

**МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ И НАУКИ
КЫРГЫЗСКОЙ РЕСПУБЛИКИ**

**КЫРГЫЗСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ
ТЕХНИЧЕСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ им. И.РАЗЗАКОВА**

Кафедра «Химия»

**МЕТОДИЧЕСКОЕ ПОСОБИЕ
К ДОПОЛНИТЕЛЬНЫМ ЗАНЯТИЯМ
ПО НЕОРГАНИЧЕСКОЙ ХИМИИ ДЛЯ СТУДЕНТОВ
ТЕХНОЛОГИЧЕСКИХ СПЕЦИАЛЬНОСТЕЙ ВУЗОВ**

Бишкек 2010

«Рассмотрено»

на заседании кафедры

«Химия»

Протокол №9 от 11 мая 2010 г.

Одобрено

Методической комиссией

технологического факультета

Протокол № 9 от 14.05.2010 г.

УДК 547 (075)

Составители: ЭЛЕМАНОВА Р.Ш.,
КАРИМОВА И.С.,
СЫРЫМБЕКОВА Э.И.

Методическое пособие к дополнительным занятиям по неорганической химии для студентов технологических специальностей вузов / КГТУ им. И. Раззакова; сост.: Р.Ш.Элеманова, И.С.Каримова, Э.И.Сырымбекова. – Б.: ИЦ «Текник», 2010. - 112 с.

Представлен теоретический материал по неорганической химии, примеры решения задач ко всем приведенным разделам, тесты, литература.

Под ред. д.х.н., проф. Т.Ш. Джунушалиевой

СОДЕРЖАНИЕ

Введение.....	5
Тема №1 Строение атомов.....	6
Квантовые числа.....	7
Распределение электронов в многоэлектронных атомах.....	7
Тема №2 Периодический закон и периодическая система Д.И. Менделеева.....	13
Периодическое изменение свойств химических элементов.....	15
Энергия ионизации.....	16
Размеры атомов и ионов (радиусы атомов и ионов).....	18
Значение периодического закона.....	18
Тема №3 Классы неорганических соединений.....	20
Оксиды.....	21
Кислоты.....	21
Основания.....	22
Соли.....	22
Тема №4 Химическая связь.....	24
Ионная связь.....	24
Металлическая связь.....	25
Ковалентная связь.....	25
Гибридизация атомных орбиталей.....	27
Метод валентных связей и валентность.....	29
Тема №5 Энергетика химических процессов.....	32
Тепловые эффекты процессов.....	32
Внутренняя энергия и энтальпия. Закон Гесса.....	33
Термохимические расчеты.....	35
Энергия Гиббса.....	37
Тема №6 Химическая кинетика и равновесие.....	39
Скорость химической реакции.....	40
Факторы, влияющие на скорость реакции.....	38
Химическое равновесие.....	43
Смещение химического равновесия. Принцип Ле-Шателье.....	43
Тема №7 Растворы.....	46
Растворы неэлектролитов.....	48
Законы Рауля.....	49
Кипение и замерзание растворов.....	49
Осмотическое давление.....	51
Ионные реакции в растворах.....	52

Электролитическая диссоциация воды. Водородный показатель.....	53
Тема №8 Окислительно-восстановительные реакции.....	55
Реакции окисления-восстановления.....	52
Составление химических уравнений окислительно - восстановительных реакций.....	56
Тема №9 Гальванические элементы.....	57
Водородный электрод	59
Тема №10 Электролиз.....	61
Электролиз воды	63
Законы Фарадея. Выход по току.....	64
Приложения.....	66
Литература.....	70

Введение

В современной жизни химия играет очень большую роль. Нет почти ни одной отрасли производства не связанной с применением химии. Знание химии необходимо для плодотворной деятельности инженера любой специальности.

Химия наука о веществах и их превращениях. Например, природа дает нам лишь исходное сырье: древесину, руду, нефть, каменный уголь, торф, природные газы и др., подвергая их химической переработке, получено около 100000 неорганических, 4 млн. органических веществ.

Химия – одна из естественных наук, изучающих материальный мир во всем многообразии существования и превращений.

Изучение химии необходимо для формирования научного диалектико-материалистического мировоззрения.

Ф.Энгельс писал: «Химию можно назвать наукой о качественных изменениях тел, происходящих под влиянием изменения количественного состава». Глубокое понимание законов химии, и их применение позволяют как совершенствовать существующие, так и создавать новые процессы, машины, установки и приборы. Получение электроэнергии, топлива, металлов, различных материалов, продуктов питания и.т.д. непосредственно связано с химическими реакциями. Например, в настоящее время электрическую и механическую энергии получают в основном преобразованием химической энергии, природного топлива. Без понимания происходящих при этом сложных химических процессов невозможно обеспечить эффективную работу электростанций и двигателей внутреннего сгорания. Велика роль химических процессов в атомной энергетике, значение которой непрерывно возрастает.

Использование химических реакций в ряде производственных процессов позволяет резко повышать производительность труда и качество продукции, получать новые материалы. Изучение механизмов химических реакций позволяет выбрать рациональные методы охраны окружающей среды, создавать новые безвредные процессы.

Химизация любой отрасли народного хозяйства приносит большой экономический эффект. Особенно возросла роль химии в развитии электротехники, микроэлектроники, радиотехники, космической техники, автоматики и вычислительной техники.

Для развития новой техники необходимы материалы с особыми свойствами, которые нет в природе: сверхчистые, сверхтвердые, сверхпроводящие, жаростойкие и.т.п. такие материалы поставляет современная химическая промышленность. В электротехнической промышленности, например, более 80% продукции выпускается с применением полимерных материалов.

Химия относится к естественным наукам, изучающим природу. Вся природа, весь мир материален, материя существует в виде двух форм: вещество и поле.

Веществом называют ту форму существования материи, в которой она проявляет себя в виде частиц, обладающих массой покоя. Например, элементарные частицы, атомы, молекулы, электроны, агрегаты молекулы, жидкости, газы, горные породы и.т.п.

Другая форма материи поле – это форма существования материи, которая характеризуется и проявляется, прежде всего, энергией, а не массой, хотя и обладает последней. Сюда относится: гравитационное, электрическое, магнитное поле, внутриядерных сил, который рассматривается как поток квантов, не обладающих массой покоя.

$$E=mc^2 \text{ и } \Delta E=\Delta mc^2 \quad (2)$$

Тема № 1

Строение атомов

Мир элементарных частиц разнообразен. Электрон занимает в нем особое место. С его открытия начинается век атомной физики. Изучение свойств электронов оказало большое влияние на развитие взглядов на природу материи и формирование физических воззрений. Перестала казаться загадочной Периодическая система элементов Д.И.Менделеева, получили свое объяснение причины сходства и различия элементов, их активности или инертности, природа химической связи в твердых телах и их свойства, структура атомов и молекул. Стали понятными механизмы химических реакций, деления твердых тел на проводники, полупроводники, и диэлектрики по их электрическим свойствам; на диа-, пара-, и ферромагнетики – по магнитным. Глубже вскрылись единство и безграничность природы. Появилась возможность целенаправленно управлять процессами проводимости, сверхпроводимости, сверхтекучести, упорядочения магнитных моментов. Трудно представить научно-технический прогресс без электронно-вычислительных машин, электронных микроскопов, автоматических устройств, лазеров, телевизионных радиостанций, электронных ускорителей, рентгеновских излучений, спектральных анализов, в которых характер движения и входящие в состав атомов электроны играют определяющую роль.

Ядерная модель атома. Одна из первых моделей строения атома была предложена английским физиком Э.Резерфордом. В опытах рассеяния α -частиц было показано, что вся масса атома сосредоточена в очень малом объеме – положительно заряженном ядре. Согласно планетарной модели Резерфорда, вокруг ядра непрерывно движутся электроны. Заряд ядра и электронов численно равны, поэтому атом электронейтрален. Подобную модель называют теперь ядерной. Развита Резерфордом ядерная модель атома была крупным шагом, в познании строения атома. Однако, модель Резерфорда находилась в противоречии с законом классической физики, согласно которой, во-первых, вращающийся вокруг положительно заряженного ядра электрон должен непрерывно излучать энергию и по мере ее уменьшения по свертывающейся спирали приближается к ядру. Исчерпав всю энергию, он должен «упасть» на ядро. Отсюда можно сказать, что атом, построенный по принципу Резерфорда, является неустойчивой системой. Во-вторых, при приближении к ядру, длины излучаемых электроном волн должны непрерывно изменяться, образуя сплошной спектр. Однако, экспериментально установлено, что все атомные спектры имеют дискретный (линейчатый) характер.

Выход из этого противоречия указал датский физик Нильс Бор.

На основании модели Резерфорда, учения Эйнштейна о световых квантах, квантовой теории излучения Планка в 1913г. Н.Бором была предложена теория строения атома водорода. Эта теория позволила объяснить свойства атома и в первую очередь происхождение линий спектра. Он сделал вывод, что энергия электронов в атоме не может меняться непрерывно, а изменяется скачками, т.е. дискретно. Поэтому в атоме возможны лишь определенные, «разрешенные» состояния. Иначе говоря, энергетические состояния электронов в атоме квантованы.

Основные положения своей теории Бор сформулировал в виде постулатов:

1. Электрон может вращаться вокруг ядра не по любым, а только по некоторым определенным круговым стационарным орбитам.
2. Двигаясь по стационарной орбите, электрон не излучает электромагнитной энергии.

3. Излучение энергии происходит при скачкообразном переходе электрона с одной стационарной орбиты на другую. При этом испускается или поглощается квант электромагнитного излучения, энергия которого равна разности энергии атома в конечном и исходном состояниях.

При переходе электрона с верхнего уровня на нижний выделяется энергия. Теория Бора оказалась плодотворной в исследовании атомной структуры и внутриатомных процессов. Она не только объяснила физическую природу атомных спектров, но впервые позволила рассчитать теоретически. Однако теория Бора не могла решить ряд важных вопросов. Например, где находится электрон в процессе перехода с одной орбиты на другую; почему интенсивность линий в атомных спектрах различны. Она не учитывала волновые свойства электрона. В основе современной квантовой механики лежит гипотеза, выдвинутая французским физиком Луи де Бройлем в 1924 году. Он предложил, что двойственная корпускулярная и волновая природа присуща не только фотонам, но и др. материальным частицам (электронам). Волновые свойства частиц выражается уравнением Луи де Бройля
$$\lambda = h / mv \quad (2)$$
 Из этого уравнения следует, что частице с массой m , движущейся со скоростью v , соответствует движение волны длиной λ .

Распределение электронов в многоэлектронных атомах

Наличие электронов и порядок распределения их на периферии атома обуславливаются химическими свойствами элемента. Основная характеристика состояния электрона в поле ядра – это его энергия.

Движущийся электрон обладает тремя степенями свободы перемещения в пространстве, соответственно тремя осями координат (X, Y, Z) и одной дополнительной степенью свободы, обусловленной наличием у электрона собственного вращения вокруг своей оси. Полная энергетическая характеристика состояния электрона в атоме определяется четырьмя параметрами, которые получили название “квантовые числа”. Итак, *состояние электрона в атоме характеризуется четырьмя квантовыми числами: n, l, m_l, m_s .*

1. Главное квантовое число n – определяет энергию электрона и размеры электронных облаков. Энергия электрона главным образом зависит от расстояния электрона до ядра: чем ближе к ядру находится электрон, тем меньше его энергия. Поэтому можно сказать, что главное квантовое число n определяет расположение электрона на том или ином энергетическом уровне.

Главное квантовое число может принимать любые целочисленные значения 1, 2, 3, 4... ∞

Первый энергетический уровень $n=1$

Второй энергетический уровень $n=2$

Третий энергетический уровень $n=3$

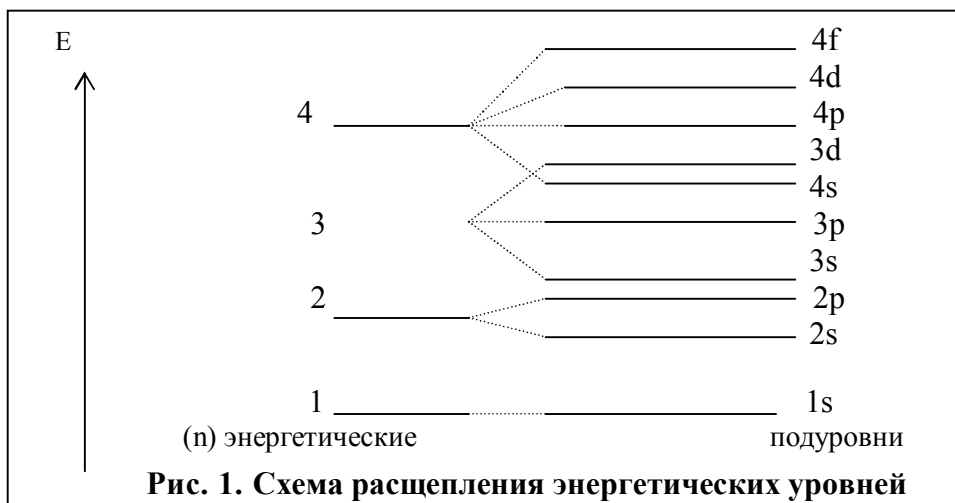
2. Орбитальное квантовое число l определяет энергию электрона и обуславливает форму электронных орбиталей.

Числовые значения l соответствует определенным буквенным обозначениям.

Если $l=0$, то волновая функция обозначается буквой S, если $l=1$ буквой P, если $l=2$ буквой d, если $l=3$ буквой f.

Орбитальное квантовое число l может принимать значения 0, 1, 2, 3... $(n-1)$

Ниже приведена схема расщепления энергетических уровней на подуровни: s, p, d, f (Рис.1).



Отсюда видно, что порядковый номер уровня соответствует числу подуровней. Так, при $n=1$ 1s

$$\begin{aligned} n=2 & 2s2p \\ n=3 & 3s3p3d \end{aligned}$$

Электроны, находящиеся на S подуровне называются S-электронами. Каждому значению l соответствует определенный подуровень: например

$$\begin{aligned} l=0 & \text{ s-электрон} \\ l=1 & \text{ p-электрон} \\ l=2 & \text{ d-электрон} \\ l=3 & \text{ f-электрон} \end{aligned}$$

Вращаясь вокруг ядра, электрон образует облако (орбиталь). Формы их различны. Различная форма электронных облаков обуславливает изменение энергии электрона в пределах одного энергетического уровня.

Решение уравнения Шредингера показывает, что s-электроны ($l=0$) занимают орбитали в форме шара, p электроны ($l=1$) в форме гантели, d – электроны в форме розетки или сложной гантели, а f – электроны образуют еще более сложные облака (рис1) .

3. Магнитное квантовое число m_l – определяет ориентацию электронных облаков в пространстве и принимает любое целое числовое значение от +1 до -1 включая 0. Таким образом, число возможных значений магнитного квантового числа равно $2l+1$. При значении орбитального квантового числа, равного нулю ($l=0$) магнитное квантовое число имеет только одно значение равное нулю ($m_l=0$). При значении орбитального квантового числа, равного единице ($l=1$) магнитное квантовое число имеет три значения $m_l=l$, $m_l=0$ и $m_l=-l$.

При значении орбитального квантового числа, равного двум ($l=2$), магнитное квантовое число имеет пять значений $m_l=2, 1, 0, -1, -2$.

Пять значений магнитного квантового числа соответствует пяти пространственным положениям d-электронных облаков.

Значению орбитального квантового числа, равному трем ($l=3$) соответствует семь значений магнитного квантового числа и семь пространственных положений f-облаков: $m_l=3, 2, 1, 0, -1, -2, -3$

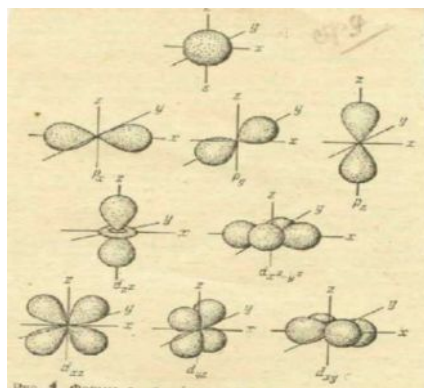


Рис. 2. Форма s-, p-, d- электронных облаков (орбиталей)

Изучение атомных спектров показало, что три квантовых числа n , l , m не являются полной характеристикой поведения электронов в атомах. У элементов был обнаружен собственный механический момент, не связанный с его движением по орбите.

4. Спиновое квантовое число (m_s).

Наряду с вращением вокруг ядра электрон вращается вокруг собственной оси. Это вращение создает соответствующее магнитное поле или спин (вращение, кручение). Спин может быть положительным или отрицательным. Спиновое квантовое число

может иметь два значения $+1/2$ или $-1/2$. Например, $\boxed{\uparrow}$ $m_s=+1/2$; $\boxed{\downarrow}$ $m_s=-1/2$, если $\boxed{\uparrow\downarrow}$, то $m_s=0$.

Распределение электронов в атомах определяются тремя основными положениями:

1. *Принципом Паули.*
2. *Правилом Хунда.*
3. *Правилом Клечковского или принципом наименьшей энергии.*

Принцип Паули

Изучив атомные спектры элементов Швейцарский ученый Паули в 1925г. высказал принцип: «В атоме не может быть двух электронов имеющих одинаковый набор всех четырех квантовых чисел (n , l , m_l и m_s)».

Согласно принципу Паули, на одной орбитали, характеризуемой определенными значениями трех квантовых чисел n , l , m_l могут находиться только два электрона. Например: для атомной орбитали $1s$ существует два набора квантовых чисел:

n	l	m_l	m_s
1	0	0	+1/2
1	0	0	-1/2

Для каждой из трех атомных орбиталей $2p$ также возможны только 2 набора квантовых чисел:

n	l	m_l	m_s
2	1	1	+1/2
2	1	1	-1/2

Следовательно, на $2p$ – подуровне любого уровня может находиться 6 электронов.

Из принципа Паули вытекает следствие: максимально возможное число электронов (Z) на каждом энергетическом уровне равно удвоенному значению квадрата главного квантового числа:

$$z=2n^2 \quad (3)$$

Так, на первом энергетическом уровне могут находиться только два электрона ($1s^2$) на втором уровне электроны занимают два подуровня s и p , на одной (два электрона) и на трех p орбиталях шесть электронов ($2s^22p^6$) всего восемь электронов.

Правило Хунда

Порядок заполнения орбиталей электронами подчиняется правилу Хунда: «В данном подуровне электроны стремятся заполнять максимальное количество орбиталей». Например, электронам $3d^5$ могла бы соответствовать любая из двух схем:

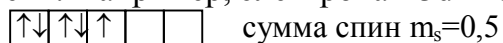


Таблица 1.

Распределение электронов по энергетическим уровням и подуровням

n	l	Структура	Орбитали	m_l	Максимальное число электронов	
					На подуровне	На уровне
K(1)	0	1s	$\boxed{\uparrow\downarrow}$	0	2	2
L(2)	0	2s	$\boxed{\uparrow\downarrow}$	0	2	8
	1	2p	$\boxed{\uparrow\downarrow}\boxed{\uparrow\downarrow}\boxed{\uparrow\downarrow}$	+1, 0, -1	6	
M(3)	0	3s	$\boxed{\uparrow\downarrow}$	0	2	18
	1	3p	$\boxed{\uparrow\downarrow}\boxed{\uparrow\downarrow}\boxed{\uparrow\downarrow}$	+1, 0, -1	6	
	2	3d	$\boxed{\uparrow\downarrow}\boxed{\uparrow\downarrow}\boxed{\uparrow\downarrow}\boxed{\uparrow\downarrow}\boxed{\uparrow\downarrow}$	+2, +1, 0, -1, -2	10	
N(4)	0	4s	$\boxed{\uparrow\downarrow}$	0	2	32
	1	4p	$\boxed{\uparrow\downarrow}\boxed{\uparrow\downarrow}\boxed{\uparrow\downarrow}$	+1, 0, -1	6	
	2	4d	$\boxed{\uparrow\downarrow}\boxed{\uparrow\downarrow}\boxed{\uparrow\downarrow}\boxed{\uparrow\downarrow}\boxed{\uparrow\downarrow}$	+2, +1, 0, -1, -2	10	
	3	4f	$\boxed{\uparrow\downarrow}\boxed{\uparrow\downarrow}\boxed{\uparrow\downarrow}\boxed{\uparrow\downarrow}\boxed{\uparrow\downarrow}\boxed{\uparrow\downarrow}\boxed{\uparrow\downarrow}$	+3, +2, +1, 0, -1, -2, -3	14	

Порядок заполнения электронных уровней

Распределение электронов по энергетическим уровням и подуровням в атоме называется его электронной конфигурацией.

Электронные конфигурации атомов записывают при помощи электронных формул. Например, электронную формулу натрия можно записать следующим образом: $1s^22s^22p^63s^1$, где у него имеются 11 электронов, которые при $n = 1$ (2 электрона) $1s^2$,

$n = 2$ (8 электронов) $2s^22p^6$,

$n = 3$ (1 электрон) $3s^1$.

На чем основывается последовательность заполнения электронами орбиталей в многоэлектронном атоме?

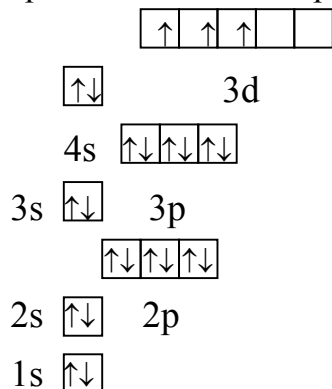
Последовательность заполнения электронов в атоме определяется принципом наименьшей энергии, который гласит: «*Последовательность размещения электронов в атоме должна соответствовать наибольшей связи их с ядром, т.е. электрон должен обладать наименьшей энергией*».

Согласно **правилу Клечковского** (принцип наименьшей энергии) сначала заполняются орбитали, где сумма главного (n) и орбитального (l) квантового числа наименьшая. Например, ванадий имеет четыре энергетических уровня, на которых находятся соответственно 2, 8, 11,2 электронов. Его электронная формула: $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^3 4s^2$. Так, как сумма $n+l$ равна 5 и 4.

$$\begin{array}{lcl} \text{для } 3d: & n=3 & \text{для } 4s: \\ & l=2 & n=4 \\ & & l=0 \end{array} \quad \begin{array}{c} 5 \\ 4 \end{array}$$

Отсюда $E_{4s} < E_{3d}$, поэтому сначала электронами заполняется 4s, затем 3d орбитали, соответственно действительная электронная формула ванадия имеет вид: $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2 3d^3$.

Порядок заполнения орбитали для ванадия приводится ниже:



Таким образом, заполнение энергетических уровней и подуровней можно представить в следующей последовательности.

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

В настоящее время принимают, что ядра атомов состоят из ядерных частиц – нуклонов: протонов и нейтронов. Протон – ядерная частица с положительным зарядом, равным $+1,60206 \cdot 10^{-19} \text{К}$ (этот элементарный заряд электричества мы будем обозначать $+1$ или -1).

Масса протона равна $1,66 \cdot 10^{-24} \text{г}$; относительная масса ($^{12}\text{C} = 12$) 1,007805, или приблизительно 1. Протон обозначают буквой p или ${}_1^1p$. Очевидно, что протон представляет собой ядро атома водорода.

Нейтрон (от латинского neuter – ни тот, ни другой) – ядерная частица, не имеющая электрического разряда. Нейтрон обозначают n или ${}_0^1n$.

Ядра в первую очередь характеризуются двумя величинами: порядковым номером z и массовым числом A^* . Массовое число определяет число нуклонов (сумму нейтронов и протонов) в ядре. A порядковый номер – число протонов в ядре. Например, ядро атома фтора обозначается так: ${}_9^{19}\text{F}$. Это означает, что ядро фтора состоит из 9 протонов и $19-9=10$ нейтронов.

Заряды всех ядер имеют значения от 1 (водород) до 104 без перерыва. Нет ничего невероятного в том, что один и тот же заряд могут иметь ядра различной массы (разное значение A). Например, заряд, равный 3, может иметь и ядро, состоящее из трех протонов и одного нейтрона $[3p, n]$, из трех протонов и двух нейтронов $[3p, 2n]$, из трех протонов и трех нейтронов $[3p, 3n]$ и т.д. Опыт, однако, говорит, что из всех воз-

можных ядер, имеющих заряд 3, устойчивы только ядра $[3p, 3n]$, $[3p, 4n]$ т.е. ядра с массовыми числами 6 и 7.

Разновидности ядер атомов, имеющих одинаковый заряд ядра и различные массовые числа, называются *изотопами*.

Примеры решения задач

Пример 1. Скорость движения электрона равна $2 \cdot 10^8$ м/с. рассчитайте длину волны электрона.

Решение. Взаимосвязь между скоростью движения электрона и его длиной волны λ выражается уравнением Луи де Бройля:

$$\lambda = \frac{h}{mv}, \quad (2)$$

где h – постоянная Планка, равная $6,6262 \cdot 10^{-34}$ Дж•с

m – масса электрона, равная $9,108 \cdot 10^{-31}$ кг.

Тогда $\lambda = (6,6262 \cdot 10^{-34}) / (9,108 \cdot 10^{-31} \cdot 2 \cdot 10^8) = 0,36 \cdot 10^{-11}$ м.

Пример 2. Определите энергию (эВ), которой обладает электрон, находясь на втором энергетическом уровне в атоме водорода.

