 96° |
| PbCl ₄ | sp^3 | Pb–Cl 243 | Cl–Pb–Cl 109,5° |
| PbI ₂ | sp^2 | Pb–I 279 | I–Pb–I 95° |
| SO ₂ | sp^2 | S–O 143 | O–S–O 119° |
| SO ₃ | sp^2 | S–O 142 | O–S–O 120° |
| SbCl ₅ | sp^3d | P–Cl 229; P–Cl* 234 | Cl–P–Cl 120°; Cl–P–Cl* 90° |
| SbF ₃ | sp^3 | Sb–F 188 | F–Sb–F 95° |
| SeF ₄ | sp^3d | Se–F 168; Se–F* 177 | F–Se–F 100°; F*–Se–F* 169° |
| SiF ₄ | sp^3 | Si–F 156 | F–Si–F 109,5° |
| [SiF ₆] ^{2−} | sp^3d^2 | Si–F 170 | F–Si–F 90° |
| SnCl ₂ | sp^2 | Sn–Cl 234 | Cl–Sn–Cl 100° |
| SnCl ₄ | sp^3 | Sn–Cl 228 | Cl–Sn–Cl 109,5° |
| SnO ₂ | Sp | Sn–Cl 181 | O–Sn–O 180° |
| TeCl ₄ | sp^3d | Te–Cl 233; Te–Cl*>233 | Cl–Te–Cl 120°; Cl–Te–Cl* 120° |
| XeF ₂ | sp^3d | Xe–F* 198 | F*–Xe–F* 180° |
| [XeF ₃] ⁺ | sp^3d | Xe–F 183; Xe–F* 191 | F–Xe–F* 80–82°; F*–Xe–F* 162° |
| XeF ₄ | sp^3d^2 | Xe–F 194 | F–Xe–F 90° |
| [XeF ₅] ⁺ | sp^3d^2 | Xe–F 190; Xe–F* 177 | F–Xe–F...; F–Xe–F* 79–83° |
| XeOF ₄ | sp^3d^2 | Xe–O* 171; Xe–F 190 | F–Xe–F...; F–Xe–O* 91° |
| XeO ₂ F ₂ | sp^3d^2 | Xe–O 171; Xe–F* 190 | O–Xe–O 106°; O–Xe–F* 92° |

* Концевые атомы, находящиеся в аксиальных позициях.

Таблица П.2.3

Постоянные дипольные моменты μ , длины связи l и энергии связи E_{A-B}
некоторых двухатомных молекул

| Вещество | μ , Д | l , пм | E_{A-B} , кДж/моль | Вещество | μ , Д | l , пм | E_{A-B} , кДж/моль |
|----------|-----------|----------|----------------------|-----------------|-----------|----------|----------------------|
| HF | 1,91 | 92 | 566 | ClF | 0,65 | 163 | 251 |
| HCl | 1,08 | 128 | 432 | ICl | 0,65 | 232 | 212 |
| HBr | 0,79 | 141 | 366 | IBr | 1,21 | 247 | 179 |
| HI | 0,42 | 161 | 298 | CO | 0,11 | 113 | 1076 |
| KF | 7,33 | 217 | 497 | CS | 1,97 | 154 | 714 |
| KCl | 11,05 | 267 | 425 | NO | 0,16 | 115 | 632 |
| KBr | 10,41 | 282 | 382 | H ₂ | 0 | 74 | 436 |
| KI | 9,20 | 305 | 325 | F ₂ | 0 | 141 | 159 |
| LiH | 5,88 | 160 | 236 | Cl ₂ | 0 | 199 | 243 |
| LiF | 6,60 | 156 | 577 | Br ₂ | 0 | 228 | 194 |
| LiBr | 6,20 | 217 | 423 | I ₂ | 0 | 267 | 153 |
| LiI | 6,25 | 239 | 353 | Li ₂ | 0 | 267 | 102 |
| NaCl | 10,00 | 236 | 411 | Na ₂ | 0 | 308 | 73 |
| NaI | 8,50 | 271 | 290 | K ₂ | 0 | 392 | 74 |
| RbF | 8,80 | 227 | 500 | Rb ₂ | 0 | 410 | 49 |
| RbBr | 10,00 | 295 | 387 | Cs ₂ | 0 | 430 | 42 |
| CsF | 7,88 | 235 | 514 | C ₂ | 0 | 124 | 605 |
| CsCl | 10,42 | 291 | 443 | N ₂ | 0 | 110 | 945 |
| CsI | 12,10 | 332 | 336 | O ₂ | 0 | 121 | 498 |
| BrF | 1,29 | 176 | 233 | S ₂ | 0 | 189 | 426 |

П.3. Физические свойства неорганических веществ

Таблица П.3.1

Температуры плавления $T_{пл}$ и окраска некоторых солей

| Соль | $T_{пл}$, °C | Окраска | Соль | $T_{пл}$, °C | Окраска |
|-------------------|---------------|----------------|-------------------|---------------|------------------|
| LiF | 845,1 | Белая | PbI ₂ | 402 | Желтая |
| LiCl | 610 | Белая | SbF ₃ | 287 | Белая |
| NaF | 997 | Белая | SbCl ₃ | 72,3 | Белая |
| NaCl | 800,8 | Белая | AgCl | 455 | Белая |
| NaBr | 755 | Белая | AgBr | 432 | Светло-желтая |
| NaI | 661 | Белая | CoF ₂ | 1127 | Розово-красная |
| KF | 857 | Белая | CoCl ₂ | 740 | Голубая |
| KCl | 770 | Белая | NiF ₂ | 1160 | Желто-зеленая |
| KBr | 734 | Белая | NiCl ₂ | 1009 | Желто-коричневая |
| KI | 681 | Белая | AlCl ₃ | 192,6 | Белая |
| BeF ₂ | 803 | Белая | GaCl ₃ | 77,8 | Белая |
| BeCl ₂ | 550 | Светло-зеленая | CdCl ₂ | 568,5 | Белая |
| CaF ₂ | 1419 | Белая | HgCl ₂ | 280 | Белая |
| CaCl ₂ | 782 | Белая | ScCl ₃ | 967 | Белая |
| PbCl ₂ | 501 | Белая | YCl ₃ | 721 | Белая |

Таблица П.3.2

Тип кристаллической решетки и плотность ρ некоторых металлов при $T = 293 \text{ K}$

| Металл | Тип кристаллической решетки | ρ , кг/м ³ | Металл | Тип кристаллической решетки | ρ , кг/м ³ |
|------------------------|-----------------------------|----------------------------|-----------------------|-----------------------------|----------------------------|
| Алюминий Al | ГЦК | 2698 | Молибден Mo | ОЦК | 10220 |
| Барий Ba | ОЦК | 3594 | Натрий α -Na | ГПУ | 971 |
| Бериллий α -Be | ГПУ | 1848 | Никель Ni | ГЦК | 8902 |
| Ванадий V | ОЦК | 6110 | Ниобий Nb | ОЦК | 8570 |
| Вольфрам W | ОЦК | 19300 | Олово α -Sn | ПК | 5750 |
| Гадолиний α -Gd | ГПУ | 7900 | Осмий Os | ГПУ | 22590 |
| Гафний α -Hf | ГПУ | 13310 | Палладий Pd | ГЦК | 12020 |
| Гольмий α -Ho | ГПУ | 8795 | Платина Pt | ГЦК | 21450 |
| Германий Ge | ПК | 5323 | Рений Re | ГПУ | 21020 |
| Европий Eu | ОЦК | 5243 | Родий Rh | ГЦК | 12410 |
| Железо α -Fe | ОЦК | 7874 | Рубидий Rb | ОЦК | 1532 |
| Золото Au | ГЦК | 19320 | Свинец Pb | ГЦК | 11350 |
| Иридий Ir | ГЦК | 22560 | Серебро Ag | ГЦК | 10500 |
| Иттрий α -Y | ГПУ | 4465 | Скандий α -Sc | ГПУ | 2989 |
| Кадмий α -Cd | ГПУ | 8650 | Стронций α -Sr | ГЦК | 2540 |
| Калий K | ОЦК | 862 | Таллий α -Tl | ГПУ | 11850 |
| Кальций α -Ca | ГЦК | 1550 | Тантал Ta | ОЦК | 16654 |
| Кобальт α -Co | ГЦК | 8900 | Титан α -Ti | ГПУ | 4540 |
| Лантан α -La | ГПУ | 6145 | Хром Cr | ОЦК | 7190 |
| Литий β -Li | ГЦК | 534 | Цезий Cs | ОЦК | 1873 |
| Магний Mg | ГПУ | 1738 | Цинк Zn | ГПУ | 7133 |
| Марганец α -Mn | ОЦК | 7440 | Цирконий α -Zr | ГПУ | 6506 |
| Медь Cu | ГЦК | 8960 | Эрбий α -Er | ГПУ | 9066 |

Таблица П.3.3

Плотность ρ некоторых оксидов металлов при $T = 293 \text{ K}$

| Оксид | $\rho \cdot 10^{-3}$, кг/м ³ | Оксид | $\rho \cdot 10^{-3}$, кг/м ³ |
|--------------------------------|--|--------------------------------|--|
| Al ₂ O ₃ | 3,97 | Na ₂ O | 2,36 |
| BaO | 5,72 | Nb ₂ O ₅ | 4,47–5,29 |
| CaO | 3,37 | NiO | 6,67 |
| Cu ₂ O | 6,10 | Pb ₃ O ₄ | 9,1 |
| FeO | 5,7 | SnO | 6,446 |
| K ₂ O | 2,32 | Ta ₂ O ₅ | 8,235 |
| MgO | 3,58 | WO ₃ | 7,2–7,4 |
| MoO ₃ | 4,5–4,7 | ZnO | 5,7 |

П.4. Свойства воды и водных растворов

Таблица П.4.1

Давление насыщенного водяного пара $p_{\text{H}_2\text{O}}$ при различных температурах

| $T, ^\circ\text{C}$ | $p_{\text{H}_2\text{O}}$ | | $T, ^\circ\text{C}$ | $p_{\text{H}_2\text{O}}$ | |
|---------------------|--------------------------|------------|---------------------|--------------------------|------------|
| | Па | мм рт. ст. | | Па | мм рт. ст. |
| 0 | 610,4 | 4,58 | 21 | 2486,4 | 18,65 |
| 1 | 657,2 | 4,93 | 22 | 2643,7 | 19,83 |
| 2 | 705,2 | 5,29 | 23 | 2809,0 | 21,07 |
| 3 | 757,3 | 5,69 | 24 | 2983,7 | 22,38 |
| 4 | 813,3 | 6,10 | 25 | 3167,2 | 23,76 |
| 5 | 871,9 | 6,54 | 26 | 3361,0 | 25,21 |
| 6 | 934,6 | 7,01 | 27 | 3564,9 | 26,74 |
| 7 | 1001,2 | 7,51 | 28 | 3779,6 | 28,35 |
| 8 | 1073,2 | 8,05 | 29 | 4004,9 | 30,04 |
| 9 | 1147,8 | 8,51 | 30 | 4242,2 | 31,82 |
| 10 | 1227,9 | 9,21 | 32 | 4753,0 | 35,66 |
| 11 | 1311,9 | 9,84 | 34 | 5318,0 | 39,90 |
| 12 | 1402,5 | 10,52 | 36 | 5940,0 | 44,56 |
| 13 | 1497,2 | 11,23 | 38 | 6623,0 | 49,69 |
| 14 | 1598,5 | 11,99 | 40 | 7374,0 | 55,32 |
| 15 | 1705,1 | 12,79 | 50 | 12334,0 | 92,51 |
| 16 | 1817,1 | 13,63 | 60 | 19920,0 | 149,38 |
| 17 | 1947,1 | 14,53 | 70 | 31160,0 | 233,70 |
| 18 | 2063,8 | 15,48 | 80 | 43360,0 | 355,10 |
| 19 | 2197,1 | 16,48 | 90 | 70100,0 | 525,76 |
| 20 | 2337,8 | 17,53 | 100 | 101325,0 | 760,00 |

Таблица П.4.2

Плотность ρ воды при различных температурах

| $T, ^\circ\text{C}$ | $\rho, \text{г/л}$ | $T, ^\circ\text{C}$ | $\rho, \text{г/л}$ | $T, ^\circ\text{C}$ | $\rho, \text{г/л}$ |
|---------------------|--------------------|---------------------|--------------------|---------------------|--------------------|
| 0 | 999,841 | 24 | 997,296 | 48 | 988,93 |
| 1 | 999,900 | 25 | 997,044 | 50 | 988,04 |
| 2 | 999,941 | 26 | 996,783 | 52 | 987,12 |
| 4 | 999,973 | 28 | 996,232 | 55 | 985,70 |
| 6 | 999,941 | 30 | 995,646 | 60 | 983,21 |
| 8 | 999,849 | 32 | 995,02 | 65 | 980,56 |
| 10 | 999,700 | 34 | 994,37 | 70 | 977,78 |
| 12 | 999,498 | 36 | 993,68 | 75 | 974,86 |
| 14 | 999,244 | 38 | 992,96 | 80 | 971,80 |
| 16 | 998,943 | 40 | 992,21 | 85 | 968,62 |
| 18 | 998,595 | 42 | 991,44 | 90 | 965,31 |
| 20 | 998,203 | 44 | 990,63 | 95 | 961,89 |
| 22 | 997,770 | 46 | 989,79 | 100 | 958,35 |

Таблица П.4.3

Ионное произведение воды K_{H_2O} при различных температурах

| $T, ^\circ\text{C}$ | $K_{H_2O} \cdot 10^{14}$ | $T, ^\circ\text{C}$ | $K_{H_2O} \cdot 10^{14}$ |
|---------------------|--------------------------|---------------------|--------------------------|
| 0 | 0,11 | 35 | 2,09 |
| 10 | 0,29 | 40 | 2,92 |
| 15 | 0,45 | 50 | 5,47 |
| 20 | 0,68 | 60 | 9,61 |
| 25 | 1,00 | 80 | 25,1 |
| 30 | 1,47 | ~100 | 59,0 |

Таблица П.4.4

Плотность ρ водных растворов некоторых веществ при $T = 293 \text{ K}$

| NaCl | | H ₂ SO ₄ | | HCl | | CH ₃ COOH | |
|------------------|---------------------|--------------------------------|---------------------|----------|---------------------|----------------------|---------------------|
| ω | $\rho, \text{ г/л}$ | ω | $\rho, \text{ г/л}$ | ω | $\rho, \text{ г/л}$ | ω | $\rho, \text{ г/л}$ |
| 0,01 | 1005,3 | 0,003 | 1000,0 | 0,004 | 1000,0 | 0,04 | 1004,1 |
| 0,02 | 1012,5 | 0,032 | 1020,0 | 0,024 | 1010,0 | 0,08 | 1009,8 |
| 0,04 | 1026,8 | 0,062 | 1040,0 | 0,044 | 1020,0 | 0,12 | 1015,4 |
| 0,06 | 1041,3 | 0,091 | 1060,0 | 0,064 | 1030,0 | 0,16 | 1020,8 |
| 0,08 | 1055,9 | 0,120 | 1080,0 | 0,085 | 1040,0 | 0,20 | 1026,1 |
| 0,10 | 1070,7 | 0,147 | 1100,0 | 0,105 | 1050,0 | 0,24 | 1031,2 |
| 0,12 | 1085,7 | 0,174 | 1120,0 | 0,125 | 1060,0 | 0,28 | 1036,0 |
| 0,14 | 1100,9 | 0,201 | 1140,0 | 0,145 | 1070,0 | 0,32 | 1040,5 |
| 0,16 | 1116,2 | 0,227 | 1160,0 | 0,165 | 1080,0 | 0,36 | 1044,8 |
| 0,18 | 1131,9 | 0,252 | 1180,0 | 0,184 | 1090,0 | 0,40 | 1048,8 |
| 0,20 | 1147,8 | 0,277 | 1200,0 | 0,204 | 1100,0 | 0,44 | 1052,5 |
| 0,22 | 1164,0 | 0,302 | 1220,0 | 0,223 | 1110,0 | 0,48 | 1055,9 |
| 0,24 | 1180,4 | 0,326 | 1240,0 | 0,243 | 1120,0 | 0,52 | 1059,0 |
| 0,26 | 1197,2 | 0,350 | 1260,0 | 0,262 | 1130,0 | 0,56 | 1061,8 |
| HNO ₃ | | NH ₃ | | NaOH | | KOH | |
| ω | $\rho, \text{ г/л}$ | ω | $\rho, \text{ г/л}$ | ω | $\rho, \text{ г/л}$ | ω | $\rho, \text{ г/л}$ |
| 0,040 | 1020,0 | 0,019 | 0,990 | 0,019 | 1020,0 | 0,046 | 1040,0 |
| 0,110 | 1060,0 | 0,038 | 0,982 | 0,056 | 1060,0 | 0,089 | 1080,0 |
| 0,176 | 1100,0 | 0,058 | 0,974 | 0,092 | 1100,0 | 0,131 | 1120,0 |
| 0,240 | 1140,0 | 0,078 | 0,966 | 0,128 | 1140,0 | 0,173 | 1160,0 |
| 0,300 | 1180,0 | 0,099 | 0,958 | 0,164 | 1180,0 | 0,194 | 1180,0 |
| 0,359 | 1220,0 | 0,120 | 0,950 | 0,201 | 1220,0 | 0,214 | 1200,0 |
| 0,421 | 1260,0 | 0,143 | 0,942 | 0,237 | 1260,0 | 0,254 | 1240,0 |
| 0,484 | 1300,0 | 0,167 | 0,934 | 0,274 | 1300,0 | 0,293 | 1280,0 |
| 0,551 | 1340,0 | 0,191 | 0,926 | 0,311 | 1340,0 | 0,330 | 1320,0 |
| 0,627 | 1380,0 | 0,215 | 0,918 | 0,350 | 1380,0 | 0,367 | 1360,0 |
| 0,716 | 1420,0 | 0,240 | 0,910 | 0,390 | 1420,0 | 0,404 | 1400,0 |
| 0,824 | 1460,0 | 0,267 | 0,902 | 0,431 | 1460,0 | 0,439 | 1440,0 |
| 0,967 | 1500,0 | 0,293 | 0,894 | 0,473 | 1500,0 | 0,474 | 1480,0 |
| 0,998 | 1512,0 | 0,344 | 0,880 | 0,505 | 1530,0 | 0,521 | 1535,0 |

Таблица П.4.5

Растворимость неорганических веществ в воде при $T = 298\text{ K}$

| Ионы | CH_3COO^- | CN^- | CO_3^{2-} | Cl^- | F^- | NO_3^- | OH^- | PO_3^{2-} | S^{2-} | SO_4^{2-} |
|------------------|---------------------------|---------------|--------------------|---------------|--------------|-----------------|---------------|--------------------|-----------------|--------------------|
| Ag^+ | м | т | т | т | р | р | — | т | т | м |
| Al^{3+} | м | — | — | р | м | р | т | т | — | р |
| Ba^{2+} | р | р | н | р | м | р | р | т | р | т |
| Be^{2+} | м | — | — | р | р | р | т | т | — | р |
| Ca^{2+} | р | р | т | р | т | р | м | т | р | м |
| Cd^{2+} | р | м | — | р | р | р | т | т | т | р |
| Co^{2+} | р | т | т | р | р | р | т | т | т | р |
| Cr^{3+} | — | т | — | р | м | р | т | т | — | р |
| Cs^+ | р | р | р | р | р | р | р | р | р | р |
| Cu^{2+} | р | т | т | р | р | р | т | т | т | р |
| Fe^{2+} | р | т | т | р | м | р | т | т | т | р |
| Fe^{3+} | — | т | — | р | т | р | т | т | — | р |
| H^+ | р | р | м | р | р | р | р | р | м | р |
| Hg^{2+} | р | р | — | р | — | р | — | т | т | р |
| K^+ | р | р | р | р | р | р | р | р | р | р |
| Li^+ | р | р | р | р | т | р | р | м | р | р |
| Mg^{2+} | р | т | м | р | м | р | т | т | т | р |
| Mn^{2+} | р | т | т | р | р | р | т | т | т | р |
| NH_4^+ | р | р | р | р | р | р | р | р | — | р |
| Na^+ | р | р | р | р | р | р | р | р | р | р |
| Ni^{2+} | р | т | т | р | р | р | т | т | т | р |
| Pb^{2+} | р | т | т | м | м | р | т | т | т | т |
| Zn^{2+} | р | т | т | р | м | р | т | т | т | р |

Примечание. р – растворимые ($>10\text{ г/л H}_2\text{O}$); м – малорастворимые ($10\dots0,01\text{ г/л H}_2\text{O}$); т – труднорастворимые ($<0,01\text{ г/л H}_2\text{O}$); прочерк – полностью гидролизуются или не существуют.