Решение. Для уровней энергия электрона атома водорода квантовая теория дает следующее соотношение:

$$E = -13,60 \frac{z^2}{n^2}, \quad (4)$$

где z – заряд ядра атома; n – номер энергетического уровня. Знак минус показывает, что отрыв электрона требует затраты энергии (энергия ионизации). Энергия электрона на втором энергетическом уровне равна:

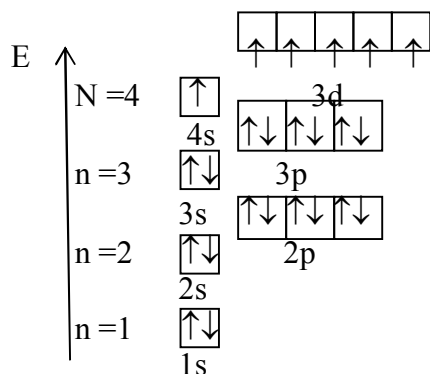
$$E = 13,60 \cdot 0,5^2 \text{ эВ} = 3,40 \text{ эВ.}$$

1эВ – это энергия, которую имеет электрон, ускоренный действием электрического поля с разностью потенциалов 1В ($1\text{эВ} = 1,602 \cdot 10^{-19}$ Дж).

Пример 3. Составьте электронную формулу атома элемента с порядковым номером 24, учитывая, что у него происходит «провал» одного 4s электрона на 3d – подуровень. Покажите распределение электронов этого элемента по квантовым энергетическим ячейкам.

Решение. Элемент с порядковым номером 24 – это хром (^{24}Cr). Число электронов в атоме элемента равно его порядковому номеру в таблице Д.И.Менделеева, то для хрома №24 электронная формула имеет вид: $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^5 4s^1$. При этом следует учитывать что электрон занимает тот энергетический подуровень (s, p, d, f), на котором он обладает наименьшей энергией (правило Клечковского). Следовательно, заполнения электронами энергетических уровней и подуровней хрома соответствует следующая последовательность: $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^1 3d^5$. Так как сумма $n+1$ для $4s = 4+0 = 4$; сумма для $3d = 3+2 = 5$. Отсюда $E_{4s} < E_{3d}$.

Орбитали \square данного подуровня заполняются сначала по одному электрону с одинаковыми спинами \uparrow , а затем по второму электрону с противоположными спинами \downarrow (правило Хунда):



Пример 4. Вычислите в электрон-вольтах энергию возбужденного электрона в атоме кальция, если пары кальция поглощают фотоны с длиной волны в $573 \cdot 10^{-10}$ м.

Решение. Энергия возбуждения атома ΔE равна энергии поглощаемого фотона E , которая вычисляется по уравнению:

$$E = h\nu = h \frac{c}{\lambda}$$

$$\text{Отсюда } \Delta E = E \frac{hc}{\lambda} = \frac{6,626 \cdot 10^{-34} \cdot 3 \cdot 10^8}{6 \cdot 573 \cdot 10^{-10}} = 3,024 \cdot 10^{-19} \text{ Дж}$$

В таблице приложения находим $1 \text{ Дж} = 6,24 \cdot 10^{18} \text{ эВ}$. Следовательно, искомая энергия составляет $3,024 \cdot 10^{-19} \cdot 6,24 \cdot 10^{18} = 1,89 \text{ эВ}$.

Тема 2

Периодический закон и периодическая система Д.И. Менделеева

Одним из важнейших законов природы является периодический закон. Честь открытия этого закона принадлежит великому русскому химику Д.И. Менделееву (март, 1869 г.). Он дает следующую формулировку периодического закона: «Свойства простых тел, так же формы и свойства соединений элементов находится в периодической зависимости от величины атомных весов элементов».

Менделеев полагал, что периодический закон является отражением глубоких закономерностей строения вещества. Выражением периодического закона служит таблица, наглядно отражающая эти закономерности и получившая название периодической системы элементов Д.И. Менделеева.

Развитие науки подтвердило гениальное предвидение Менделеева о том, что периодическому закону не грозит разрушение, а обещаются только надстройка и развитие. Дальнейшие исследования показали, что свойства элементов зависят, прежде всего, от заряда атомных ядер. Заряд ядра определяет электронное строение атома, которое раскрывает физический смысл периодического закона.

В 1914 г. английским ученым Г. Мозли был открыт следующий закон: *корень квадратный из волнового числа определенной линии характеристического рентгеновского спектра элемента есть линейная функция заряда ядра, или, что то же, порядкового номера элемента:*

$$\sqrt{\bar{\nu}} = A(Z - b), \quad (5)$$

где $\bar{\nu}$ - волновое число (величина, обратная длине волны); A - коэффициент пропорциональности; Z - порядковый номер элемента; b - константа, зависящая от серии линий в рентгеновском спектре.

Благодаря исследованиям Мозли было доказано, что заряд ядра численно равен порядковому номеру элемента. Работы Мозли также подтвердили правильность расположения элементов в периодической системе Д. И. Менделеева. Таким образом, заряд ядра атома или порядковый номер элемента определяют электронное строение атомов и соответственно свойства элементов. Поэтому в настоящее время периодический закон имеет формулировку: *свойства элементов и их соединений находятся в периодической зависимости от заряда ядра атома или порядкового номера элемента.*

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

Первый период системы состоит из двух элементов - водорода и гелия. У водорода единственный электрон занимает самую низкую энергетическую орбиталь $1s$, у гелия на этой орбитали находятся два электрона с антипараллельными спинами. Таким образом, у атома гелия полностью сформирован K - энергетический уровень, или K - слой.

У элементов второго периода начинается заполнение L - энергетического уровня, или у элементов второго периода также сначала заполняется s -подуровень, а затем p - подуровень. Элементы, в атомах которых в последнюю очередь заполняется s -подуровень, называются *s - элементами*, а p - подуровень - *p - элементами*. Электронное строение атомов благородных газов служит остовом строения атомов последующих элементов.

Третий период начинается с натрия, в атоме которого заполняется M -энергетический уровень. Электронная конфигурация натрия $1s^2 2s^2 2p^6 3s^1$ или $[Ne]3s^1$ показывает, что остовом атома натрия служит электронная структура неона. У следующих за натрием элементов происходит заполнение s - и p -орбиталей при $n = 3$. Однако при главном квантовом числе, равном трем, не используются все возможности заполнения вакантных орбиталей. При $n = 3$ пять $3d$ -орбиталей ($l=2$), на каждой из которых может разместиться по два электрона, остаются свободными (10 вакансий). Несмотря на это, у элементов четвертого периода, у калия и кальция, начинает заполняться четвертый энергетический уровень, или N -слой ($n = 4$).

У следующих после кальция десяти элементов, начиная со скандия, происходит формирование $3d$ -подуровня, так как $3d$ - подуровень энергетически более выгоден по сравнению с $4p$ -подуровнем. У атомов этих десяти элементов - от скандия Sc до цинка Zn — происходит заполнение соседнего с внешним энергетического подуровня.

Элементы, в атомах которых в последнюю очередь заполняется d -подуровень, называются d - элементами.

В каждом большом периоде d -элементы располагаются вслед за s - элементами, которые начинают период. Пятый период также начинается s -элементами рубидием и стронцием, за ними располагаются 10 элементов, в атомах которых формируется $4d$ -подуровень. У атомов последних шести элементов пятого периода, начиная с индия и заканчивая ксеноном, формируется $5p$ -подуровень. При этом $4f$ -, $5d$ - и $5f$ -подуровни остаются полностью вакантными, пятый же период полностью завершен. Эта закономерность четко прослеживается, начиная с третьего периода.

У первых двух элементов шестого периода электроны заполняют s -подуровень шестого энергетического уровня. Далее, как и во всех больших периодах, начинает заполняться d -подуровень соседнего с внешним, в данном случае пятого уровня. За-

тем заполнение d -подуровня прерывается и энергетически более выгодным становится заполнение f -подуровня четвертого уровня. А у следующих четырнадцати элементов - лантаноидов - формируется f -подуровень четвертого уровня. Формирование четвертого энергетического уровня завершается у атома лютеция Lu. После заполнения f -подуровня четвертого уровня у атомов элементов от гафния Hf до ртути Hg продолжает заполняться d -подуровень пятого уровня. И далее следует шесть элементов, в атомах которых заполняется p -подуровень внешнего, т. е. шестого, энергетического уровня.

Аналогичный порядок формирования энергетических уровней и у атомов элементов седьмого периода. У четырнадцати элементов этого периода от тория Th до лоуренсия Lr - актиноидов - формируется f -подуровень пятого уровня.

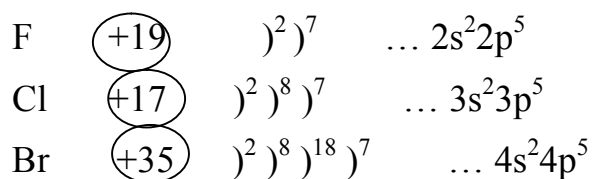
Элементы, в атомах которых заполняется в последнюю очередь f -подуровень, называются f -элементами. Они располагаются или в семействе лантаноидов (шестой период) или в семействе актиноидов (седьмой период).

Группы делятся на подгруппы - главную и побочную. К главным подгруппам принадлежат элементы, для атомов которых n равно номеру периода, а l равно нулю или единице, т. е. элементы, в атомах которых происходит заполнение энергетического уровня с данным n . К побочным подгруппам принадлежат элементы, в атомах которых происходит заполнение подуровней, оставшихся незавершенными. Для элементов побочных подгрупп n заполняемого уровня меньше номера периода, а l равно двум или трем.

Первый, второй и третий периоды периодической системы содержат элементы только главных подгрупп. С максимальным числом электронов, находящихся на s -, p - и d -подуровнях, связано число элементов в каждом периоде (кроме первого), а именно 8 элементов главных подгрупп, а в больших периодах - еще и по 10 элементов побочных подгрупп.

Периодическое изменение свойств химических элементов

Электронная структура атомов однозначно определяется зарядом ядра. По мере роста заряда происходит закономерная периодическая повторяемость электронных структур атомов, а следовательно и повторяемость свойств элементов.



Типы конфигурации внешних энергетических уровней атомов определяют основные особенности химического поведения элементов. Эти особенности являются специфическими для элементов главных подгрупп (s - и p -элементы), побочных подгрупп (d -элементы) и f -элементов (лантаноиды и актиноиды).

Особое место занимают элементы первого периода (H и He). Высокая химическая активность атомарного водорода объясняется способностью легко отдавать единственный $1s$ -электрон, тогда как электронная конфигурация атома гелия ($1s^2$) весьма устойчива, что обуславливает его химическую инертность.

Поскольку у элементов главных подгрупп происходит заполнение внешних энергетических уровней (с n , равным номеру периода), свойства элементов заметно меняются по мере роста порядкового номера Z . Так, во втором периоде Li (конфи-

гурация $2s^1$) - химически активный металл, легко теряющий электрон, Be ($2s^2$) - также металл, но менее активный. Металлический характер следующего элемента. В ($2s^2 2p^1$) выражен слабо, все последующие элементы второго периода, у которых происходит заполнение $2p$ -подуровня, являются уже неметаллами.

Восьмиэлектронная конфигурация внешнего энергетического уровня Ne ($2s^2 2p^6$) чрезвычайно прочна, поэтому неон благородный газ.

Ослабление прочности связи внешних электронов с ядром у элементов главных подгрупп по мере роста Z определенным образом сказывается на их свойствах. В главной подгруппе VIII группы ослабляется устойчивость конфигурации $ns^2 np^6$ (по мере увеличения n), вследствие чего уже криптон Кг (четвертый период) приобретает способность образовывать химические соединения.

У d -элементов побочных подгрупп достраиваются незавершенные уровни, главное квантовое число электронов которых n на единицу меньше номера периода. Конфигурация внешних энергетических уровней d -элементов, как правило, ns^2 . Все d -элементы металлы. Экспериментальными исследованиями была установлена зависимость химических и физических свойств элементов от их положения в периодической системе.



Рис. 3. Зависимость первой энергии ионизации от порядкового номера элемента Z

Энергия ионизации

Важнейшей характеристикой элемента, непосредственно связанной с электронной структурой атома, является энергия ионизации.

Энергией ионизации J называется энергия, которую необходимо затратить для отрыва и удаления электрона от атома, иона или молекулы.

Энергия ионизации выражается в джоулях или электронвольтах, эВ ($1\text{эВ}=1,6\cdot 10^{-19}\text{Дж}$). Энергия ионизации является мерой восстановительной способности атома. Чем ниже значение энергии ионизации, тем выше восстановительная способность атома. Атомы, теряя электроны, превращаются в положительно заряженные ионы. Для данного атома или иона энергия, необходимая для отрыва и удаления первого электрона, называется первой энергией ионизации J_1 , второго - второй энергией ионизации J_2 и т. д.

Для отрыва от лития: Одного электрона затрачивается 5,39эВ; второго электрона затрачивается 75,6эВ; третьего электрона затрачивается 122,42эВ энергии.

Энергия ионизации увеличивается в следующем порядке: $J_1 < J_2 < J_3$, так как удаление электрона от электронейтрального атома происходит легче, чем от иона. На

рис.1 представлена зависимость J_1 от порядкового номера элемента Z . Резкие максимумы соответствуют атомам благородных газов, которые обладают наиболее устойчивой электронной конфигурацией s^2p^6 . Минимумы кривой характерны для щелочных металлов, атомы которых, отдавая свой единственный s -электрон внешнего уровня, приобретают конфигурацию атома предшествующего благородного газа. Таким образом, периоды на кривой рис.1 полностью соответствуют периодам системы Менделеева. На кривом наблюдаются вторичные менее резкие максимумы, соответствующие заполнению s -подуровня у элементов II группы Be, Mg, Zn, Cd и Hg. У следующих за ними элементов III группы B, Al, Ga, In, Tl появление первого p -электрона снова снижает энергию ионизации.

Во II группе периодической системы резкие вторичные максимумы, соответствующие Zn, Cd и Hg, объясняются влиянием застроенного d -подуровня. В пределах одной группы с увеличением Z значения J обычно убывают, что связано с увеличением расстояния внешнего электронного уровня от ядра.

Сродство к электрону

Сродством к электрону называется энергия, которая выделяется при присоединении электрона к атому, молекуле или радикалу. В периодах слева направо сродство к электрону и окислительные свойства элементов возрастают. В группах сверху вниз сродство к электрону, как правило, уменьшается.

Галогены отличаются самым высоким сродством к электрону, так как при присоединении одного электрона к нейтральному атому они приобретают законченную электронную конфигурацию благородного газа. Щелочные металлы характеризуются низким сродством к электрону.

Таблица.2

Энергия ионизации (I) и сродство к электрону (E) атомов некоторых элементов

Элемент	H	He	Li	Be	B	C	N	O	F	Ne	Na	Mg
$I, \text{эВ}$	1,86	24,58	5,39	9,32	8,30	11,26	14,53	13,61	17,42	21,55	5,14	7,64
$E, \text{эВ}$	0,7	0	0,54	-0,19	0,3	1,13	0,2	1,48	3,62	0	0,74	-0,32

Способность атома в молекуле притягивать к себе электроны называются электроотрицательностью (по Полингу). Имеются в виду валентные электроны, которые участвуют в образовании химической связи.

Мерой электроотрицательности предложено считать арифметическую сумму энергии ионизации атома (J) и сродства к электрону (E):

$$\text{ЭО} = I * E \quad (6)$$

В качестве примера определим электроотрицательность фтора и лития: из табл.2 найдем, что $J_F = 17,42 \text{эВ}$, $E_F = 3,62 \text{эВ}$, а $I_{Li} = 5,39 \text{эВ}$, $E_{Li} = 0,54 \text{эВ}$. Тогда $\text{ЭО}_F = 17,42 + 3,62 = 21,04 \text{эВ}$.

Если принять электроотрицательность лития за единицу и сравнить с ней электроотрицательность других элементов, то получается простые и удобные для сопоставления величины. Тогда относительной Э.О. лития = 1, а Э.О. фтора = $21,04 \text{эВ} / 5,93 \text{эВ} \approx 4$ (таблица 3).

Электроотрицательность возрастает в направлении слева направо для элементов каждого периода и уменьшается в направлении сверху вниз для элементов одной и той же группы периодической системы Менделеева.

Размеры атомов и ионов (радиусы атомов и ионов)

Атомы и ионы не имеют строго определенных границ вследствие волновой природы электронов. Поэтому определяют условные радиусы атомов и ионов, связанных друг с другом химической связью в кристаллах.

Таблица.3

Шкала электроотрицательностей атомов по Полингу.

H 2,1						
Li 1,0	Be 1,5	B 2,0	C 2,5	N 3,0	O 3,5	F 4,0
Na 0,9	Mg 1,2	Al 1,5	Si 1,8	P 2,1	S 2,5	Cl 3,0
K 0,8	Ca 1,0	Ga 1,6	Ge 1,8	As 2,0	Se 2,4	Br 2,8
Rb 0,8	Sr 1,0	In 1,7	Sn 1,8	Sb 1,9	Te 2,1	I 2,5
Cs 0,7	Ba 0,9	Tl 1,8	Pb 1,8	Bi 1,9	Po 2,0	At 2,2
Fr 0,7	Ra 0,9					

Радиусы атомов металлов в периодах с ростом порядкового номера элемента уменьшаются, так как при одинаковом числе электронных слоев возрастает заряд ядра, а следовательно, и притяжение им электронов. Наибольшее уменьшение радиусов наблюдается у элементов малых периодов, у которых происходит заполнение электронами внешнего энергетического уровня. В больших периодах у *d*- и *f*-элементов наблюдается более плавное уменьшение радиусов при увеличении заряда ядра атома. В пределах каждой подгруппы элементов, как правило, радиусы атомов увеличиваются сверху вниз, так как возрастает число энергетических уровней.

Радиусы ионов отличаются от радиусов атомов, так как они или лишились нескольких электронов, или присоединили последние. Поэтому радиусы положительно заряженных ионов меньше, а радиусы отрицательно заряженных ионов больше радиусов соответствующих атомов. Радиусы ионов также находятся в периодической зависимости от порядкового номера элемента. Например, в пределах одной группы радиусы ионов одинакового заряда возрастают с увеличением номера элемента (заряда ядра).

Значение периодического закона

Открытие Д. И. Менделеевым периодического закона имеет огромное значение для развития химии. Периодический закон обобщил большое число природных закономерностей, он явился научной основой химии. Прежде всего удалось систематизировать богатейший, но разрозненный материал, накопленный к тому времени поколениями химиков, по свойствам элементов и их соединений, уточнить многие понятия, например понятия «химический элемент» и «простое вещество». К моменту открытия периодического закона были известны 63 элемента. Менделеев предсказал существование многих не известных к тому времени элементов; скандия, галлия и германия.

Весьма в короткий срок, в течение 15 лет, были открыты галлий, скандий и германий; предсказанные Д.И. Менделеевым свойства их поразительно совпали с найденными опытным путем. Первым в 1875г. Французский химик Лекок де Баубодран открыл экаалюминий. Этот элемент был назван галлием (Галлия – старинное на-

звание Франции). Вторым был открыт экабор (скандий) в 1880г. Шведский химик Л.Ф.Нильсон, в 1886г. немецкий химик Винклер открыл экасилиций, названный германием.

Д.И.Менделеев назвал Лекок де Баубодрана, Нильсона и Винклера истинными укрепителями периодического закона, а У.Рамзая, открывшего благородные газы и определившего их атомные массы, утвердителем справедливости периодического закона.

Менделеев исправил атомные веса индия, церия, лантана, иттерия, эрбия, тория урана, бериллия, титана, а также валентности некоторых элементов.

Периодический закон сыграл решающую роль в выяснении сложной структуры атома. С помощью периодической системы элементов удается определять физико-химические константы химических соединений на основе сопоставления известных величин. Периодический закон помогает решению задач синтеза веществ с заданными свойствами; разработке новых материалов, в частности полупроводниковых; подбору специфических катализаторов для различных химических процессов и т.д.

Примеры решения задач

Пример 1. Ионизационный потенциал натрия $J=5,14\text{эВ}$. Вычислите энергию ионизации натрия (кДж/моль).

Решение: Энергия ионизации атома натрия (эВ/атом) численно равна его ионизационному потенциалу, выраженному в электрон-вольтах. Так как $1\text{эВ}=1,602\cdot 10^{-19}\text{Дж}$, то энергия ионизации натрия равна:

$$J = 5,14 \cdot 1,602 \cdot 10^{-19} \cdot 6,02 \cdot 10^{23} = 495 \text{ кДж/моль}$$

Пример 2. Энергия ионизации брома равна $J=1140,8 \text{ кДж/моль}$. Сродство брома к электрону равно $E=3,54\text{эВ/атом}$. Вычислите относительную электроотрицательность брома.

Решение: Электроотрицательность определяют как арифметическую сумму энергии ионизации и сродства к электрону, т.е. $\text{ЭО}=(J+E)$ сродство брома к электрону равно

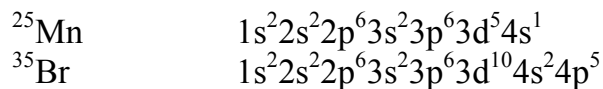
$$E=3,54 \cdot 1,602 \cdot 10^{-19} \cdot 6,02 \cdot 10^{23} = 341,4 \text{ кДж/моль}$$

Электроотрицательность брома равна:

$$\text{ЭО}=1140,8+341,4=1482,2 \text{ кДж/моль.}$$

Пример 3. У какого из элементов четвертого периода – марганец или брома сильнее выражены металлические свойства?

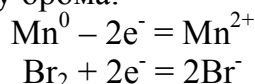
Решение. Электронные формулы данных элементов



Марганец – d-элемент VII В-группы, а бром – p-элемент VII А-группы. На внешнем энергетическом уровне у атома марганца два электрона, а у атома брома – семь. Атомы типичных металлов характеризуются наличием небольшого числа электронов на внешнем энергетическом уровне.

Следовательно, они способны терять эти электроны. Они обладают только восстановительными свойствами и образуют положительных ионов. Элементы, атомы которых на внешнем энергетическом уровне содержит более трех электронов, обладают сродством к электрону, следовательно, приобретают отрицательную степень

окисления и даже образуют отрицательные ионы. Поэтому металлические свойства у марганца сильнее выражены, чем у брома:



Тема 3 Классы неорганических соединений

В основные классы неорганических соединений входят оксиды, кислоты, основания и соли.

Оксидами называются вещества, состоящие из двух элементов, одним из которых является кислород.

Например: Оксид железа (II) - FeO, оксид железа (III) - Fe₂O₃, оксид фосфора (V) - P₂O₅, оксид меди (I) - Cu₂O и др. По химическим свойствам оксиды делятся на основные, кислотные и амфотерные.

Основными называются оксиды, которым соответствуют основания. Их образуют только металлы.

Например: оксиды - Na₂O, CaO, Ni₂O₃;
гидроксиды - NaOH, Ca(OH)₂, Ni(OH)₃.

Кислотными называются оксиды, которым соответствуют кислоты. Кислотные оксиды образуют неметаллы и некоторые металлы в высшей степени окисления.

Например: оксиды - CO₂, P₂O₅, SO₃, Mn₂O₇, CrO₃, N₂O₅;
кислоты - H₂CO₃, H₃PO₄, H₂SO₄, HMnO₄, H₂CrO₄, HNO₃.

Амфотерными называются оксиды, которые обладают и основными, и кислотными свойствами.

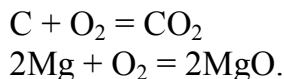
Например: оксиды - ZnO, Al₂O₃, Cr₂O₃;
основания - Zn(OH)₂, Al(OH)₃, Cr(OH)₃;
кислоты - H₂ZnO₂, HAlO₂, HCO₂.

Основные, кислотные, амфотерные оксиды, вступая в реакцию с кислотами и основаниями, образуют соли, поэтому называют их солеобразующими оксидами. Некоторые оксиды не растворяются ни в кислотах, ни в основаниях и солей не образуют. Их называют несолеобразующими оксидами.

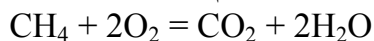
Например: CO - оксид углерода (II), NO - оксид азота (II), SiO₂ - оксид кремния (II).

Оксиды, в основном, получают следующим образом:

1. При непосредственном соединении с кислородом:



2. При горении сложных веществ:



3. При разложении сложных веществ:



Оксиды

Химические свойства оксидов

1. Основные оксиды растворяются в кислотах с образованием соли и воды:
$$\text{MgO} + 2\text{HCl} = \text{MgCl}_2 + \text{H}_2\text{O};$$
2. Кислотные оксиды растворяются в щелочах с образованием соли и воды:
$$\text{CO}_2 + 2\text{NaOH} = \text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{H}_2\text{O};$$
3. Амфотерные оксиды растворяются и в кислотах, и в щелочах с образованием соли и воды:
$$\text{BeO} + \text{H}_2\text{SO}_4 = \text{BeSO}_4 + \text{H}_2\text{O}$$
$$\text{BeO} + 2\text{NaOH} = \text{Na}_2\text{BeO}_2 + \text{H}_2\text{O}$$
4. Основные оксиды взаимодействуют с кислотными оксидами с образованием соли:
$$\text{Na}_2\text{O} + \text{CO}_2 = \text{Na}_2\text{CO}_3$$
5. Основные оксиды, взаимодействуют с металлами. Образуется при этом новый оксид и вытесняется металл:
$$\text{Cr}_2\text{O}_3 + 2\text{Al} = \text{Al}_2\text{O}_3 + 2\text{Cr}.$$

Кислотой называется вещество, при электролитической диссоциации которого образуются ионы водорода.