Таблица П.4.6

Эбулиоскопическая E и криоскопическая K постоянные некоторых растворителей

| Растворитель | $E, \text{ K} \cdot \text{кг/моль}$ | $K, \text{ K} \cdot \text{кг/моль}$ |
|-----------------|-------------------------------------|-------------------------------------|
| Вода | 0,52 | 1,86 |
| Бензол | 2,57 | 5,10 |
| Анилин | 3,69 | 5,87 |
| Этанол | 1,16 | — |
| Ацетон | 1,50 | 2,40 |
| Хлороформ | 3,89 | 4,90 |
| Диэтиловый эфир | 2,02 | 1,73 |

Таблица П.4.7

Давление насыщенных паров p_p и плотность ρ водных растворов некоторых солей с массовой долей соли ω при температуре $T = 293$ К

| CuCl ₂ | | | CuSO ₄ | | |
|-------------------|-----------------------|--------------|-----------------------------------|-----------------------|--------------|
| ω | $p_p \cdot 10^2$, Па | ρ , г/л | ω | $p_p \cdot 10^2$, Па | ρ , г/л |
| 0,10 | 22,2 | 1096,0 | 0,05 | 23,3 | 1051,0 |
| 0,15 | 21,4 | 1149,0 | 0,10 | 22,8 | 1107,0 |
| 0,20 | 20,7 | 1205,0 | 0,15 | 22,0 | 1167,5 |
| 0,25 | 19,7 | 1265,5 | 0,20 | 21,1 | 1219,0 |
| KI | | | Mg(NO ₃) ₂ | | |
| ω | $p_p \cdot 10^2$, Па | ρ , г/л | ω | $p_p \cdot 10^2$, Па | ρ , г/л |
| 0,10 | 23,3 | 1076,1 | 0,10 | 22,9 | 1076,2 |
| 0,20 | 22,7 | 1166,0 | 0,15 | 21,6 | 1118,5 |
| 0,30 | 21,9 | 1272,2 | 0,20 | 20,0 | 1163,0 |
| 0,40 | 20,4 | 1395,9 | 0,25 | 18,5 | 1210,1 |
| NaBr | | | ZnSO ₄ | | |
| ω | $p_p \cdot 10^2$, Па | ρ , г/л | ω | $p_p \cdot 10^2$, Па | ρ , г/л |
| 0,10 | 23,2 | 1076,1 | 0,05 | 20,0 | 1051,2 |
| 0,20 | 21,1 | 1174,5 | 0,15 | 21,1 | 1168,0 |
| 0,30 | 18,9 | 1284,1 | 0,25 | 21,1 | 1304,0 |
| 0,40 | 17,0 | 1413,8 | 0,30 | 20,9 | 1378,0 |

Таблица П.4.8

Предельная молярная электропроводность λ^∞ и удельная электропроводность κ насыщенных растворов некоторых солей при $T = 298$ К

| Соль | λ^∞ , См · м ² /моль | κ , См/м |
|-------------------|--|----------------------|
| TiCl | $1,51 \cdot 10^{-2}$ | $2,40 \cdot 10^{-1}$ |
| SrSO ₄ | $2,79 \cdot 10^{-2}$ | $1,28 \cdot 10^{-2}$ |
| MgF ₂ | $2,17 \cdot 10^{-2}$ | $2,54 \cdot 10^{-2}$ |
| CaF ₂ | $2,30 \cdot 10^{-2}$ | $4,99 \cdot 10^{-3}$ |
| BaF ₂ | $2,38 \cdot 10^{-2}$ | $1,78 \cdot 10^{-1}$ |
| PbCl ₂ | $2,60 \cdot 10^{-2}$ | $4,42 \cdot 10^{-1}$ |
| PbBr ₂ | $2,64 \cdot 10^{-2}$ | $3,46 \cdot 10^{-1}$ |
| PbI ₂ | $2,65 \cdot 10^{-2}$ | $3,31 \cdot 10^{-2}$ |
| AgCl | $1,38 \cdot 10^{-2}$ | $1,50 \cdot 10^{-1}$ |

Таблица П.4.9

Предельная молярная электропроводность λ^∞ некоторых ионов при $T = 298 \text{ K}$

| Ионы | $\lambda^\infty \cdot 10^4$, См \cdot м ² /моль | Ионы | $\lambda^\infty \cdot 10^4$, См \cdot м ² /моль |
|------------------------------|--|--|--|
| H ⁺ | 349,8 | HCOO ⁻ | 56,7 |
| NH ₄ ⁺ | 73,55 | CH ₃ COO ⁻ | 40,9 |
| OH ⁻ | 198,3 | C ₂ H ₅ COO ⁻ | 3,8 |

Таблица П.4.10

Константы диссоциации некоторых кислот K_a и оснований K_b при $T = 298 \text{ K}$

| Кислота | | | Основание | | |
|---|-----------------------------|------------------------|---------------------|----------------------------|------------------------|
| Формула | K_a | p <i>K_a</i> | Формула | K_b | p <i>K_b</i> |
| CH ₃ COOH | $1,74 \cdot 10^{-5}$ | 4,76 | AgOH | $5,0 \cdot 10^{-3}$ | 2,30 |
| HBrO | $2,06 \cdot 10^{-9}$ | 8,69 | Al(OH) ₃ | (I) $7,41 \cdot 10^{-9}$ | 8,13 |
| HCN | $4,93 \cdot 10^{-10}$ | 9,31 | | (II) $2,14 \cdot 10^{-9}$ | 8,67 |
| H ₂ CO ₃ | (I) $4,27 \cdot 10^{-7}$ | 6,37 | | (III) $1,05 \cdot 10^{-9}$ | 8,98 |
| | (II) $4,68 \cdot 10^{-11}$ | 10,33 | Ba(OH) ₂ | (II) $2,3 \cdot 10^{-1}$ | 0,64 |
| H ₂ C ₂ O ₄ | (I) $6,46 \cdot 10^{-2}$ | 1,19 | Ca(OH) ₂ | (II) $5,8 \cdot 10^{-2}$ | 1,23 |
| | (II) $6,17 \cdot 10^{-5}$ | 4,21 | Cd(OH) ₂ | (I) $8,13 \cdot 10^{-4}$ | 3,09 |
| HCOOH | $1,78 \cdot 10^{-4}$ | 3,75 | | (II) $4,17 \cdot 10^{-7}$ | 6,38 |
| HClO | $2,82 \cdot 10^{-8}$ | 7,55 | Co(OH) ₂ | (I) $7,9 \cdot 10^{-5}$ | 4,10 |
| H ₂ CrO ₄ | (II) $3,16 \cdot 10^{-7}$ | 6,50 | | (II) $7,9 \cdot 10^{-6}$ | 5,10 |
| H ₂ Cr ₂ O ₇ | (II) $2,29 \cdot 10^{-2}$ | 1,64 | Cr(OH) ₂ | (II) $3,98 \cdot 10^{-8}$ | 7,40 |
| HF | $6,67 \cdot 10^{-4}$ | 3,18 | Cu(OH) ₂ | (I) $6,61 \cdot 10^{-8}$ | 7,18 |
| HIO ₃ | $1,69 \cdot 10^{-1}$ | 0,77 | Fe(OH) ₂ | (I) $1,2 \cdot 10^{-2}$ | 1,92 |
| HNCS | $1,41 \cdot 10^{-1}$ | 0,85 | | (II) $1,3 \cdot 10^{-4}$ | 3,89 |
| HNO ₂ | $5,13 \cdot 10^{-4}$ | 3,29 | Fe(OH) ₃ | (II) $1,82 \cdot 10^{-11}$ | 10,74 |
| H ₃ PO ₄ | (I) $7,24 \cdot 10^{-3}$ | 2,14 | LiOH | $4,37 \cdot 10^{-1}$ | 0,36 |
| | (II) $6,17 \cdot 10^{-8}$ | 7,21 | Mg(OH) ₂ | (II) $2,63 \cdot 10^{-3}$ | 2,58 |
| | (III) $4,57 \cdot 10^{-13}$ | 12,34 | Mn(OH) ₂ | (II) $3,89 \cdot 10^{-4}$ | 3,41 |
| H ₂ S | (I) $1,05 \cdot 10^{-7}$ | 6,98 | NH ₄ OH | $1,74 \cdot 10^{-5}$ | 4,76 |
| | (II) $1,23 \cdot 10^{-13}$ | 12,91 | Ni(OH) ₂ | (II) $8,32 \cdot 10^{-4}$ | 3,08 |
| H ₂ SO ₃ | (I) $1,40 \cdot 10^{-2}$ | 1,85 | Pb(OH) ₂ | (I) $5,01 \cdot 10^{-4}$ | 3,30 |
| | (II) $6,31 \cdot 10^{-8}$ | 7,20 | | (II) $1,41 \cdot 10^{-8}$ | 7,85 |
| H ₂ SO ₄ | (II) $1,12 \cdot 10^{-2}$ | 1,95 | Sr(OH) ₂ | (II) $1,48 \cdot 10^{-1}$ | 0,83 |
| H ₂ Se | (I) $1,55 \cdot 10^{-4}$ | 3,81 | Zn(OH) ₂ | (I) $1,32 \cdot 10^{-5}$ | 4,88 |
| | (II) $1,0 \cdot 10^{-11}$ | 11,00 | | (II) $2,00 \cdot 10^{-9}$ | 8,70 |

Таблица П.4.11

Произведение растворимости ПР малорастворимых электролитов при $T = 298\text{K}$

| Электролит | ПР | Электролит | ПР | Электролит | ПР |
|--|----------------------|---------------------|----------------------|---|------------------------|
| AgBr | $5,0 \cdot 10^{-13}$ | Cd(OH) ₂ | $4,3 \cdot 10^{-15}$ | MgF ₂ | $6,4 \cdot 10^{-9}$ |
| Ag ₂ CrO ₄ | $1,2 \cdot 10^{-12}$ | CoCO ₃ | $1,5 \cdot 10^{-10}$ | Mg(OH) ₂ | $6,8 \cdot 10^{-12}$ |
| Ag ₂ Cr ₂ O ₇ | $2,0 \cdot 10^{-7}$ | Co(OH) ₂ | $1,6 \cdot 10^{-15}$ | Mg ₂ (OH) ₂ CO ₃ | $< 6,8 \cdot 10^{-12}$ |
| AgI | $8,5 \cdot 10^{-17}$ | Cr(OH) ₂ | $1,0 \cdot 10^{-17}$ | Mg ₃ (PO ₄) ₂ | $3,9 \cdot 10^{-26}$ |
| AgOH | $1,6 \cdot 10^{-8}$ | CuCN | $3,2 \cdot 10^{-20}$ | MnCO ₃ | $4,9 \cdot 10^{-11}$ |
| BaCrO ₄ | $1,1 \cdot 10^{-10}$ | CuOH | $1,0 \cdot 10^{-14}$ | Mn(OH) ₂ | $2,3 \cdot 10^{-13}$ |
| BaSO ₄ | $1,8 \cdot 10^{-10}$ | Cu(OH) ₂ | $5,6 \cdot 10^{-20}$ | NiCO ₃ | $1,3 \cdot 10^{-7}$ |
| Ba(OH) ₂ | $5,0 \cdot 10^{-3}$ | CuS | $1,4 \cdot 10^{-36}$ | Ni(OH) ₂ | $1,6 \cdot 10^{-14}$ |
| CaCO ₃ | $4,4 \cdot 10^{-9}$ | FeCO ₃ | $2,9 \cdot 10^{-11}$ | PbCl ₂ | $1,7 \cdot 10^{-5}$ |
| CaC ₂ O ₄ | $2,3 \cdot 10^{-9}$ | Fe(OH) ₂ | $7,9 \cdot 10^{-16}$ | PbCrO ₄ | $2,8 \cdot 10^{-13}$ |
| CaHPO ₄ | $2,2 \cdot 10^{-7}$ | FeO(OH) | $2,2 \cdot 10^{-42}$ | Pb(OH) ₂ | $5,5 \cdot 10^{-16}$ |
| Ca(H ₂ PO ₄) ₂ | $1,0 \cdot 10^{-3}$ | Fe(OH) ₃ | $6,3 \cdot 10^{-38}$ | PbSO ₄ | $1,7 \cdot 10^{-8}$ |
| Ca ₃ (PO ₄) ₂ | $1,0 \cdot 10^{-25}$ | FePO ₄ | $1,3 \cdot 10^{-22}$ | SnI ₂ | $8,3 \cdot 10^{-6}$ |
| Ca(OH) ₂ | $6,3 \cdot 10^{-6}$ | HgS | $1,4 \cdot 10^{-45}$ | Sr(OH) ₂ | $3,2 \cdot 10^{-4}$ |
| CaSO ₄ | $3,7 \cdot 10^{-5}$ | LiOH | $4,0 \cdot 10^{-2}$ | ZnCO ₃ | $5,3 \cdot 10^{-11}$ |
| CdCO ₃ | $2,5 \cdot 10^{-14}$ | MgCO ₃ | $7,9 \cdot 10^{-6}$ | Zn(OH) ₂ | $3,1 \cdot 10^{-15}$ |

Таблица П.4.12

Константы нестойкости K_n некоторых комплексных ионов при $T = 298\text{K}$

| Комплексный ион | K_n | Комплексный ион | K_n | Комплексный ион | K_n |
|---|----------------------|--|----------------------|--|-----------------------|
| [Ag(NH ₃) ₂] ⁺ | $6,17 \cdot 10^{-8}$ | [Co(NH ₃) ₆] ²⁺ | $4,07 \cdot 10^{-5}$ | [Pb(OH) ₃] ⁻ | $1,20 \cdot 10^{-14}$ |
| [Ag(OH) ₃] ²⁻ | $6,31 \cdot 10^{-6}$ | [Cu(NH ₃) ₆] ²⁺ | $1,26 \cdot 10^{-9}$ | [Zn(NH ₃) ₄] ²⁺ | $2,40 \cdot 10^{-9}$ |
| [Cd(NH ₃) ₆] ²⁺ | $7,24 \cdot 10^{-6}$ | [Hg(NH ₃) ₄] ²⁺ | $3,39 \cdot 10^{-8}$ | [Fe(CN) ₆] ³⁻ | $1,26 \cdot 10^{-44}$ |
| [Co(C ₅ H ₅ N) ₂] ²⁺ | $2,88 \cdot 10^{-2}$ | [Ni(NH ₃) ₆] ²⁺ | $4,90 \cdot 10^{-9}$ | [Fe(CN) ₆] ⁴⁻ | $1,26 \cdot 10^{-37}$ |

Таблица П.4.13

Средние ионные коэффициенты активности γ_{\pm} некоторых сильных электролитов в водных растворах различной моляльной концентрации C_m при $T = 298\text{K}$

| C_m , моль/(кг H ₂ O) | Средний ионный коэффициент активности γ_{\pm} электролита | | | | | |
|------------------------------------|--|-------------------|-----------------------------------|-------------------|-------------------|-------------------|
| | AgNO ₃ | CuSO ₄ | Pb(NO ₃) ₂ | NiSO ₄ | CdSO ₄ | ZnSO ₄ |
| 0,001 | — | 0,74 | 0,88 | — | 0,726 | 0,700 |
| 0,005 | 0,925 | 0,573 | 0,76 | — | 0,505 | 0,477 |
| 0,01 | 0,897 | 0,438 | 0,69 | — | 0,399 | 0,387 |
| 0,02 | 0,860 | 0,317 | 0,60 | — | 0,307 | 0,298 |
| 0,05 | 0,793 | 0,217 | 0,46 | — | 0,206 | 0,202 |
| 0,1 | 0,734 | 0,154 | 0,37 | 0,150 | 0,150 | 0,150 |
| 0,2 | 0,657 | 0,104 | 0,27 | 0,105 | 0,102 | 0,104 |
| 0,5 | 0,536 | 0,062 | 0,17 | 0,063 | 0,061 | 0,063 |
| 1,0 | 0,429 | 0,043 | 0,11 | 0,042 | 0,041 | 0,043 |

П.5. Термодинамические характеристики некоторых веществ

Таблица П.5.1

Стандартные энтальпии образования $\Delta_f H_{298}^0$, энтропии S_{298}^0
и энергии Гиббса образования $\Delta_f G_{298}^0$ некоторых веществ

| Вещество | $\Delta_f H_{298}^0$, кДж/моль | S_{298}^0 , Дж/(моль · К) | $\Delta_f G_{298}^0$, кДж/моль |
|--|------------------------------------|-----------------------------|---------------------------------|
| Ag _(т) | 0 | +42,55 | 0 |
| AgCl _(т) | -126,78 | +96,23 | -109,54 |
| AgNO ₃ _(т) | -124,52 | +140,92 | -33,60 |
| Ag ₂ O _(т) | -30,54 | +121,75 | -10,90 |
| Al _(т) | 0 | +28,33 | 0 |
| AlCl ₃ _(т) | -704,17 | +109,29 | -628,58 |
| Al ₂ O ₃ _(т) | -1676,0 | +50,92 | -1582,0 |
| Al(OH) ₃ _(т) | -1315,0 | +70,10 | -1157,0 |
| Al ₂ (SO ₄) ₃ _(т) | -3441,80 | +239,20 | -3100,87 |
| Au _(т) | 0 | +47,40 | 0 |
| Au(OH) ₃ _(т) | -477,80 | +121,0 | -349,80 |
| Au ₂ O ₃ _(т) | -13,0 | +134,30 | +78,70 |
| Ba _(т) | 0 | +60,67 | 0 |
| BaCO ₃ _(т) | -1210,85 | +112,13 | -1132,77 |
| Ba(NO ₃) ₂ _(т) | -992,07 | +213,80 | -797,23 |
| BaO _(т) | -553,54 | +70,29 | -525,84 |
| BaS _(т) | -460,5 | +78,3 | -456,0 |
| BaSO ₄ _(т) | -1465,0 | +132,0 | -1353,0 |
| BaTiO ₃ _(т) | -1663,6 | +108,03 | -1574,90 |
| Br ₂ _(ж) | 0 | +152,21 | 0 |
| C _(т, графит) | 0 | +5,74 | 0 |
| CCl ₄ _(ж) | -132,84 | +216,19 | -62,66 |
| CH ₄ _(г) | -74,85 | +186,27 | -50,85 |
| C ₂ H ₂ _(г) | +226,80 | +200,80 | +209,20 |
| C ₂ H ₄ _(г) | +52,30 | +219,45 | +68,14 |
| C ₂ H ₆ _(г) | -84,67 | +229,46 | -32,93 |
| C ₄ H ₆ (1,2-бутадиен) _(г) | +162,21 | +293,01 | +198,44 |
| C ₄ H ₈ (1-бутен) _(г) | -0,13 | +305,60 | +71,26 |
| C ₄ H ₁₀ (бутан) _(г) | -126,15 | +310,12 | -17,19 |
| C ₆ H ₆ _(ж) | +49,03 | +173,26 | +124,38 |
| C ₆ H ₁₂ _(г) | -123,14 | +298,24 | +31,70 |
| CH ₃ OH _(ж) | -201,00 | +239,76 | -162,38 |
| CH ₃ COOH _(ж) | -484,09 | +159,83 | -389,36 |
| C ₂ H ₅ OH _(ж) | -277,60 | +160,67 | -174,15 |
| C ₃ H ₆ O _(ж) | -248,11 | +200,41 | -155,42 |