Например: $\text{HCl} \leftrightarrow \text{H}^+ + \text{Cl}^-$

Заряд кислотного остатка определяется количеством ионов водорода, образовавшихся во время электролитической диссоциации.

Например: H_2SO_4 образует два вида кислотного остатка – HSO_4^- - однозарядный, и SO_4^{2-} - двухзарядный.

Кислоты делятся на бескислородные и кислородосодержащие.

Например: бескислородные - HCl , HJ , H_2S ;

кислородосодержащие - H_2SO_4 , H_3BO_3 , H_2SiO_3 .

Соответственно числу атомов водорода кислоты делятся на одно- двух- трехосновные.

Например: одноосновные- HCl , HNO_3 ...;

двухосновные - H_2CO_3 , H_2S ...;

трехосновные- H_3BO_3 , H_3PO_4 ...

Кислоты

Способы получения кислот

1. Растворение кислотных оксидов в воде:
$$\text{SO}_3 + \text{H}_2\text{O} = \text{H}_2\text{SO}_4;$$
$$\text{P}_2\text{O}_5 + 3\text{H}_2\text{O} = 2\text{H}_3\text{PO}_4$$
2. Воздействие на соли слабых кислот сильными кислотами:
$$\text{Na}_2\text{SiO}_3 + 2\text{HCl} = 2\text{NaCl} + \text{H}_2\text{SiO}_3$$
3. Взаимодействие неметаллов с водородом:
$$\text{Cl}_2 + \text{H}_2 = 2\text{HCl}$$
$$\text{S} + \text{H}_2 = \text{H}_2\text{S}$$

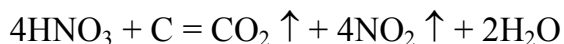
Химические свойства кислот

1. Взаимодействие кислот с активными металлами:
$$2\text{HCl} + \text{Zn} = \text{ZnCl}_2 + \text{H}_2 \uparrow;$$
2. Взаимодействие с основными оксидами:
$$\text{H}_2\text{SO}_4 + \text{MgO} = \text{MgSO}_4 + \text{H}_2\text{O}$$
3. Взаимодействие с основаниями (реакция нейтрализации):
$$2\text{HNO}_3 + \text{Cu}(\text{NO}_3)_2 = \text{Cu}(\text{NO}_3) + 2\text{H}_2\text{O};$$

4. Взаимодействие с солями:



5. Взаимодействие с неметаллами:



Основания

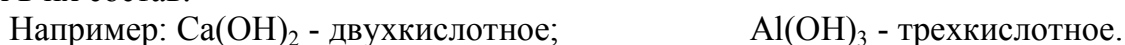
Основаниями называются вещества, которые образуют во время электролитической диссоциации анионы гидроксида OH^- .



Растворимые в воде основания называются щелочными. К ним относятся основания щелочных и щелочноземельных металлов.

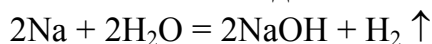


Кислотность оснований определяется количеством гидроксильных групп, входящих в их состав.

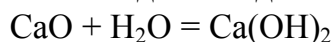


Основными путями получения оснований являются следующие:

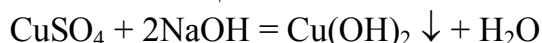
1. Взаимодействие металлов с водой:



2. Взаимодействие оксидов с водой:

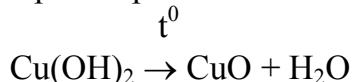


3. Взаимодействие солей со щелочами:

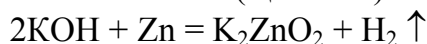


Химические свойства оснований

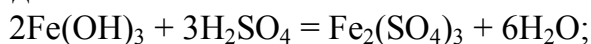
1. Разложение нерастворимых оснований при нагревании:



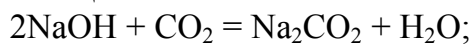
2. Взаимодействие оснований (щелочей) с амфотерными металлами:



3. Взаимодействие оснований с кислотами (реакции нейтрализации) с образованием солей и воды:



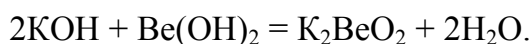
4. Взаимодействие щелочей с кислотными оксидами с образованием солей и воды:



5. Взаимодействие щелочей с солями с образованием новых оснований и новых солей:

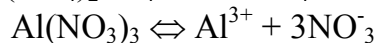


6. Взаимодействие оснований с амфотерными основаниями с образованием солей и воды:

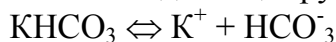


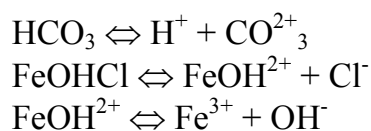
Соли

Солями называются вещества, которые при электролитической диссоциации образуют катионы металлов и катион NH_4^+ и анионы кислотного остатка.

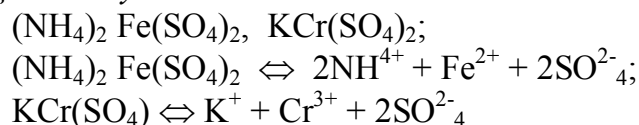


Кислые и основные соли диссоциируют ступенчато:





Соли, состоящие из двух катионов и одного вида анионов называются двойными:



Способы получения солей

1. Взаимодействие металлов с неметаллами

$$2\text{Al} + 3\text{J} = 2\text{AlJ}_3;$$
2. Растворение металлов в кислоте:

$$\text{Fe} + 4\text{HNO}_3 = \text{Fe}(\text{NO}_3)_3 + \text{NO} + 2\text{H}_2\text{O}$$
3. Растворение амфотерных оксидов металлов в щелочи:

$$\text{ZnO} + 2\text{KOH} = \text{K}_2\text{ZnO}_2 + \text{H}_2\text{O};$$
4. Растворение неметаллов в щелочи:

$$2\text{Ca}(\text{OH})_2 + 2\text{Cl}_2 = \text{CaCl}_2 + \text{Ca}(\text{ClO})_2 + 2\text{H}_2\text{O};$$
5. Взаимодействие основных оксидов в кислотах:

$$\text{CuO} + 2\text{HCl} = \text{CuCl}_2 + \text{H}_2\text{O};$$
6. Взаимодействие кислотных оксидов со щелочами:

$$\text{CO}_2 + 2\text{NaOH} = \text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{H}_2\text{O};$$
7. Взаимодействие кислотных оксидов с основными:

$$\text{CaO} + \text{SiO}_2 = \text{CaSiO}_3;$$
8. Взаимодействие кислот и оснований:

$$3\text{H}_2\text{SO}_4 + 2\text{Al}(\text{OH})_3 = \text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 + 6\text{H}_2\text{O};$$
9. Взаимодействие амфотерных оксидов и щелочей:

$$\text{Zn}(\text{OH})_2 + 2\text{KOH} = \text{K}_2\text{ZnO}_2 + 2\text{H}_2\text{O};$$
10. Взаимодействие активных металлов с солями неактивных металлов:

$$\text{Fe} + \text{CuSO}_4 = \text{FeSO}_4 + \text{Cu};$$
11. Взаимодействие солей со щелочами:

$$\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 + 2\text{KOH} = \text{Mg}(\text{OH})_2 \downarrow + 2\text{KNO}_3;$$
12. Взаимодействие между солями:

$$\text{CaSO}_4 + \text{BaCl}_2 = \text{CaCl}_2 + \text{BaSO}_4 \downarrow;$$
13. Взаимодействие сильных кислот с солями слабых кислот:

$$\text{Na}_2\text{S} + \text{H}_2\text{SO}_4 = \text{Na}_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{S} \uparrow.$$

Химические свойства солей

1. Вытеснение неактивных металлов активными металлами из их солей:

$$\text{Mg} + 2\text{AgNO}_3 = \text{Mg}(\text{NO}_3)_2 + 2\text{Ag} \downarrow;$$
2. Взаимодействие солей со щелочами:

$$\text{CrCl}_3 + 3\text{KOH} = \text{Cr}(\text{OH})_3 \downarrow + 3\text{KCl};$$
3. Взаимодействие солей с кислотами:

$$\text{Na}_2\text{SiO}_3 + 2\text{HCl} = 2\text{NaCl} + \text{H}_2\text{SiO}_3 \downarrow;$$
4. Взаимодействие солей с солями:

$$\text{FeSO}_4 + \text{K}_2\text{S} = \text{FeS} \downarrow + \text{K}_2\text{SO}_4.$$
5. Взаимодействие солей с водой:

$$\text{Na}_2\text{S} + \text{H}_2\text{O} = \text{NaOH} + \text{NaHS}$$

Примеры решения задач

Пример 1. Составьте формулы оксидов и гидроксидов элементов третьего периода периодической системы, отвечающих их высшей степени окисления. Как изменяется химический характер этих соединений в периоде слева направо?

Решение: Формулы оксидов - Na_2O , MgO , Al_2O_3 , SiO_2 , P_2O_5 , SO_3 ;

формулы гидроксидов - NaOH , $\text{Mg}(\text{OH})_2$, $\text{Al}(\text{OH})_3$, H_2SiO_3 , H_3PO_4 , H_2SO_4 .

В этих соединениях в соответствии со строением атомов основные свойства (Na_2O , MgO) через амфотерные (Al_2O_3) переходят в кислотные (SiO_2 , P_2O_5 , SO_3).

Тема 4

Химическая связь

Учение о химической связи относится к важнейшим проблемам современной химии. Знание природы взаимодействия атомов в веществе позволяет понять причины многообразия химических соединений, строение и механизм их образования.

В 1807г. английский физик Деви предположил, что молекула образуется благодаря электростатическому притяжению разноименных заряженных атомов (металлов и неметаллов). Эта идея была развита Берцелиусом. Он разработал (1812-1818г.г.) электрическую теорию химической связи. Согласно этой теории все атомы обладают положительным и отрицательным полюсами. Они притягиваются друг к другу, образуя молекулу. Хотя в теории имелись удачные моменты он не мог объяснить химические связи в органических веществах CH_4 , C_2H_6 , а также в Cl_2 , H_2 , O_2 .

Крупным открытием в химии было теория химического строения А.М.Бутлерова (1816г.). Основные положения теории:

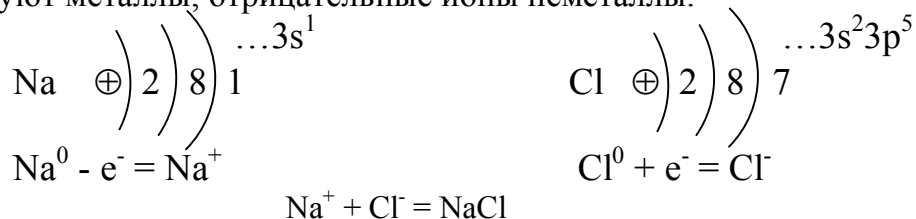
1. Атомы в молекуле соединены друг с другом в определенной последовательности.
2. Соединение атомов происходит в соответствии с их валентностью.
3. Свойства веществ зависят не только от состава но и от их химического строения (изомерия).

Таким образом, химическая связь имеет электростатическую природу. Она осуществляется по-разному. Поэтому различают три основных вида химической связи: ионную, металлическую и ковалентную.

Ионная связь

В 1918-20г. русский ученый Л.В.Писаржевский, немецкий ученый Коссель предположили, что при взаимодействии двух атомов один из них отдает электроны, а другой принимает. В результате образуется молекула. На основе этого предположения в дальнейшем была развита ионная теория связи.

Ионная связь образуется между электроотрицательными и электроположительными элементами. Например, ионная связь возникает между цезием и фтором (CsF) разница ЭО у которых составляет более трех единиц. Обычно положительные ионы образуют металлы, отрицательные ионы неметаллы.



К типичным соединениям с ионной связью относятся галогениды щелочных, щелочноземельных металлов CsF , CsCl , NaCl , CaCl_2 .

Из-за отсутствия у ионной связи направленности и насыщаемости каждый ион окружен ионами противоположного знака, число которых определяется размерами и силой других заряженных ионов. Поэтому соединения с ионной связью представляют собой кристаллические вещества. Весь кристалл можно рассматривать как единую гигантскую молекулу, состоящую из очень большого числа ионов.

Металлическая связь

Металлы отличаются от других элементов тем: что
во-первых, имеют небольшое количество валентных электронов (1-2);
во-вторых, большим радиусом атомов;
в-третьих, металлы в обычных условиях являются кристаллическими веществами.

Металлическая кристаллическая решетка образована так, что в ее узлах расположены положительные ионы металлов, а между ними свободно движутся валентные электроны и они связывают одновременно большое число ядерных центров. И этими объясняется образования металлической связи, и электро-теплопроводимость металлов.

Металлическая связь встречается не только у металлов, но у некоторых карбидов (FeC, WC), силицидов (CrSi₂, TiSi₂), в интерметаллических соединениях (MgZn₂, NiSb, Mg₂Sn) и др.

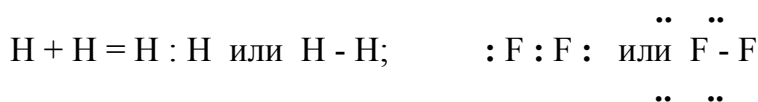
Свойства веществ зависят от характера межатомных и межмолекулярных связей. Вещества с ионными или сильно полярными связями (соли, кислоты) способны к электролитической диссоциации в расплавах и растворах полярных растворителей. Вещества с ионной (NaCl, KBr) или атомной кристаллической решеткой (алмаз, кремний) обладает высокими температурами плавления и кипения.

Ковалентная связь

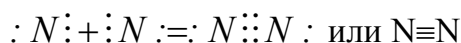
Химическая связь между атомами осуществляемая обобществленными электронами, называется ковалентной связью.

Идея об образовании химической связи с помощью пары электронов, принадлежащих обоим соединяющимся атомам, была высказана в 1916г. американским физико-химиком Дж.Льюисом. Идея Льюиса в дальнейшем была использована при разработке теории ковалентной связи. Ковалентная связь существует между атомами как в молекулах, так и в кристаллах. Она возникает как между одинаковыми атомами (например, в молекулах H₂, Cl₂, в кристалле алмаза), так и между разными атомами (например, в молекулах H₂O и NH₃, в кристаллах SiC). Почти все связи в молекулах органических соединений являются ковалентными.

При образовании молекул H₂, Cl₂, F₂, Br₂ и т.д. каждое ядро атома с одинаковой силой притягивает пару связывающих электронов. Такая связь называется неполярной ковалентной связью

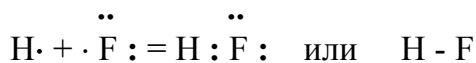


При образовании молекулы азота связь осуществляется тремя общими парами электронов:



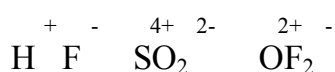
Согласно Полингу сила притяжения электрона к атому в ковалентной связи характеризуется электроотрицательностью (ЭО). Если взаимодействующие атомы ха-

рактируются различной электроотрицательностью, то обобществленная пара электронов смещается к ядру более электроотрицательного атома. Например, электроотрицательность фтора (4,0) больше электроотрицательности водорода (2,1), поэтому общая электронная пара в молекуле HF смещена в сторону фтора. **Если пара электронов образующих химическую связь, смещена к одному из ядер атомов, то связь называется полярной ковалентной связью.**



Вследствие смещения пары электронов от одного ядра к другому средняя плотность отрицательного заряда у одного из атомов будет выше, чем у другого. Поэтому один из атомов приобретает избыточный отрицательный заряд, другой - избыточный положительный заряд.

Возникший эффективный заряд показывает степень окисления элемента:



Ковалентная связь характеризуется длиной связи, энергия связи, направленностью и насыщенностью.

Длиной химической связи называют расстояние между ядрами атомов в молекуле. Ее определяют экспериментально с помощью молекулярной спектроскопии, дифракции рентгеновских лучей и др. Длина связи обусловлены размером реагирующих атомов и степенью перекрывания их электронных облаков. Например, длины связей в молекулах равны:

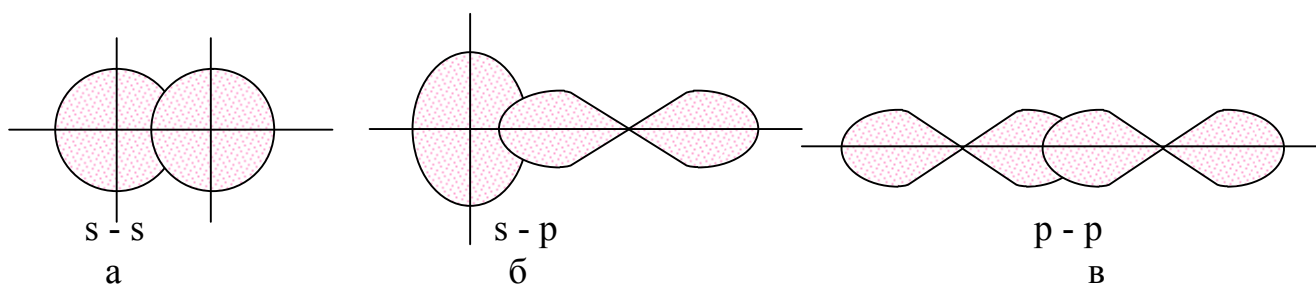
молекула	H - F	H - Cl	H - Br	H - I
длина связи, нм	0,092	0,128	0,142	0,162

т.е. по мере увеличения атомного номера и соответственно размеры атома галогена длина его химической связи с водородом возрастает.

Направленность ковалентной связи

Поскольку электронные облака имеют различную форму, их взаимное перекрывание может осуществляться разными способами. В зависимости от способа перекрывания и симметрии образующегося облака различают σ -, π -, δ - связи.

σ -связь возникает при перекрывании атомных орбиталей вдоль оси, соединяющей ядра взаимодействующих атомов. Простейший случай σ -связи наблюдается у молекулы H_2 , образующейся за счет перекрывания s- орбиталей атомов водорода (рис.4а). σ -связь может возникнуть также при перекрывании s- и p- орбиталей (б), двух орбиталей (в), двух d- орбиталей (г), d- и s- орбиталей а также d- и p- орбиталей (если атомные p- и d- орбиталей ориентированы вдоль оси связи).



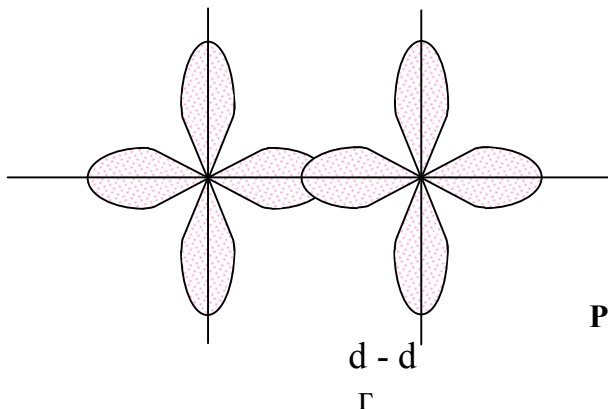


Рис. 4. Перекрывание различных электронных облаков при образовании σ -связи

π -связь осуществляется при перекрывании атомных орбиталей по обе стороны оси, соединяющей ядра атомов. При взаимодействии двух p- орбиталей (рис.5а), расположенных перпендикулярно оси, соединяющей ядра атомов, возникает две области перекрывания. σ -связь также может образоваться при перекрывании p- и d- орбиталей (б) или двух d- орбиталей (в).

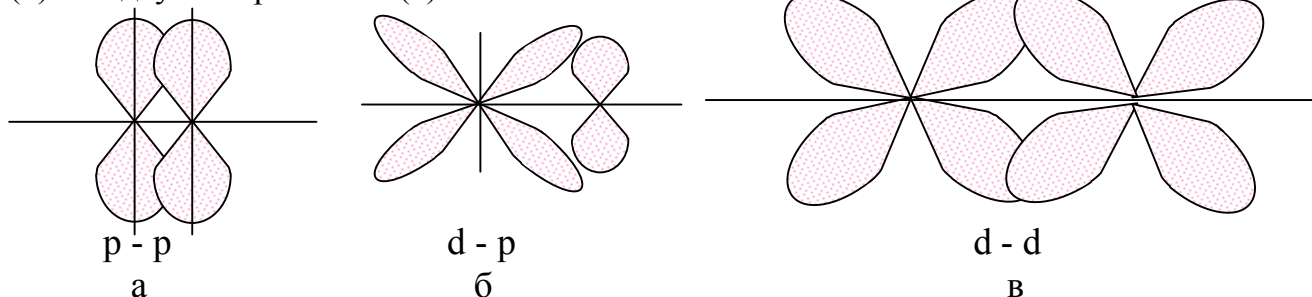


Рис. 5. Перекрывание электронных облаков при образовании π -связи

δ -связь возникает при перекрывании двух d- орбиталей, расположенных в параллельных плоскостях (рис. 6). Таким образом, s- электроны могут участвовать лишь в образовании σ -связи, p- электроны - в образовании σ - и π - связей, так и δ -связей. Например, между атомами углерода в молекуле этилена образуются одна σ - и одна π -связи ($\text{CH}_2=\text{CH}_2$), двойные связи возникают также при образовании молекул CO_2 ($\text{O}=\text{C}=\text{O}$), и т.д.

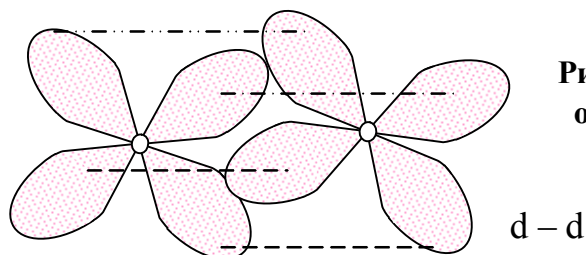


Рис. 6 Перекрывание электронных облаков при образовании δ -связи

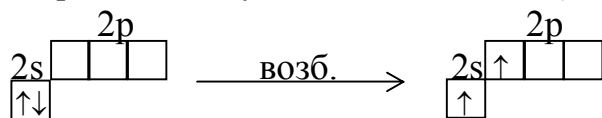
Между атомами углерода в молекуле ацетилена имеется одна σ -связь и две π -связи $\text{CH}\equiv\text{CH}$. Тройная связь возникает также в молекуле азота $\text{N}\equiv\text{N}$. Число связей образующихся между атомами, называется кратностью связи. С увеличением кратности связи изменяется длина связи и ее энергия.

Гибридизация атомных орбиталей

Согласно теории гибридизация атомных орбиталей при образовании молекул происходит изменение формы и энергии, например, s- и p- орбиталей. Вместо неравноценных, s- и p- орбиталей, образуются равноценные гибридные орбитали, имеющие одинаковую энергию и форму, т.е. происходит гибридизация (смешение) атомных орбиталей. При образовании химических связей с участием гибридных орбиталей выделяется больше энергии, чем при образовании связей отдельных s- и p- орбиталей, по-

этому гибридизация атомных орбиталей приводит к повышению устойчивости молекулы.

sp - гибридизация. Атом бериллия в невозбужденном состоянии ($1s^2 2s^2$) неспаренных электронов не имеет, для участия в образовании химических связей атом бериллия должен перейти в возбужденное состояние ($1s^2 2s^1 2p^1$):



При гибридизации одной s - и одной p - орбиталей возникают две sp - гибридные орбитали, расположенные симметрично под углом 180° (рис.7). При взаимодействии бериллия с галогенами происходит перекрывание sp - гибридных орбиталей бериллия с p - орбиталями галогенов, в результате чего образуются молекул линейной формы, например $Cl-Be-Cl$.

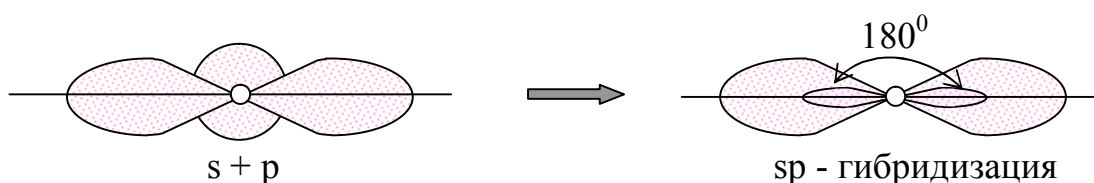
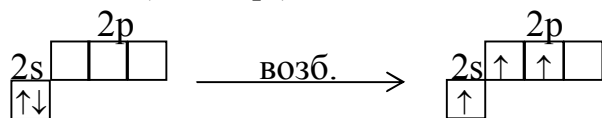


Рис. 7 Схема sp - гибридизации

sp^2 - гибридизация. В невозбужденном состоянии атом бора обладает одним неспаренным электроном ($1s^2 2s^2 2p^1$), при возбуждении число неспаренных электронов увеличивается ($1s^2 2s^1 2p^2$):



Число образующих гибридных орбиталей, всегда равно общему числу исходных атомных орбиталей, участвующих в гибридизации.

Если при образовании химических связей, происходит sp^2 - гибридизация электронных орбиталей атома, то возникают три sp^2 - орбитали, расположенные друг к другу под углом 120° (рис. 8). При взаимодействии

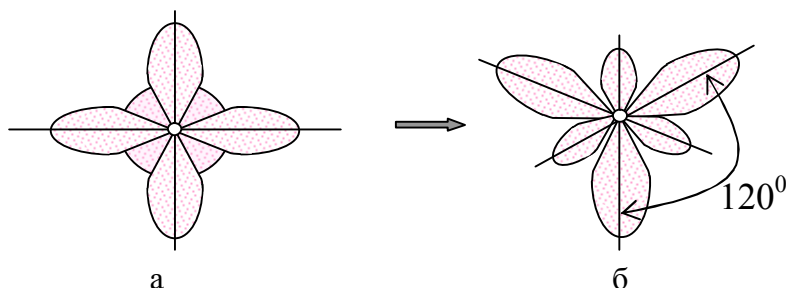


рис. 8 Схема sp^2 - гибридизации:
а) $(s + p + p)$ - орбитали;
б) три sp^2 - гибридные орбитали

такого атома с тремя другими образуется молекула, имеющая форму плоского треугольника, например, молекула BF_3 :

Все три связи B-F в молекуле BF_3 равноценны.

sp^3 - гибридизация. Если в гибридизации участвуют одна s - и три p - орбитали, то в результате образуются четыре гибридных sp^3 - орбитали, вытянутые в направлениях к вершинам тетраэдра, т.е. ориентированные под углами $109^\circ 28'$ друг к другу (рис. 9). Такая гибридизация осуществляется, например, в возбужденном атоме углерода ($2s^1 2p^3$).

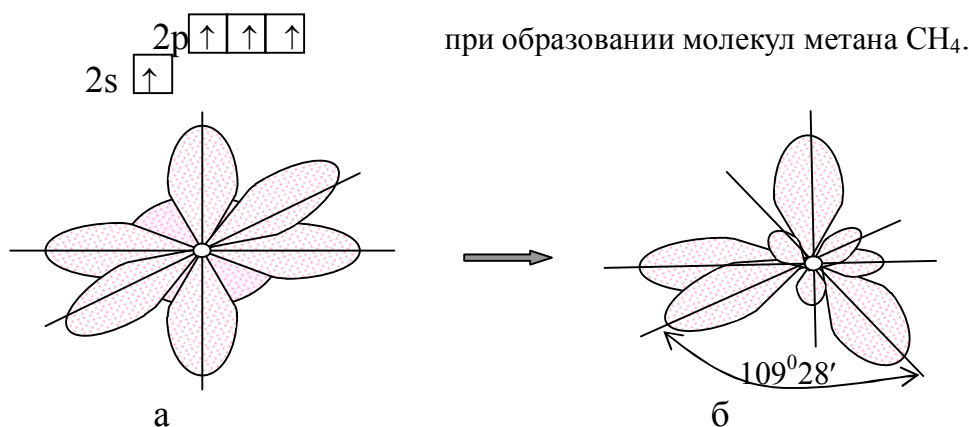


Рис 9 Схема sp^3 - гибридизации:
 а) $(s + p + p + p)$ - орбитали; б) четыре sp^3 - гибридные орбитали

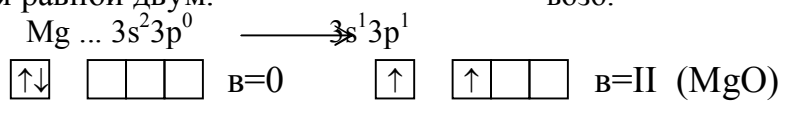
У элементов третьего и последующих периодов в образовании гибридных облаков могут участвовать и d- орбитали. Часто встречается sp^3d^2 - гибридизация, когда в образовании гибридных орбиталей участвуют одна s-, три p- и две d- орбитали. В этом случае образуются шесть равноценных гибридных орбиталей, вытянутых в направлениях к вершинам октаэдра. Октаэдрическая структура молекулы SF₆, ионов [SiF₆]²⁻, [Fe(CN)₆]³⁻ и многие других объясняется тем, что во всех этих случаях происходит sp^3d^2 - гибридизация атомных орбиталей центрального атома.

Метод валентных связей и валентность

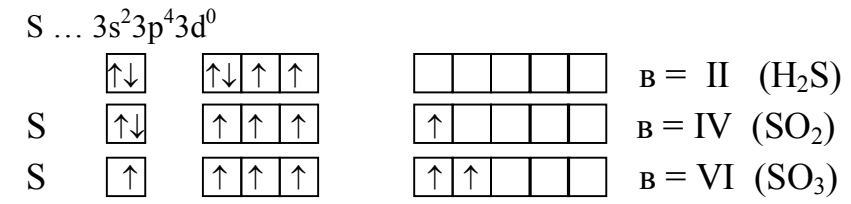
Метод описания химической связи, образования которой связано с общей электронной парой называется методом валентных связей (МВС). В методе ВС предполагается, что химическая связь образуется двумя неспаренными электронами с антипараллельными спинами. При этом происходит перекрывание электронных облаков или спаривание электронов, т.е. образуется электронная пара, принадлежащая двум атомам.

В учении о химической связи широко используют очень важное понятие о валентности элементов. Способность атома к образованию химических связей обменному механизму метода ВС, валентность элементов определяется числом содержащихся в атоме неспаренных электронов. Для s- и p- элементов это электроны внешнего уровня, для d- элементов это электроны внешнего и предвнешнего уровней.

Спаренные электроны при возбуждении могут разъединяться при наличии свободных орбиталей. Например, валентность элементов главной подгруппы II группы в основном состоянии равно нулю, так как на внешнем уровне нет неспаренных электронов. При возбуждении появляются неспаренные электроны и валентность становится равной двум.



Валентность серы = II, IV, VI



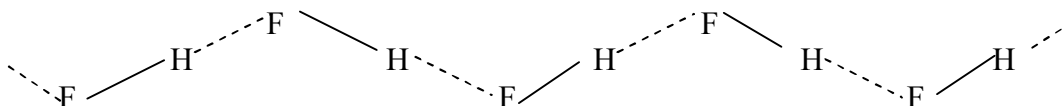
Кислород и фтор во всех соединениях проявляют постоянную валентность, равную двум для кислорода и единице для фтора. Валентные электроны этих элементов находятся на втором энергетическом уровне, где нет более свободных орбиталей. В то же время сера - аналог кислорода проявляют переменную валентность. Это объясняется наличием свободных d- орбиталей на третьем энергетическом уровне. Поэтому и хлор проявляет переменную валентность (III, V, VII).

Соединение однородных молекул

Водородная связь

Образование водородной связи обусловлено спецификой водорода как элемента, состоящего из протона и электрона. **Чем больше электрон оттянуть в сторону атома, связанного ковалентно, тем сильнее протон притягивает электроны другого атома, образуя с ним дополнительную связь, т.е. водород химически связанный с атомом одной молекулы, может соединяться с атомом этого же элемента из другой молекулы. Такая связь называется водородной.**

Водородная связь образуется во всех случаях, когда атом водорода связан с атомами очень электроотрицательных элементов: F, Cl, O, N. Благодаря водородной связи фтороводород состоит из бесконечных цепей, устойчивых и при высоких температурах:



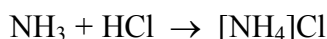
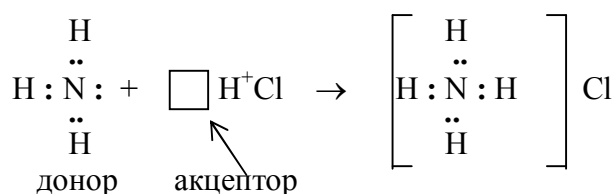
Возникновение водородной связи является причиной уплотнения молекул в жидком состоянии например, жидкий HCl, HF, NH₃, H₂O_(ж) и др. (H₂O)_n где n = 4, 6. Вода есть природный полимер, при нагревании воды водородная связь разрывается и молекулы воды превращается в пар H₂O (г) где M(H₂O) = 18 у.е.

Соединение разнородных молекул

Донорно-акцепторная связь

Во многих случаях ковалентные связи возникают и за счет спаренных электронов, имеющих во внешнем электронном слое атома.

Если одна молекула имеет электронные пары, другая - свободные орбитали, то между ними возникает донорно-акцепторная связь. Например, рассмотрим электронную структуру молекулы аммиака и HCl



Молекула, которая подставляет пару электронов называется донором (NH₃). Молекула, которая подставляет свободную орбиталь (HCl) называется акцептором.

Энергия межмолекулярного донорного взаимодействия близко к энергии вандер-ваальсова сил.

Примеры решения задач

Пример 1. Какая химическая связь в молекуле водорода?

Решение. В молекуле водорода H_2 ковалентная связь (σ -связь), образовавшаяся при перекрывании двух s -электронных облаков с антипараллельными спинами. На рис.10 приведена схема образования связи в молекуле H_2 , из которой видно, что расстояние между ядрами атомов в молекуле H_2 (0,074нм) меньше, чем сумма радиусов изолированных атомов водорода (0,106нм), так как электронные облака при взаимодействии перекрываются, образуя общее электронное облако. При этом выделяется 435,1 кДж/моль теплоты. Область наибольшей плотности связующего электронного облака находится в равном расстоянии от ядер обоих атомов, поэтому ковалентная связь не полярная.

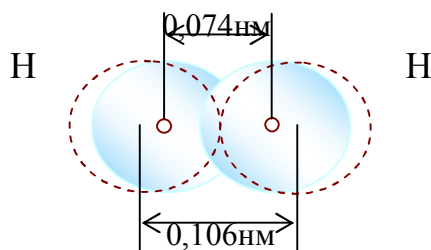


Рис.10. Перекрывания электронных облаков в молекуле водорода

Пример 2. Какая химическая связь в молекуле хлора?

Решение. Химическая связь в молекуле хлора ковалентная неполярная, как и в молекуле H_2 . Схематически образование связи можно изобразить октетной схемой:



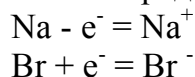
где точками изображены электроны внешнего энергетического уровня атомов хлора, а крестиками - образующаяся при взаимодействии общая электронная пара.

При построении октетной схемы молекул исходят из того, что каждый атом в молекуле имеет на внешнем уровне восемь электронов (октет), т.е. такое число электронов, которое характерно для благородных газов (за исключением гелия, в атоме которого два электрона).

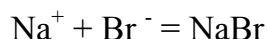
Область наибольшей электронной плотности в молекуле Cl_2 расположена на равном расстоянии от центра ядер атомов хлора, поэтому в молекуле Cl_2 ковалентная неполярная σ -связь.

Пример 3. Какая химическая связь в молекуле бромида натрия?

Решение. В молекуле бромида натрия $NaBr$ преимущественно ионная связь. Образования ионов из атомов можно схематически представить электронными уравнениями:



При электростатическом притяжении ионов образуется соединение $NaBr$ с ионной химической связью:



Чисто ионная связь образуется лишь в кристаллах.

Тема 5
Энергетика химических процессов
Тепловые эффекты химических реакций

Наука о взаимных превращениях различных видов энергии называется термодинамикой. Термодинамика устанавливает законы этих превращений, а также направления самопроизвольного течения различных процессов в данных условиях. При химических реакциях происходят глубокие качественные изменения в системе, рвутся связи в исходных веществах и возникают новые связи в конечных продуктах. Раздел термодинамики, изучающий тепловые эффекты химических реакций, называется термохимией. При любом процессе соблюдается закон сохранения энергии как проявление более общего закона природы – закона сохранения материи.

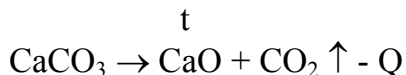
Разнообразные физико-химические процессы – образование и разложение химических соединений, взаимодействие между ними, плавление, кипение, растворение веществ, изменение их объема – сопровождаются либо выделением, либо поглощением энергии.

Если энергия выделяется во внешнюю среду, то такой процесс называется экзотермическим.

Энергетические эффекты при химических превращениях проявляется в различных формах. Так, химическая реакция сгорания топлива сопровождается выделением тепла.

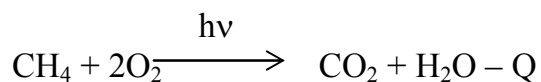


Разложение карбоната кальция на оксид кальция и двуокись углерода происходит при нагревании



При работе гальванического элемента получается электрическая энергия за счет окислительно-восстановительной реакции; при электролизе затрата электрической энергии позволяет осуществлять разложение веществ. При сгорании магния энергия выделяется в виде тепла и света ($\text{Mg} + \text{O}_2 = \text{MgO} + h\nu$).

Если смесь газов метана и хлора в закрытом цилиндре выставить на рассеянный солнечный свет (при прямом солнечном освещении может произойти взрыв), протекает следующая реакция:



Какое значение имеет изучение теплового эффекта химических процессов?

Энергетические эффекты, сопровождающие химические реакции, часто важнее, чем образующиеся при этом вещества. Основным источником энергии для человека до сих пор служит процесс сгорания различных видов топлива – угля, нефтепродуктов, торфа, дров. Для проведения расчетов, связанных с отопительными устройствами, тепловыми электростанциями, двигателями, ракетной техникой, химическими источниками тока – гальванические элементы, аккумуляторы, топливные элементы – надо знать, сколько тепла выделяется при сжигании топлива или при проведении химической реакции. Ясно, что изучение энергетических эффектов химических превращений имеет важное значение для различных областей техники.

Знание теплового эффекта реакции необходимо для правильного подбора материала для реактора и условий проведения процесса в лаборатории или в промышленности.

Одним из важнейших для химии является вопрос о том, почему происходят химические реакции. Изменение энергии при химическом превращении является од-

ним из двух факторов (второй фактор – изменение степени беспорядка в системе), которые определяют возможность самопроизвольного протекания процесса и его глубину. Зная энергетические характеристики веществ, можно предсказать их устойчивость, направление реакции и изменение химического поведения в зависимости от внешних условий.

Внутренняя энергия системы

Системой называется совокупность находящихся во взаимодействии веществ, мысленно (или фактически) обособленная от окружающей среды. Различают гомогенные и гетерогенные системы. Гомогенные системы состоят из одной фазы (например, водный раствор сульфата меди или нитрата калия), гетерогенные – из двух или нескольких фаз (если раствор насыщен и на дне сосуда есть кристаллы солей). Фаза – это часть системы, одно родная во всех точках по составу и свойствам и отделенная от других частей системы поверхностью раздела.

Возможность выделения или поглощения тепла при химических превращениях указывает на то, что вещества содержат в скрытой форме некоторый запас энергии, которую называют внутренней энергией – U . Внутренняя энергия включает кинетическую энергию всех видов движения частиц вещества ($E_{кин.}$) и потенциальную энергию их взаимодействия ($E_{пот.}$). т.е. это - энергия поступательного, вращательного, колебательного движения молекул, энергия связи атомов в молекулах, взаимодействия электронов с ядром атома, энергия связи ядерных частиц в ядре.

Во внутреннюю энергию не входит кинетическая энергия движения системы в целом и потенциальная энергия положения ее в поле тяготения.

Внутренняя энергия является термодинамической функцией состояния системы. Это значит, что всякий раз, когда система оказывается в данном состоянии, ее внутренняя энергия принимает определенное, присущее этому состоянию значение. Следовательно, изменение внутренней энергии не зависит от пути и способа перехода системы из одного состояния в другое и определяется разностью значений внутренней энергии системы в этих двух состояниях.

$$\Delta U = U_2 - U_1 \quad (7)$$

где U_2 и U_1 – внутренняя энергия системы в конечном и начальном состояниях соответственно.

Теплота Q , поглощенная системой, идет на изменение ее внутренней энергии ($\Delta U = U_2 - U_1$) и на совершение работы. А в любом процессе соблюдается закон сохранения энергии. Математическое выражение первого закона термодинамики:

$$Q = \Delta U + A \quad (8)$$

Под величиной A имеются в виду работу против всех сил действующих на систему (внешнее давление, электрическое, магнитное, гравитационное поле и т.д.).

$$A = A_{мех.} + A_{элек} + A_{хим} \text{ и др.}$$

Теплота и работа функциями состояния не являются, ибо они служат формами передачи энергии и связаны с процессом, а не состоянием системы. При химических реакциях A – это работа против внешнего давления. Для химической реакции при постоянном давлении работа равна произведению давления на изменение объема в системе:

$$A = p\Delta V \quad (9)$$

где A – работа; p – внешнее давление; ΔV – изменение объема системы, равное разности $V_2 - V_1$ (V_2 – объем продуктов реакции, а V_1 – объем исходных веществ).

Тогда математическое выражение первого закона термодинамики (9) запишется так:

$$Q_p = \Delta U + p\Delta V \quad (10)$$

где Q – теплота подведенная к системе при постоянном давлении с учетом того, что $\Delta U = U_2 - U_1$ и $\Delta V = V_2 - V_1$, уравнение (10) можно преобразовать, с группировав величины U и V по индексам, относящимся к конечному и начальному состояниям системы:

$$Q_p = (U_2 - U_1) + p(V_2 - V_1) = (U_2 + pV_2) - (U_1 + pV_1) \quad (11)$$

Сумму $U + pV$ обозначают через H и называют энтальпией (тепла содержанием), тогда

$$Q_p = H_2 - H_1 = \Delta H \quad (12)$$

т.е. теплота, подведенная к системе при постоянном давлении, расходуется на приращение энтальпии системы.

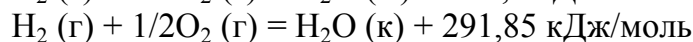
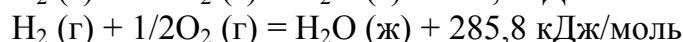
Также, как и для внутренней энергии, абсолютное значение энтальпии системы определить экспериментально невозможно.

Теплота реакции в изохорно-изотермическом процессе ($V = \text{const}$, $T = \text{const}$), (Q_V), при котором $\Delta V = 0$, равна изменению внутренней энергии системы ΔU :

$$Q_V = \Delta U \quad (13)$$

Закон Гесса (1840-41): Независимость теплоты химической реакции от пути процесса при $p = \text{const}$ и $T = \text{const}$ была установлена Г.И.Гессом: тепловой эффект химической реакции не зависит от пути ее протекания, а зависит лишь от природы и физического состояния исходных веществ и продуктов реакции.

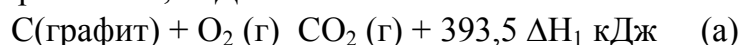
Рассмотрим, например, процесс образования воды в различных ее состояниях из газообразного водорода и газообразного кислорода. Уравнение термохимического процесса запишем так, чтобы в результате каждой реакции получался 1 моль H_2O :



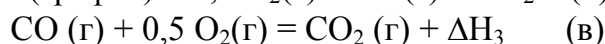
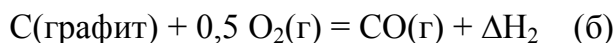
Как видим, агрегатное состояние полученной воды существенно сказывается на величине теплового эффекта.

Утверждение закона Гесса о том, что тепловой эффект процесса не зависит от его отдельных стадий и их последовательности, дает возможность рассчитывать тепловые эффекты реакций для случаев, когда их определить экспериментально или очень трудно, или вообще невозможно. Рассмотрим процесс окисления графита до CO_2 .

При горении графита в кислороде тепловой эффект ΔH_1 , отнесенный к стандартным условиям равен 393,5 кДж/моль.



Можно из тех же исходных веществ получить моль CO_2 , проводя процесс в две стадии:



Если сложить уравнения (б) и (в), то получим:



Сопоставляя уравнение (г) с уравнением (а), в соответствии с законом Гесса можно написать: $\Delta H_2 + \Delta H_3 = 393,5 \text{ кДж}$. Тепловой эффект (в) легко устанавливается опытным путем. Он равен при стандартных сочетаниях веществ 283,00 кДж, тогда

$$\Delta H_2 = \Delta H_1 - \Delta H_3 = 393,5 - 283 = 110,5 \text{ кДж/моль.}$$

Термохимические расчеты

Тепловые эффекты реакций можно определить экспериментальным путем в калориметрах и рассчитывать по стандартным теплотам образования исходных веществ и продуктов реакции.

Стандартной теплотой образования сложного вещества ($\Delta H^0_{\text{образ.}}$ или ΔH^0_{298}) называется количество тепла, которое выделяется или поглощается в реакции образования одного моля этого вещества из простых веществ, взятых при стандартных условиях (температура 25°C , $p=1\text{атм}$), и выражается в кДж/моль или ккал/моль. Например, теплота образования диоксида углерода $\Delta H^0_{\text{обр.}} \text{CO}_2 = -393,5\text{кДж/моль}$. Знак минус (-) показывает, что реакция сопровождается выделением тепла. Стандартные теплоты образования простых веществ принять равными нулю: $\Delta H^0_{\text{обр.}} \text{Al (к)} = 0$; $\Delta H^0_{\text{обр.}} \text{O}_2 (\text{г}) = 0$; $\Delta H^0_{\text{обр.}} \text{H}_2 = 0$.

Стандартные теплоты образования некоторых веществ приведены в таблице 4.

Таблица 4

Стандартные теплоты (энтальпии) образования ΔH^0_{298} некоторых веществ

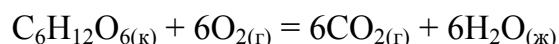
Вещество	Состояние	ΔH^0_{298} кДж/моль	Вещество	Состояние	ΔH^0_{298} кДж/моль
C ₂ H ₂	г	+226,75	CO	г	-110,52
CS ₂	г	+115,28	CH ₃ OH	г	-201,17
NO	г	+90,37	C ₂ H ₅ OH	г	-235,31
C ₆ H ₆	г	+82,93	H ₂ O	г	-241,83
C ₂ H ₄	г	+52,28	H ₂ O	ж	-285,84
H ₂ S	г	-20,15	NH ₄ Cl	к	-315,39
NH ₃	г	-46,19	CO ₂	г	-393,51
CH ₄	г	-74,85	Fe ₂ O ₃	к	-822,10
C ₂ H ₆	г	-84,67	Ca(OH) ₂	к	-986,50
HCl	г	-92,31	Al ₂ O ₃	к	-1669,80
P ₂ O ₅	к	-1492	C ₆ H ₁₂ O ₆	к	-1273

Расчеты тепловых эффектов реакций обычно производятся на основании следствий из закона Гесса: тепловой эффект химической реакции ($\Delta H^0_{\text{х.р.}}$) равен сумме теплот образования ($\Delta H^0_{\text{обр.}}$) продуктов реакции за вычетом суммы теплот образования исходных веществ с учетом коэффициентов перед формулами этих веществ в уравнении реакции (1^{ое} следствие).

$$\Delta H^0_{\text{х.р.}} = \sum \Delta H^0_{\text{обр.прод}} - \sum \Delta H^0_{\text{обр.исх}} \quad (14)$$

Примеры решения задач

Пример 1. Вычислите значение ΔH^0_{298} для протекающих в организме реакций превращения глюкозы.



Зная, что $\Delta H^0_{\text{обр.}} \text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6 = -1273 \text{ кДж/моль}$; $\Delta H^0_{\text{обр.}} \text{CO}_{2(\text{г})} = -393,5 \text{ кДж/моль}$;

$$\Delta H^0_{\text{обр.}} \text{H}_2\text{O}_{(\text{ж})} = -285,8 \text{ кДж/моль}.$$

Решение:

$$\Delta H^0_{\text{х.р.}} = (6\Delta H^0_{\text{обр.}} \text{CO}_{2(\text{г})} + 6\Delta H^0_{\text{обр.}} \text{H}_2\text{O}_{(\text{ж})}) - (\Delta H^0_{\text{обр.}} \text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6 + 6\Delta H^0_{\text{обр.}} \text{O}_{2(\text{г})}) = 6*(-393,5) + 6*(-285,8) - (-1273) + 6*0 = -69,2 \text{ кДж}; \Delta H < 0.$$

Пример 2. При взаимодействии газообразных сероводорода и диоксида углерода образуются пары воды и сероуглерода CS_{2(г)}. напишите термохимическое уравнение этой реакции и вычислите ее тепловой эффект.

Решение: Составим термохимическое уравнение:



Стандартные теплоты образования веществ берем из табл.5.

$$\Delta\text{H}_{\text{обр}}^0 \text{CS}_2(\text{г}) = 115,28 \text{кДж}; \quad \Delta\text{H}_{\text{обр}}^0 2\text{H}_2\text{O}(\text{г}) = 2 * (-241,83) \text{кДж};$$

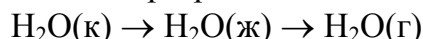
$$\Delta\text{H}_{\text{обр}}^0 2\text{H}_2\text{S}(\text{г}) = 2 * (-20,15) \text{кДж}; \quad \Delta\text{H}_{\text{обр}}^0 \text{CO}_2(\text{г}) = -393,5 \text{кДж}$$

$$\Delta\text{H}_{\text{обр}}^0 = [2 * (-241,83) + 115,28] - [2 * (-20,15) + (-393,51)] = 65,43 \text{кДж}.$$

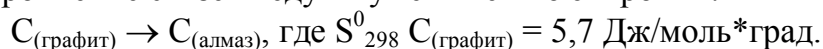
Направление химических реакций. Энтропия

Один из критериев, с помощью которого определяют наиболее вероятное направление любого процесса является энтропия.