Продолжение табл. П.5.1

| Вещество | $\Delta_f H_{298}^0$, кДж/моль | S_{298}^0 , Дж/(моль · К) | $\Delta_f G_{298}^0$, кДж/моль |
|--|------------------------------------|-----------------------------|---------------------------------|
| CN ⁻ (р) | +150,62 | +96,45 | +171,58 |
| CO (г) | -110,52 | +197,54 | -137,14 |
| CO ₂ (г) | -393,51 | +213,68 | -394,38 |
| COCl ₂ (г) | -220,30 | +283,90 | -266,90 |
| CS ₂ (г) | +116,70 | +237,77 | +66,55 |
| Ca (г) | 0 | +41,63 | 0 |
| CaCO ₃ (г) | -1206,90 | +92,90 | -1128,80 |
| CaCl ₂ (г) | -795,0 | +113,60 | -750,20 |
| CaHPO ₄ (г) | -1808,56 | +111,38 | -1675,38 |
| CaO (г) | -635,50 | +39,70 | -604,20 |
| Ca ₃ (PO ₄) ₂ (г) | -4120,82 | +235,98 | -3887,90 |
| CaSO ₄ (г) | -1436,28 | +106,68 | -1323,90 |
| Cd (г) | 0 | +51,76 | 0 |
| CdCl ₂ (г) | -390,79 | +115,27 | -343,24 |
| Cd(NO ₃) ₂ ·4H ₂ O (г) | -1653,20 | +393,0 | -1236,50 |
| Cl ₂ (г) | 0 | +222,98 | 0 |
| Co (г) | 0 | +30,04 | 0 |
| CoO (г) | -239,30 | +43,90 | -213,40 |
| Cr (г) | 0 | +23,64 | 0 |
| Cr ₂ O ₃ (г) | -1140,56 | +81,17 | -1058,97 |
| Cr(OH) ₃ (г) | -999,98 | +80,33 | -849,02 |
| Cr ₂ (SO ₄) ₃ (г) | -3308,0 | +288,0 | -2984,0 |
| Cu (г) | 0 | +33,14 | 0 |
| Cu ₂ CO ₃ (OH) ₂ (г) | -1051,0 | +211,60 | -900,90 |
| Cu(NO ₃) ₂ (г) | -305,30 | +192,50 | -117,15 |
| CuO (г) | -162,0 | +42,60 | -129,40 |
| Cu(OH) ₂ (г) | -444,30 | +84,0 | -359,40 |
| CuS (г) | -53,14 | +66,53 | -53,58 |
| F ₂ (г) | 0 | +202,67 | 0 |
| Fe (г) | 0 | +27,15 | 0 |
| Fe ²⁺ (р) | -87,86 | -113,39 | -84,88 |
| Fe ³⁺ (р) | -47,70 | -293,30 | -10,53 |
| [Fe(CN) ₆] ⁴⁻ (р) | +530,11 | +92,05 | +769,44 |
| [Fe(CN) ₆] ³⁻ (р) | +635,13 | +267,78 | +803,75 |
| Fe(CO) ₅ (ж) | -764,0 | 338,0 | -695,20 |
| FeO (г) | -264,85 | +60,75 | -244,30 |
| Fe ₂ O ₃ (г) | -822,16 | +87,45 | -740,34 |
| Fe ₃ O ₄ (г) | -1117,13 | 146,19 | -1017,14 |
| Fe(OH) ₃ (г) | -826,60 | +105,0 | -699,6 |
| FeSO ₄ (г) | -927,59 | +107,53 | -819,77 |

Продолжение табл. П.5.1

| Вещество | $\Delta_f H_{298}^0$, кДж/моль | S_{298}^0 , Дж/(моль · К) | $\Delta_f G_{298}^0$, кДж/моль |
|---|------------------------------------|-----------------------------|---------------------------------|
| FeSO ₄ ·7H ₂ O (т) | -3016,0 | +409,10 | -2512,0 |
| Fe ₂ (SO ₄) ₃ (т) | -2584,0 | +282,80 | -2253,0 |
| H (г) | +217,98 | +114,60 | +203,28 |
| H ₂ (г) | 0 | +130,52 | 0 |
| HBr (г) | -36,38 | +198,58 | -53,43 |
| HCOH (г) | -115,90 | +218,78 | -109,94 |
| HCOOH (ж) | -424,76 | +128,95 | -361,74 |
| HCl (г) | -92,31 | +186,79 | -95,30 |
| HClO ₄ (ж) | -34,50 | +188,0 | +84,31 |
| HF (г) | -273,30 | +173,67 | -275,41 |
| HI (г) | +26,36 | +206,48 | +1,58 |
| HNO ₃ (ж) | -173,00 | +156,16 | -79,90 |
| H ₂ O (г) | -241,82 | +188,72 | -228,61 |
| H ₂ O (ж) | -285,83 | +70,08 | -237,24 |
| H ₂ O ₂ (ж) | -187,86 | +109,60 | -120,52 |
| H ₂ S (г) | -21,0 | +205,72 | -33,80 |
| H ₂ SO ₄ (ж) | -813,99 | +156,90 | -690,14 |
| I ₂ (г) | +62,43 | +260,60 | +19,39 |
| I ₂ (т) | 0 | +116,14 | 0 |
| K (т) | 0 | +71,45 | 0 |
| K ₂ CO ₃ (т) | -1150,18 | +155,52 | -1064,87 |
| KCl (т) | -436,68 | +82,55 | -408,93 |
| KHCO ₃ (т) | -959,30 | +128,70 | -860,60 |
| KNO ₂ (т) | -370,30 | +117,0 | -218,60 |
| KNO ₃ (т) | -492,46 | +132,88 | -392,75 |
| K ₂ O (т) | -363,20 | +94,10 | -322,10 |
| K ₂ SO ₄ (т) | -1433,69 | +175,56 | -1316,04 |
| Mg (т) | 0 | +32,68 | 0 |
| MgCO ₃ (т) | -1095,85 | +665,10 | -1012,15 |
| MgCl ₂ (т) | -644,80 | +89,54 | -595,30 |
| MgO (т) | -601,49 | +27,07 | -569,27 |
| Mg(OH) ₂ (т) | -924,66 | +63,18 | -833,75 |
| MgSO ₄ (т) | -1287,42 | +91,55 | -1173,25 |
| Mn (т, α) | 0 | +32,01 | 0 |
| MnCO ₃ (т) | -881,66 | +109,54 | -811,40 |
| MnCl ₂ (т) | -481,16 | +118,24 | -440,41 |
| MnO (т) | -385,10 | +61,50 | -363,34 |
| MnO ₂ (т) | -521,49 | +53,14 | -466,68 |
| N (г) | +472,78 | +153,20 | +455,50 |
| N ₂ (г) | 0 | +191,50 | 0 |

Продолжение табл. П.5.1

| Вещество | $\Delta_f H_{298}^0$, кДж/моль | S_{298}^0 , Дж/(моль · К) | $\Delta_f G_{298}^0$, кДж/моль |
|--|------------------------------------|-----------------------------|---------------------------------|
| NH ₃ (г) | -45,94 | +192,66 | -16,48 |
| NH ₄ Cl (т) | -314,22 | +95,81 | -203,22 |
| NH ₄ ClO ₄ (т) | -295,90 | +184,30 | -88,80 |
| (NH ₄) ₂ CrO ₄ (т) | -1182,40 | +167,78 | -995,80 |
| (NH ₄) ₂ Cr ₂ O ₇ (т) | -1799,12 | — | — |
| NH ₄ NO ₃ (т) | -365,43 | +151,04 | -183,93 |
| NO (г) | +91,26 | +210,64 | +87,58 |
| NO ₂ (г) | +34,19 | +240,06 | +52,29 |
| N ₂ O (г) | +82,01 | +219,83 | +104,12 |
| N ₂ O ₃ (г) | +83,30 | +307,30 | +140,60 |
| N ₂ O ₄ (г) | +11,11 | +304,35 | +98,29 |
| N ₂ O ₅ (г) | +13,30 | +356,65 | +117,14 |
| N ₂ O ₅ (т) | -42,70 | +178,40 | +114,20 |
| Na (т) | 0 | +51,57 | 0 |
| Na ₂ CO ₃ (т) | -1130,80 | +138,80 | -1048,20 |
| Na ₂ CO ₃ · 10H ₂ O (т) | -4083,50 | +564,70 | -3424,30 |
| NaCl (т) | -411,12 | +72,13 | -384,13 |
| NaClO ₃ (т) | -365,40 | +122,70 | -275,0 |
| NaClO ₄ (т) | -382,80 | +140,0 | -282,0 |
| NaNO ₃ (т) | -466,70 | +116,50 | -365,97 |
| NaOH (т) | -426,35 | +64,43 | -380,29 |
| Na ₂ SO ₃ (т) | -1089,43 | +146,02 | -1001,21 |
| Na ₂ SO ₄ (т) | -1384,60 | +149,50 | -1266,80 |
| Na ₂ SiO ₃ (т) | -1561,43 | +113,76 | -1467,50 |
| Ni (т) | 0 | +29,87 | 0 |
| NiCl ₂ (т) | -304,18 | +98,07 | -258,03 |
| NiO (т) | -239,74 | +37,99 | -211,60 |
| NiSO ₄ (т) | -873,49 | +103,85 | -463,76 |
| O (г) | +249,17 | +160,95 | +231,75 |
| O ₂ (г) | 0 | 205,04 | 0 |
| O ₃ (г) | +142,26 | +238,82 | +162,76 |
| P (т, красный) | -17,60 | +22,80 | -11,90 |
| P (т, черный) | -38,90 | +22,70 | -33,47 |
| P ₄ (т, белый) | 0 | +41,10 | 0 |
| PCl ₃ (г) | -287,02 | +311,79 | -267,58 |
| PCl ₃ (ж) | -320,91 | +218,49 | -274,08 |
| PCl ₅ (г) | -374,89 | +364,47 | -305,10 |
| PCl ₅ (ж) | -445,89 | +170,80 | -318,36 |
| P ₄ O ₁₀ (г) | -2897,49 | +394,55 | -2657,46 |
| P ₄ O ₁₀ (т) | -2984,03 | +228,86 | -2697,60 |
| Pb (т) | 0 | +64,81 | 0 |

Окончание табл. П.5.1

| Вещество | $\Delta_f H_{298}^0$, кДж/моль | S_{298}^0 , Дж/(моль · К) | $\Delta_f G_{298}^0$, кДж/моль |
|---------------------------------------|------------------------------------|-----------------------------|---------------------------------|
| PbCl ₂ (т) | -359,82 | +135,98 | -314,56 |
| PbCO ₃ (т) | -699,56 | +130,96 | -625,87 |
| Pb(NO ₃) ₂ (т) | -451,70 | +217,90 | -256,90 |
| PbO (т) | -217,61 | +68,70 | -188,20 |
| PbO ₂ (т) | -276,56 | +71,92 | -217,55 |
| PbS (т) | -100,42 | +91,21 | -98,77 |
| PbSO ₄ (т) | -920,48 | +148,57 | -813,67 |
| Pd (т) | 0 | +37,70 | 0 |
| PdO (т) | -115,50 | +38,90 | -85,30 |
| Pt (т) | 0 | +41,55 | 0 |
| PtO ₂ (т) | -134,0 | +69,10 | -84,0 |
| S (т, монокл) | +0,38 | +32,55 | +0,19 |
| S (т, ромб) | 0 | +31,92 | 0 |
| SO ₂ (г) | -296,90 | +248,10 | -300,20 |
| SO ₃ (г) | -395,85 | +256,69 | -371,17 |
| SO ₃ (ж) | -439,0 | +122,05 | -368,04 |
| SiH ₄ (г) | +34,73 | +204,56 | +57,18 |
| SiO ₂ (т, аморф) | -903,49 | +46,86 | -850,71 |
| SiO ₂ (т, α-кварц) | -910,84 | +41,84 | -856,67 |
| Sn (т, серое) | -2,10 | +44,20 | -0,13 |
| Sn (т, белое) | 0 | +51,55 | 0 |
| SnCl ₂ (т) | -330,95 | +131,80 | -288,40 |
| SnO (т) | -285,98 | +56,48 | -256,88 |
| SnO ₂ (т) | -580,74 | +52,30 | -519,83 |
| SrCO ₃ (т) | -1218,4 | +97,10 | -1137,60 |
| SrO (т) | -592,04 | +54,39 | -562,10 |
| SrSO ₄ (т) | -1444,74 | +117,57 | -1332,42 |
| Ti (т) | 0 | +30,63 | 0 |
| TiCl ₄ (т) | -804,16 | +252,40 | -737,32 |
| TiO ₂ (т, рутил) | -944,75 | +50,33 | -889,49 |
| V (т) | 0 | +28,90 | 0 |
| V ₂ O ₃ (т) | -1219,10 | +98,30 | -1139,40 |
| W (т) | 0 | +32,64 | 0 |
| WO ₃ (т) | -842,91 | +75,90 | -764,11 |
| Zn (т) | 0 | +41,63 | 0 |
| ZnO (т) | -348,11 | +43,51 | -318,10 |
| Zn(OH) ₂ (т) | -645,43 | +76,99 | -555,92 |
| ZnCO ₃ (т) | -812,53 | +80,33 | -730,66 |
| ZnS (т) | -205,18 | +57,66 | -200,44 |
| Zr (т) | 0 | +38,99 | 0 |
| ZrCl ₄ (т) | -979,77 | +181,42 | -889,27 |

Таблица П.5.2

Стандартные энтальпии сгорания $\Delta_c H_{298}^0$ некоторых веществ

| Формула, название | $-\Delta_c H_{298}^0$, кДж/моль | Формула, название | $-\Delta_c H_{298}^0$, кДж/моль |
|---|-------------------------------------|---|-------------------------------------|
| Углеводороды | | Кислородсодержащие соединения | |
| CH ₄ (г) метан | 890,31 | CO(г) оксид углерода | 282,92 |
| C ₂ H ₂ (г) ацетилен | 1299,63 | CH ₂ O(г) формальдегид | 561,07 |
| C ₂ H ₄ (г) этилен | 1410,97 | CH ₂ O ₂ (ж) муравьиная кислота | 254,58 |
| C ₂ H ₆ (г) этан | 1559,88 | CH ₄ O(ж) метанол | 726,60 |
| C ₃ H ₈ (г) пропан | 2220,00 | C ₂ H ₄ O(г) ацетальдегид | 1193,07 |
| C ₄ H ₁₀ (г) бутан | 2877,13 | C ₂ H ₄ O ₂ (ж) уксусная кислота | 874,58 |
| C ₄ H ₁₀ (г) изобутан | 2868,76 | C ₂ H ₆ O(ж) этанол | 1370,68 |
| C ₅ H ₁₂ (г) пентан | 3536,15 | C ₃ H ₆ O(ж) ацетон | 1785,73 |
| C ₆ H ₆ (ж) бензол | 3267,58 | C ₃ H ₈ O(ж) 1-пропанол | 2010,41 |
| C ₆ H ₆ (г) бензол | 3301,51 | C ₃ H ₈ O(ж) 2-пропанол | 1986,56 |
| C ₆ H ₁₂ (ж) циклогенксан | 3919,91 | C ₃ H ₈ O ₃ (ж) глицерин | 1661,05 |
| C ₆ H ₁₂ (г) циклогексан | 3953,00 | C ₄ H ₈ O ₂ (ж) этилацетат | 2246,39 |
| C ₆ H ₁₄ (ж) гексан | 4163,05 | C ₄ H ₁₀ O(ж) бутанол | 2671,90 |
| C ₆ H ₁₄ (г) гексан | 4194,75 | C ₄ H ₁₀ O(ж) диэтиловый эфир | 2726,71 |
| C ₇ H ₈ (ж) толуол | 3910,28 | C ₅ H ₁₂ O(ж) амиловый спирт | 3320,84 |
| C ₇ H ₈ (г) толуол | 3947,94 | C ₆ H ₆ O(г) фенол | 3063,52 |
| C ₈ H ₁₀ (ж) <i>m</i> -ксилол | 4551,81 | C ₆ H ₁₂ O ₆ (г) α -глюкоза | 2802,04 |
| C ₈ H ₁₀ (ж) <i>n</i> -, <i>o</i> -ксилол | 4552,80 | C ₆ H ₁₂ O ₆ (г) β -глюкоза | 2808,04 |
| C ₈ H ₁₈ (ж) октан | 5470,58 | C ₇ H ₆ O ₂ (г) бензойная кислота | 3226,70 |
| C ₁₀ H ₈ (г) нафталин | 5156,78 | C ₁₀ H ₁₆ O(г) камфора | 5924,84 |
| Азотсодержащие соединения | | C ₁₂ H ₂₂ O ₁₁ (г) сахароза | 5646,73 |
| CH ₃ O ₂ N(ж) нитрометан | 708,77 | C ₁₈ H ₃₆ O ₂ (г) стеариновая к-та | 11274,60 |
| CH ₄ ON ₂ (г) карбамид | 632,20 | Хлорсодержащие соединения | |
| CH ₃ N(г) метиламин | 1085,08 | CCl ₄ (ж) тетрахорметан | 260,65* |
| C ₂ H ₇ N(г) диметиламин | 1768,59 | CHCl ₃ (ж) хлороформ | 428,06** |
| C ₃ H ₅ O ₂ N ₃ (ж) нитроглицерин | 1541,40 | CH ₃ Cl(ж) хлорметан | 759,64*** |
| C ₃ H ₈ N(г) триметиламин | 2442,92 | C ₆ H ₅ Cl(ж) хлорбензол | 3110,30*** |
| C ₅ H ₅ N(ж) пиридин | 2755,16 | Серосодержащие соединения | |
| C ₆ H ₅ O ₂ N(ж) нитробензол | 3091,20 | COS(г) серооксид углерода | 553,12 |
| C ₆ H ₅ O ₂ N(г) <i>n</i> -нитробензол | 2884,00 | CS ₂ (ж) сероуглерод | 1075,29 |
| C ₆ H ₇ N(ж) анилин | 3396,20 | H ₂ S(г) сероводород | 578,98 |

Примечание. Продукты сгорания — CO₂(г), H₂O(ж), а также для азотсодержащих соединений — N₂(г), для серосодержащих соединений — SO₂(г), для хлорсодержащих соединений — *Cl₂(г); ** Cl₂(г) и HCl(г); *** HCl(г).