Энтропия – это количественная мера беспорядка и обозначается S_{298}^0 . Она возрастает с увеличением движения частиц: при нагревании, испарении, плавлении, расширении газа, при ослаблении или разрыве связей между атомами и т.д. например,



Процессы, связанные с упорядоченностью системы: конденсация, кристаллизация, сжатие, упрочнение связей ведут к уменьшению энтропии.



$$S_{298}^0 \text{C}_{(\text{алмаз})} = 2,5 \text{ Дж/моль*град}.$$

Для измерения энтропии принята температура 25°C (298к), давление мм.рт.ст. (1атм.)

Таблица 5.

Стандартные абсолютные энтропии S_{298}^0 некоторых веществ

Вещество	Состояние	S_{298}^0 , Дж/моль*град	Вещество	Состояние	S_{298}^0 , Дж/моль*град
C	Алмаз	2,5	N ₂	Г	191,49
C	Графит	5,69	NH ₃	Г	192,50
S	Ромбическая	31,90	CO	Г	197,91
H ₂ O	Ж	69,94	C ₂ H ₂	Г	200,82
H ₂	Г	130,59	O ₂	Г	205,03
CH ₄	Г	186,19	H ₂ S	Г	205,64
HCl	Г	186,68	NO	Г	210,20
H ₂ O	Г	188,72	CO ₂	Г	213,65
			Cl ₂	Г	222,95

S_{298}^0 энтропия образования ($S_{\text{обр}}^0$) – это изменение энтропии в процессе образования моля вещества из простых веществ.

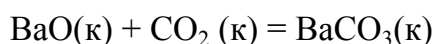
Энтропия растет с повышением температуры, то можно считать, что мера беспорядка $\approx T\Delta S$.

Энтропия является функцией состояния, т.е. ее изменение зависит от начального и конечного состояния и не зависит от пути процесса. Поэтому энтропия реакции равна $\Delta S_{\text{х.р.}}^0$ разности между суммой стандартных энтропий конечных продуктов и суммой стандартных энтропий исходных веществ с учетом коэффициентов.

$$\Delta S_{\text{х.р.}}^0 = \sum S_{\text{прод.}}^0 - \sum S_{\text{исх.в-в}}^0 \quad (15)$$

Примеры решения задач

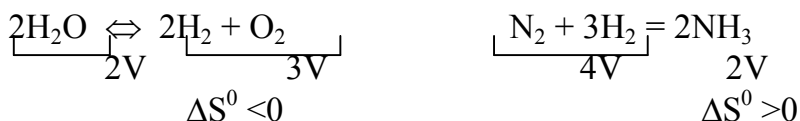
Пример 1. Определите изменение энтропии при стандартных условиях в системе:



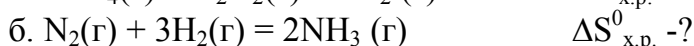
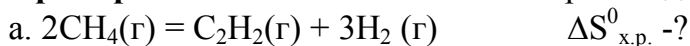
$$S_{298}^0 \quad 70,4 \text{ Дж/моль} \cdot \text{градус} \quad 214 \text{ Дж/моль} \cdot \text{градус} \quad 103 \text{ Дж/моль} \cdot \text{градус}$$

$$S_{\text{x.p.}}^0 = 103 - (214 + 70,4) = -181 \text{ Дж/моль} \cdot \text{град.}$$

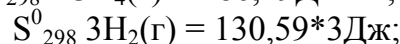
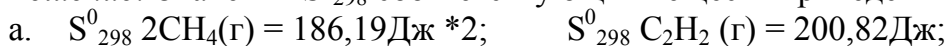
Решение: Об изменении энтропии в химических реакциях можно судить по изменению объема системы:



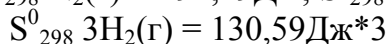
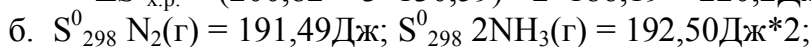
Пример 2. Вычислите изменения энтропии для реакций.



Решение: Значения S_{298}^0 соответствующих веществ приведены в табл.6.



$\Delta S_{\text{x.p.}}^0 = (200,82 + 3 \cdot 130,59) - 2 \cdot 186,19 = 220,2 \text{ Дж}; \quad \Delta S > 0$



$S_{\text{x.p.}}^0 = 2 \cdot 192,50 - (191,49 + 3 \cdot 130,59) = -198,26 \text{ Дж}; \quad \Delta S < 0$

Энергия Гиббса

Направление химического процесса определяется двумя факторами:

1. Изменением энтальпии ΔH .
2. Изменением энтропии $T\Delta S$.

С одной стороны, любая система стремится к возрастанию энтропии $\Delta S > 0$, а с другой к уменьшению энтальпии $\Delta H < 0$, т.е. проявляется действие двух прямо противоположных факторов: энтальпийного ΔH и энтропийного $T\Delta S$.

Суммарный эффект этих противоположных тенденций является мерой движущей силы химических реакций, которая называется энергией Гиббса или изобарно – изотермическим, иногда просто изобарным потенциалом. Его обозначают буквой G в честь американского ученого Гиббса, которому принадлежит разработка этого вопроса.

Таблица 6.

Стандартные энергия Гиббса образования ΔG_{298}^0

Вещество	Состояние	ΔG_{298}^0 кДж/моль	Вещество	Состояние	ΔG_{298}^0 кДж/моль
BaCO ₃	к	-1138,8	FeO	к	-244,3
CaCO ₃	к	-1128,75	H ₂ O	ж	-237,19
Fe ₃ O ₄	к	-1014,2	H ₂ O	г	-228,59
BeCO ₃	к	-944,75	PbO ₂	к	-219,0
CaO	к	-604,2	CO	г	-137,27
BeO	к	-581,61	CH ₄	г	-50,79
BaO	к	-528,4	NO ₂	г	+51,84
CO ₂	к	-394,38	NO	г	+86,69
NaCl	к	384,03	C ₂ H ₂	г	+209,20

В химических процессах протекающих при (T и $P = \text{const}$) постоянном давлении и температуры, энергия Гиббса определяется уравнением:

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S \quad (16)$$

Изобарно – изотермический потенциал определяет возможность и невозможность осуществления химического процесса.

Из уравнения:

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S,$$

следует:

1. Если $\Delta H < 0$]
 $\Delta S > 0$] , то $\Delta G < 0$

и реакция протекает самопроизвольно только в прямом направлении. Иными словами, чем больше убывает энергии Гиббса, тем сильнее протекает химический процесс в прямом направлении, процесс необратим. Уменьшение ΔH , увеличение ΔS говорят, что экзотермическая реакция, идущая с увеличением энтропии, возможна при всех температурах.

2. Если $\Delta H > 0$]
 $\Delta S < 0$] , то $\Delta G > 0$

Увеличение энергии Гиббса свидетельствует о невозможности самопроизвольного протекания химического процесса при данных условиях. При $\Delta G > 0$ реакция протекает только в обратном направлении.

3. Если в системе не происходит ни энтальпийных ΔH , ни энтропийных ΔS изменений, то система находится в состоянии равновесия.

$\Delta H = 0$]
 $\Delta S = 0$] , то $\Delta G = 0$

Эти соображения можно схематически изображать следующим образом (при $P = \text{const}$, $T = \text{const}$).

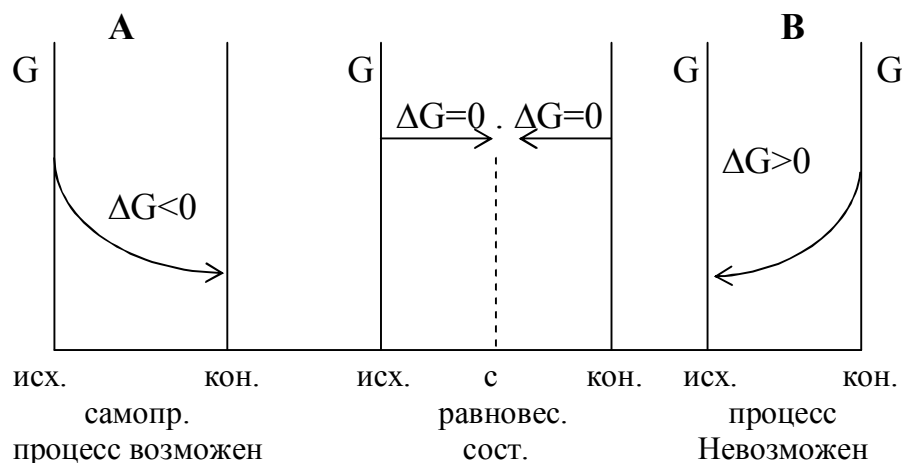


Рис.11 Изменение энергии Гиббса в системе $A \rightleftharpoons B$

Итак:

- критерием течения химических реакций (мерой химического сродства) является уменьшение ΔG – энергии Гиббса;
- чем меньше ΔG , тем дальше система от химического равновесия и тем более она реакционноспособна.

Энергия Гиббса зависит от природы вещества, его количества и от температуры.

Энергия Гиббса является функцией состояния, поэтому:

Из суммы энергии Гиббса образования продуктов реакции вычитается сумма энергии Гиббса образования исходных веществ:

$$\Delta G_{\text{х.р.}} = \sum \Delta G_{\text{прод}} - \sum \Delta G_{\text{обр.исх.в-в}}$$

$$\Delta G_{298}^0 \text{ простых веществ} = 0 \quad (17)$$

Примеры решения задач

Пример 1. Прямая или обратная реакция будет протекать при стандартных условиях в системе.

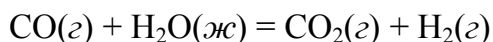


Решение: Для ответа на вопрос следует вычислить ΔG_{298}^0 прямой реакции. значения ΔG_{298}^0 соответствующих веществ приведены в таблице 6, зная, что ΔG^0 есть функция состояния и что ΔG^0 для простых веществ, находящихся в устойчивых при стандартных условиях, равны нулю, находим ΔG_{298}^0 процессов:

$$\Delta G_{298}^0 = 2*(-137,27) + 2*(0) - (-50,79-394,38) = +170,63 \text{кДж}$$

$\Delta G_{27}^0 > 0$, указания на невозможность самопроизвольного протекания прямой реакции при стандартных условиях.

Пример 2. На основании стандартных теплот образования (таблица 4) и абсолютных стандартных энтропий (таблица 5) вычислите ΔG_{298}^0 реакции, протекающей по уравнению:



Решение: $\Delta G^0 = \Delta H^0 - T\Delta S^0$; ΔH и ΔS – функции состояния, поэтому

$$\Delta H_{\text{х.р.}}^0 = \sum \Delta H_{\text{прод}}^0 - \sum \Delta H_{\text{исх.}}^0; \quad \Delta S_{\text{х.р.}}^0 = \sum \Delta S_{\text{прод}}^0 - \sum \Delta S_{\text{исх.}}^0$$

$$\Delta H_{\text{х.р.}}^0 = (-393,5 + 0) - (-110,52 - 285,84) = +2,85 \text{кДж};$$

$$\Delta S_{\text{х.р.}}^0 = (213,65 + 130,59) - (197,91 + 69,94) = +76,39 = 0,07639 \text{кДж/моль} \cdot \text{К};$$

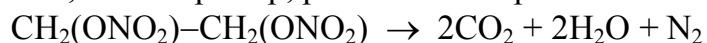
$$\Delta G_{\text{х.р.}}^0 = +2,85 - 298 * 0,07639 = -19,91 \text{кДж.}$$

$\Delta G < 0$, реакция протекает в прямом направлении.

Тема 6

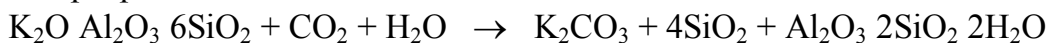
Химическая кинетика и равновесие

Кинетика – это учение о скорости химических реакций. Одни реакции могут совершаться мгновенно, как например, разложение взрывчатых веществ:



динитроэтиленгликоль

Химические реакции могут совершаться очень медленно, в течение целых геологических периодов, как например, выветривание горных пород, которые представляет собой превращения алюмосиликатов:



ортоклаз

поташ

кварц

каолинит

(полевошпат)

Знание скоростей химических реакций имеет очень большое научное и практическое значение. Например, в химической промышленности при производстве того или иного вещества от скорости реакции зависят размеры и производительность аппаратуры, количество вырабатываемого продукта.

При рассмотрении вопросы о скорости реакции необходимо разобраться в понятиях: гомогенные, гетерогенные системы, фаза.

Система в химии – это вещество или совокупность веществ.

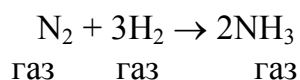
Фазой называют совокупность однородных частей системы, обладающих одинаковым химическим составом и свойствами и отделенных от остальных частей поверхностью раздела.

Гомогенными называются системы, состоящие из одной фазы (вода и спирт).

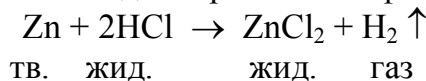
Гетерогенными называются системы, содержащие несколько фаз (вода и ртуть, вода и бензол).

Соответственно этому в химии введено понятие о гомогенных и гетерогенных реакциях.

Гомогенными называются, реакции, протекающие в однородной среде без каких либо границ раздела. При этом реагенты и продукты составляют одну фазу. Например:



Гетерогенными называются, реакции, протекающие в разнородной среде. При этом реагенты и продукты находятся в различных фазах. Например:



Скорость гомогенной химической реакции измеряется изменением концентраций реагирующих веществ в единицу времени. Если при неизменном объеме и температуре концентрация одного из реагирующих веществ уменьшилась от C_1 до C_2 за промежуток времени от t_1 до t_2 , то средняя скорость реакции равна:

$$V = -\frac{C_2 - C_1}{t_2 - t_1} = -\frac{\Delta C}{\Delta t} \quad (17)$$

Так как скорость реакции всегда положительна, то перед дробью следует поставить (-).

По мере взаимодействия концентрации непрерывно меняются, поэтому обычно пользуются (мгновенными) истинными скоростями:

$$V = \pm \frac{dC}{dt} \quad (18)$$

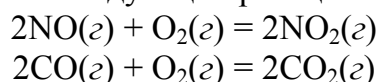
Истинная скорость реакции выражается производной концентрации данного вещества во времени.

Факторы, влияющие на скорость реакции

Скорость химических реакций зависит от многих факторов: природы и концентрации реагирующих веществ; температуры; катализаторов и т.д.

Зависимость скорости реакции от природы реагирующих веществ.

Влияние природы реагирующих веществ на скорость химических реакций может быть продемонстрировано на следующих реакциях:



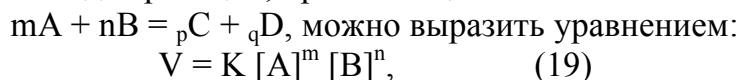
При комнатных условиях оксид азота NO с большой скоростью взаимодействует с кислородом воздуха, превращаясь в бурый диоксид азота NO₂. Оксид углерода CO при тех же условиях с кислородом практически не взаимодействует. Если бы CO реагировал с кислородом так быстро, как NO, то не существовало бы опасности отравления «угарным газом» (CO).

Зависимость скорости реакции от концентрации реагирующих веществ.

Если вещество А взаимодействует с веществом В, образуя вещество АВ, то необходимой предпосылкой для осуществления этой реакции является встреча в один и тот же момент молекул А и В. Реакция протекает с тем большей скоростью, чем чаще осуществляются эти встречи в единице объема раствора или газовой смеси. Общую формулировку влияния концентрации на скорость химической реакции дает закон действующих масс, установленный в 1867г. Гульдбергом и Вааге, который гласит:

Скорость химической реакции, пропорциональна произведению концентраций реагирующих веществ, возведенных в степень их стехиометрических коэффициентов.

Эту зависимость для реакции, протекающей по схеме:



где V – скорость реакции;

K – константа пропорциональности или константа скорости реакции;

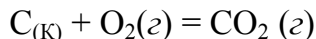
[A] и [B] – концентрации реагирующих веществ.

В качестве примеры приложения закона действующих масс можно привести уравнения зависимости скорости реакции окисления оксида серы:



от концентрации SO_2 и O_2 : $V = K [SO_2]^2 [O_2]$

В случае гетерогенных реакций в уравнения закона действующих масс входят концентрации только тех веществ, которые находятся в газовой фазе или в растворе. Концентрация вещества, находящегося в твердой фазе, обычно представляет собою постоянную величину и поэтому входит в константу скорости. Например, для реакции горения угля:



Закон действующих масс запишется так:

$$V = K [O_2]$$

Константы скорости реакции имеет физический смысл скорости реакции, когда произведение концентрации реагирующих веществ равно единице.

Зависимость скорости реакции от температуры.

С повышением температуры скорость реакции возрастает. В 1879г. Вант-Гофф установил, что повышение температуры на каждые 10^0C увеличивает скорость гомогенных реакций в 2-4 раза (правила Вант-Гоффа).

$$V_{t_2} = V_{t_1} \cdot \gamma^{\frac{t_2 - t_1}{10}} \quad (20)$$

где t_1 и t_2 начальная и конечная температура реакции;

V_{t_2} и V_{t_1} - скорость реакции при данной температуре;

γ - температурный коэффициент.

Столь значительное изменение скорость химических реакций при небольшом повышении температуры обусловлено резким возрастанием числа активных молекул. установлено, что не всякое соударение молекул приводит в разрыву химических связей и образованию новых связей, то есть к химическим реакциям. С.Аррениус предположил (1889г.), что влияние температуры сводится главным образом к увеличению числа активных молекул, запас энергии которых достаточен для совершения элементарного акта реакции, и приводит к образованию продукта.

Взаимосвязь между константой скорости реакции K и энергией активации E_a определяется уравнением Аррениуса

$$K = Ae^{-\frac{E_a}{RT}} \quad (21)$$

где K – константа скорости реакции;

A – константа пропорциональности или предэкспоненциальный коэффициент, связанный с вероятностью и числом столкновений;

e – основание натуральных логарифмов;

R – газовая постоянная;

T – абсолютная температура.

Из этого уравнения видно, что чем больше энергия активации, тем меньше константа скорости реакции, то есть тем меньше скорость реакции.

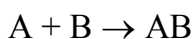
Влияние катализаторов на скорость реакции.

Вещества, не расходующиеся в результате протекания реакции, но влияющие на ее скорость, называются катализаторами. Явление изменения скорости реакции под действием таких веществ называется катализом.

В большинстве случаев действие катализатора объясняется тем, что он снижает энергию активации реакции.

Энергия, необходимая для возбуждения молекул до энергии активированного комплекса называется энергией активации (E_a).

В присутствии катализатора возникают другие промежуточные, активированные комплексы, при чем для их образования требуется меньше энергии, чем для образования активированных комплексов, возникающих без катализаторов. Например, реакция



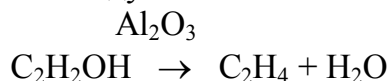
требует большой энергии активации E_a . В присутствии катализатора протекают реакции.

$A + B \xrightarrow{K} C$ – основной химический процесс

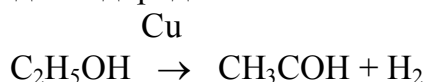
$A + K = AK$ – образования промежуточного комплекса AK

$AK + B = АКВ \rightarrow C + K$ – взаимодействие второго компонента B с промежуточным комплексом AK , образования продукта реакции и выделение катализатора K .

Под действием различных катализаторов можно получить из одного вещества разные продукты. Например, при применении в качестве катализатора Al_2O_3 этиловый спирт разлагается на этилен и воду:



При применении в качестве катализатора серебра или меди этот же спирт разлагается на уксусный альдегид и водород:



В химической промышленности катализаторы применяются весьма широко. Под влиянием катализаторов реакция могут ускоряться в миллионы раз и более. В некоторых случаях под действием катализаторов могут возбуждаться такие реакции, которые без них в данных условиях практически не протекают.

Различают гомогенный и гетерогенный катализ. Большая часть продукции, вырабатываемой в настоящее время промышленностью, получается с помощью гетерогенного катализа. При этом катализе реакция протекает на поверхности катализатора. Для того чтобы иметь большую поверхность, катализатор должен обладать пористой

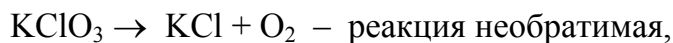
структурой или находиться в сильно раздробленном (высокодисперсном) состоянии. При практическом применении катализатор обычно наносят на носитель, имеющий пористую структуру (пемза, асбест и др.).

Очень большую роль играет катализ в биологических системах. Большинство химических реакций, протекающих в пищеварительной системе, в крови и в клетках животных и человека, является каталитическими реакциями. Катализаторы, называемые, в этом случае ферментами, представляют собою простые или сложные белки. Так, слюна содержит фермент птиамин, который катализирует превращение крахмала в сахар. Фермент, имеющийся в желудке, пепсин, катализирует расщепление белков. В организме человека находятся около 30000 различных ферментов.

Химическое равновесие

В зависимости от природы реагирующих веществ и условий протекания химического процесса различают обратимые и необратимые реакции. Так, разложение бертолетовой соли:

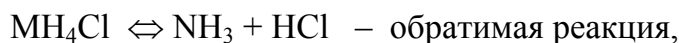
t



поскольку хлорид калия не способен взаимодействовать с кислородом.

Напротив, разложение хлорида аммония при нагревании:

t



она не доходит до конца, так как аммиак и хлороводород свою очередь взаимодействуют, образуя при этих условиях хлорид аммония. Сначала разложение хлорида аммония идет со сравнительно большой скоростью однако по мере накопления NH_3 и HCl скорость обратной реакции возрастает, а скорость прямой реакции уменьшается. Через определенное время скорость прямой реакции становится равна скорости обратной реакции:

$$K_1 [\text{NH}_4\text{Cl}] = K_2 [\text{NH}_3] [\text{HCl}]$$

Состояние обратимого процесса, при котором скорости прямой и обратной реакций равны, называется **химическим равновесием**.

Состояние химического равновесия обратимых процессов количественно характеризуется **константой равновесия**.

Выражение для константы равновесия должно быть записано:

$$\frac{K_1}{K_2} = K, \quad K = \frac{[\text{NH}_3][\text{HCl}]}{[\text{NH}_4\text{Cl}]}$$

Чем больше K , тем больше концентрация конечных продуктов в момент равновесия. Она показывает, во сколько раз прямая реакция идет быстрее обратной при одинаковой температуре и концентрациях, равных единице.

*Концентрации реагирующих веществ, которые устанавливаются при химическом равновесии, называются **равновесными концентрациями**.*

Зная равновесные концентрации, легко можно определить константу равновесия и исходные концентрации реагирующих веществ.

Смещение химического равновесия. Принцип Ле-Шателье

После наступления химического равновесия возникает необходимость нарушить равенство скоростей прямой и обратной реакции, то есть сместить равновесие в сторону прямой реакции. Это достигается путем изменения условий процесса: темпе-

ратуры, концентрации реагирующих веществ, а для газообразных веществ также и давления.

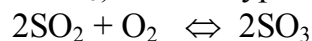
Переход реакционной системы от одного состояния равновесия к другому называют смещением химического равновесия.

При изменении условий проведения реакции смещение химического равновесия в сторону прямой или обратной реакции происходит в соответствии с принципом Ле-Шателье:

Если на систему находящуюся в равновесии, оказать какое-либо воздействие, то равновесие сместится в таком направлении, что оказанное воздействие будет ославлено.

Влияние концентрации реагирующих веществ на состояние равновесия.

При увеличении концентрации какого-либо из веществ, участвующих в равновесии, равновесие смещается в сторону расхода этого вещества; при уменьшении концентрации какого-либо из веществ равновесие смещается в сторону образования этого вещества. Например, окисление сернистого газа SO_2 в серный ангидрид SO_3 в присутствии катализатора (Pt или V_2O_5) идет по уравнению:



Если в эту равновесную систему добавить кислород, то в системе усиливается процесс, стремящийся понизит концентрацию кислорода. Равновесие в системе сместится в сторону прямой реакции – образования SO_3 . К этому выводу можно прийти при анализе выражения для константы равновесия:

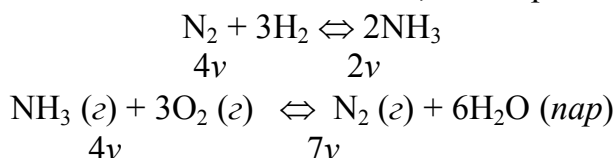
$$K = \frac{[\text{SO}_3]^2}{[\text{SO}_2]^2[\text{O}_2]} \quad \text{где } \Delta G^0 < 0 \text{ и } K > 1$$

Отсюда следует, что повышение концентрации кислорода сдвинет равновесие в сторону прямой реакции и приведет к более полному использованию сернистого газа и к большему выходу серного ангидрида.

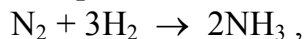
Влияние давления на состояние равновесия.

В результате увеличения давления повышается концентрация реагирующих веществ и вместе с тем скорость реакции.

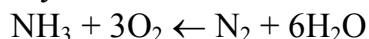
При изменении давления равновесие смещается только тех обратимых реакциях, которые сопровождаются изменением объемов, газообразных веществ:



Повышение давления сдвигает равновесие в сторону меньших объемов:

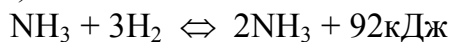


а понижение давления – в сторону больших объемов:

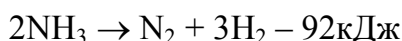


Влияние температуры на состояние равновесия.

Образование аммиака из азота и водорода сопровождается выделением теплоты (экзотермическая реакция):



Поэтому при повышении температуры равновесие сдвигается влево – в сторону разложения аммиака, так как этот процесс идет с поглощением теплоты (эндотермическая реакция):



Отсюда следует вывод: при повышении температуры равновесие смещается в сторону эндотермической, а понижение – в сторону экзотермической реакции.