П.6. Электрохимические системы

Таблица П.6.1

Ряд стандартных электродных потенциалов (φ^0) окислительно-восстановительных (О–В) систем в водных растворах при $T = 298 \text{ K}$
(по отношению к стандартному водородному электроду)

| О–В система (сопряженная пара): Оф/Вф | Схема, или условная запись электрода | Уравнение электродного процесса | φ^0 , В |
|---|---|---|-----------------|
| Электроды первого рода, обратимые относительно катиона (электрохимический ряд напряжений металлов) | | | |
| Li^+ / Li | $\text{Li}^+ \text{Li}$ | $\text{Li}^+ + e \rightleftharpoons \text{Li}$ | –3,045 |
| K^+ / K | $\text{K}^+ \text{K}$ | $\text{K}^+ + e \rightleftharpoons \text{K}$ | –2,924 |
| $\text{Ba}^{2+} / \text{Ba}$ | $\text{Ba}^{2+} \text{Ba}$ | $\text{Ba}^{2+} + 2e \rightleftharpoons \text{Ba}$ | –2,906 |
| $\text{Ca}^{2+} / \text{Ca}$ | $\text{Ca}^{2+} \text{Ca}$ | $\text{Ca}^{2+} + 2e \rightleftharpoons \text{Ca}$ | –2,866 |
| Na^+ / Na | $\text{Na}^+ \text{Na}$ | $\text{Na}^+ + e \rightleftharpoons \text{Na}$ | –2,714 |
| $\text{Mg}^{2+} / \text{Mg}$ | $\text{Mg}^{2+} \text{Mg}$ | $\text{Mg}^{2+} + 2e \rightleftharpoons \text{Mg}$ | –2,363 |
| $\text{Al}^{3+} / \text{Al}$ | $\text{Al}^{3+} \text{Al}$ | $\text{Al}^{3+} + 3e \rightleftharpoons \text{Al}$ | –1,662 |
| $\text{Ti}^{2+} / \text{Ti}$ | $\text{Ti}^{2+} \text{Ti}$ | $\text{Ti}^{2+} + 2e \rightleftharpoons \text{Ti}$ | –1,628 |
| $\text{Ti}^{3+} / \text{Ti}$ | $\text{Ti}^{3+} \text{Ti}$ | $\text{Ti}^{3+} + 3e \rightleftharpoons \text{Ti}$ | –1,208 |
| $\text{Mn}^{2+} / \text{Mn}$ | $\text{Mn}^{2+} \text{Mn}$ | $\text{Mn}^{2+} + 2e \rightleftharpoons \text{Mn}$ | –1,180 |
| $\text{Cr}^{2+} / \text{Cr}$ | $\text{Cr}^{2+} \text{Cr}$ | $\text{Cr}^{2+} + 2e \rightleftharpoons \text{Cr}$ | –0,913 |
| $\text{Zn}^{2+} / \text{Zn}$ | $\text{Zn}^{2+} \text{Zn}$ | $\text{Zn}^{2+} + 2e \rightleftharpoons \text{Zn}$ | –0,763 |
| $\text{Cr}^{3+} / \text{Cr}$ | $\text{Cr}^{3+} \text{Cr}$ | $\text{Cr}^{3+} + 3e \rightleftharpoons \text{Cr}$ | –0,744 |
| $\text{Fe}^{2+} / \text{Fe}$ | $\text{Fe}^{2+} \text{Fe}$ | $\text{Fe}^{2+} + 2e \rightleftharpoons \text{Fe}$ | –0,440 |
| $\text{Cd}^{2+} / \text{Cd}$ | $\text{Cd}^{2+} \text{Cd}$ | $\text{Cd}^{2+} + 2e \rightleftharpoons \text{Cd}$ | –0,403 |
| $\text{Co}^{2+} / \text{Co}$ | $\text{Co}^{2+} \text{Co}$ | $\text{Co}^{2+} + 2e \rightleftharpoons \text{Co}$ | –0,277 |
| $\text{Ni}^{2+} / \text{Ni}$ | $\text{Ni}^{2+} \text{Ni}$ | $\text{Ni}^{2+} + 2e \rightleftharpoons \text{Ni}$ | –0,250 |
| $\text{Sn}^{2+} / \text{Sn}$ | $\text{Sn}^{2+} \text{Sn}$ | $\text{Sn}^{2+} + 2e \rightleftharpoons \text{Sn}$ | –0,136 |
| $\text{Pb}^{2+} / \text{Pb}$ | $\text{Pb}^{2+} \text{Pb}$ | $\text{Pb}^{2+} + 2e \rightleftharpoons \text{Pb}$ | –0,126 |
| $\text{Fe}^{3+} / \text{Fe}$ | $\text{Fe}^{3+} \text{Fe}$ | $\text{Fe}^{3+} + 3e \rightleftharpoons \text{Fe}$ | –0,036 |
| H^+ / H_2 | $\text{H}^+ \text{H}_2, \text{Pt}$ | $2\text{H}^+ + 2e \rightleftharpoons \text{H}_2$ | 0,000 |
| $\text{Cu}^{2+} / \text{Cu}$ | $\text{Cu}^{2+} \text{Cu}$ | $\text{Cu}^{2+} + 2e \rightleftharpoons \text{Cu}$ | +0,337 |
| Cu^+ / Cu | $\text{Cu}^+ \text{Cu}$ | $\text{Cu}^+ + e \rightleftharpoons \text{Cu}$ | +0,521 |
| $\text{Hg}_2^{2+} / \text{Hg}$ | $\text{Hg}_2^{2+} \text{Hg}$ | $\text{Hg}_2^{2+} + 2e \rightleftharpoons 2\text{Hg}$ | +0,798 |
| Ag^+ / Ag | $\text{Ag}^+ \text{Ag}$ | $\text{Ag}^+ + e \rightleftharpoons \text{Ag}$ | +0,799 |
| $\text{Hg}_2^{2+} / \text{Hg}$ | $\text{Hg}_2^{2+} \text{Hg}$ | $\text{Hg}_2^{2+} + 2e \rightleftharpoons \text{Hg}$ | +0,854 |
| $\text{Pd}^{2+} / \text{Pd}$ | $\text{Pd}^{2+} \text{Pd}$ | $\text{Pd}^{2+} + 2e \rightleftharpoons \text{Pd}$ | +0,987 |
| $\text{Pt}^{2+} / \text{Pt}$ | $\text{Pt}^{2+} \text{Pt}$ | $\text{Pt}^{2+} + 2e \rightleftharpoons \text{Pt}$ | +1,190 |
| $\text{Au}^{3+} / \text{Au}$ | $\text{Au}^{3+} \text{Au}$ | $\text{Au}^{3+} + 3e \rightleftharpoons \text{Au}$ | +1,498 |
| Au^+ / Au | $\text{Au}^+ \text{Au}$ | $\text{Au}^+ + e \rightleftharpoons \text{Au}$ | +1,691 |

Продолжение табл. П.6.1

| О–В система (сопряженная пара): Оф/Вф | Схема, или условная запись электрода | Уравнение электродного процесса | φ^0 , В |
|--|---|---|-----------------|
| Электроды первого рода, обратимые относительно аниона | | | |
| Se / Se ²⁻ | Se ²⁻ Se | Se + 2e \rightleftharpoons Se ²⁻ | –0,920 |
| S / S ²⁻ | S ²⁻ S | S + 2e \rightleftharpoons S ²⁻ | –0,447 |
| I ₂ / I ⁻ | I ⁻ I ₂ , Pt | I _{2(т)} + 2e \rightleftharpoons 2I ⁻ | +0,536 |
| Br ₂ / Br ⁻ | Br ⁻ Br ₂ l, Pt | Br _{2(ж)} + 2e \rightleftharpoons 2Br ⁻ | +1,065 |
| Газовые электроды первого рода, обратимые относительно катиона либо аниона | | | |
| H ₂ O / H ₂ | H ₂ O, OH ⁻ H ₂ , Pt | 2H ₂ O + 2e \rightleftharpoons H ₂ + 2OH ⁻ | –0,828 |
| H ⁺ / H ₂ | H ⁺ H ₂ , Pt | 2H ⁺ + 2e \rightleftharpoons H ₂ | 0,000 |
| S / H ₂ S | S, H ⁺ H ₂ S, Pt | S + 2H ⁺ + 2e \rightleftharpoons H ₂ S | +0,142 |
| O ₂ / OH ⁻ | H ₂ O, OH ⁻ O ₂ , Pt | O ₂ + 2H ₂ O + 4e \rightleftharpoons 4OH ⁻ | +0,401 |
| NO ₃ ⁻ / NO | NO ₃ ⁻ , H ⁺ , H ₂ O NO, Pt | NO ₃ ⁻ + 4H ⁺ + 3e \rightleftharpoons NO + 2H ₂ O | +0,960 |
| O ₂ / H ₂ O | H ₂ O, H ⁺ O ₂ , Pt | O ₂ + 4 H ⁺ + 4e \rightleftharpoons 2H ₂ O | +1,229 |
| Cl ₂ / Cl ⁻ | Cl ⁻ Cl ₂ , Pt | Cl ₂ + 2e \rightleftharpoons 2Cl ⁻ | +1,360 |
| F ₂ / F ⁻ | F ⁻ F ₂ , Pt | F ₂ + 2e \rightleftharpoons 2F ⁻ | +2,871 |
| Электроды второго рода, обратимые относительно катиона и аниона малорастворимого соединения | | | |
| Mg(OH) ₂ / Mg | OH ⁻ Mg(OH) ₂ , Mg | Mg(OH) ₂ + 2e \rightleftharpoons Mg + 2OH ⁻ | –2,694 |
| MgCO ₃ / Mg | CO ₃ ²⁻ MgCO ₃ , Mg | MgCO ₃ + 2e \rightleftharpoons Mg + CO ₃ ²⁻ | –1,500 |
| Zn(OH) ₂ / Zn | OH ⁻ Zn(OH) ₂ , Zn | Zn(OH) ₂ + 2e \rightleftharpoons Zn + 2OH ⁻ | –1,245 |
| ZnCO ₃ / Zn | CO ₃ ²⁻ ZnCO ₃ , Zn | ZnCO ₃ + 2e \rightleftharpoons Zn + CO ₃ ²⁻ | –1,060 |
| Fe(OH) ₂ / Fe | OH ⁻ Fe(OH) ₂ , Fe | Fe(OH) ₂ + 2e \rightleftharpoons Fe + 2OH ⁻ | –0,877 |
| Cd(OH) ₂ / Cd | OH ⁻ Cd(OH) ₂ , Cd | Cd(OH) ₂ + 2e \rightleftharpoons Cd + 2OH ⁻ | –0,809 |
| Ni(OH) ₂ / Ni | OH ⁻ Ni(OH) ₂ , Ni | Ni(OH) ₂ + 2e \rightleftharpoons Ni + 2OH ⁻ | –0,729 |
| PbO / Pb | H ₂ O, OH ⁻ PbO, Pb | PbO + H ₂ O + 2e \rightleftharpoons Pb + 2OH ⁻ | –0,578 |
| PbCO ₃ / Pb | CO ₃ ²⁻ PbCO ₃ , Pb | PbCO ₃ + 2e \rightleftharpoons Pb + CO ₃ ²⁻ | –0,506 |
| PbI ₂ / Pb | I ⁻ PbI ₂ , Pb | PbI ₂ + 2e \rightleftharpoons Pb + 2I ⁻ | –0,365 |
| PbSO ₄ / Pb | SO ₄ ²⁻ PbSO ₄ , Pb | PbSO ₄ + 2e \rightleftharpoons Pb + SO ₄ ²⁻ | –0,359 |
| PbCl ₂ / Pb | Cl ⁻ PbCl ₂ , Pb | PbCl ₂ + 2e \rightleftharpoons Pb + 2Cl ⁻ | –0,268 |
| AgI / Ag | I ⁻ AgI, Ag | AgI + e \rightleftharpoons Ag + I ⁻ | –0,152 |
| AgBr / Ag | Br ⁻ AgBr, Ag | AgBr + e \rightleftharpoons Ag + Br ⁻ | +0,071 |
| HgO / Hg | H ₂ O, OH ⁻ HgO, Hg | HgO + H ₂ O + 2e \rightleftharpoons Hg + 2OH ⁻ | +0,098 |
| AgCl / Ag | Cl ⁻ AgCl, Ag | AgCl + e \rightleftharpoons Ag + Cl ⁻ | +0,222 |
| Hg ₂ Cl ₂ / Hg | Cl ⁻ Hg ₂ Cl ₂ , Hg | Hg ₂ Cl ₂ + 2e \rightleftharpoons 2Hg + 2Cl ⁻ | +0,268 |

Окончание табл. П.6.1

| О–В система (сопряженная пара): Оф/Вф | Схема, или условная запись электрода | Уравнение электродного процесса | φ^0 , В |
|---|--|---|-----------------|
| $\text{Ag}_2\text{O} / \text{Ag}$ | $\text{H}_2\text{O}, \text{OH}^- \text{Ag}_2\text{O}, \text{Ag}$ | $\text{Ag}_2\text{O} + \text{H}_2\text{O} + 2e \rightleftharpoons 2\text{Ag} + 2\text{OH}^-$ | +0,345 |
| $\text{Ag}_2\text{CrO}_4 / \text{Ag}$ | $\text{CrO}_4^{2-} \text{Ag}_2\text{CrO}_4, \text{Ag}$ | $\text{Ag}_2\text{CrO}_4 + 2e \rightleftharpoons 2\text{Ag} + \text{CrO}_4^{2-}$ | +0,464 |
| $\text{Ag}_2\text{SO}_4 / \text{Ag}$ | $\text{SO}_4^{2-} \text{Ag}_2\text{SO}_4, \text{Ag}$ | $\text{Ag}_2\text{SO}_4 + 2e \rightleftharpoons 2\text{Ag} + \text{SO}_4^{2-}$ | +0,654 |
| Электроды третьего рода или окислительно-восстановительные электроды (инертный металлический электрод — платина) | | | |
| $\text{SO}_4^{2-} / \text{SO}_3^{2-}$ | $\text{SO}_4^{2-}, \text{SO}_3^{2-}, \text{OH}^- \text{Pt}$ | $\text{SO}_4^{2-} + \text{H}_2\text{O} + 2e \rightleftharpoons \text{SO}_3^{2-} + 2\text{OH}^-$ | –0,930 |
| $\text{Cr}^{3+} / \text{Cr}^{2+}$ | $\text{Cr}^{3+}, \text{Cr}^{2+} \text{Pt}$ | $\text{Cr}^{3+} + e \rightleftharpoons \text{Cr}^{2+}$ | –0,408 |
| $\text{H}_3\text{PO}_4 / \text{H}_3\text{PO}_3$ | $\text{H}^+, \text{H}_3\text{PO}_4, \text{H}_3\text{PO}_3 \text{Pt}$ | $\text{H}_3\text{PO}_4 + 2\text{H}^+ + e \rightleftharpoons \text{H}_3\text{PO}_3 + \text{H}_2\text{O}$ | –0,276 |
| $\text{Sn}^{4+} / \text{Sn}^{2+}$ | $\text{Sn}^{4+}, \text{Sn}^{2+} \text{Pt}$ | $\text{Sn}^{4+} + 2e \rightleftharpoons \text{Sn}^{2+}$ | +0,151 |
| $\text{Cu}^{2+} / \text{Cu}^+$ | $\text{Cu}^{2+}, \text{Cu}^+ \text{Pt}$ | $\text{Cu}^{2+} + e \rightleftharpoons \text{Cu}^+$ | +0,153 |
| $\text{ClO}_4^- / \text{ClO}_3^-$ | $\text{ClO}_4^-, \text{ClO}_3^-, \text{OH}^- \text{Pt}$ | $\text{ClO}_4^- + \text{H}_2\text{O} + 2e \rightleftharpoons \text{ClO}_3^- + 2\text{OH}^-$ | +0,360 |
| I_2 / I^- | $\text{I}_2, \text{I}^- \text{Pt}$ | $\text{I}_2 (\text{водн}) + 2e \rightleftharpoons 2 \text{I}^-$ | +0,621 |
| $\text{ClO}_2^- / \text{ClO}^-$ | $\text{ClO}_2^-, \text{ClO}^-, \text{OH}^- \text{Pt}$ | $\text{ClO}_2^- + \text{H}_2\text{O} + 2e \rightleftharpoons \text{ClO}^- + 2\text{OH}^-$ | +0,661 |
| $\text{Fe}^{3+} / \text{Fe}^{2+}$ | $\text{Fe}^{3+}, \text{Fe}^{2+} \text{Pt}$ | $\text{Fe}^{3+} + 2e \rightleftharpoons \text{Fe}^{2+}$ | +0,771 |
| $\text{ClO}^- / \text{Cl}^-$ | $\text{ClO}^-, \text{Cl}^-, \text{OH}^- \text{Pt}$ | $\text{ClO}^- + \text{H}_2\text{O} + 2e \rightleftharpoons \text{Cl}^- + 2\text{OH}^-$ | +0,890 |
| $\text{NO}_3^- / \text{HNO}_2$ | $\text{H}^+, \text{NO}_3^-, \text{HNO}_2 \text{Pt}$ | $\text{NO}_3^- + 3\text{H}^+ + 2e \rightleftharpoons \text{HNO}_2 + \text{H}_2\text{O}$ | +0,940 |
| $\text{Br}_2 / \text{Br}^-$ | $\text{Br}_2, \text{Br}^- \text{Pt}$ | $\text{Br}_2 (\text{водн}) + 2e \rightleftharpoons 2 \text{Br}^-$ | +1,087 |
| $\text{MnO}_2 / \text{Mn}^{2+}$ | $\text{H}^+, \text{MnO}_2, \text{Mn}^{2+} \text{Pt}$ | $\text{MnO}_2 + 4\text{H}^+ + 2e \rightleftharpoons \text{Mn}^{2+} + 2\text{H}_2\text{O}$ | +1,230 |
| $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} / \text{Cr}^{3+}$ | $\text{H}^+, \text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}, \text{Cr}^{3+} \text{Pt}$ | $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} + 14\text{H}^+ + 6e \rightleftharpoons 2\text{Cr}^{3+} + 7\text{H}_2\text{O}$ | +1,330 |
| $\text{PbO}_2 / \text{Pb}^{2+}$ | $\text{H}^+, \text{PbO}_2, \text{Pb}^{2+} \text{Pt}$ | $\text{PbO}_2 + 4\text{H}^+ + 2e \rightleftharpoons \text{Pb}^{2+} + 2\text{H}_2\text{O}$ | +1,455 |
| $\text{MnO}_4^- / \text{Mn}^{2+}$ | $\text{H}^+, \text{MnO}_4^-, \text{Mn}^{2+} \text{Pt}$ | $\text{MnO}_4^- + 8\text{H}^+ + 5e \rightleftharpoons \text{Mn}^{2+} + 4\text{H}_2\text{O}$ | +1,511 |
| $\text{Ce}^{4+} / \text{Ce}^{3+}$ | $\text{Ce}^{4+}, \text{Ce}^{3+} \text{Pt}$ | $\text{Ce}^{4+} + e \rightleftharpoons \text{Ce}^{3+}$ | +1,610 |
| $\text{H}_2\text{O}_2 / \text{H}_2\text{O}$ | $\text{H}^+, \text{H}_2\text{O}_2 \text{Pt}$ | $\text{H}_2\text{O}_2 + 2\text{H}^+ + 2e \rightleftharpoons 2\text{H}_2\text{O}$ | +1,776 |
| $\text{Co}^{3+} / \text{Co}^{2+}$ | $\text{Co}^{3+}, \text{Co}^{2+} \text{Pt}$ | $\text{Co}^{3+} + e \rightleftharpoons \text{Co}^{2+}$ | +1,818 |
| $\text{S}_2\text{O}_8^{2-} / \text{SO}_4^{2-}$ | $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}, \text{SO}_4^{2-} \text{Pt}$ | $\text{S}_2\text{O}_8^{2-} + 2e \rightleftharpoons 2\text{SO}_4^{2-}$ | +2,010 |

Примечание. Запись сопряженных пар (О–В систем) упрощена: приведены только определяющие данную пару частицы, стехиометрические коэффициенты и указания на агрегатные состояния опущены.

Таблица П.6.2

Характеристики некоторых типов гальванических элементов

| Тип элемента | Система | Уравнение токообразующей реакции | ЭДС, В |
|----------------------|--|---|---------|
| Свинцово-кадмиевый | $\text{PbO}_2 \text{H}_2\text{SO}_4 \text{Cd}$ | $\text{Cd} + 2\text{H}_2\text{SO}_4 + \text{PbO}_2 =$ $= \text{CdSO}_4 + \text{PbSO}_4 + 2\text{H}_2\text{O}$ | 2,2 |
| Марганцево-магниевый | $\text{MnO}_2 \text{MgBr}_2 \text{Mg}$ | $\text{Mg} + \text{H}_2\text{O} + 2\text{MnO}_2 =$ $= \text{Mn}_2\text{O}_3 + \text{Mg}(\text{OH})_2$ | 2,0 |
| Серебряно-цинковый | $\text{Ag}_2\text{O} \text{KOH} \text{Zn}$ | $\text{Zn} + 2\text{KOH} + \text{Ag}_2\text{O} =$ $= 2\text{Ag} + \text{K}_2\text{ZnO}_2 + \text{H}_2\text{O}$ | 1,85 |
| Марганцево-цинковый | $\text{MnO}_2 \text{NH}_4\text{Cl} \text{Zn}$ | $\text{Zn} + 2\text{NH}_4\text{Cl} + \text{MnO}_2 =$ $= [\text{Zn}(\text{NH}_3)_2]\text{Cl}_2 + \text{Mn}_2\text{O}_3$ | 1,5–1,8 |
| Окисно-ртутный | $\text{HgO} \text{KOH} \text{Zn}$ | $\text{Zn} + 2\text{KOH} + \text{HgO} =$ $= \text{Hg} + \text{K}_2\text{ZnO}_2 + \text{H}_2\text{O}$ | 1,34 |
| Медно-окисный | $\text{CuO} \text{NaOH} \text{Zn}$ | $\text{Zn} + 2\text{NaOH} + \text{CuO} =$ $= \text{Cu} + \text{Na}_2\text{ZnO}_2 + \text{H}_2\text{O}$ | 0,85 |

Таблица П.6.3

Характеристики некоторых типов аккумуляторов

| Тип аккумулятора | Система | Уравнение токообразующей реакции | ЭДС, В |
|---------------------|--|--|--------|
| Свинцовый | $\text{PbO}_2 \text{H}_2\text{SO}_4 \text{Pb}$ | $\text{Pb} + \text{PbO}_2 + 2\text{H}_2\text{SO}_4 =$ $= 2\text{PbSO}_4 + 2\text{H}_2\text{O}$ | 2,10 |
| Серебряно-цинковый | $\text{Ag}_2\text{O} \text{KOH} \text{Zn}$ | $\text{Zn} + 2\text{KOH} + \text{Ag}_2\text{O} =$ $= 2\text{Ag} + \text{K}_2\text{ZnO}_2 + \text{H}_2\text{O}$ | 1,85 |
| Серебряно-кадмиевый | $\text{Ag}_2\text{O} \text{KOH} \text{Cd}$ | $2\text{Cd} + 2\text{Ag}_2\text{O} + \text{H}_2\text{O} =$ $= 4\text{Ag} + \text{CdO} + \text{Cd}(\text{OH})_2$ | 1,50 |
| Никель-цинковый | $\text{NiOOH} \text{KOH} \text{Zn}$ | $\text{Zn} + \text{NiOOH} + 2\text{H}_2\text{O} =$ $= 2\text{Ni}(\text{OH})_2 + \text{Zn}(\text{OH})_2$ | 1,70 |
| Железо-никелевый | $\text{NiOOH} \text{KOH} \text{Fe}$ | $\text{Fe} + \text{NiOOH} + 2\text{H}_2\text{O} =$ $= 2\text{Ni}(\text{OH})_2 + \text{Fe}(\text{OH})_2$ | 1,40 |
| Никель-кадмиевый | $\text{NiOOH} \text{KOH} \text{Cd}$ | $\text{Cd} + \text{NiOOH} + 2\text{H}_2\text{O} =$ $= 2\text{Ni}(\text{OH})_2 + \text{Cd}(\text{OH})_2$ | 1,36 |

Таблица П.6.4

Минимальные перенапряжения водорода и кислорода
на некоторых электродах при наименьшей плотности тока

| Материал электрода | Перенапряжение, В | | Материал электрода | Перенапряжение, В | |
|--------------------|-------------------|-----------|--------------------|-------------------|-----------|
| | водорода | кислорода | | водорода | кислорода |
| Pt (чернь) | 0 | +0,25 | Fe | -0,17 | +0,24 |
| Pd | 0 | +0,42 | Cu | -0,19 | +0,25 |
| Au | -0,02 | +0,52 | Cd | -0,39 | +0,42 |
| Pt | -0,08 | +0,44 | Pb | -0,40 | +0,30 |
| Ag | -0,10 | +0,40 | Zn | -0,48 | — |
| Ni | -0,14 | +0,12 | Hg | -0,57 | — |
| C (графит) | -0,14 | — | Co | — | +0,13 |

Таблица П.6.5

Значения констант a и b в уравнении Тафеля для реакции катодного выделения водорода на некоторых металлах при 298 К и плотности тока $i = 1 \text{ А/см}^2$

| Металл | Значения констант для раствора | | | |
|--------|--------------------------------|------|-----------|------|
| | кислотного | | щелочного | |
| | a | b | a | b |
| Ag | 0,95 | 0,10 | 0,73 | 0,12 |
| Al | 1,00 | 0,10 | 0,64 | 0,14 |
| Au | 0,40 | 0,12 | — | — |
| Cd | 1,40 | 0,18 | 1,05 | 0,16 |
| Co | 0,62 | 0,14 | 0,60 | 0,14 |
| Cu | 0,86 | 0,12 | 0,96 | 0,12 |
| Fe | 0,70 | 0,12 | 0,76 | 0,11 |
| Hg | 1,41 | 0,11 | 1,54 | 0,11 |
| Mn | 0,80 | 0,10 | 0,90 | 0,12 |
| Mo | 0,66 | 0,08 | 0,67 | 0,14 |
| Ni | 0,63 | 0,11 | 0,65 | 0,10 |
| Pb | 1,56 | 0,11 | 1,36 | 0,25 |
| Pd | 0,24 | 0,03 | 0,53 | 0,13 |
| Pt | 0,10 | 0,03 | 0,31 | 0,10 |
| Sn | 1,20 | 0,13 | 1,28 | 0,23 |
| Ti | 1,55 | 0,14 | — | — |
| Zn | 1,24 | 0,12 | 1,20 | 0,12 |

Таблица П.6.6

Соответствия между значениями глубинного показателя скорости коррозии, баллами шкалы и группами коррозионной стойкости металлов

| Глубинный показатель скорости коррозии $r_{\text{глуб}}$, мм/год | Коррозионная стойкость металлов | |
|---|---------------------------------|--------------------|
| | Балл | Группа |
| < 0,001 | 1 | Совершенно стойкие |
| 0,001–0,005 | 2 | Весьма стойкие |
| 0,005–0,01 | 3 | |
| 0,01–0,05 | 4 | Стойкие |
| 0,05–0,1 | 5 | |
| 0,1–0,5 | 6 | Пониженно-стойкие |
| 0,5–1,0 | 7 | |
| 1,0–5,0 | 8 | Малостойкие |
| 5,0–10,0 | 9 | |
| > 10 | 10 | Нестойкие |

Примечание. Коррозионная стойкость металлов оценивается при $r_{\text{глуб}} \geq 0,5$ мм/год по группам, при $r_{\text{глуб}} < 0,5$ мм/год — по баллам.



Литература

Учебники и учебные пособия

- Ахметов Н.С.* Общая и неорганическая химия. М.: Высш. шк., 1998.
- Васильев В.П.* Термодинамические свойства растворов электролитов. М.: Высш. шк., 1982.
- Минкин В.И., Симкин Б.Я., Миняев Р.М.* Теория строения молекул. Ростов-на-Дону: Феникс, 1997.
- Степин Б.Д., Цветков А.А.* Неорганическая химия. М.: Высш. шк., 1994.
- Суворов А.В., Никольский А.Б.* Общая химия: учебник для вузов. СПб.: Химия, 1997.
- Теоретические основы общей химии: учебник для студентов технических университетов и вузов/ А.И. Горбунов, А.А. Гуров, Г.Г. Филиппов и др.; под ред. А.И. Горбунова.* М.: Изд-во МГТУ им. Н.Э. Баумана, 2001.
- Физическая химия / под ред. К.С. Краснова.* Т. 1, 2, 4. М.: Высш. шк., 1995.
- Фримантл М.* Химия в действии. В 2 ч. Ч. 1, 2 / Пер. с англ. М.: Мир, 1998.
- Хаускрофт К., Констебл Э.* Современный курс общей химии. В 2 т. Пер. с англ. М.: Мир, 2002.
- Хьюи Дж.* Неорганическая химия. М.: Мир, 1987.

Практикумы и задачки

- Ахметов Н.С., Азизова М.К., Бадыгина Л.И.* Лабораторные и семинарские занятия по общей и неорганической химии. М.: Высш. шк., 1994.
- Гольбрайх З.Е., Маслов Е.И.* Сборник задач и упражнений по химии: Учеб. пособие для хим.-технол. спец. вузов. М.: Высш. шк., 1997.
- Гольбрайх З.Е.* Практикум по неорганической химии: Учеб. пособие для хим.-технол. спец. вузов. 3-е изд., перераб. и доп. М.: Высш. шк., 1986.
- Зайцев О.С.* Исследовательский практикум по общей химии. М.: Изд-во МГУ, 1994.
- Коровин Н.В., Мингулина Э.И., Рыжова Н.Г.* Лабораторные работы по химии: Учеб. пособие для техн. направ. и спец. вузов / Под ред. Н.В. Коровина. 2-е изд., перераб. и доп. М.: Высш. шк., 1998.
- Практикум по общей и неорганической химии: Учеб. пособие для студентов нехимических специальностей вузов / Л.С. Гузей, В.Н. Кузнецов, Г.П. Жмурко и др.; Под ред. С.Ф. Дунаева.* М.: Изд-во МГУ, 2000.
- Суворов А.В., Никольский А.Б.* Вопросы и задачи по общей химии. СПб.: Химиздат, 2002.

Справочники

- Артеменко А.И., Тикунова И.В., Малеванный В.А.* Справочное руководство по химии. М.: Высш. шк., 2002.
- Лидин Р.А., Андреева Л.Л., Молочко В.А.* Справочник по неорганической химии. М.: Химия, 1987.
- Свойства неорганических соединений: Справочник / А.И. Ефимов, Л.П. Белорукова, И.В. Василькова, В.П. Чечев.* Л.: Химия, 1983.
- Химическая энциклопедия.* В 5 т. М.: «Большая российская энциклопедия», 1988–1998.
- Химия: Справ. изд. / В. Шретер, К.-Х. Лаутеншлегер, Х. Бибрак и др.: Пер. с нем. 2-е изд., стереотип.* М.: Химия, 2000.



Предметный указатель

- Автокатализ 283
Адсорбат 284
Адсорбент 285
Адсорбция 284
– физическая (физисорбция) 285
– химическая (хемосорбция) 287, 289
– – активированная 289
– – неактивированная 289
Агрегатное состояние 149
– аморфное твердое 151
– газообразное 149
– жидкое 151
– кристаллическое 151
Аккумулятор(ы) 563
–, зарядка 563
–, разрядка 563
Акт химический элементарный 240
Активированный комплекс (переходное состояние) 261
Активность 330, 441
– средняя ионная 441
Актиноиды 99
Акцептор 116
Аллотропия 11
Аллотропная модификация 11
Анализ количественный 43
Ангидриды 15
Анизотропия (векторность свойств) 151
Анионы 422
Анод 526
Ассоциаты 146
Атмосферы защитные 633
Атом 10
–, возбужденное состояние 95
–, орбитальный радиус 102
–, основное состояние 95
–, потенциал ионизации 103
–, сродство к электрону 103
–, электронная конфигурация 95
–, электроотрицательность 104
–, энергия ионизации 102
Аэрация неравномерная 623
- Бертоллиды 38
- Бронзы 630
- Валентность 111
Валентный угол 107
Вероятность термодинамическая 193
Вещество простое 10
– растворенное 40, 420
– сложное 11
–, стандартное состояние 184
Взаимодействие(я) межмолекулярное 143
– – дисперсионное 144
– – индукционное 143
– – ориентационное 143
– диполь-дипольные 155
– ион-дипольные 146
– ион-молекулярные 146
Вода 148
–, декарбонизация 470
–, жесткость 465
–, –, градусы 466
–, –, единицы 466
–, – карбонатная (временная, устранимая) 465
–, – – остаточная 465
–, – некарбонатная 465
–, – общая 465
–, известкование 470
– нестабильная 464
–, обессоливание (деминерализация) 471
–, область электрохимической устойчивости 546
– природная 461
–, термическая обработка 469
–, термохимическое умягчение 470
– техническая 461
–, умягчение 469
–, –, известково-содовый метод 471
–, химическая обработка 470
Восстановитель 19, 26
Восстановление 19
Время полупревращения 244
– защитного действия 473
Вюстит 661

- Вязкость 150
- Галогенид-ионы 26
- Галогениды 12
- Галогены 21, 27
- Гальванический(е) элемент(ы)
- Даниэля-Якоби 551, 576
 - концентрационные 556
 - макро- 611
 - микро- 608
 - – короткозамкнутый коррозионный 608
 - , напряжение 552, 555
 - сухие 562
 - химические 551
 - – без переноса 556
 - – с переносом 556
- Гальванопластика 571
- Гальваностегия 572
- Гематит 661
- Герметичность покрытия 638
- Гибридизация валентных орбиталей 118
- Гидратация 421
- Гидраты 13, 17
- Гидриды 12, 26
- Гидроксид-ионы 13
- Гидроксиды 12
- амфотерные 13, 15
 - кислотные 13
 - основные 13
- Гидролиз
- сложных эфиров 279
 - соли 447
 - – по аниону 448
 - – по катиону 448
 - – по катиону и аниону 449
- Граница устойчивости 629
- Группы активные функциональные (или ионогенные) 471
- комплексообразующие 471
- Давление(я) диссоциации 376
- насыщенного пара 428
 - осмотическое 433
 - парциальные 37
 - – равновесные 329
- Дальтонида 38
- Двойной электрический слой 528
- Деаэрация термическая 635
- химическая 634
- Денсиметрия 43
- Деполаризация 577
- , смешанная 610
- Деполаризаторы 577, 609
- Десорбция 285
- Десублимация 178
- Диаграмма Пурбе 545
- реакции энергетическая 190
- Диполь мгновенный 145
- электрический 110
 - –, длина 110
- Дисперсионная среда 418
- Диффузия 267
- Дихромат калия 24
- Диэлектрики (изоляторы) 142
- Длина волны де Бройля 77
- Доля массовая 40
- молярная (мольная) 41
 - – равновесная 328
- Донор 116
- Жаропрочность 629
- Жаростойкость 629
- Жесть луженая 641
- электролитическая белая 641
- Жидкость(и) 150
- Закон(ы) Авогадро 36
- Бойля—Мариотта 36
 - Гей-Люссака 36
 - Генри 427
 - Гесса 187
 - –, следствие второе 188
 - –, первое 188
 - действующих масс 245, 331, 343
 - –, кинетический вывод 334
 - –, термодинамический вывод 340
 - действующих поверхностей 286
 - кратных отношений 35

- независимого движения ионов (Кольрауша) 459
- объединенный газовый 36
- объемных отношений 35
- Ома 456
- парциальных давлений (Дальтона) 36
- периодический Д.И. Менделеева 100
- постоянства состава 35
- предельный Дебая—Хюккеля 442
- разбавления (разведения) Оствальда 439
- Рауля 429
- роста оксидных пленок 605
 - линейный 605
 - логарифмический 605, 606
 - параболический 605
- сохранения массы 35
- стехиометрические 35
- термодинамики второй 191
 - первый 179
 - третий 198
- Фарадея второй 526
 - первый 526
- , обобщенное выражение 527, 572
- Фика первый 267
- эквивалентов 35, 37
- Защита электрохимическая 635
 - анодная 635
 - катодная 635
- наложенным (внешним) потенциалом 635
- протекторная 636
- Зóли 418
- Зона валентная 141
 - проводимости 141
- энергетическая 141

- Изомер(ы)** 111
- Изоморфизм 154
- Изоморфные вещества 154
- Изотропность 150
- Ингибиторы 631
 - анодные 631
 - катодные 632
 - летучие (парофазные) 633
 - нелетучие (контактные) 633
 - , критическая концентрация 632
- органические катодные замедлители (травления) 632
- экранирующие 632
- Индикатор 43
- Индикаторная ошибка титрования 45
- Интерметаллиды 12, 140
- Иониты 471
 - , емкость 472
 - , – динамическая 472
 - , – полная 472
 - , – рабочая 472
 - , – статическая 472
 - , избирательность (селективность) 473
- Ионная атмосфера 436
- Ионная пара 436
- Ионное произведение воды 44, 444
- Ионный обмен 471
- Ионы 422
 - водорода 14, 25
 - металлов 25
 - , поляризация 138
 - , поляризующее действие 138
 - , электрическая подвижность 456
- Испарение 178
- Истинная точка эквивалентности 44

- Катализ** 274
 - гетерогенный 274, 289
 - гомогенный 274, 279
 - кислотно-основный 279
 - специфический 280
 - окислительно-восстановительный 281
 - , схема слитная 276
 - , – стадийная 277
- Катализатор(ы) 274, 360
 - , активность 277
 - , отравление 278
 - , селективность 275
 - , – дифференциальная 275
 - , – интегральная 275
 - , специфичность 276
 - , число оборотов 277