Примеры решения задач

Пример 1. При 80⁰С некоторая реакция заканчивается за 16 мин. Сколько потребуется времени для проведения реакции при 120⁰С? Температурный коэффициент $\gamma=2$.

Решение. По правилу Вант-Гоффа:

$$V_{t_2} = V_{t_1} \cdot \gamma^{\frac{t_2-t_1}{10}}; \quad V_{120} = V_{80} \cdot \gamma^{(120-80)/10} = V_{80} \cdot 2^4.$$

Отсюда $V_{120}/V_{80} = 2^4 = 16$. При повышении температуры от 80 до 120⁰С скорость реакции возрастает в 16 раз, а следовательно, для проведения реакции потребуется в 16 раз меньше времени, то есть 1 мин.

Пример 2. Во сколько раз изменится скорость прямой реакции в системе $2\text{SO}_2(\text{г}) + \text{O}_2(\text{г}) = 2\text{SO}_3(\text{г})$, если объем газовой смеси уменьшить в три раза?

Решение. Обозначим концентрации реагирующих веществ:

$$[\text{SO}_2] = a, \quad [\text{O}_2] = b, \quad [\text{SO}_3] = c$$

Согласно закону действующих масс скорость прямой реакции

$$V_{\text{пр}} = K \cdot a^2 \cdot b; \quad V'_{\text{обр}} = K_1 \cdot c^2$$

После уменьшения объема в три раза концентрация каждого из реагирующих веществ увеличится в 3 раза:

$$[\text{SO}_2] = 3a, \quad [\text{O}_2] = 3b, \quad [\text{SO}_3] = 3c$$

При новых концентрациях скорость прямой V^1 обратной $V'_{\text{обр}}{}^1$ реакции:

$$V_{\text{пр}}^1 = K \cdot (3a)^2 \cdot 3b = 27 \cdot K \cdot a^2 \cdot b$$

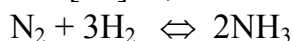
$$V'_{\text{обр}}{}^1 = K_1 \cdot (3c)^2 = 9 \cdot K_1 \cdot c^2$$

Отсюда
$$\frac{V_{\text{пр}}^1}{V_{\text{пр}}} = \frac{27 \cdot K \cdot a^2 \cdot b}{K \cdot a^2 \cdot b} = 27; \quad \frac{V'_{\text{обр}}{}^1}{V'_{\text{обр}}} = \frac{9 \cdot K_1 \cdot c^2}{K_1 \cdot c^2} = 9$$

Следовательно, скорость прямой реакции увеличилась в 27 раз.

Пример 3. Реакция идет по уравнению $\text{N}_2 + 3\text{H}_2 = 2\text{NH}_3$. Концентрации участвующих в ней веществ были: $[\text{N}_2]=0,80$ моль/л; $[\text{H}_2]=1,5$ моль/л; $[\text{NH}_3]=0,10$ моль/л. Вычислите концентрацию водорода и аммиака, когда $[\text{N}_2]=0,5$ моль/л.

Решение.



Исходные концентрации: 0,80 1,5 0,10

Израсходовалось азота 0,80 - 0,5 = 0,30 моль/л

Из 1 моля азота обр. 2 моль NH_3

0,3 моля азота обр. x моль NH_3 x = 0,6 моль/л NH_3

Равновесные концентрации аммиака

$$[\text{NH}_3]_{\text{рав.}} = 0,6 + 0,1 = 0,7 \text{ моль/л.}$$

Из 3 моля водорода обр. 2 моль NH_3

x моля водорода обр. 0,6 моль NH_3 x = 0,9 моль/л H_2

$$[\text{H}_2]_{\text{рав.}} = 1,5 - 0,9 = 0,6 \text{ моль/л.}$$

Таким образом, искомые равновесные концентрации:

$$[\text{NH}_3]_{\text{р}} = 0,70 \text{ моль/л;} \quad [\text{H}_2]_{\text{р}} = 0,6 \text{ моль/л.}$$

Пример 4. Реакция идет по уравнению $\text{H}_2 + \text{J}_2 = 2\text{HJ}$. Константа скорости реакции при некоторой температуре равна 0,16. Исходные концентрации реагирующих веществ:

$[H_2]=0,04$ моль/л; $[J_2]=0,05$ моль/л. Вычислите начальную скорость реакции и ее скорость, когда $[H_2]=0,03$ моль/л.

Решение.



Исходные концентрации 0,04 0,05

Скорость прямой реакции: $V_{пр} = K_1[H_2] \cdot [J_2]$

Скорость обратной реакции: $V_{обр} = K_2[HJ]^2$

При равновесии скорости прямой $V_{пр}$ и обратной $V_{обр}$ реакции равны, а отношение констант этих скоростей постоянно и называется константой равновесия данной системы:

$$K_p = \frac{K_1}{K_2} = \frac{[HJ]^2}{[H_2] \cdot [J_2]} = 16$$

Вычислим начальную скорость реакции, ее скорость когда $[H_2]=0,3$ моль/л:

$$V_{пр} = K_1[H_2] \cdot [J_2] = 0,16 \cdot 0,04 \cdot 0,05 = 3,2 \cdot 10^{-4}$$

$$V_{обр} = K_2[HJ]^2 = 0,16 \cdot 0,03 \cdot 0,04 = 1,92 \cdot 10^{-4}$$

Тема 8 Растворы

Растворы имеют важное значение в жизни и практической деятельности человека. Так, процессы усвоения пищи человеком и животными связаны с переводом питательных веществ в раствор. Растворами являются все важнейшие физиологические жидкости (кров, лимфа и т.д.). Производства, в основе которых лежат химические процессы, обычно связаны с использованием растворов.

Раствором называется твердая или жидкая гомогенная система, состоящая из двух или более компонентов.

Различают газовые, жидкие и твердые растворы.

Газовые растворы. В газообразном состоянии частицы слабо взаимодействуют друг с другом, поэтому газовой раствор при обычном давлении можно считать смесью компонентов. Примером газового раствора служит воздух, состоящий из азота, кислорода, диоксида углерода, паров воды и других газов.

Общее давление газовой смеси равно сумме парциальных давлений компонентов. При повышении давления растворимость жидких и твердых веществ в газах растет. Например, в пар высокого давления переходят из раствора соли, оксиды кремния и другие вещества.

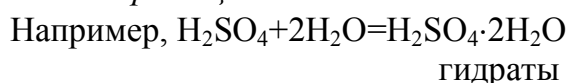
Твердые растворы – это фазы переменного состава, в которых атомы различных элементов расположены в общей кристаллической решетке. Например, сплавы металлов и др.

Металлические твердые растворы благодаря их высокой однородности очень широко используются в машиностроении и приборостроении в качестве конструкционных материалов, устойчивы к окислению и коррозии; некоторые из них сохраняют свою прочность и в области высоких температур. Например, нержавеющая сталь представляет твердый раствор, содержащий 18% хрома, 9% никеля и не более 0,1% углерода в γ -железа.

Жидкие растворы. К жидким растворам относятся растворы газов, жидкостей и твердых веществ в жидких растворителях.

В создании современной физико-химической теории растворов большую роль сыграли работы русских ученых Д.И. Менделеева, И.А. Каблукова, Д.П. Коновалова, Н.А. Измайлова, К.П. Мищенко, О.Я. Самойлова и др.

Химические явления в процессе растворения впервые были отмечены Д.М.Менделеевым. *Химическое взаимодействие молекул растворителя с частицами растворенного вещества называется сольватацией, а получающиеся при этом соединения – сольватами. Взаимодействия частиц растворенного вещества – с водой был назван гидратацией.*



Многие свойства растворов зависит от их концентрации.

Концентрацией раствора называется количество растворенного вещества, содержащиеся в определенном количестве раствора или растворителя.

В химической практике наиболее распространены следующие способы выражения концентрации растворов.

Процентная концентрация выражается (в процентах по массе, %), числом граммов растворенного вещества, содержащимся в 100г раствора. Например, 15%-ный раствор соли в воде означает, что в 100г растворе содержится 15г соли и 85г воды. Этот способ выражения концентрации широко применяется в технике, химической технологии.

Молярная концентрация (молярность раствора, M) определяется числом молей растворенного вещества в 1M раствора. Например, 4M раствора NaCl означает, что в 1л раствора содержится 4моль NaCl.

Нормальная концентрация (нормальность раствора, N или Н) определяется числом эквивалентов (эквивалентных масс) растворенного вещества в 1л раствора. Например, 2N (или 2N) раствор H_2SO_4 означает, что в 1л раствора содержится два эквивалента (две эквивалентные массы) серной кислоты.

Растворы одинаковой молярности реагируют между собой в объемах, пропорциональных стехиометрическим коэффициентам в уравнении реакции. Растворы одинаковой нормальности реагируют в равных объемах (следствие из законов эквивалентов).

В общем случае в химических реакциях объемы реагирующих веществ обратно пропорциональны их нормальностям:

$$V_1 : V_2 = N_2 : N_1 \quad \text{или} \quad V_1 N_1 = V_2 N_2.$$

Моляльная концентрация (моляльность раствора, m) определяется числом молей растворенного вещества в 1кг (1000г) растворителя. Следует отметить, что моляльность раствора в отличие о других способов выражения концентрации, не зависит от температуры, так как для ее определения не используется объем.

Примеры решения задач

Пример 1. Сколько г поваренной соли и воды необходимо для приготовления 2кг 20%-ного раствора?

Решение. 20%-ный растворы содержит 20г соли в 100г раствора. Составляем пропорцию.

$$\begin{array}{l} 20\text{г NaCl} \quad \text{—} \quad 100\text{г раствор} \\ x \text{ г NaCl} \quad \text{—} \quad 2000\text{г раствор} \end{array} \quad x = \frac{20 \cdot 2000}{100} = 400\text{г}$$

Ответ 2кг раствора содержит 400г соли и $(2000-400)=1600\text{г}$ воды.

Пример 2. К 1л 10%-ного раствора KOH (пл.1,092 г/см³). Объем смеси довели до 2л. Вычислите молярную концентрацию полученного раствора.

Решение. Масса одного литра 10%-ного раствора KOH

$$m_1 = V \cdot d = 1000 \cdot 1,092 = 1092 \text{ г.}$$

В этом растворе содержится

100г раствор – 10г КОН

$$1092 \text{ раствор} - x \text{ КОН} \quad x = \frac{1092 \cdot 10}{100} = 109,2 \text{ КОН}$$

Масса второго раствора $m_1 = V \cdot d = 500 \cdot 1,045 = 522,5 \text{ г}$

В этом растворе содержится

100г раствор – 5г КОН

$$522,5 \text{ г раствор} - x \text{ КОН} \quad x = \frac{522,5 \cdot 5}{100} = 26,125 \text{ г КОН}$$

В общем итоге объеме 2л полученного раствора содержание КОН составляет $109,2 + 26,125 = 135,325 \text{ г}$. Отсюда молярность этого раствора ($M_{\text{г КОН}} = 56 \text{ г/моль}$).

56г – 1М

135,325г – x М $x = 135,325 : 56 = 2,4 \text{ М}$

Молярность 1л (2,4:2) = 1,2М.

Пример 3. Какой объем 96%-ной кислоты плотностью $0,84 \text{ г/см}^3$ требуется для приготовления 3л 0,4н раствора?

Решение. Эквивалентная масса $\text{H}_2\text{SO}_4 = M/2 = 98:2 = 49 \text{ г/моль}$.

Для приготовления 3л 0,4н раствора требуется $49 \cdot 0,4 \cdot 3 = 58,8 \text{ г H}_2\text{SO}_4$. Масса 1 см^3 96%-ной кислоты 1,84г. В этом растворе содержится:

$$1,84 \cdot 96 / 100 = 1,776 \text{ г H}_2\text{SO}_4.$$

Следовательно, для приготовления 3л 0,4н раствора надо взять $58,8 : 1,776 = 33,29 \text{ см}^3$ этой кислоты.

По количеству растворенного вещества и по характеру устанавливающего со временем равновесия между растворяемым веществом и растворителем растворы можно разделить на насыщенные и ненасыщенные.

По результату взаимодействия растворяемого вещества с растворителем растворы можно разделить на два типа. Если растворяемое вещество частично или полностью диссоциирует на ионы, такие растворы условно называют *ионными*. Если же растворяемое вещество не диссоциирует на ионы, а распределяется в растворителе в виде отдельных молекул (или их ассоциатов), раствор называется *молекулярным*.

По электрической проводимости растворы делят тоже на два вида: растворы неэлектролитов, не способные проводить электрический ток (к ним относятся молекулярные растворы), и растворы электролитов. Проводящие электрический ток (ионные растворы).

Растворы неэлектролитов

Разбавленные растворы неэлектролитов подчиняются законам идеальных растворов (закон Рауля, Вант-Гоффа, Генри).

Примерами растворов неэлектролитов могут служить растворы кислорода и сахара в воде, углеводов в углеводородах.

Для количественного описания свойств растворов используют модель идеального или истинного раствора. *Идеальным называют раствор, в котором силы межмолекулярного взаимодействия отдельных компонентов (например, А-А, В-В, А-В) одинаковы и между компонентами нет химического взаимодействия.*

Образование такого раствора не сопровождается изменением объема и тепловым эффектом $\Delta V = 0$, $\Delta H = 0$. Поэтому свойства раствора при данных условиях опре-

деляются только концентрацией растворенного вещества. Из реальных растворов лишь разбавленные растворы не электролитов могут по своим свойствам приближаться к идеальным или истинным.

Законы Рауля

Над любой жидкостью растворителем и раствором устанавливаются определенное давление пара. При данной температуре давление насыщенного пара над каждой жидкостью величина постоянная. При растворении в жидкости какого-либо вещества, давление насыщенного пара этого растворителя понижается. Таким образом, давление насыщенного пара над раствором всегда ниже, чем над чистым растворителем при той же температуре. Это вызвано тем, что поверхность растворителя частично занята молекулами нелетучего растворенного вещества и меньше числа молекул растворителя будет испаряться.

Если обозначить давление насыщенного пара растворителя через P_0 , а давление насыщенного пара над раствором через P , то разность $P_0 - P = \Delta P$ покажет понижение давления насыщенного пара растворителя. Отношение этой разности к давлению насыщенного пара чистого растворителя называются *относительным пониженным давлением насыщенного пара растворителя*:

$$(P_0 - P)/P_0 \quad \text{или} \quad \Delta P/P_0$$

Согласно закону Рауля (1887) относительное понижение давления пара растворителя равно отношению молей n растворенного вещества к общему числу молекул $N+n$ в растворе (растворителя и растворенного вещества):

$$(P_0 - P)/P_0 = n/N + n \quad \text{или} \quad \Delta P/P_0 = n/N + n$$

Пример. При 25°C давление насыщенного пара воды составляет 3,166кПа (23,75 мм.рт.стл.). Найти при той же температуре давление насыщенного пара 5%-ного водного раствора карбамида (мочевины) $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$.

Решение. Для расчета по формуле $P_1 = N_1 P_0$ нужно вычислить мольную долю растворителя N_1 . В 100г раствора содержится 5г карбамида (мольная масса 60,05г/моль) и 95г воды (мольная масса 18,02г/моль). Количество воды и карбамида соответственно равны:

$$n_1 = 95/18,02 = 5,272 \text{ моль}; \quad n_2 = 5/60,05 = 0,083 \text{ моль}.$$

Находим мольную долю воды

$$N = \frac{n_1}{n_1 + n_2} = \frac{5 \cdot 279}{5,272 + 0,083} = \frac{5,272}{5,355} = 0,985$$

Следовательно

$$P_1 = 0,985 \cdot 3,166 = 3,119 \text{ кПа (или 23,31 мм.рт.ст.)}$$

Кипение и замерзание растворов

Индивидуальные вещества характеризуются строго определенными температурами кипения, плавления или кристаллизации. Так, вода при нормальном атмосферном давлении (760мм.рт.ст.) кипит при 100°C и кристаллизуется при температуре 0°C .

Присутствие растворенного вещества повышает температуру кипения и понижает температуру замерзания растворителя и тем сильнее, чем концентрированнее раствор.

Разность между температурами кипения и чистого растворителя называют повышением температуры кипения раствора ($\Delta t_{\text{кин}}$). Разность между температу-

рами замерзания чистого растворителя и раствора называют понижением температуры замерзания раствора ($\Delta t_{\text{зам}}$).

Всякая жидкость начинает кипеть при той температуре, при которой давление ее насыщенного пара достигает величины внешнего давления. Например, вода под давлением 760 мм.рт.ст. кипит при температуре 100°C потому, что (при этой температуре давления водяного пара как раз равно 101,3 кПа). Если же растворитель в воде какое-нибудь нелетучее вещество, то давление ее пара понизится. Чтобы довести давление пара полученного раствора до 101,3 кПа, нужно нагревать раствор выше 100°C . Отсюда следует, что температура кипения раствора всегда выше температуры кипения чистого растворителя. Аналогично объясняется и понижение температуры замерзания растворов.

Изучая замерзание и кипения растворов, Рауль установил, что для разбавленных растворов неэлектролитов повышение температуры кипения и понижение температуры замерзания пропорциональны концентрации раствора:

$$\Delta t_{\text{кип}} = E_m \quad \Delta t_{\text{зам}} = K_m$$

здесь m – мольно-массовая концентрация (моляльность); E и K – эбуллиоскопическая и криоскопическая постоянные, зависящие только от природы растворенного вещества. для воды криоскопическая постоянная K равна 1,86, эбуллиоскопическая постоянная E равна 0,52. Для бензола $K=5,07$; $E=2,6$. На измерениях температур кипения и замерзания растворов основаны эбуллиоскопический и криоскопический методы определения молекулярных масс веществ.

Примеры решения задач

Пример 1. Раствор, содержащий 11,04 г глицерина в 800 г воды, кристаллизуется при $-0,279^{\circ}\text{C}$. Вычислите мольную массу глицерина.

Решение. Температура кристаллизации чистой воды 0°C , следовательно, понижение температуры кристаллизации $\Delta t = 0 - (-0,279) = 0,279^{\circ}\text{C}$.

Масса глицерина m (г) приходящая на 1000 г воды

$$11,04 \text{ г глицерин} \quad 800 \text{ г } \text{H}_2\text{O}$$

$$m \quad \text{глицерина} \quad 1000 \text{ г } \text{H}_2\text{O} \quad m = \frac{11,04 \cdot 1000}{800} = 13,8$$

Подставляя в уравнение $M = K \frac{m}{\Delta t}$ данные, вычисляем мольную массу глицерина:

$$M = \frac{1,86 \cdot 13,8}{0,279} = 92 \text{ г/моль.}$$

Пример 2. Вычислите температуры кристаллизации и кипения 2%-ного водного раствора глюкозы $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$.

Решение. По закону Рауля понижение температуры кристаллизации и повышение температуры кипения раствора (Δt) по сравнению с температурами кристаллизации и кипения растворителя выражаются уравнением

$$\Delta t = K \cdot \frac{m \cdot 100}{M \cdot m_1} \quad (18)$$

где K – криоскопическая и эбуллиоскопическая константа.

Для воды они соответственно равны 1,86 и $0,52^{\circ}$; m и M – соответственно масса растворенного вещества и его мольная масса; m_1 – масса растворителя.

Понижение температуры кристаллизации 2% - раствора $C_6H_{12}O_6$ находим (18):

$$\Delta t = 1,86 \cdot \frac{2100}{180 \cdot 98} = 0,21^{\circ}$$

Вода кристаллизуется при $0^{\circ}C$, следовательно, температуры кристаллизации раствора $0-0,21=-0,21^{\circ}C$.

Из формулы (18) находим и повышение температуры кипения 2%-ного раствора:

$$\Delta t = 0,52 \cdot \frac{2100}{180 \cdot 98} = 0,06^{\circ}$$

Вода кипит при $100^{\circ}C$, следовательно, температура кипения этого раствора $100+0,06=100,06^{\circ}C$.

Осмотическое давление

Частицы растворимого вещества и растворителя находятся в беспорядочном тепловом движении и равномерно распределяются по всему объему раствора. Например, $KMnO_4$ в воде.

Явление самопроизвольного распространения частиц одного вещества в среде другого называется диффузией.

Молекулы растворителя и растворенного вещества будут диффундировать в том направлении, где их концентрация ниже. Например, если $C_1 > C_2$, то молекулы растворителя большей скоростью будут переходить в раствор с концентрацией C_1 , а молекулы растворенного вещества – в раствор с концентрацией C_2 .

Если на границе между концентрированным раствором и чистым растворителем поместить полупроницаемую перегородку, то происходит односторонняя диффузия. Такая *односторонняя диффузия называется осмосом.*

В 1886г. голландский химик, физик Вант-Гофф показал, что для растворов неэлектролитов невысоких концентраций зависимость осмотического давления от концентрации и температуры растворов выражается уравнением

$$P_{осм} = C \cdot R \cdot T$$

где C – молярная концентрация неэлектролита.

R – универсальная газовая постоянная $8,314 \text{ Дж/моль} \cdot \text{К}$.

T – абсолютная температура, K .

Молярность раствора C – это отношение числа молей растворенного вещества (n) к объему раствора $v(l)$.

$$C = \frac{n}{v}$$

n – г/моль вещества, M – молярная масса,

а число г/моль вещества равно его массе m , деленной на молярную массу:

$$n = \frac{m}{M} \quad \text{отсюда} \quad C_M = \frac{m}{M \cdot v} \quad \text{– молярность раствора.}$$

Подставляя это значение в уравнение Вант-Гоффа ($P=C \cdot R \cdot T$) получаем:

$$P \cdot V = \frac{m}{M} \cdot R \cdot T$$

Полученное уравнение по форме напоминает уравнение состояния идеального газа Клапейрона – Менделеева. Это уравнение позволяет по величине осмотического дав-

ления раствора определять молярную массу (а значить и относительную молекулярную массу растворенного вещества)

$$M = \frac{m \cdot R \cdot T}{P \cdot V}$$

Примеры решение задач

Пример 1. Вычислите осмотическое давление раствора содержащего в 1,5л 135г глюкозы $C_6H_{12}O_6$ при $0^{\circ}C$.

Решение. Вычислим массу глюкозы в 1л раствора:

1,5л раствора содержат 135г $C_6H_{12}O_6$

X=90г глюкозы

козы

1л раствора содержат Xг $C_6H_{12}O_6$

Молярная масса глюкозы составляет 180г/моль. Тогда

$$P_{осм} = m \cdot R \cdot T / M = 90 \cdot 8,314 \cdot 273 / (180 \cdot 10^{-3}) = 11,34 \cdot 10^5 \text{ Па}$$

Пример 2. Определить молярную массу вещества, если в 5л его раствора содержится 25г вещества. Осмотическое давление этого раствора равно $0,23 \cdot 10^5$ Па при $20^{\circ}C$.

Решение. В 1л раствора содержится 4г вещества.

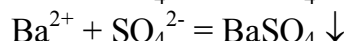
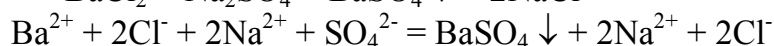
$P_{осм} = m \cdot R \cdot T / M$, отсюда

$$M = \frac{m \cdot R \cdot T}{P_{осм}} = \frac{5 \cdot 8,314 \cdot 293}{0,23 \cdot 10^5 \cdot 10^{-3}} = 106 \frac{\text{г}}{\text{моль}}$$

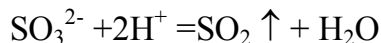
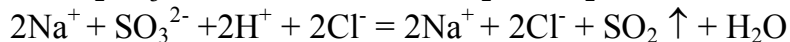
Ионные реакции в растворах

Реакция в раствора электролитов обычно заключаются во взаимодействии между ионами растворенных веществ. Сущность их сводится к соединению ионов в молекулы новых веществ. Поэтому обязательным условием протекания реакций является образование малорастворимых (например, $Cu(OH)_2$, $Al(OH)_3$, $Fe(OH)_3$, $CaCO_3$ и др.) или слабодиссоциирующих (например, H_2O , CH_3COOH , NH_3) веществ, их записывают в молекулярной форме.

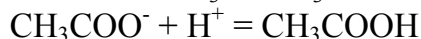
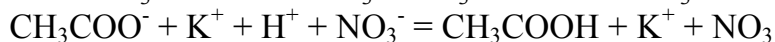
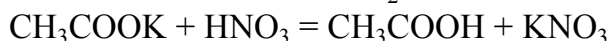
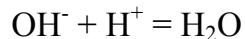
Пример 1. $BaCl_2 + Na_2SO_4 = BaSO_4 \downarrow + 2NaCl$



Пример 2. $Na_2SO_3 + 2HCl = 2NaCl + SO_2 \uparrow + H_2O$



Пример 3. $KOH + HCl = KCl + H_2O$



В этих уравнениях растворимые электролиты, поскольку они полностью диссоциированы, записывают в виде ионов.

Электролитическая диссоциация воды. Водородный показатель

Опыт показывает, что даже химически чистая вода проводит электрический ток хотя и очень слабо. Эта проводимость возникает за счет диссоциации молекул воды: $H_2O \rightleftharpoons H^+ + OH^-$.

В чистой воде $[H^+] = [OH^-]$.