- Каталитический (активный) центр 276
Катионы 422
– металлов 27
Катод 526
Квантовая механика 76
Квантовое(ые) число(а) 82
– главное 82
– магнитное 85
– орбитальное 83
– спиновое 87
Кинетика гетерогенных каталитических реакций 291
– химическая 175, 240
– электрохимических процессов 572
Кислород 21
Кислота(ы) 14, 279
– азотистая 28
– азотная 21
– бескислородные 14
– кислородсодержащие (оксокислоты) 14
– – галогенов 24, 27
– комплексные 17
– серная 23
Кислотность оснований 14
Клатраты 154
Комплексы 17
– аква- 17
– аммино- 17
– анионные 17
– ацидо- 17
–, внешняя сфера 16
–, внутренняя сфера 16
– гидроксо- 17
– катионные 17
– нейтральные 17
– смешанного типа 17
Комплексные соединения 13, 16, 122, 446
Комплексообразователь 16
–, координационное число 16
Конвекция 266
Конденсация 178
Константа Больцмана 193
– гидролиза 449
– диссоциации (ионизации) 437
– – концентрационная (аналитическая) 442
– – термодинамическая 442
– нестойкости 446
– скорости химической реакции 245
– равновесия 330
– –, выражение 336
– – стандартная 343
– – термодинамическая 331
– – эмпирическая (концентрационная) 332
Концентрация(и) исходные (начальные) 329
– неравновесные (текущие) 329
– массовая 41
– молярная (молярность) 41
– молярная (молярность) 41
– – равновесная 329
– – химического эквивалента (нормальность) 41
– процентная 41
– равновесные 327, 329
– – молярные 329
Координата реакции 261
Корпускулярно-волновой дуализм 76
Коррозия 593
–, активаторы 621
– атмосферная 622
– – влажная 622
– – мокрая 623
– – сухая 622
– в естественных условиях 622
– в морской воде 626
– водородная 599
– высокотемпературная газовая 598
– –, кинетика 600
– –, термодинамика 600
–, деполяризаторы 609
– кавитационная 595
– контактная 608, 611
– локальная (местная) 594
– межкристаллитная 595
– неравномерная 594
–, определение 594
– под напряжением 612
–, продукты 594
–, – вторичные 610
–, – первичные 610

- равномерная 594
- с анодным контролем 615, 617
- с водородной деполяризацией 610
- с катодным контролем 615, 616
- с кислородной деполяризацией 610
- под действием блуждающих токов 626
- подземная 625
- селективная (избирательная) 595
 - , влияние факторов 620
 - , – давление 621
 - , – кислотность раствора 620
 - , – скорость движения электролита 621
 - , – состав электролитной среды 621
 - , – температура 620
- сплошная (общая) 594
- транскристаллитная 595
- фреттинг- 595
- химическая 595, 597
 - , экологический аспект 593
 - , экономический аспект 593
- электрохимическая (гальваническая) 595, 608
 - , кинетика 615
 - , термодинамика 613
- Коэффициент(ы) активности 441
 - – средний ионный 441
- диссоциации (ионизации) 430
- диффузии 267
- изотонический 434
- растворимости 421
- стехиометрические 12
- температурный скорости реакции Вант-Гоффа 256
 - – ЭДС 561
- трансмиссионный 262
- электрической проводимости 459
- Краска 642
- Кривая(ые) кинетические 243
 - поляризационные 573
 - сорбции выходная 472
- Кристаллизация 178
- Кристаллиты (зерна) 595
- Кристаллическая решетка 151
 - атомно-ковалентная 152
 - ионная 152
 - металлическая 152
 - молекулярная 152
 - , узлы 152
 - , элементарная ячейка 153
 - , – координационное число 153
 - , – кратчайшее расстояние 153
 - , – число частиц, необходимое для построения 153
- Кристаллогидраты 13, 17
- Кристаллография 153
- Кристаллохимия 420
- Кристаллы жидкие 155
 - – нематические 155
 - – смектические 155
 - – холестерические 155
- смешанные 154
- Лак 642
- Лантаноиды 99
- Легирование объемное 629
 - поверхностное 630
- Лиганды 16
 - , дентатность 16
- Магнетит 661
- Мезоморфная фаза 155
- Мембраны жидкие 550
- Металл(ы) 10, 26, 141
 - высокой термодинамической стабильности 615
 - катодного контакта 612
 - низкой термодинамической стабильности 614
 - пассивный 603
 - практически полной термодинамической стабильности 615
 - промежуточной термодинамической стабильности 615
 - термодинамически нестабильные 615
- Метод(ы) активностей Льюиса 330, 441
 - валентных связей 115
 - кислотно-основного титрования 44
 - молекулярных орбиталей 128
 - определения порядка реакции 253
 - –, Вант-Гоффа 254

- , подстановки 254
- , по периоду полупревращения 255
- термохимических схем 189
- электронного баланса 32
- электронно-ионных полуреакций 29
- Многоэлементные соединения 12
- Молекула(ы) 10
 - , геометрическая форма 117
 - гетероатомные 107, 134
 - гомоатомные 107, 131
 - двухатомная 131, 135
 - , дипольный момент 110
 - изоэлектронные 118
 - , электронная конфигурация 129
- Моль 34
- Молярная масса 34
 - химического эквивалента вещества 35, 527
- Молярный объем 34
 - химического эквивалента (эквивалентный объем) газа 35, 528
- Неметаллы** 10, 26
- Неэлектролиты 423
- Нитраты 22
- Нитриты 28
- Обескислороживание десорбционное** 635
 - сорбционное 635
- Окисление 19
 - высокотемпературное 600
- Окислитель 19, 21
- Окислительно-восстановительная двойственность 20, 27
- Оксидирование термическое 642
 - химическое 642
 - электрохимическое 642
- Оксиды 12, 15
 - амфотерные 16
 - кислотные 15
 - несолеобразующие 15
 - основные 15
 - солеобразующие 15
- Орбиталь(и) атомная(ые) 82, 83
 - валентные 115
 - водорода 89
 - вырожденные 89
 - гибридные 118
 - диагональные 119
 - неэквивалентные 121
 - тетрагональные 119
 - тригональные 119
 - эквивалентные 120
- молекулярная 129
 - делокализованная 129, 135
 - локализованная 135
 - многоцентровая 129
 - несвязывающая 130
 - разрыхляющая 129
 - связывающая 129
- Осмоз 433
 - обратный 434
- Осмотическое давление 433
- Основание(я) 13, 279
 - комплексные 17
 - сопряженное 279
- Основность кислот 14
- Параметры состояния** 176
 - интенсивные 177
 - экстенсивные 177
- Пассиваторы 618, 631
- Пассивация 566, 607, 618
 - высокотемпературная 607
- Переменная химическая 207, 241
- Перенапряжение 575
 - диффузионное 575, 576
 - электрохимическое 575, 576
 - , теория замедленного разряда
- Перепассивация 619
- Период индукционный 283
- Периодическая система элементов 100
 - , период 100
 - , группа 101
- Перманганат калия 24
- Пероксид(ы) 16
 - водорода 27
- Пероксокислоты 14
- Питтинг 594

- Плавление 178
Пленка защитная 603
– оксидная 602
Плотность тока 572
– – коррозионного 597
– обмена 573
– предельная 574
Поверхностное натяжение 151
Погрешность систематическая 44
Показатель водородный 44, 445
– гидроксидный 445
– скорости коррозии глубинный 596
– – массовый 596
– – объемный 596
– – токовый (плотность коррозионного тока) 596, 597
– титрования 45
Покрытия защитные 638
– анодные (протекторные) 638
– катодные (коррозионно-стойкие) 638
– конверсионные 641
– лакокрасочные 642
–, методы нанесения 640
Полимерные материалы 642
Полиморфизм 154
Полиморфные модификации 154
Полупроводники 142
Полуреакция анодная 552
– катодная 552
Поляризуемость 138
– деформационная 144
Порядок ближний 150
– дальний 151
Постоянная Авогадро 34
– Генри 427
– криоскопическая 432
– универсальная газовая 36
– Фарадея 457, 527
– эбулиоскопическая 432
– электролитической ячейки 456
Постулат Клаузиуса 192
– Планка (третье начало термодинамики) 199
– химической кинетики основной 245
Потенциал(ы) диффузионный 529
– контактный 529
– – равновесный 529
– Леннарда—Джонса 145
– мембранный 550
– окислительно-восстановительный равновесный 548
– – стандартный 549
– разложения 566
– химический 206
– электродный 530, 537
– – равновесный 532
– – стандартный 535
Правило
– Вант-Гоффа 256
– Ключковского ($n + l$) 93
– фаз Гиббса 351
– Хунда 94
Принцип
– Бертло—Томсена 204
– Ле Шателье—Брауна 361, 454
– максимального перекрытия 123
– микроскопической обратимости 338
– наименьшей энергии 92
– неопределенности 78
– Паули 93
– титрования 43
Проба 43
Проводимость электрическая (электропроводность) 456
– – молярная 457
– – – предельная 459
– – удельная 456
Произведение растворимости 453
Промотирование 115
Промоторы 278
Протектор 637
–, защитное действие 637
Процесс(ы) 177
– изобарный 181
– изотермический 180
– изохорный 180
– коррозии вторичные 610
– – первичные 610
–, критерии направленности протекания 201

- неравновесный (нестатистический) 177
- обратимый 177
- равновесный (квазистатистический) 177
- самопроизвольный 177
- электродные (потенциалоопределяющие) 524
- , последовательность 566

Работа 179

Равновесие 365

- , влияние изменения давления 365
- ,– концентраций 360
- ,– температуры 364
- , – присутствия инертного газа 365
- ,– катализатора 360
- углекислотное 464
- устойчивое 326
- фазовое 325
- химическое 321, 326
- ,–, виды 325
- , возможность достижения 326
- ,– гетерогенное 325
- ,– гомогенное 324
- ,–, динамический характер 326, 335
- ,– заторможенное 326, 327
- ,– истинное 326, 338
- ,–, кинетический критерий (условие) 335
- ,–, кинетическое описание 334
- ,–, количественные характеристики 328
- ,–, особенности (признаки) 325, 326
- ,–, подвижность 326
- ,–, положение 325
- ,–, смещение (сдвиг) 326
- ,–, состояние 325
- ,–, термодинамические критерии (условия) 340
- ,–, термодинамическое описание 340
- ,–, термодинамическая устойчивость 326
- Равновесный выход продукта 330
- Разбавление 369, 425
- Разрушения коррозионные эвтектического сплава 611
- Раствор(ы) 40, 417
- газовые 420

- жидкие 420
- идеальные 426
- , ионная сила 436, 442
- коллоидные 418
- молекулярные (истинные) 418
- насыщенный 421
- твердые 420
- ,– внедрения 154
- ,– замещения 154
- титрованные 43
- Растворимость 421
- Растворитель 40, 420
- Рафинирование электролитическое 571
- Рациональное конструирование 628
- Реагенты 11
- Реакция(и) анодные 609
- бимолекулярная 241
- второго порядка 250
- в условиях псевдопервого порядка 253
- гетерогенные 18, 265, 324
- , диффузионный режим 266
- , кинетический режим 267
- , переходный 267
- гетерофазные 325
- гомогенные 18, 241, 324
- гомофазные 325
- каталитические 18
- ,– ферментативные 274
- ,–, цикличность 277
- катодные 609
- кинетически необратимые 322
- кинетически обратимые 322, 324
- , компоненты (участники) 322
- , механизм 240
- , молекулярность 240
- мономолекулярная 240
- некаталитические 18
- нулевого порядка 246
- обменные 18, 38
- окислительно-восстановительные 18, 19, 38
- ,– внутримолекулярные 28
- ,– диспропорционирования (дисмутации) 28
- ,– контрпропорционирования (конмутации) 29
- ,– межмолекулярные 28

- первого порядка 247
- , порядок (или частный порядок реакции) 245
- практически необратимые 323
- , признаки необратимости 322
- , продукты 12
- , –, равновесный выход 330
- совершенно (истинно) необратимые 323
- сопряженные 609
- твердофазные 270
- –, топохимический характер 271
- токообразующая 552
- транспортные 375
- тримолекулярные 241
- , энтальпийный фактор 203
- , энтропийный 203
- фотохимические 18
- химическая 10, 11
- –, тепловой эффект 182
- число пробегов 207, 333
- экзотермические 18, 179
- элементарные 240
- электрохимические 18
- эндотермические 18, 179
- Ржавление 594
- Ряд стандартных электродных потенциалов 536
- Самодиффузия 150
- Свойства диамагнитные 132
- магнитные 132
- парамагнитные 132
- Связь водородная 146
- , дипольный момент 110
- , длина 107
- ионная 137
- ковалентная 112
- кратная 117, 121
- металлическая 140
- , механизм образования
- , – дативный 116
- , – донорно-акцепторный 116
- , – обменный 112
- , направленность 107
- , насыщаемость 117
- , поляризация 137
- , полярность 107
- , порядок 132
- , – частный 245
- , энергия 106
- химическая 106
- Селективность (избирательность) 474
- Силициды 12
- Силы близкодействующие 145
- Ван-дер-Ваальса 143
- далекодействующие 145
- Система(ы) дисперсные 418
- , состояние равновесное 177
- , – стационарное 177
- термодинамическая 176
- –, внешние факторы 357
- – гетерогенная 178
- – гомогенная 178
- – закрытая 176
- – изолированная 176
- –, критерий равновесия 342
- –, независимые компоненты 353, 352
- – открытая 176
- –, составляющие вещества (компоненты) 352
- –, число сосуществующих фаз 356
- –, число степеней свободы (вариантность) 352
- термомеханическая 180
- – химически не реагирующая 373
- электрохимическая 524
- – правильно разомкнутая 528
- Скорость реакции 542
- – гетерогенной 268
- – гомогенной 242
- – мгновенная 243
- – по компоненту 242
- – при постоянном объеме 243
- – средняя 243
- электродного процесса 573
- Слитность сечения 628
- Смазки ингибированные 633
- Солевой мостик 530
- Соли 13, 15

- двойные 15
- кислые (гидросоли) 15
- комплексные 17
- основные (гидроксоли) 15
- смешанные 15
- средние (нормальные) 15
- Сольватация 420
- ближняя 420
- дальняя 420
- , координационное число 420
- Сольватная оболочка 420
- Сольваты 146
- Сорбенты ионообменные (или ионообменники) 471
- Состав равновесный 328
- Спин(ы) 87
- антипараллельные 113
- параллельные 113
- Среда коррозионная 594, 597
- , изменение состава и свойств 631
- Сродство к электрону 103, 107
- Стадия лимитирующая 246
- Стали 630
- Степень гидролиза 449
- диссоциации 423
- – кажущаяся 440
- окисления 19
- превращения вещества 269
- – равновесная 330
- Стехиометрия 34
- Сублимация (возгонка) 178
- Температура перехода** 155
- разложения 376
- Теория активированного комплекса 260
- активных столкновений 258
- зонная 140
- ионной ассоциации 436
- кислот и оснований
- – протонная Брёнстеда и Лоури 423
- – электронная Льюиса 423
- координационная Вернера 16
- отталкивания электронных пар валентных орбиталей 124
- парно-электронной связи Льюиса 111
- адсорбционная 619
- – пленочная 619
- сильных электролитов электростатическая 436
- химического строения Бутлерова 110
- электролитической диссоциации 423
- Теплоемкость 196
- Теплота 179
- приведенная 192
- Термодинамика химическая 175
- Термохимия 182
- Тиокислоты 14
- Титранты 43
- Титриметрия 43
- Токи блуждающие 626
- Топливные элементы 565
- Торможение релаксационное 459
- электрофоретическое 459
- Углекислота свободная** 463
- , гидрокарбонатная форма 463
- , карбонатная форма 463
- связанная 463
- Узловая поверхность 83
- Уравнение Аррениуса 256, 460
- Больцмана 193
- Ван-дер-Ваальса 149
- Ван Лаара 434
- Вант-Гоффа 433
- Гиббса—Гельмгольца 203, 348
- де Бройля 77
- Дэвис 442
- изобары химической реакции 348
- изотермы 345
- – Ленгмюра 285, 287
- – Генри 287
- – химической реакции 12, 345
- – –, в общем виде 346
- – – стандартное 347
- изохоры химической реакции 350
- кинетическое 245
- Кирхгофа 208, 209
- Клапейрона—Менделеева 36
- Нернста 533, 554, 561, 576
- Планка—Ван Лаара 368

- состояния идеального газа 36
- стандартного сродства 347
- стехиометрическое 12
- – термохимическое 182
- Тафеля 577
- токообразующего процесса 552
- химическое 12
- Шрёдингера 79, 81, 112
- Эйринга 263
- электродного процесса 532
- Условие(я) ориентационного соответствия 604
- сплошности Пиллинга—Бедворса 603
- стандартные термодинамические 183

Фаза 178

- дисперсная 418

Фазовый переход 178**Фактор сплошности Пиллинга—Бедворса** 604

- эквивалентности 35

Ферменты 274**Фиксаналы** 42**Формула графическая** 11

- молекулярная 11
- Стокса 456

- химическая 10

- эмпирическая 11

Формульная единица вещества 34**Фугитивность** 330**Функция(и) волновая** 79

- – антисимметричная 113
- – симметричная 113
- радиального распределения вероятности 91

- собственная 81

- состояния 176

Халькогениды 12**Химическая номенклатура ИЮПАК** 12**Химические соединения** 11

- бинарные 12
- многоэлементные 12

Химический источник тока 525, 551

- , применение 562

Химический эквивалент 34**Химический(е) элемент(ы)** 10

- *s*- 95

- *p*- 95, 96

- *d*- 95, 98

- *f*- 95, 99

Химия 9

- коллоидная 420

Хромат калия 25**Царская водка** 23**Цеолиты** 471**Цикл** 177

- Гесса 189

Число эквивалентности (эквивалентное число) 34, 527**Электрическая проводимость (электропроводность)** 456

- молярная 457

- молярная предельная иона 459

- удельная 456

Электрод(ы) водородный стандартный 537

- второго рода 546

- газовые 543

- ионообменные (ионоселективные) 549

- кислородный стандартный 543

- , классификация 542

- необратимые 542

- обратимые 542

- окислительно-восстановительные 548

- первого рода 542

- , поляризация 573

- , – концентрационная 576

- сравнения 537

Электродвижущая сила 537, 552, 554**Электролиз** 551, 566

- , применение 570

Электролизер 526, 551**Электролит(ы)** 422

- бинарный 438

- сильные 423, 435

- слабые 423

- Электролитическая диссоциация
(ионизация) 423
- Электроны проводимости 141
- спаренные 94
- Электронная пара несвязывающая 121
- общая 111
 - – связывающая 121
- Электроотрицательность 104, 107
- абсолютная (по Малликену) 107, 108
 - по Полингу 107, 108
- Электрохимическая эквивалентная
масса 526
- Эмали силикатные 641
- Энергетический подуровень 88
- Энергетический профиль пути реакции
262
- Энергетический уровень 88
- Энергия активации 257
- – истинная 259
 - – опытная (аррениусовская) 256
 - внутренняя 178
 - – стандартная 183
 - Гельмгольца 201
 - Гиббса 201
 - –, температурная зависимость 208
 - ионизации 102, 107
 - образования вещества стандартная
Гиббса 204
- Энтальпия 181
- гидратации интегральная 424
 - образования вещества 185
 - – стандартная 185
 - растворения 424
 - – дифференциальная 425
 - – последняя 425
 - – интегральная 424
 - – – первая 425
 - – – полная 425
 - – – промежуточная 425
 - стандартная реакции 183
 - –, температурная зависимость 208
 - сгорания вещества стандартная 186
- Энтропия 191
- вещества стандартная 199
 - –, изменения в процессах 195
 - растворения 424
 - реакции стандартная 208
 - –, температурная зависимость 208
- Эрозия 595
- коррозионная 595
- Эффект перезащиты 637
- Я**ды каталитические 278

◆ Именной указатель

- Авогадро Амедео (Avogadro A.) (1776–1856) — итал. физик и химик 34, 36
Акимов Георгий Владимирович (1901–1953) — сов. физикохимик 619
Аррениус Сванте (Arrhenius S.) (1859–1927) — швед. физикохимик 256, 423, 460
Баландин Алексей Александрович (1898–1967) — сов. физикохимик 290
Бертло Марселен (Berthelot M.) (1827–1907) — франц. химик 204, 533
Берцелиус Йёнс (Berzelius J.) (1779–1848) — швед. химик 273
Бойль Роберт (Boyle R.) (1627–1691) — англ. физик и химик 36, 180, 197
Больцман Людвиг (Boltzmann L.) (1844–1906) — австр. физик 193
Бор Нильс (Bohr N.) (1885–1962) — дат. физик 76
Борн Макс (Born M.) (1882–1970) — нем. физик-теоретик 78
Браун Карл (Braun K.) (1850–1918) — нем. физик 361, 439, 454
Брёнстед Йоханнес (Brønsted J.) (1879–1947) — дат. физикохимик 279, 423
Бройль Луи де (de Broglie L.) (1892–1987) — франц. физик 77
Бунзен Роберт (Bunsen R.) (1811–1899) — нем. химик 714
Бутлеров Александр Михайлович (1828–1886) — рус. химик-органик 110
Бьёррум Нильс (Bjerrum N.) (1879–1958) — дат. химик 436
Вааге Петер (Waage P.) (1833–1900) — норв. химик 245, 331, 340
Ван-дер-Ваальс Йоханнес (van der Waals J.) (1837–1923) — нидерл. физик 143, 149, 285, 340
Ван Лаар Йоганнес (van Laar J.) (1860–1938) — нидерл. физикохимик 434
Вант-Гофф Якоб (Van't Hoff J.) (1852–1911) — нидерл. физикохимик 254, 256, 345, 433
Вернер Альфред (Werner A.) (1866–1919) — швейц. химик 16
Гейзенберг Вернер (Heisenberg W.) (1901–1976) — нем. физик 78
Гей-Люссак Жозеф (Gay-Lussac J.) (1778–1850) — франц. физик и химик 35, 36
Гейтлер Вальтер (Heitler W.) (р.1904) — нем. физик и химик-теоретик 111
Гельмгольц Герман (Helmholtz H.) (1821–1894) — нем. физик и физиолог 175, 201, 203
Генри Уильям (Henry W.) (1774–1836) — англ. химик 287, 427
Гесс Герман Иванович (1802–1850) — рус. химик 187
Гиббс Джозайя (Gibbs J.) (1839–1903) — амер. физик-теоретик 201, 203, 358
Гиллеспи Рональд (Gillespie R.) (р.1924) — канад. физикохимик 124
Гульдберг Като (Guldberg C.) (1836–1902) — норв. физикохимик и математик 245, 331, 340
Дальтон Джон (Dalton J.) (1766–1844) — англ. химик и физик 35, 36, 329
Даниэль Джон (Daniel J.) (1790–1845) — англ. физик и химик 551, 576
Дебай Петер (Debye P.) (1884–1966) — нидерл. физик 143, 436, 442
Джоуль Джеймс (Joule J.) (1818–1889) — англ. физик 175
Карно Никола (Carnot N.) (1796–1832) — франц. физик и инженер 175
Кирхгоф Густав (Kirchhoff G.) (1824–1887) — нем. физик 208, 209
Кистяковский Владимир Александрович (1865–1952) — сов. физикохимик 619
Клапейрон Бенуа (Clapeyron B.) (1799–1864) — франц. физик и инженер 36, 177
Клаузиус Рудольф (Clausius R.) (1822–1888) — нем. физик 191
Клечковский Всеволод Маврикиевич (1900–1972) — сов. агрохимик 93
Кобозев Николай Иванович (1902–1974) — сов. физикохимик 290

- Колотыркин Яков Михайлович (1910–1995) — рос. физикохимик 619
Кольрауш Фридрих (Kohlrausch F.) (1840–1910) — нем. физик и физикохимик 459
Лавуазье Антуан (Lavoisier A.) (1743–1794) — франц. химик 35
Ленгмюр Ирвинг (Langmuir I.) (1881–1957) — амер. физик и физикохимик 285, 287
Леннард-Джонс Джон (Lennard-Jones J.) (1894–1954) — англ. химик-теоретик 145
Ле Шателье Анри (Le Chatelier H.) (1850–1936) — франц. физикохимик и металловед 361, 439, 454
Ломоносов Михаил Васильевич (1711–1765) — первый рус. ученый-естествоиспытатель 35
Лондон Фриц (London F.) (1900–1954) — нем. физик-теоретик 111, 144
Лоури Томас (Lowry T.) (1874–1936) — англ. химик 279, 423
Льюис Гилберт (Lewis G.) (1875–1946) — амер. физикохимик 111, 330, 423
Майер Юлиус (Mayer J.) (1814–1878) — нем. врач и естествоиспытатель 175
Малликен Роберт (Mullikan R.) (1896–1986) — амер. физикохимик 107
Мариотт Эдмунд (Mariotte E.) (1620–1684) — франц. физик 36, 180, 197
Менделеев Дмитрий Иванович (1834–1907) — рус. ученый-энциклопедист, химик 34, 36, 100, 108, 177
Нернст Вальтер (Nernst W.) (1864–1941) — нем. физикохимик 533, 554, 561, 576
Ом Георг (Ohm G.) (1787–1854) — нем. физик 456
Онзагер Ларс (Onsager L.) (1903–1976) — амер. физик и физикохимик 436, 442
Оствальд Вильгельм (Ostwald W.) (1853–1932) — нем. физикохимик 255, 439
Паули Вольфганг (Pauli W.) (1900–1958) — швейц. физик 93, 145
Пауэлл Джордж (Powell G.) (р. 1910) — амер. химик 124
Планк Макс (Planck M.) (1858–1947) — нем. физик 76, 199
Полинг Лайнус (Pauling L.) (1901–1994) — амер. физик и химик 104, 107, 115
Пруст Жозеф (Proust J.) (1754–1826) — франц. химик 35
Рауль Франсуа (Raoult F.) (1830–1901) — франц. физик и химик 429
Рейнитцер Фридрих (Reinitzer F.) (1857–1927) — нем. химик 155
Рихтер Иеремия (Richter J.) (1762–1807) — нем. химик 35
Сиджвик Невил (Sidgwick N.) (1873–1952) — англ. химик 124
Слейтер Джон (Slater J.) (1900–1976) — амер. физик-теоретик 115
Стокс Джордж (Stokes G.) (1819–1903) — англ. физик и математик 456
Тафель Юлиус (Tafel J.) (1862–1918) — нем. физикохимик 577
Томсен Ханс (Thomsen H.) (1826–1909) — дат. химик 204, 533
Фарадей Майкл (Faraday M.) (1791–1867) — англ. физик и химик 457, 526
Фрумкин Александр Наумович (1895–1976) — сов. электрохимик 576, 619
Хунд Фридрих (Hund F.) (р. 1896) — нем. физик-теоретик 94
Хюккель Эрх (Hückel E.) (1896–1980) — нем. физик и химик-теоретик 436, 442
Шрёдингер Эрвин (Schrödinger E.) (1887–1961) — австр. физик 79, 81, 112
Эванс Мередит (Evans M.) (1904–1952) — англ. физикохимик 619
Эйнштейн Альберт (Einstein A.) (1879–1955) — нем. физик-теоретик 40
Эйринг Генри (Eyring H.) (1901–1981) — амер. физикохимик 263
Якоби Борис Семенович (1801–1874) — рус. физик и электротехник 551, 576

◆ Оглавление

| | |
|--|------------|
| Предисловие к 4-му изданию | 5 |
| I. Введение в химию | 9 |
| 1. Понятия вещества и химической реакции | 10 |
| 1.1. Основные определения | 10 |
| 1.2. Классификация и номенклатура неорганических соединений | 12 |
| 1.3. Окислительно-восстановительные реакции | 18 |
| 2. Стехиометрия. Закономерности изменения и способы определения количества вещества | 34 |
| 2.1. Основные определения | 34 |
| 2.2. Количественные законы протекания химических реакций | 35 |
| 2.3. Растворы. Общие понятия | 40 |
| Практические занятия | 46 |
| Фундаментальные понятия и законы химии | 46 |
| Примеры решения задач | 46 |
| Задачи для самостоятельного решения | 52 |
| ЛР 1. Окислительно-восстановительные реакции | 55 |
| ЛР 2. Химический эквивалент | 65 |
| ЛР 3. Приготовление раствора и определение его концентрации | 71 |
| II. Строение вещества | 75 |
| 3. Строение атомов | 76 |
| 3.1. Основные положения квантовой механики | 76 |
| 3.2. Стационарное уравнение Шрёдингера | 79 |
| 3.3. Уравнение Шрёдингера для атома водорода | 81 |
| 3.4. Квантовые числа | 82 |
| 3.5. Атомные орбитали водорода | 89 |
| 3.6. Принципы построения электронной структуры многоэлектронных атомов элементов | 92 |
| 3.7. Электронные конфигурации атомов элементов Периодической системы | 95 |
| 3.8. Периодический закон и Периодическая система химических элементов Д.И. Менделеева | 100 |
| 3.9. Периодическое изменение некоторых свойств атомов химических элементов | 102 |
| 4. Химическая связь и строение вещества | 106 |
| 4.1. Основные характеристики химической связи | 106 |
| 4.2. Квантово-механические представления о природе химической связи. Основные методы описания ковалентной связи | 111 |
| 4.3. Метод валентных связей | 115 |
| 4.4. Метод молекулярных орбиталей | 128 |
| 4.5. Невалентные типы связей | 137 |
| 4.6. Межмолекулярное взаимодействие | 143 |
| 4.7. Строение вещества в конденсированном состоянии | 149 |
| Практические занятия | 156 |
| Строение атомов и ионов. Периодический закон и периодическое изменение свойств элементов | 156 |
| Примеры решения задач | 156 |

| | |
|---|------------|
| Задачи для самостоятельного решения | 160 |
| Химическая связь и строение вещества | 163 |
| Примеры решения задач | 163 |
| Задачи для самостоятельного решения | 172 |
| III. Термодинамика химических процессов | 175 |
| 5. Тепловой эффект химической реакции | 176 |
| 5.1. Основные понятия и определения химической термодинамики | 176 |
| 5.2. Первый закон термодинамики и его приложение к процессам в идеальном газе | 179 |
| 5.3. Понятие теплового эффекта химической реакции | 181 |
| 5.4. Стандартные энтальпии образования и сгорания веществ | 184 |
| 5.5. Закон Гесса и следствия из него | 187 |
| 6. Направление химической реакции | 191 |
| 6.1. Второй закон термодинамики. Энтропия как функция состояния системы | 191 |
| 6.2. Изменение энтропии в некоторых процессах | 195 |
| 6.3. Третий закон термодинамики. Абсолютные значения стандартных энтропий веществ | 198 |
| 6.4. Критерии направленности самопроизвольного процесса в закрытой системе | 201 |
| 6.5. Химический потенциал | 205 |
| 6.6. Температурная зависимость стандартных энергии Гиббса, энтальпии и энтропии химической реакции | 208 |
| Практические занятия | 212 |
| Энергетика химических реакций и фазовых переходов | 212 |
| Примеры решения задач | 212 |
| Задачи для самостоятельного решения | 217 |
| Направление самопроизвольного протекания химических реакций | 221 |
| Примеры решения задач | 221 |
| Задачи для самостоятельного решения | 228 |
| ЛР 4. Определение энтальпий химических реакций и процессов растворения солей | 232 |
| IV. Кинетика химических процессов | 239 |
| 7. Кинетика гомогенных химических реакций | 240 |
| 7.1. Основные понятия и определения | 240 |
| 7.2. Основной постулат химической кинетики | 244 |
| 7.3. Кинетические уравнения односторонних реакций | 246 |
| 7.4. Методы определения порядка химических реакций | 253 |
| 7.5. Влияние температуры на скорость химических реакций | 256 |
| 7.6. Теоретические представления о скоростях элементарных реакций | 258 |
| 8. Особенности кинетики гетерогенных реакций | 265 |
| 8.1. Реакции на границе раздела твердое тело — газ и твердое тело — жидкость | 265 |
| 8.2. Скорость гетерогенных реакций | 268 |
| 8.3. Твердофазные реакции | 270 |
| 9. Основы катализа | 273 |
| 9.1. Основные понятия и определения | 273 |

| | |
|--|-----|
| 9.2. Механизм протекания каталитических реакций | 276 |
| 9.3. Гомогенный катализ | 279 |
| 9.4. Адсорбция | 284 |
| 9.5. Гетерогенный катализ | 289 |
| Практические занятия | 294 |
| Кинетика химических реакций | 294 |
| Примеры решения задач | 294 |
| Задачи для самостоятельного решения | 297 |
| ЛР 5. Кинетика гомогенных химических реакций | 305 |
| ЛР 6. Гетерогенные химические реакции | 309 |
| ЛР 7. Каталитические реакции | 313 |
| V. Химическое равновесие | 321 |
| 10. Виды, особенности и характеристики химического равновесия | 322 |
| 10.1. Обратимые и необратимые химические реакции | 322 |
| 10.2. Виды и особенности химического равновесия | 325 |
| 10.3. Количественные характеристики химического равновесия | 328 |
| 10.4. Кинетический вывод закона Гильдберга—Вааге | 334 |
| 11. Термодинамическое описание химического равновесия | 340 |
| 11.1. Термодинамические критерии. Термодинамический вывод закона Гильдберга—Вааге | 340 |
| 11.2. Уравнения изотермы, изобары и изохоры химической реакции | 345 |
| 11.3. Правило фаз Гиббса | 351 |
| 12. Влияние различных факторов на химическое равновесие. Особенности равновесий в гетерогенных системах | 360 |
| 12.1. Введение катализатора и изменение концентрации компонентов | 360 |
| 12.2. Изменение температуры | 364 |
| 12.3. Изменение давления и разбавление системы инертным газом | 365 |
| 12.4. Особенности описания равновесия в гетерогенных химических системах | 373 |
| Практические занятия | 378 |
| Химическое равновесие в гомогенных и гетерогенных системах | 378 |
| Примеры решения задач | 378 |
| Задачи для самостоятельного решения | 390 |
| ЛР 8. Химическое равновесие | 401 |
| VI. Растворы | 417 |
| 13. Общие свойства растворов | 418 |
| 13.1. Основные понятия и определения | 418 |
| 13.2. Термодинамические характеристики процесса образования растворов | 423 |
| 13.3. Коллигативные свойства растворов | 428 |
| 14. Растворы электролитов | 435 |
| 14.1. Влияние различных факторов на свойства растворов электролитов | 435 |
| 14.2. Диссоциация слабых электролитов | 437 |
| 14.3. Растворы сильных электролитов. Ионная сила и активность | 440 |
| 14.4. Ионные равновесия в водных растворах электролитов | 444 |
| 14.5. Гидролиз солей | 447 |
| 14.6. Произведение растворимости | 453 |

| | |
|---|------------|
| 14.7. Электропроводность растворов электролитов | 455 |
| 15. Свойства природной воды | 461 |
| 15.1. Состав природной воды | 461 |
| 15.2. Жесткость воды: виды, единицы измерения | 465 |
| 15.3. Требования, предъявляемые к питьевой и технической воде | 467 |
| 15.4. Способы умягчения воды | 469 |
| Практические занятия | 475 |
| Общие свойства водных растворов | 475 |
| Примеры решения задач | 475 |
| Задачи для самостоятельного решения | 483 |
| Свойства водных растворов электролитов | 487 |
| Примеры решения задач | 487 |
| Задачи для самостоятельного решения | 494 |
| ЛР 9. Растворы электролитов | 498 |
| ЛР 10. Жесткость и умягчение воды | 515 |
| VII. Электрохимические явления и процессы | 523 |
| 16. Электродные процессы | 524 |
| 16.1. Основные определения. Законы Фарадея | 524 |
| 16.2. Потенциалы электрохимической системы. Двойной электрический слой | 528 |
| 16.3. Уравнение Нернста | 533 |
| 16.4. Стандартный водородный электрод. Ряд стандартных электродных потенциалов металлов | 536 |
| 16.5. Классификация электродов | 542 |
| 17. Химические источники тока и электролиз | 551 |
| 17.1. Химические и концентрационные гальванические элементы. Элемент Даниэля—Якоби | 551 |
| 17.2. Термодинамика окислительно-восстановительных реакций, протекающих в гальванических элементах | 557 |
| 17.3. Практическое применение химических источников тока | 562 |
| 17.4. Электролиз. Потенциал разложения, последовательность процессов на электродах | 566 |
| 17.5. Практическое применение электролиза | 570 |
| 17.6. Кинетика электрохимических процессов | 572 |
| Практические занятия | 578 |
| Электрохимические процессы | 578 |
| Примеры решения задач | 578 |
| Задачи для самостоятельного решения | 583 |
| ЛР 11. Химические источники тока | 587 |
| VIII. Коррозия и борьба с ней | 593 |
| 18. Коррозия металлов и сплавов | 594 |
| 18.1. Классификация коррозионных сред, разрушений и процессов. Показатели скорости коррозии | 594 |
| 18.2. Химическая коррозия: виды и разновидности | 597 |
| 18.3. Термодинамика и кинетика газовой коррозии | 600 |
| 18.4. Законы роста толщины оксидных пленок | 605 |
| 18.5. Электрохимическая коррозия: причины и механизм возникновения | 608 |

| | |
|--|-----|
| 18.6. Термодинамика электрохимической коррозии | 613 |
| 18.7. Кинетика электрохимической коррозии | 615 |
| 18.8. Влияние различных факторов на скорость электрохимической коррозии | 620 |
| 18.9. Коррозия в естественных условиях | 622 |
| 19. Защита от коррозии | 628 |
| 19.1. Основные факторы рационального конструирования. Легирование металлических материалов | 628 |
| 19.2. Изменение состава и свойств коррозионной среды | 631 |
| 19.3. Электрохимическая защита: виды и механизм действия | 635 |
| 19.4. Защитные покрытия: виды, методы нанесения и области применения | 638 |
| Практические занятия | 643 |
| Коррозия и защита металлов и сплавов | 643 |
| Примеры решения задач | 643 |
| Задачи для самостоятельного решения | 653 |
| ЛР 12. Коррозия металлов и сплавов | 660 |
| ЛР 13. Защита от коррозии | 682 |
| IX. Основы практических занятий | 697 |
| 20. Правила поведения и порядок работы в химической лаборатории | 698 |
| 20.1. Общие требования | 698 |
| 20.2. Техника безопасности и противопожарная безопасность | 699 |
| 20.3. Оказание помощи при несчастных случаях | 700 |
| 20.4. Рабочий журнал | 701 |
| 21. Реактивы, посуда и оборудование учебной химической лаборатории | 705 |
| 21.1. Реактивы | 705 |
| 21.2. Посуда | 705 |
| 21.3. Оборудование | 710 |
| 22. Техника эксперимента | 713 |
| 22.1. Мытье и сушка посуды | 713 |
| 22.2. Нагревание и прокаливание. Нагревательные приборы | 714 |
| 22.3. Измерение температуры | 716 |
| 22.4. Взвешивание | 718 |
| 22.5. Перемешивание, осаждение и фильтрование | 720 |
| 22.6. Получение газов | 723 |
| 22.7. Определение плотности и реакции растворов. Отбор проб | 725 |
| Приложения | 727 |
| П.1. Наименования неорганических веществ | 728 |
| П.2. Основные характеристики атомов и молекул | 732 |
| П.3. Физические свойства неорганических веществ | 736 |
| П.4. Свойства воды и водных растворов | 738 |
| П.5. Термодинамические характеристики некоторых веществ | 744 |
| П.6. Электрохимические системы | 750 |
| Литература | 756 |
| Предметный указатель | 757 |
| Именной указатель | 769 |

Учебное издание

Гуров Александр Алексеевич
Бадаев Фатих Захарович
Овчаренко Людмила Петровна
Шаповал Валентин Николаевич

Химия

В оформлении использованы шрифты
Студии Артемия Лебедева.