Измерения проводимости чистой воды показали, что при 22°C степень ее диссоциации $d=1,8 \cdot 10^{-9}$. Так как в 1л воды содержится 55,5 моль H_2O (1000:18), то концентрация ионов будет равна:

$$[H^+] = [OH^-] = 1,8 \cdot 10^{-9} \cdot 55,5 = 10^{-7} \text{ (моль/л)}.$$

Согласно закону действующих масс можно вывести константу диссоциации воды:

$$K_d = \frac{[H^+] \cdot [OH^-]}{[H_2O]}$$

Отсюда следует, что выражение $[H^+] \cdot [OH^-] = K_d[H_2O]$ является постоянным при данной температуре (концентрация недиссоциированных молекул воды практически равно общему числу молей H_2O в 1л воды).

Эту величину $K_b = [H^+] \cdot [OH^-]$ называют *ионным произведением воды*.

При 22°C она равна 10^{-14} (моль/л)², поскольку концентрации ионов равны 10^{-7} моль/л.

Для характеристики кислотности (щелочности) среды введен специальный параметр – водородной показатель, или pH . Водородным показателем или pH называется взятый с обратным знаком десятичный логарифм активности водородных ионов в растворе:

$$pH = \lg a_{H^+}$$

При $pH < 7$ ($a_{H^+} > 10^{-7}$ моль/л) реакция раствора кислая,

При $pH > 7$ ($a_{H^+} < 10^{-7}$ моль/л) реакция щелочная,

При (295-298К) $pH=7$ ($a=10^{-7}$ моль/л) реакция нейтральная.

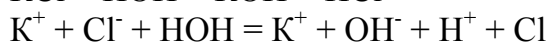
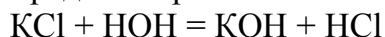
Гидролиз солей. *Взаимодействие солей с водой, сопровождающееся изменением концентрации ионов водорода, называется гидролизом.*

Если рассматривать соли как продукты взаимодействия кислот с основаниями, то в зависимости от их силы различают четыре типа солей:

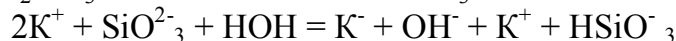
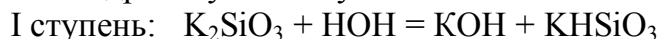
1. Соли, образованные сильной кислотой и сильным основанием;
2. Соли, образованные слабой кислотой и сильным основанием;
3. Соли, образованные сильной кислотой и слабым основанием;
4. Соли, образованные слабой кислотой и слабым основанием.

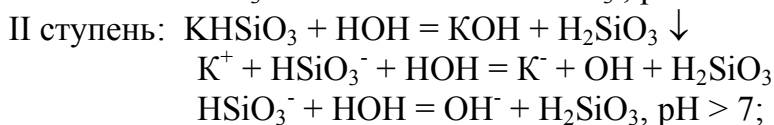
Реакция гидролиза связана с силой кислот и оснований, образовавших соли.

Соли, образованные сильной кислотой и сильным основанием, гидролизу не подвергаются, т.к. ионы H^+ и OH^- не образуют с ними малодиссоциирующих веществ. Поэтому в растворе концентрация ионов H^+ и OH^- остается без изменения, следовательно, $pH=7$ и среда нейтральная.

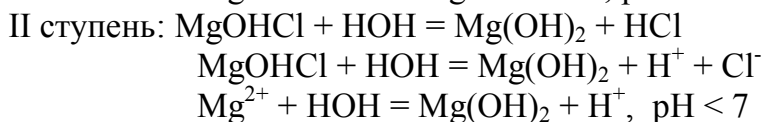
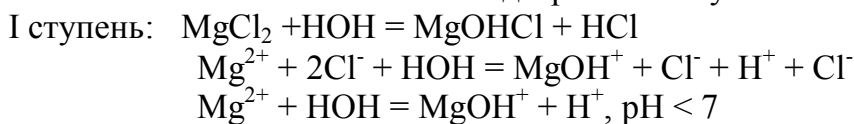


Соли, образованные сильным основанием и слабой кислотой, образуют при гидролизе ионы OH^- и среда становится щелочной ($pH > 7$). Соли многоосновных слабых кислот гидролизуются ступенчато:

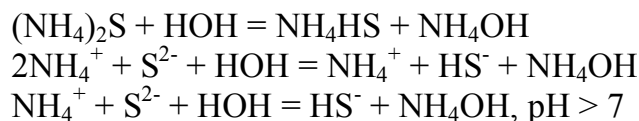




Соли, образованные сильными кислотами и слабыми основаниями, гидролизуются по катиону; при этом повышается концентрация ионов H^+ , среда становится кислой. Соли многовалентных металлов подвергаются ступенчатому гидролизу:



Соли слабых кислот и слабых оснований легко гидролизуются, при этом реакция среды зависит, соответственно, от степени диссоциации образовавшихся кислот и оснований:



Можно производить различные расчеты по классам неорганических соединений.

Примеры решения задач

Пример 1. Составьте ионно-молекулярные и молекулярные уравнения гидролиза солей: а) KCN, б) Na_2CO_3 , в) ZnSO_4 . Определите реакцию среды растворов этих солей.

Решение. а) Цианид калия KCN – соль одноосновной кислоты HCN и сильного основания KOH. При растворении в воде молекулы KCN полностью диссоциируют на катионы K^+ и анионы CN^- . Катионы K^+ не могут связывать ионы OH^- воды, так как KOH – сильный электролит. Анионы же CN^- связывают ионы H^+ воды, образуя молекулы слабого электролита HCN. Соль гидролизуеться, как говорят, по аниону. Ионно-молекулярное уравнение гидролиза



или в молекулярной форме

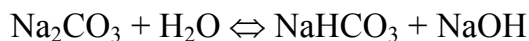


В результате гидролиза в растворе появляется некоторый избыток ионов OH^- , поэтому раствор KCN имеет щелочную реакцию ($\text{pH} > 7$).

б) Карбонат натрия Na_2CO_3 – соль слабой многоосновной кислоты и сильного основания. В этом случае анионы соли CO_3^{2-} , связывая водородные ионы воды, образуют анионы кислой соли HCO_3^- , а не молекулы H_2CO_3 , так как ионы HCO_3^- диссоциируют гораздо труднее, чем молекулы H_2CO_3 . В обычных условиях гидролиз идет по первой ступени. Соль гидролизуеться по аниону. Ионно-молекулярное уравнение гидролиза

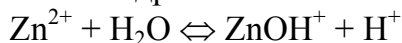


или молекулярной форме

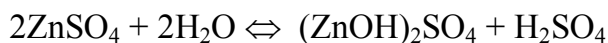


В растворе появляется избыток ионов OH^- , поэтому раствор Na_2CO_3 имеет щелочную реакцию ($\text{pH} > 7$).

в) Сульфат цинка $ZnSO_4$ - соль слабого многокислотного основания $Zn(OH)_2$ и сильной кислоты H_2SO_4 . В этом случае катионы Zn^{2+} связывают гидроксильные ионы воды, образуя катионы основной соли $ZnOH^+$. Образование молекул $Zn(OH)_2$ не происходит, так как ионы $ZnOH^+$ диссоциируют гораздо труднее, чем молекулы $Zn(OH)_2$. В обычных условиях гидролиз идет по первой ступени. Соль гидролизуется по катиону. Ионно-молекулярное уравнение гидролиза



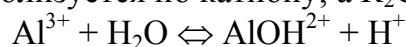
или молекулярной форме



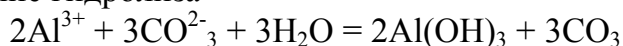
В растворе появляется избыток ионов OH^- , поэтому раствор Na_2CO_3 имеет щелочную реакцию ($pH > 7$).

Пример 2. Какие продукты образуются при смешивании растворов $Al(NO_3)_3$ и K_2CO_3 ? Составьте ионно-молекулярное и молекулярное уравнение реакции.

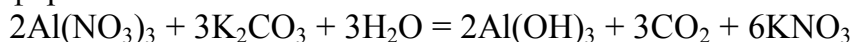
Решение. Соль $Al(NO_3)_3$ гидролизуется по катиону, а K_2CO_3 – по аниону:



Если растворы этих солей находятся в одном сосуде, то идет взаимное усиление гидролиза каждой из них, ибо ионы H^+ и OH^- образуют молекулу слабого электролита H_2O . При этом гидролитическое равновесие сдвигается вправо и гидролиз каждой из взятых солей идет до конца с образованием $Al(OH)_3$ и CO_2 (H_2CO_3). Ионно-молекулярное уравнение гидролиза



молекулярной форме



Тема 8

Окислительно – восстановительные реакции

Реакции, сопровождающиеся изменением степени окисления атомов, входящих в состав участвующих в них веществ, называются *окислительно – восстановительными*. Эти изменение происходит вследствие переходе электронов от одних атомов или ионов к другим.

Окислителем называется вещество, содержащее элемент, присоединяющий электроны. В результате реакции положительная степень окисления уменьшается, а отрицательная увеличивается.

Восстановителем называется вещество, содержащее элемент, отдающий свои электроны. В результате реакции отрицательная степень окисления восстановителя уменьшается, а положительная увеличивается.

Окислением называется процесс потери электронов, восстановлением – процесс присоединения электронов.

Процесс окисления всегда сопровождается одновременно процессом восстановления, и наоборот, причем, общее число электронов, принимаемых окислителем, равно общему числу электронов отдаваемых восстановителем.

Процессы окисления – восстановления зависят от характера среды, в которой они протекают. Это связано с тем, что часто вещества проявляют свои окислительные, или восстановительные свойства только в определенной среде: кислой, нейтральной или щелочной.

Необходимо обратить внимание также на реакции самоокисления – самовосстановления, в которых некоторые молекулы, атомы или ионы одного и того же вещества являются восстановителями, а другие – окислителями.

Атомы того или иного элемента в своей высшей степени окисления не может ее повысить (отдать электроны) и проявляет только окислительные свойства, а в своей низшей степени окисления не может ее понизить (принять электроны) и проявляет только восстановительные свойства.

Атом же элемента, имеющий промежуточную степень окисления, может проявлять как окислительные, так и восстановительные свойства.

Например:

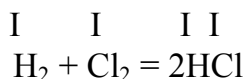
N^{5+} (HNO_3); S^{6+} (H_2SO_4) проявляет только окислительные свойства.

N^{4+} (HNO_2); S^{4+} (SO_2) проявляет окислительные и восстановительные свойства.

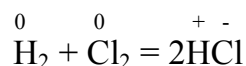
N^{3-} (NH_3); S^{2-} (H_2S) проявляет только восстановительные свойства.

При окислительных – восстановительных реакциях валентность атомов может и не меняться. Например, в окислительно – восстановительной реакции $H_2 + Cl_2 = 2HCl$.

Валентность атомов водорода и хлорида и после реакции равна единице. Валентность определяет число связей, образованных данным атомом, и поэтому знака не имеет.



Изменилась их степень окисления. Степень же окисления имеет знак плюс или минус.



Составление химических уравнений окислительно – восстановительных реакций

При составлении уравнения окислительно – восстановительной реакции необходимо:

1. Написать схему реакции.
2. Определить степень окисления атомов и ионов, участвующих в реакции.
3. Определить восстановитель и окислитель.
4. Определить число отдаваемых и принимаемых ими электронов.
5. Составить баланс электронов уравнения.
6. Найти коэффициенты для восстановителя и окислителя, принимая во внимание, что общее число электронов, отданных восстановителем, должно равняться общему числу электронов, принятых окислителем.
7. Перенести эти коэффициенты в схему реакции.
8. Уравнять ионы металлов.
9. Уравнять кислотные остатки.
10. Уравнять ионы водорода.
11. Уравнять ионы кислорода.

Примеры решения задач

Пример 1. Могут ли происходить окислительно – восстановительные реакции между следующими веществами?

а) H_2S и HJ б) H_2SO_3 и $HClO_4$?

Решение.

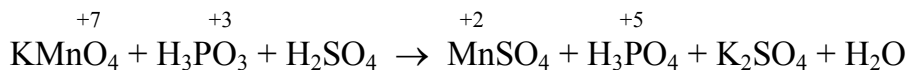
а) Степень окисления серы в $H_2S = -2$; йода в $HJ = -1$.

Так как и сера и йод находятся в своей низшей степени окисления, то оба взятые вещества проявляют только восстановительные свойства и взаимодействовать друг с другом не могут.

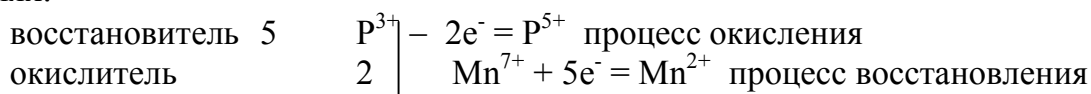
б) Степень окисления серы в $\text{H}_2\text{SO}_3 = +4$ (промежуточная); $\text{HClO}_4 = +7$ (высшая).

Взятые вещества могут взаимодействовать. H_2SO_3 в этом случае будет проявлять восстановительные свойства.

Пример 2. Составьте уравнения окислительно – восстановительной реакции, идущей по схеме:



Решение. Если в условии задачи даны как исходные вещества, так и продукты их взаимодействия, то написание уравнения реакции сводится, как правило, к нахождению и расстановке коэффициентов. Коэффициенты определяют методом электронного баланса с помощью электронных уравнений. Вычисляем, как изменяют свою степень окисления восстановитель и окислитель, и отражаем это в электронных уравнениях:

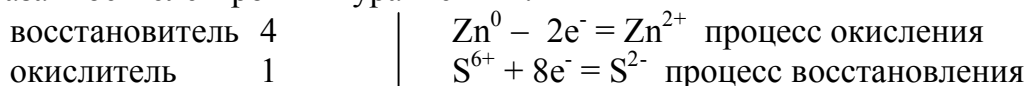


Общее наименьшее кратное для отданных и принятых электронов десять. Разделив это число на 5, получаем коэффициент 2 для окислителя и продукта его восстановления, а при делении 10 на 2 получаем коэффициент 5 для восстановителя и продукта его окисления. Коэффициент перед веществами, атомы которых не меняют свою степень окисления, находят подбором. Уравнение реакции будет иметь вид:

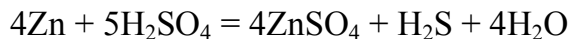


Пример 3. Составьте уравнение реакции взаимодействия цинка с концентрированной серной кислотой, учитывая максимальное восстановление последней.

Решение. Цинк, как любой металл, проявляет только восстановительные свойства. В концентрированной серной кислоте окислительную функцию несет сера (+6). Максимальное восстановление серы означает, что она приобретает минимальную степень окисления. Минимальная степень окисления серы как *p*-элемента VIA группы равна – 2. Цинк как металл IIВ группы имеет постоянную степень окисления +2. Отражаем сказанное в электронных уравнениях:



Составляем уравнение реакции:



Перед H_2SO_4 стоит коэффициент 5, а не 1, ибо четыре молекулы H_2SO_4 идут на связывание четырех ионов Zn^{2+} .

Тема 9

Гальванические элементы

Процессы взаимного превращения химической и электрической энергии называют электрохимическими процессами. Их можно разделить на две основные группы: 1. Процессы превращения химической энергии в электрическую (в гальванических элементах); 2. Процессы превращения электрической энергии в химическую (электролиз).

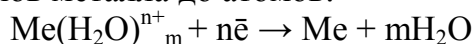
Электрохимическая система состоит из двух электродов и ионного проводника между ними. Электроды замыкаются металлическим проводником. Ионным провод-

ником (проводник 2-го рода) служат растворы или расплавы электролитов, а также твердые электролиты.

Кристаллическая решетка металла состоит из положительно заряженных ионов (катионы) и свободных валентных электронов (электронные газы). При погружении металла в водный раствор его соли полярные молекулы воды, взаимодействуя с катионами металлической решетки на ее поверхности, способствуют переходу катионов из металла в раствор. Следует подчеркнуть, что катионы в металлической решетке существенно отличаются от гидратированных ионов этого же металла в растворе. Благодаря гидратации перехода ионов в раствор (процесс ионизации) становится энергетически выгодным:



Он приводит к нарушению первоначальной электронейтральности металла и раствора. Металл заряжается отрицательно, а слой электролита около него - положительно. Положительно заряженные ионы из раствора притягиваются к отрицательно заряженной поверхности металла. На границе металл-раствор возникает двойной электрический слой. Между металлом и раствором возникает разность потенциалов, которая называется электродным потенциалом. По мере перехода ионов в раствор растет отрицательный заряд поверхности металла и положительный заряд раствора, что препятствует окислению металла. Наряду с этой реакцией протекает обратная реакция - восстановление ионов металла до атомов:



Через некоторое время устанавливается химическое равновесие и оно записывается в виде

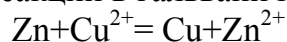


Гальванический элемент состоит из медной пластины, погруженной в раствор CuSO_4 , и цинковой пластины, погруженной в раствор ZnSO_4 . Для предотвращения прямого воздействия окислителя и восстановителя электроды отделены друг от друга пористой перегородкой. На поверхности цинковой пластины возникает двойной электрический слой и устанавливается равновесие.



В результате протекания этого процесса возникает электродный потенциал цинка. На поверхности медной пластины тоже возникает двойной электрический слой и устанавливается равновесие $\text{Cu} \leftrightarrow \text{Cu}^{2+} + 2\bar{e}$ поэтому возникает электродный потенциал меди. Потенциал цинкового электрода имеет более отрицательное значение, чем потенциал медного электрода, поэтому при замыкании внешней цепи электроны будут переходить от цинка к меди. При этом возникают самопроизвольные процессы растворения цинка на цинковом электроде, выделения меди на медном электроде, а также движения ионов в растворе: анионов (SO_4^{2-}) к аноду, катионов (Cu^{2+} , Zn^{2+}) к катоду.

Суммарные электродные реакции в гальваническом элементе:



Схему этого гальванического элемента можно представить:



Таким образом, внутри гальванического элемента идет химическая реакция, а во внешней цепи элемента протекает электрический ток, т.е. в гальваническом элементе происходит превращение химической энергии в электрическую. С помощью гальванического элемента можно совершить электрическую работу за счет химической реакции.

Зная стандартные электродные потенциалы металлов, легко определить ЭДС любого элемента, состоящего из двух металлов, погруженных в раствор их солей по формуле

$$\text{ЭДС} = E^0_{\text{катод}} - E^0_{\text{анод}}$$

Например, ЭДС медно-цинкового гальванического элемента:

$$\text{ЭДС} = 0,34 - (-0,76) = 1,1 \text{ В}$$

Электродный потенциал металла зависит от концентрации его ионов в растворе. Если концентрация ионов металла в растворе больше или меньше одного грамм-ион/л, то электродный потенциал определяется по формуле Нернста:

$$E = E^0 + \frac{RT}{nF} \cdot \ln \frac{[O_x]}{[Red]}$$

Заменяя \ln на \lg , получаем

$$E = E^0 + \frac{2,3RT}{nF} \cdot \lg \frac{[O_x]}{[Red]}$$

После подстановки в него значений R , F и T (25°C 298K) уравнение приобретает следующий вид: $E = E^0 + 0,059/n \cdot \lg C$

где E - потенциал металлов при данной концентрации ионов; E^0 - стандартный электродный потенциал, n - число электронов, участвующих в процессе, C - концентрация ионов металла в растворе, моль/л.

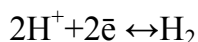
Водородный электрод

Для сравнения химической активности металлов составляют гальванические элементы, в которых один электрод является стандартным (водородным).

Водородный электрод состоит из платиновой пластины, покрытой рыхлым слоем платины и погруженной в двухнормальный раствор серной кислоты.

Обычно для насыщения поверхности платины водород продувается через электролит так, чтобы пузырьки газа омывали электрод. При контакте платины с молекулярным водородом происходит адсорбция водорода на платине. Адсорбированный водород, взаимодействуя с молекулами воды, переходит в раствор в виде ионов, оставляя в платине электроны. При этом платина заряжается отрицательно, а раствор - положительно. Возникает скачок потенциала между платиной (водородным электродом) и раствором.

Наряду с переходом ионов в раствор идет обратный процесс восстановления ионов H^+ с образованием молекул водорода. Равновесие на водородном электроде можно представить в виде

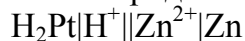


Абсолютное значение потенциала водородного электрода неизвестно, но условно считают за нуль потенциал стандартного водородного электрода, т.е. потенциал при $p_{\text{H}_2} = 1$ (101 кПа) и концентрация ионов водорода в растворе.

$$a_{\text{H}^+} = 1 \text{ моль/л}$$

Для определения потенциалов по водородной шкале собирают гальванический элемент, одним из электродов которого является измеряемый (напр, Zn), а вторым - стандартный водородный электрод.

Схему такого элемента записывают следующим образом: слева - водородный электрод, справа - измеряемый электрод. Например, схема гальванического элемента для измерения потенциала цинкового электрода имеет вид:



А схема элемента для измерения потенциала медного электрода



ЭДС элемента равна разности потенциалов правого (E_{Cu}) и левого (E_{H}) электрода

$$\text{ЭДС} = E_{\text{Cu}}^0 - E_{\text{H}}^0 = 0,34 \text{ В}$$

В этом уравнении E_{H} принимается условно равным нулю, тогда ЭДС измеряемого элемента будет равна потенциалу меди.

Ниже приводятся стандартные электродные потенциалы некоторых веществ. Стандартные потенциалы металлов указывают на меру восстановительной способности атомов металла. Чем более отрицательное значение имеет потенциал металла, тем более сильной восстановительной способностью он обладает (Например, литий, натрий).

Таблица 6.

Стандартные потенциалы металлических и газовых электродов при 298К

Электродная реакция	$E^0, \text{В}$	Электродная реакция	$E^0, \text{В}$
$\text{Li}^+ + e^- \leftrightarrow \text{Li}$	-3,04	$2\text{H}^+ + 2e^- \leftrightarrow \text{H}_2$	0,0
$\text{K}^+ + e^- \leftrightarrow \text{K}$	-2,92	$\text{Cu}^{2+} + 2e^- \leftrightarrow \text{Cu}$	+0,34
$\text{Ca}^{2+} + 2e^- \leftrightarrow \text{Ca}$	-2,87	$\text{O}_2 + 4e^- + 2\text{H}_2\text{O} \leftrightarrow 4\text{OH}^-$	+0,401
$\text{Na}^+ + e^- \leftrightarrow \text{Na}$	-2,71	$\text{Hg}^{2+} + 2e^- \leftrightarrow \text{Hg}$	+0,79
$\text{Mg}^{2+} + 2e^- \leftrightarrow \text{Mg}$	-2,36	$\text{Ag}^+ + e^- \leftrightarrow \text{Ag}$	+0,80
$\text{Al}^{3+} + 3e^- \leftrightarrow \text{Al}$	-1,66	$\text{Pd}^{2+} + 2e^- \leftrightarrow \text{Pd}$	+0,99
$\text{Mn}^{2+} + 2e^- \leftrightarrow \text{Mn}$	-1,18	$\text{Pt}^{2+} + 2e^- \leftrightarrow \text{Pt}$	+1,19
$\text{Zn}^{2+} + 2e^- \leftrightarrow \text{Zn}$	-0,76	$\text{Cl}_2 + 2e^- \leftrightarrow 2\text{Cl}^-$	+1,36
$\text{Fe}^{2+} + 2e^- \leftrightarrow \text{Fe}$	-0,44	$\text{Au}^{3+} + 3e^- \leftrightarrow \text{Au}$	+1,50
$\text{Cd}^{2+} + 2e^- \leftrightarrow \text{Cd}$	-0,40	$2\text{NO} + 4\text{H}^+ + 4e^- \leftrightarrow \text{N}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$	+1,68
$\text{Ni}^{2+} + 2e^- \leftrightarrow \text{Ni}$	-0,25	$\text{Au}^+ + e^- \leftrightarrow \text{Au}$	+1,69
$\text{Sn}^{2+} + 2e^- \leftrightarrow \text{Sn}$	-0,14	$\text{F}_2 + 2e^- \leftrightarrow 2\text{F}^-$	+2,84
$\text{Pb}^{2+} + 2e^- \leftrightarrow \text{Pb}$	-0,13		

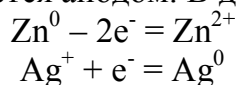
Примеры решения задач

Пример 1. Напишите уравнения реакций, происходящих при работе гальванического элемента, состоящего из цинковой и серебряной пластин, опущенных в растворы своих солей с концентрацией катионов, равной 1 моль/л.

Решение: Стандартные электродные потенциалы цинкового и серебряного электродов соответственно равны:

$$E_{\text{Zn}}^0 | \text{Zn}^{2+} = -0,76 \text{ В}; E_{\text{Ag}}^0 | \text{Ag}^+ = +0,80 \text{ В}.$$

Металл, имеющий более отрицательное значение электродного потенциала при работе гальванического элемента, является анодом. В данном случае протекают реакции:



т.е. цинк является анодом, растворяется при работе гальванического элемента, а серебро осаждается в виде металла на катоде

$$\text{ЭДС} = E^0 \text{ катода} - E^0 \text{ анода} = +0,8 - (-0,76) = 1,56 \text{ В}.$$

Пример 2. Исходя из величины стандартных электродных потенциалов и значения энергии Гиббса ΔG^0_{298} , укажите, можно ли в гальваническом элементе осуществить следующую реакцию: $\text{Fe}^0 + \text{Cd}^{2+} \leftrightarrow \text{Fe}^{2+} + \text{Cd}^0$

Решение: В этом гальваническом элементе отрицательным будет железный электрод, положительным – кадмиевый.

Схема гальванического элемента



Пользуясь таблицей стандартных потенциалов, определяем ЭДС этого элемента:

$$\text{ЭДС} = E_{\text{Cd}}^0 | \text{Cd}^{2+} - E_{\text{Fe}}^0 | \text{Fe}^{2+} = -0,40 - (-0,44) = 0,04.$$

Изменение величины энергии Гиббса с изменением величины ЭДС связано соотношением $\Delta G^0_{298} = -nFE_1$, где ΔG^0_{298} – изменение энергии Гиббса, n-число электронов, принимающих участие в реакции, F- число Фарадея, E_1 - ЭДС гальванического элемента находим $\Delta G^0_{298} = -2 \cdot 96500 \cdot 0,04 = -7720$ Дж так как $E_1 > 0$, $\Delta G^0_{298} < 0$, следовательно, данную реакцию можно осуществить в гальваническом элементе. Реакция в прямом направлении идет самопроизвольно.

Пример 3. Стандартный электродный потенциал никеля (-0,25В) больше, чем кобальта (-0,277В). Изменится ли это соотношение, если измерить потенциал никеля в растворе его ионов с концентрацией 0,001 моль/л, с потенциалом кобальта – в растворе с концентрацией 0,1 моль/л?

Решение. Электродный потенциал металла (E) зависит от концентрации его ионов в растворе. эта зависимость выражается уравнением Нернста:

$$E = E^0 + \frac{0,059}{n} \lg C$$

где E^0 – стандартный электронный потенциал;

n – число электронов, принимающих участие в процессе;

C – концентрация (активность) гидратированных ионов металла в растворе, моль/л;

Определим электродные потенциал никеля и кобальта при данных в условии концентрациях:

$$E_{Ni^{2+}/Ni} = -0,25 + \frac{0,059}{2} \lg 10^{-3} = -0,339В.$$

$$E_{Co^{2+}/Co} = -0,277 + \frac{0,059}{2} \lg 10^{-1} = -0,307В.$$

Таким образом, при изменившейся концентрации потенциал кобальта стал больше потенциала никеля.

Схема такого гальванического элемента:



Следовательно кобальт является катодом.

Тема 10

Электролиз

В основе как гальванического элемента, так и электролиза лежат окислительно-восстановительные реакции. Но, при электролизе, как мы знаем, электрическая энергия превращается в химическую.

Электролизом называется окислительно-восстановительные реакции, протекающие при прохождении постоянного электрического тока через расплав или раствор электролита.

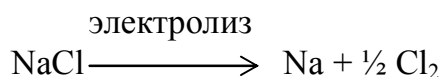
Электролиз проводят в электрической ванне, которая называется электролизёром.

Эта система состоит из двух электродов и электролита. Катод подключается к отрицательному полюсу, анод к положительному полюсу постоянного тока. На катоде идет восстановление, поэтому катод является восстановителем. Рассмотрим электродные реакции на примере электролиза расплава хлорида натрия. В расплаве NaCl имеются ионы Na^+ . Если погрузить в расплавленную соль (для снижения температуры плавления электролита в электролит вводят хлорид кальция или хлорид калия) два графитовых электрода и подключить их к полюсам внешнего источника то-

ка, то в электролите начнется направленное движение ионов, и на электродах будут протекать следующие реакции:

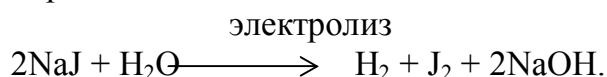
а) на катоде, отрицательном электроде, на который поступают электроны от внешнего источника тока восстановление ионов Na^+ до металлического натрия ($\text{Na}^+ + e^- \rightarrow \text{Na}^0$);
б) на аноде окисление ионов Cl^- до газообразного хлора ($2\text{Cl}^- - 2e^- = \text{Cl}_2$), т.о. анод является окислителем.

Суммарная реакция



При наличии нескольких ионов в водных растворах возможно протекание нескольких электродных реакций. В растворах солей кроме катионов и анионов соли всегда имеются ионы H^+ и OH^- . Например в водном растворе иодида натрия имеются положительные ионы Na^+ и водорода H^+ , а также отрицательные ионы I^- и OH^- . На катоде идет восстановление элемента с наиболее положительным потенциалом. Поэтому на катоде восстанавливается водород $2\text{H}^+ + 2e^- = \text{H}_2$, а не ионы натрия. На аноде окисляется $2\text{I}^- - 2e^- = \text{I}_2$. В электролизной ванне остается NaOH .

Суммарная реакция электролиза:



Электролиз зависит от природы электродов, от активности металлов, от концентрации растворов и от концентрации ион водорода в растворе.

В нейтральном растворе: ($\text{pH}=7$) $E^0=0,059 \cdot 7 = -0,41\text{В}$.

1. Если электродный потенциал металла более отрицателен, чем водородного электрода, то есть меньше чем ($-0,41\text{В}$), то на катоде выделяется водород. Это металлы примерно от Li до Ti . По этой причине щелочные (Na^+ , K^+) и щелочноземельные Ca , Ba и др. металлов получают из расплавов.
2. Если электродные потенциалы металла мало отличается от потенциала водородного электрода ($-0,41\text{В}$), элементы находящихся в ряду стандартных электродных потенциалов между алюминием и водородом, сюда относится Sn , Pb , Ni , Co , Zn , Cd и др., в зависимости от концентрации ионов металла и от условия электролиза выделяется на катоде металл и водород.

Следует учесть, что, во-первых, стандартный потенциал водородного электрода относится к активности ионов H^+ , равной 1 ($\text{pH}=0$) при $\text{pH}=5,0$, $P_{\text{H}_2} = V_{\text{Э}(\text{H}_2)} = 1$ и 25^0C , $P_{\text{H}_2} = 0,059$, $\text{pH}=0,295\text{В}$. известно, что при $\text{pH}=5,0$ потенциал водородного электрода становится отрицательнее стандартных потенциалов олова, свинца, кобальта и никеля. Во-вторых, выделение водорода на катоде происходит с более высоким перенапряжением разряда многих металлов.

Таким образом, при некоторой плотности тока потенциал выделения водорода становится отрицательнее, чем потенциал выделения металла.

При электролизе из возможных процессов будет протекать тот, для которого минимальна затрата энергии. На катоде восстанавливаются прежде всего те ионы, которые имеют наибольший электродный потенциал, на аноде окисляются ионы с наименьшим электродным потенциалом.

Электролиз раствора CuCl_2 с инертным анодом.

Медь в ряду напряжений расположена после водорода поэтому у катода происходит разряд ионов Cu^{2+} и выделяется металлическая медь. У анода будут разряжаться хлорид ионы. Схема электролиза CuCl_2 :



На катоде $\text{Cu}^{2+} + 2\text{e}^- = \text{Cu}^0$ на аноде $2\text{Cl}^- - 2\text{e}^- = \text{Cl}_2$

Электролиз воды

Воду подвергают электролизу с целью получения водорода высокой чистоты, который необходим для синтеза аммиака и метилового спирта, для гидрирования жиров, в лаборатории практике и т.д.

Чистая вода практически не проводит электричество, поэтому для повышения электропроводности воды в нее вводят серную кислоту, гидроксид калия, натрия или сульфат натрия. Катионы K^+ и Na^+ восстанавливаются при более отрицательных значениях потенциала, чем ионы H^+ . Анионы SO_4^{2-} окисляются при более положительном потенциале, чем молекулы воды или анионы OH^- до кислорода.

Электролиз раствора K_2SO_4 с инертным анодом.

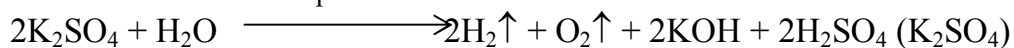
Схема электролиза сульфата калия:



На катоде: $4\text{H}_2\text{O} + 4\text{e}^- = 4\text{OH}^- + 2\text{H}_2$; на аноде: $2\text{H}_2\text{O} - 4\text{e}^- = 4\text{H}^+ + \text{O}_2$, $4\text{H}^+ = 2\text{H}_2$

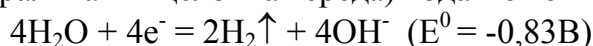
Суммарные реакции электролиза K_2SO_4 .

электролиз

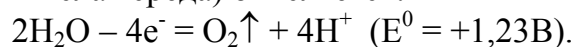


Таким образом, на катоде восстанавливаются молекулы воды до водорода, на аноде окисляются молекулы воды до кислорода.

Процесс электролиза воды является сложным и во многом определяется рН среды. На катоде (нейтральная и щелочная среда) вода может восстанавливаться:



На аноде (нейтральная и кислая среда) окисляется:



Электролиз раствора NiSO_4 с никелевым (растворимым) анодом.

Стандартный потенциал никеля (-0,25В) несколько больше чем -0,41В; поэтому при электролизе нейтрального раствора NiSO_4 на катоде в основном происходит выделение металла $\text{Ni}^{2+} + 2\text{e}^- = \text{Ni}$, на аноде происходит окисление (растворение) металла $\text{Ni}^0 - 2\text{e}^- = \text{Ni}^{2+}$, так как потенциал никеля намного меньше потенциала окисления воды (1,23В), тем более окисления иона SO_4^{2-} (2,01В).

Таким образом, очищают никеля от примесей (электролитическое рафинирование).

Электродные потенциалы анионов и воды.

$$E_{\text{Te}/\text{Te}^{2-}}^0 = -1,14\text{В}$$

$$E_{\text{Se}/\text{Se}^{2-}}^0 = -0,78\text{В}$$

$$E_{\text{S}/\text{S}^{2-}}^0 = -0,51$$

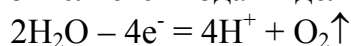
$$E_{\text{I}_2/2\text{I}^-}^0 = +0,53$$

$$E_{\text{Cl}_2/2\text{Cl}^-}^0 = +1,358 \approx 1,36$$

$$E_{\text{F}_2/2\text{F}^-}^0 = +2,85$$

$$E_{2\text{H}_2\text{O}}^0 = \text{O}_2 + 4\text{H}^+ + 4\text{e}^- \quad (1,228\text{В})$$

На аноде сначала окисляются анионы бескислородных кислот: S^{2-} , J^- , Br^- , Cl^- (F^- не окисляется, так как $E^0=2,85\text{В}$). Если раствор содержит анионы кислородных кислот (NO_3^- , SO_4^{2-} , PO_4^{3-}), то на аноде окисляется вода выделением кислорода.



Законы Фарадея

Течение анодных и катодных реакций подчиняется определенным закономерностям, открытых в 1833г. Фарадеем.

1. *Масса вещества, которая выделяется при электролизе прямо пропорциональна количеству прошедшего через электролит электричества:*

$$m=kQ \text{ отсюда } Q=It$$

где m – масса вещества, k – коэффициент пропорциональности, Q – количество электричества (Кл), прошедшего через электролит, равные силе тока I (А), умноженной на время t (с). Коэффициент k пропорциональности называют электрохимическим эквивалентам.

2. *Одинаковые количества электричества выделяют при электролизе на электродах эквивалентные массы различных веществ. Если затратит 96500 Кл электричества, то можно получить на электродах 1 грамм –эквивалент вещества:*

На катоде	На аноде
1г (H ₂)	35,5г (Cl)
23г (Na)	8г (O)
9г (Al)	127г (J)

На основании второго закона Фарадея можно написать $K = \mathcal{E}/F$.

Объединенное уравнение законов Фарадея: $m = \mathcal{E}It/F$.

Таким образом, количество восстановленного на катоде или окисленного на аноде при электролизе вещества пропорционально силе тока, времени прохождения тока через электролит, химическому эквиваленту вещества и обратно пропорционально числу Фарадея.

Применение электролиза

Электролиз широко используется в различных областях народного хозяйства.

В энергетике водород, полученный электролизом используются для охлаждения генераторов на тепловых и атомных электростанциях.

Электролизом расплавов получают щелочные, щелочноземельные металлы литий, калий, натрий, бериллий, кальций и алюминий а также сплавы некоторых металлов.

Электролизом растворов солей получают: медь, цинк, кадмий, никель, кобальт, марганец и другие металлы.

Электролиз в химической промышленности используется для получения продуктов: водорода и кислорода из воды, хлора и щелочи из растворов NaCl, окислителей: пероксида водорода, перманганата калия, хлоратов, гипохлорита, хроматов и т.п., некоторых органических веществ, например, анилина из нитробензола.

Электролиз – единственный возможный способ получения фтора из расплава смеси NaF и HF.

В этих процессах используют нерастворимые аноды. Метод электролиза используют для рафинирования (очистки) металлов: медь. Золото, серебра, никеля, свинца, железа, олова и др. При рафинировании анодом служит очищаемый металл. Например, медь рафинируют следующим образом. В электролизер, наполненный раствором сульфата меди, подкисленной серной кислотой, помещают аноды из черной меди (предварительно подвергнутой горячему рафинированию, при котором окисляется большая часть примесей). Между ними подвешивают катоды из тонких листов тщательно очищенной меди. Напряжение на ванне поддерживают в пределах 0,20-0,40В, так чтобы при прохождении тока медь, а также примеси с более низким потен-

циалом, чем у меди (Ni, Zn, Fe и др.), окислялись на аноде и переходили в раствор. Остальные примеси с более высокими потенциалами по сравнению с потенциалом меди не окисляются и выпадают в виде осадка на дно ванны. На катоде восстанавливаются только ионы Cu^{2+} . Содержание Cu в катодной меди достигнет 99,98% а в особых условиях – 99,98%.

В связи с растущей потребностью в жаростойких и сверхпрочных материалах важное значение приобретает получение порошков чистых тугоплавких металлов (вольфрама, молибдена, титана, циркония, ванадия, тантала, ниобия и др.) электролизом расплава соответствующих веществ.

Важнейшая область прикладной электрохимии – гальванотехника (гальваностегия и гальванопластика).

Гальваностегия – получение гальванических покрытий на металлах. Гальванические покрытия наносят для защиты металлов от коррозии, а также в декоративных и специальных целях (увеличение отражательной способности волноводов и рефлекторов, уменьшение сопротивления электрических контактов и т.д.). Покрытие осуществляется электролизом растворов как с растворимым анодом (никелирование, кадмирование, цинкование, лужение, серебрение и др.), так и нерастворимым (хромирование, золочение) покрываемое изделия всегда является катодом.

Гальванопластика – электрохимическое получение точных металлических копий с рельефных поверхностей (якови) сейчас гальванопластика находит применение для нанесения металлических рисунков на полупроводники и непроводящие материалы. Путем гальванопластики изготавливают матрицы для тиснения кожи и бумаги, печатные радиотехнические схемы, типографические клише.

Примеры решения задач

Пример 1. Какая масса меди выделится на катоде при электролизе растворов CuSO_4 в течение 1г при силе тока 4А?

Решение. Согласно законам Фарадея $m = \frac{\Delta t}{96500} (1)$, где $I = 4\text{А}$, $t = 60 \cdot 60 = 3600\text{с}$, эквивалентная масса в CuSO_4 меди равна $63,54 : 2 = 31,77\text{г/моль}$. Подставив в формулу значения получим: $m = 31,77 \cdot 4 \cdot 3600 / 96500 = 4,74\text{г}$.

Пример 2. Чему равна сила тока при электролизе раствора в течение 1ч.40мин 25с, если на катоде выделилось 1,4л водорода (н.у.)?

Решение из формулы (1):

$$I = m \cdot 96500 / \Delta t$$

Отношение $m/\Delta t$ заменяем отношением $V_{\text{H}_2} = V_{\Delta(H_2)}$, где V_{H_2} – объем водорода; $V_{\Delta(H_2)}$ – эквивалентный объем водорода, тогда $I = V_{\text{H}_2} \cdot 96500 / V_{\Delta(H_2)}$, эквивалентный объем водорода $22,4 : 2 = 11,2\text{л}$. Поставив в приведенную формулу значения $V_{\text{H}_2} = 1,4\text{л}$, $V_{\Delta(H_2)} = 11,2\text{л}$, $t = 6025$, находим $I = 1,4 \cdot 96500 / 11,2 \cdot 6025 = 2\text{А}$.

Пример 3. Электролиз раствора CuSO_4 проводили с медным анодом в течение 4г при силе тока 50А. При этом выделилось 224г меди. Вычислите выход по току.

Решение. Выход по току – это отношение фактически полученного при электролизе вещества к теоретически рассчитанному. Обычно выход по току выражается в процентах. Тогда $\eta = m_{\text{практ.}} / m_{\text{теор.}} \cdot 100\%$.

Теоретически выделившиеся количества меди находим по формуле:

$$m = \Delta t / F = 31,77 \cdot 50 \cdot 14400 / 96500 = 237,04\text{г}$$

Отсюда выход меди по току составляет $\eta = m_1 / m \cdot 100 = 224 / 237,04 = 94,5\%$.

1. Давление насыщенного водяного пара в равновесии с водой

Температура, °C	Давление пара, мм рт. ст.	Температура, °C	Давление пара, мм рт. ст.
0	4,579	22	19,827
5	6,543	23	21,088
10	9,209	24	22,377
15	12,788	25	23,756
16	13,634	30	31,824
17	14,530	40	55,324
18	15,477	50	92,51
19	16,477	60	149,38
20	17,535	70	233,7
21	18,650		

2. Растворимость некоторых веществ в воде при 20°C

Вещество	Раствори- мость, вес, %	Вещество	Раствори- мость, вес, %
AgNO ₃	68,6	(NH ₄) ₂ SO ₄	43,0
Al(NO ₃) ₃	43,0	NaBr·2H ₂ O	47,5
Al ₂ (SO ₄) ₃	26,7	Na ₂ CO ₃ ·10H ₂ O	17,8
BaCl ₂	26,3	NaCl	26,4
Ba(NO ₃) ₂	8,3	NaHCO ₃	8,76
CaSO ₄ ·2H ₂ O	0,202	NaNO ₃	46,8
CuCl ₂ ·2H ₂ O	42,2	NaOH	52,2
CuSO ₄ ·5H ₂ O	17,2	Na ₂ S·9H ₂ O	15,8
FeSO ₄ ·7H ₂ O	21,0	Na ₂ SO ₄ ·10H ₂ O	16,1
FeCl ₃ ·6H ₂ O	47,9	Na ₂ S ₂ O ₃ ·5H ₂ O	41,2
HgCl ₂	6,2	NiCl ₂ ·6H ₂ O	37,9
KBr	39,7	Pb(NO ₃) ₂	34,3
KCl	25,5	ZnCl ₂ ·2,5H ₂ O	78,6
K ₂ CrO ₄	38,9	ZnSO ₄ ·7H ₂ O	36,6
KI	59,1	Органические кислоты	
KMnO ₄	6,00	Бензойная C ₆ H ₅ -COOH	0,29
KNO ₃	24,1	Щавелевая H ₂ C ₂ O ₄ ·2H ₂ O	8,69
KOH·2H ₂ O	52,8	Соли органических кислот	
K ₂ SO ₄	10,0		
MgCl ₂ ·6H ₂ O	35,3		
NH ₄ Cl	27,3	Ацетат натрия	
NH ₄ NO ₃	63,9	NaCH ₃ COO·3H ₂ O	31,7
		Оксалат калия	
		K ₂ C ₂ O ₄ ·H ₂ O	24,4

3. Растворимость некоторых солей в воде

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

Условные обозначения: P – растворимое вещество, M – малорастворимое, H – практически нерастворимое; черта означает, что вещество не существует или разлагается водой.

4. Плотность растворов некоторых кислот, щелочной и аммиака при 15⁰С

Концентрация, %	Плотность растворов веществ, г/см ³					
	H ₂ SO ₄	HNO ₃	HCl	KOH	NaOH	NH ₃
2	1,013	1,011	1,009	1,016	1,023	0,992
4	1,027	1,022	1,019	1,033	1,046	0,983
6	1,040	1,033	1,029	1,048	1,069	0,973
8	1,055	1,044	1,039	1,065	1,092	0,967
10	1,069	1,056	1,049	1,082	1,0115	0,960
12	1,083	1,068	1,059	1,100	1,0137	0,953
14	1,098	1,080	1,069	1,118	1,159	0,946
16	1,112	1,093	1,079	1,137	1,181	0,939
18	1,127	1,106	1,083	1,156	1,213	0,932
20	1,143	1,119	1,100	1,176	1,225	0,926
22	1,158	1,32	1,110	1,196	1,247	0,919
24	1,174	1,145	1,121	1,217	1,268	0,913
26	1,190	1,158	1,132	1,240	1,298	0,908
28	1,205	1,171	1,142	1,263	1,310	0,903
30	1,224	1,184	1,152	1,286	1,332	0,898
32	1,238	1,198	1,163	1,310	1,352	0,893
34	1,255	1,211	1,173	1,334	1,374	0,889
36	1,273	1,225	1,183	1,358	1,395	0,884
38	1,290	1,238	1,194	1,384	1,416	
40	1,307	1,251		1,411	1,437	
42	1,324	1,264		1,437	1,458	
44	1,342	1,277		1,460	1,478	
46	1,361	1,290		1,485	1,499	
48	1,380	1,303		1,511	1,519	
50	1,399	1,316		1,538	1,540	
52	1,419	1,328		1,564	1,560	
54	1,439	1,340		1,590	1,580	
56	1,460	1,351		1,616	1,601	
58	1,482	1,362			1,622	
60	1,503	1,373			1,643	
62	1,525	1,384				
64	1,547	1,394				
66	1,571	1,403				
68	1,594	1,412				
70	1,617	1,421				
72	1,640	1,429				
74	1,664	1,437				
76	1,687	1,445				
78	1,710	1,453				
80	1,732	1,460				
82	1,755	1,467				
84	1,776	1,474				
88	1,808	1,486				
90	1,819	1,491				
92	1,830	1,496				
94	1,837	1,500				
98	1,841	1,510				
100	1,838	1,522				

**5. Степень диссоциации кислот, основной и солей в водных растворах*
(0,1н., 18⁰С)**

Соединение	α , %	Соединение	α , %
Кислоты		Основания	
HNO ₃	92	КОН	89
HCl	91	NaOH	84
HBr	90	NH ₄ OH	1,3
ИИ	90		
H ₂ SO ₄	58	Соли	
H ₃ PO ₄	36		
H ₂ SO ₃	20	Типа Me ⁺ A ⁻ (KCl)	83
CH ₃ COOH	1,3	Типа Me ⁺ ₂ A ²⁻ (K ₂ SO ₄)	
H ₂ CO ₃	0,17	или Me ²⁺ A ⁻ ₂ (BaCl ₂)	75
H ₂ S	0,07	Типа Me ⁺ ₃ A ³⁻ (K ₃ PO ₄)	
H ₃ BO ₃	0,01	или Me ³⁺ A ⁻ ₃ (AlCl ₃)	65
HCN	0,007	Типа Me ²⁺ A ²⁻ (CuSO ₄)	40

* Для сильных электролитов приведены их кажущиеся степени диссоциации. данные для многоосновных кислот относятся к первой ступени диссоциации.

6. Степень гидролиза солей (в 0,1м растворах при 25⁰С)

Соль	Степень гидролиза в %	Соль	Степень гидролиза в %
NH ₄ Cl	0,07	NaH ₂ PO ₄	0,0004
CH ₃ COONH ₄	0,5	Na ₂ CO ₃	4,0
(NH ₄) ₂ S	0,9	NaHCO ₃	0,005
NH ₄ HS	7,0	Na ₂ S	99,0
Na ₂ SO ₃	0,13	KCN	1,2
CH ₃ COONa	0,007	Al ₂ (SO ₄) ₃	3,5
Na ₃ PO ₄	34	Al(CH ₃ COO) ₃	40,0
NH ₄ CN	46	Fe(CH ₃ COO) ₃	32,0

ЛИТЕРАТУРА

Основная:

1. Курс химии. / Под ред. Н.В.Коровина, 2-е изд. – М.: Высшая школа, 1990.
2. Фролов В.В. Химия. 3-е изд. – М.: Высшая школа, 1986.
3. Практикум по неорганической химии. / Под ред. А.Ф.Воробьева. С.И. Дракина. – М.: Химия, 1983.
4. Коровин Н.В., Мингулина Э.И., Рыжова Н.Г., Лабораторные работы по химии. – М.: Высшая школа, 1986.

Дополнительная:

5. Романцева Л.М., Лещинская З.Л., Рыжова Н.Г., Лабораторные работы по химии. – М.: Высшая школа, 1991.
6. Новиков Г.И. Основы общей химии. – М.: Высшая школа, 1988.
7. Харин А.Н., Катаева Н.А., Хорина Л.Т. Курс химии. – М.: Высшая школа, 1983.

Методическое пособие к дополнительным занятиям по неорганической химии для студентов технологических специальностей вузов

Составители: *Р.Ш.Элеманова, И.С.Каримова, Э.И.Сырымбекова*

Тех. редактор *Субанбердиева Н.Е.*

Подписано к печати 26.08.2010 г. Формат бумаги 60x84¹/₁₆.
Бумага офс. Печать офс. Объем 4,3 п.л. Тираж 50 экз. Заказ 186.

Бишкек, ул. Сухомлинова, 20. ИЦ “Текник” КГТУ им. И.Раззакова, т.: 54-29-43
e-mail: beknur@mail.ru