Оригинал-макет подготовлен
в Издательстве МГТУ им. Н.Э. Баумана.





Подписано в печать 19.06.2017. Формат 70×100/16.
Усл. печ. л. 63,05. Тираж 1000 экз. Заказ

Издательство МГТУ им. Н.Э. Баумана.
105005, Москва, 2-я Бауманская ул., д. 5, стр. 1.
press@bmstu.ru www.baumanpress.ru

Отпечатано в типографии МГТУ им. Н.Э. Баумана.
105005, Москва, 2-я Бауманская ул., д. 5, стр. 1.
baumanprint@gmail.com

Периодическая система элементов Д.И. Менделеева

(полудлиннопериодная форма с указанием коррозионной стойкости некоторых металлов в различных средах)

| Периоды <i>n</i> | | Группы элементов по ИЮПАК: 1, 2, 13 – 18 (главные); 3 – 12 (побочные) | | | | | | | | | | | | | | | | | |
|---------------------|---|---|--------------------------------------|---|---|--|--|--------------------------------------|--------------------------------------|--|---|--|---|--|---------------------------------------|---------------------------------------|---|--|---------------------------------------|
| | | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 | 8 | 9 | 10 | 11 | 12 | 13 | 14 | 15 | 16 | 17 | 18 |
| | | Подгруппы элементов традиционные: IA – VIIIA (главные); IB – VIIIB (побочные) | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| | | IA | IIA | IIIB | IVB | VB | VIB | VIIБ | VIIIB | | | IB | IIБ | IIIA | IVA | VA | VIA | VIIA | VIIIA |
| Малые | 1 | 1 H 1,01 ВОДОРОД | (He) | | | | | | | | | | | | | | | (H) | 2 He 4,00 ГЕЛИЙ |
| | | <i>s</i> -элементы: <i>ns</i> ¹⁻² | | | | | | | | | | | | <i>p</i> -элементы: <i>np</i> ¹⁻⁶ | | | | | |
| | 2 | 3 Li 6,94 ЛИТИЙ | 4 Be 9,01 БЕРИЛЛИЙ |  | Очень неустойчивые |  | Легко пассивирующиеся | Диагональ амфотерности → | | | 5 B 10,81 БОР | 6 C 12,01 УГЛЕРОД | 7 N 14,01 АЗОТ | 8 O 16,00 КИСЛОРОД | 9 F 19,00 ФТОР | 10 Ne 20,18 НЕОН | | | |
| | 3 | 11 Na 22,99 НАТРИЙ | 12 Mg 24,31 МАГНИЙ |  | Неустойчивые |  | Весьма устойчивые (благородные) | | | | 13 Al 26,98 АЛЮМИНИЙ | 14 Si 28,09 КРЕМНИЙ | 15 P 30,97 ФОСФОР | 16 S 32,07 СЕРА | 17 Cl 35,45 ХЛОР | 18 Ar 39,95 АРГОН | | | |
| | | <i>d</i> -элементы: (<i>n</i> –1) <i>d</i> ¹⁻¹⁰ | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| Большие | 4 | 19 K 39,10 КАЛИЙ | 20 Ca 40,08 КАЛЬЦИЙ | 21 Sc 44,96 СКАНДИЙ | 22 Ti 47,88 ТИТАН | 23 V 50,94 ВАНАДИЙ | 24 Cr 52,00 ХРОМ | 25 Mn 54,94 МАРГАНЕЦ | 26 Fe 55,85 ЖЕЛЕЗО | 27 Co 58,93 КОБАЛЬТ | 28 Ni 58,69 НИКЕЛЬ | 29 Cu 63,55 МЕДЬ | 30 Zn 65,39 ЦИНК | 31 Ga 69,72 ГАЛЛИЙ | 32 Ge 72,61 ГЕРМАНИЙ | 33 As 74,92 АРИСТОВ | 34 Se 78,96 СЕЛЕН | 35 Br 79,90 БРОМ | 36 Kr 83,80 КРИПТОН |
| | 5 | 37 Rb 85,47 РУБИДИЙ | 38 Sr 87,62 СТРОНЦИЙ | 39 Y 88,91 ИТРИЙ | 40 Zr 91,22 ЦИРКОНИЙ | 41 Nb 92,91 НИОБИЙ | 42 Mo 95,94 МОЛИБДЕН | 43 Tc 97,91 ТЕХНЕЦИЙ | 44 Ru 101,07 РУТЕНИЙ | 45 Rh 102,91 РОДИЙ | 46 Pd 106,42 ПАЛЛАДИЙ | 47 Ag 107,87 СЕРЕБРО | 48 Cd 112,41 КАДМИЙ | 49 In 114,82 ИНДИЙ | 50 Sn 118,71 ОЛОВО | 51 Sb 121,75 СУРЬМА | 52 Te 127,60 ТЕЛЛУР | 53 I 126,90 ЙОД | 54 Xe 131,29 КСЕНОН |
| | 6 | 55 Cs 132,91 ЦЕЗИЙ | 56 Ba 137,33 БАРИЙ | 57 La 138,91 ЛАНТАН | 72 Hf 178,49 ГАФНИЙ | 73 Ta 180,95 ТАНТАЛ | 74 W 183,85 ВОЛЬФРАМ | 75 Re 186,21 РЕНИЙ | 76 Os 190,20 ОСМИЙ | 77 Ir 192,22 ИРИДИЙ | 78 Pt 195,08 ПЛАТИНА | 79 Au 196,97 ЗОЛОТО | 80 Hg 200,59 РУТУТЬ | 81 Tl 204,38 ТАЛЛИЙ | 82 Pb 207,20 СВИНЕЦ | 83 Bi 208,98 ВИСМУТ | 84 Po 208,98 ПОЛОНИЙ | 85 At 209,99 АСТАТ | 86 Rn 222,02 РАДОН |
| | 7 | 87 Fr 223,02 ФРАНЦИЙ | 88 Ra 226,03 РАДИЙ | 89 Ac 227,03 АКТИНИЙ | 104 Rf 261,11 РЕЗЕРФОРДИЙ | 105 Db 262,11 ДУБНИЙ | 106 Sg 263,12 СИБОРГИЙ | 107 Bh [267] БОРИЙ | 108 Hs [270] ХАССИЙ | 109 Mt [278] МЕЙТНЕРИЙ | 110 Ds [281] ДАРМШТАДИЙ | 111 Rg [281] РЕНТГЕНИЙ | 112 Cn [285] КОПЕРНИЦИЙ | 113 Nh [286] НИХОНИЙ | 114 Fl [289] ФЛЕРОВИЙ | 115 Mc [289] МОСКОВИЙ | 116 Lv [293] ЛИВЕРМОРИЙ | 117 Ts [294] ТЕННЕССИН | 118 Og [294] ОГАНЕСОН |
| | | ← Металлы | | | | | | | | | | | | Неметаллы → | | | | | |

| Периоды <i>n</i> | Семейства | <i>f</i> -элементы: $(n-2)f^{1-14}$ | | | | | | | | | | | | | |
|---------------------|-----------------------------------|-------------------------------------|--|-------------------------------------|---------------------------------------|---------------------------------------|---------------------------------------|--|--------------------------------------|---|--|--------------------------------------|--|---------------------------------------|---|
| Большие | 6 Лантаноиды* (подобные La) | 58 Ce 140,16 ЦЕРИЙ | 59 Pr 140,91 ПРАЗЕДИЙ | 60 Nd 144,24 НЕОДИЙ | 61 Pm 144,91 ПРОМЕТИЙ | 62 Sm 150,36 САМАРИЙ | 63 Eu 151,97 ЕВРОПИЙ | 64 Gd 157,25 ГАДОЛИНИЙ | 65 Tb 158,93 ТЕРБИЙ | 66 Dy 162,50 ДИСПОЗИЙ | 67 Ho 164,93 ГОЛЬМИЙ | 68 Er 167,26 ЭРБИЙ | 69 Tm 168,93 ТУЛИЙ | 70 Yb 173,04 ИТТЕРБИЙ | 71 Lu 174,97 ЛЮТЕЦИЙ |
| | 7 Актиноиды** (подобные Ac) | 90 Th 232,04 ТОРИЙ | 91 Pa 231,04 ПРОТАКТИНИЙ | 92 U 238,03 УРАН | 93 Np 237,05 НЕПТУНИЙ | 94 Pu 244,06 ПЛУТОНИЙ | 95 Am 243,06 АМЕРИЦИЙ | 96 Cm 247,07 КЮРИЙ | 97 Bk 247,07 БЕРКЛИЙ | 98 Cf 251,08 КАЛИФОРНИЙ | 99 Es 252,08 ЭНШТЕЙНИЙ | 100 Fm 257,10 ФЕРМИЙ | 101 Md 258,10 МЕНДЕЛЕВИЙ | 102 No 259,10 НОБЕЛИЙ | 103 Lr 260,11 ЛОУРЕНСИЙ |

[] – атомная масса наиболее долгоживущего изотопа

○ – элементы, в атомах которых проваливается $1 e^-$ с ns -АО на $(n-1)d$ -АО

⊙ – элемент, в атоме которого проваливаются $2 e^-$ с $5s$ -АО на $4d$ -АО

По решению ИЮПАК Zn, Cd, Hg не относят к переходным элементам, так как их атомы не имеют частично заполненных $(n-1)d$ -АО

Периодическая система элементов Д.И. Менделеева

(длиннопериодная форма с указанием коррозионной стойкости некоторых металлов в различных средах)

| Периоды <i>n</i> | | Группы элементов : 1, 2, 13 – 18 (главные); 3 – 12 (побочные); безымянные (дополнительные) | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
|---------------------|---|---|-------------------------------|--|-----------------------------|-----------------------------------|------------------------------|--------------------------------|--------------------------------|-------------------------------|---------------------------------|-------------------------------|----------------------------------|--|-------------------------------|---|--------------------------------|----------------------------------|------------------------------------|-------------------------------|----------------------------------|-----------------------------|------------------------------|---------------------------------|-----------------------------------|---------------------------------|----------------------------------|-------------------------------|--------------------------------|--------------------------------|----------------------------------|--|--------------------------------|---------------------------|----------------------------|--|--|--|--|--|--|------------------------------|-------------------------------|-----------------------------|-------------------------------|-------------------------------|-------------------------------|------------------------------|--------------------------------|-------------------------------|------------------------------|-----------------------------|-------------------------------|------------------------------|------------------------------|---------------------------|------------------------------|
| | | 1 | 2 | Безымянные, состоящие из двух элементов: одного лантаноида* (<i>Z</i> = 57 – 70) и одного актиноида** (<i>Z</i> = 89 – 102) | | | | | | | | | | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 | 8 | 9 | 10 | 11 | 12 | 13 | 14 | 15 | 16 | 17 | 18 | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| | | Подгруппы элементов : IA – VIIIA (главные); IB – VIIIB (первые побочные); IIIB' – VIIIB' (вторые побочные из элементов двух семейств) | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| | | IA | IIA | IIIB' | IVB' | VB' | VIB' | VIIB' | VIIIB' | IIIB' | IVB' | VB' | VIB' | VIIB' | VIIIB' | IIIB | IVB | VB | VIB | VIIB | VIIIB | | IB | IIIB | IIIA | IVA | VA | VIA | VIIA | VIIIA | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| Малые | 1 | 1 H 1,01 водород | (He) | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | ← Металлы | | Неметаллы → | | | | (H) | 2 He 4,00 гелий | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| | | <i>s</i> -элементы: <i>ns</i> ^{1–2} | | | | | | | | | | | | <i>p</i> -элементы: <i>np</i> ^{1–6} | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| | 2 | 3 Li 6,94 литий | 4 Be 9,01 бериллий | Очень неустойчивые | | Неустойчивые | | | | Легко пассивирующиеся | | | | Весьма устойчивые (благородные) | | | | Полуметаллы (металлоиды) | | ↗ Диагональ амфотерности ↘ | | 5 B 10,81 бор | 6 C 12,01 углерод | 7 N 14,01 азот | 8 O 16,00 кислород | 9 F 19,00 фтор | 10 Ne 20,18 неон | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| Большие | 3 | 11 Na 22,99 натрий | 12 Mg 24,31 магний | [] – атомная масса наиболее долгоживущего изотопа | | | | | | | | | | | | ○ – элементы, в атомах которых проваливается 1 <i>e</i> [–] с <i>ns</i> -АО на (<i>n</i> – 1) <i>d</i> -АО | | | | | | | | | | | | | | 13 Al 26,98 алюминий | 14 Si 28,09 кремний | 15 P 30,97 фосфор | 16 S 32,07 сера | 17 Cl 35,45 хлор | 18 Ar 39,95 аргон | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| | 4 | 19 K 39,10 калий | 20 Ca 40,08 кальций | ○ – элемент, в атоме которого проваливаются 2 <i>e</i> [–] с 5 <i>s</i> -АО на 4 <i>d</i> -АО | | | | | | | | | | | | □ – элементы, в атомах которых переходит 1 <i>e</i> [–] с (<i>n</i> – 2) <i>f</i> -АО на (<i>n</i> – 1) <i>d</i> -АО | | | | | | | | | | | | | | | | <i>d</i> -элементы: (<i>n</i> – 1) <i>d</i> ^{1–10} | | | | | | | | | | 21 Sc 44,96 скандий | 22 Ti 47,88 титан | 23 V 50,94 ванадий | 24 Cr 52,00 хром | 25 Mn 54,94 марганец | 26 Fe 55,85 железо | 27 Co 58,93 кобальт | 28 Ni 58,69 никель | 29 Cu 63,55 медь | 30 Zn 65,39 цинк | 31 Ga 69,72 галлий | 32 Ge 72,61 германий | 33 As 74,92 мышьяк | 34 Se 78,96 селен | 35 Br 79,90 бром | 36 Kr 83,80 криптон |
| | 5 | 37 Rb 85,47 рубидий | 38 Sr 87,62 стронций | □ – элемент, в атомах которых переходит 1 <i>e</i> [–] с (<i>n</i> – 2) <i>f</i> -АО на (<i>n</i> – 1) <i>d</i> -АО | | | | | | | | | | | | ○ – элемент, в атоме которого переходят 2 <i>e</i> [–] с 5 <i>f</i> -АО на 6 <i>d</i> -АО | | | | | | | | | | | | | | | | <i>f</i> -элементы: (<i>n</i> – 2) <i>f</i> ^{1–14} | | | | | | | | | | 39 Y 88,91 иттрий | 40 Zr 91,22 цирконий | 41 Nb 92,91 ниобий | 42 Mo 95,94 молибден | 43 Tc 97,91 технеций | 44 Ru 101,07 рутений | 45 Rh 102,91 родий | 46 Pd 106,42 палладий | 47 Ag 107,87 серебро | 48 Cd 112,41 кадмий | 49 In 114,82 индий | 50 Sn 118,71 олово | 51 Sb 121,75 сурьма | 52 Te 127,60 теллур | 53 I 126,90 йод | 54 Xe 131,29 ксенон |
| | 6 | 55 Cs 132,91 цезий | 56 Ba 137,33 барий | 57 La* 138,91 лантан | 58 Ce 140,16 церий | 59 Pr 140,91 празеодим | 60 Nd 144,24 неодим | 61 Pm 144,91 прометий | 62 Sm 150,36 самарий | 63 Eu 151,97 европий | 64 Gd 157,25 гадолиний | 65 Tb 158,93 тербий | 66 Dy 162,50 диспрозий | 67 Ho 164,93 гольмий | 68 Er 167,26 эрбий | 69 Tm 168,93 тулий | 70 Yb 173,04 иттербий | 71 Lu 174,97 лютеций | 72 Hf 178,49 гафний | 73 Ta 180,95 тантал | 74 W 183,85 вольфрам | 75 Re 186,21 рений | 76 Os 190,20 осмий | 77 Ir 192,22 иридий | 78 Pt 195,08 платина | 79 Au 196,97 золото | 80 Hg 200,59 ртуть | 81 Tl 204,38 таллий | 82 Pb 207,20 свинец | 83 Bi 208,98 висмут | 84 Po 208,98 полоний | 85 At 209,99 астат | 86 Rn 222,02 радон | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| | 7 | 87 Fr 223,02 франций | 88 Ra 226,03 радий | 89** Ac 227,03 актиний | 90 Th 232,04 торий | 91 Pa 231,04 протактиний | 92 U 238,03 уран | 93 Np 237,05 нептуний | 94 Pu 244,06 плутоний | 95 Am 243,06 амерций | 96 Cm 247,07 кюрий | 97 Bk 247,07 берклий | 98 Cf 251,08 калifornий | 99 Es 252,08 энштейний | 100 Fm 257,10 фермий | 101 Md 258,10 менделевий | 102 No 259,10 нобелий | 103 Lr 260,11 лоуренсий | 104 Rf 261,11 резерфордий | 105 Db 262,11 дубний | 106 Sg 263,12 сигборгий | 107 Bh [267] борий | 108 Hs [270] хассий | 109 Mt [278] мейтнерий | 110 Ds [281] дармштадтий | 111 Rg [281] рентгений | 112 Cn [285] коперниций | 113 Nh [286] нихоний | 114 Fl [289] флеровий | 115 Mc [289] московий | 116 Lv [293] ливерморий | 117 Ts [294] теннессин | 118 Og [294] оганесон | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |

По решению ИЮПАК Zn, Cd, Hg не относят к переходным элементам, так как их атомы не имеют частично заполненных (*n* – 1)*d*-АО

← Металлы Неметаллы →