



ЛАНЬ

• САНКТ-ПЕТЕРБУРГ •
• МОСКВА •
• КРАСНОДАР •

ОБЩАЯ ХИМИЯ

ТЕОРИЯ И ЗАДАЧИ

Учебное пособие

Издание шестое, стереотипное

*Под редакцией
профессора Н. В. Коровина и профессора Н. В. Кулешова*



ЛАНЬ

• САНКТ-ПЕТЕРБУРГ •
• МОСКВА • КРАСНОДАР •
2022

УДК 54(075.8)
ББК 24.1я73

О 28 **Общая химия. Теория и задачи : учебное пособие для вузов / Н. В. Коровин, Н. В. Кулешов, О. Н. Гончарук [и др.] ; под редакцией Н. В. Коровина и Н. В. Кулешова. — 6-е изд., стер. — Санкт-Петербург : Лань, 2022. — 492 с. : ил. — Текст : непосредственный.**

ISBN 978-5-8114-9026-4

Учебное пособие по общей химии предназначено для студентов вузов технических направлений и специальностей. Пособие включает главы: строение атома и Периодическая система Д. И. Менделеева, химическая связь, комплексные соединения и взаимодействие молекул, химическая термодинамика, химическое равновесие, химическая кинетика, растворы, электрохимические процессы, коррозия и защита металлов.

Главы содержат теоретический материал, примеры решения задач, задачи для самостоятельного решения с ответами, многовариантные контрольные задачи. Пособие также включает справочный материал.

Для студентов учреждений высшего профессионального образования, обучающихся по техническим направлениям.

УДК 54(075.8)
ББК 24.1я73

Рецензенты:

А. М. ГОЛУБЕВ — доктор химических наук,
зав. кафедрой химии МГТУ им. Н. Э. Баумана;
С. Н. СОЛОВЬЕВ — доктор химических наук, профессор,
зав. кафедрой общей и неорганической химии
РХТУ им. Д. И. Менделеева.

Обложка
Е. А. ВЛАСОВА

© Издательство «Лань», 2022
© Коллектив авторов, 2022
© Издательство «Лань»,
художественное оформление, 2022

ПРЕДИСЛОВИЕ

Настоящая книга является учебным пособием по курсу «Общая химия» для студентов вузов, обучающихся по техническим направлениям, и базируется на учебнике Н. В. Коровина «Общая химия» [1], [2]. Пособие включает основные разделы курса «Общая химия»: строение вещества, общие законы химических процессов, растворы, электрохимические процессы, коррозия и защита металлов от коррозии.

Книга содержит теоретическую часть, задачи и упражнения. Теоретический материал закрепляется путем решения задач. Курс следует изучать последовательно в порядке изложения материала в учебном пособии. После изучения главы необходимо освоить приемы решения задач и самостоятельно выполнить приведенные в пособии задания. Контрольные задачи необходимо выполнить в соответствии со своим номером варианта и передать преподавателю для проверки. В конце пособия имеются необходимые для решения задач справочные материалы.

Материал учебного пособия подготовили преподаватели кафедры химии и электрохимической энергетики НИУ «МЭИ»: доц. О. Н. Гончарук (глава 7), доц. В. К. Камышова (глава 2), проф. Н. В. Коровин (предисловие, главы 1–8), проф. Н. В. Кулешов (глава 8), доц. И. И. Ланская (глава 4), доц. Н. В. Мясникова (глава 5), доц. М. А. Осина (главы 1, 3), доц. Е. Я. Удрис (глава 6), проф. Н. А. Яштулов (глава 1).

Научное и общее редактирование пособия выполнено профессорами Н. В. Коровиным и Н. В. Кулешовым.

ГЛАВА 1

КВАНТОВО-МЕХАНИЧЕСКИЕ ПРЕДСТАВЛЕНИЯ О СТРОЕНИИ ЭЛЕКТРОННЫХ ОБОЛОЧЕК АТОМОВ

1.1. ДВОЙСТВЕННАЯ ПРИРОДА ЭЛЕКТРОНА

С точки зрения квантовой механики микрообъекты одновременно могут проявлять себя и как частицы, и как волны. С одной стороны, движение электронов представляет собой поток материальных частиц, с другой — это волновой процесс, характеризующийся определенным набором волн. Установление этого факта потребовало пересмотра многих сложившихся к началу XX в. классических научных представлений.

В 1900 г. немецким ученым М. Планком была предложена теория, согласно которой переход электрона из одного энергетического состояния в другое осуществляется испусканием или поглощением энергии в виде отдельных порций — квантов с энергией:

$$E = h\nu, \quad (1.1)$$

где h — постоянная Планка; ν — частота электромагнитных колебаний.

В 1924 г. французский физик Луи де Бройль перенес представления о двойственной природе электромагнитного излучения на микрочастицы вещества с массой покоя, не равной нулю, в том числе и на электрон, и предложил уравнение, связывающее длину волны λ электрона или другой частицы с массой m и скоростью v :

$$\lambda = \frac{h}{mv}. \quad (1.2)$$

Волны частиц материи де Бройль назвал материальными волнами. Они свойственны всем частицам или телам. Однако, как следует из уравнения (1.2), для макротел длина волны настолько мала, что в настоящее время такие волны практически не могут быть обнаружены.

Одним из фундаментальных положений квантовой механики является принцип неопределенности, установленный немецким физиком В. Гейзенбергом в 1927 г. Согласно этому принципу для микрообъектов невозможно с достаточной точностью одновременно найти координату частицы x и импульс p_x вдоль этой оси в соответствии с уравнением

$$\Delta x \cdot \Delta p_x \geq \frac{h}{2\pi}. \quad (1.3)$$

Тогда при достаточно точной фиксации положения частицы x погрешность Δp_x в определении импульса оказывается несоизмеримо большей относительно значения самого импульса, что приводит фактически к потере информации об импульсе частицы.

Следствием соотношения неопределенностей (1.3) является принципиальная невозможность определения точных координат (x, y, z) электрона в данной точке пространства и необходимость использования вероятностных представлений для определения его положения.

Неопределенность в координате электрона Δx больше размера самого электрона и радиусов ядер на 4–5 порядков. При высокой точности определения скорости неопределенность в координате электрона сравнима с размерами атомов. Следовательно, нахождение электрона в данной точке пространства атома имеет вероятностный характер.

Для описания состояния пространственно-энергетических характеристик электрона в атоме вводят понятие о волновой функции Ψ . Величина квадрата модуля волновой функции $|\Psi|^2$ в определенном объеме пространства атома в данный момент времени является мерой вероятности нахождения электрона в указанном объеме. Таким образом, величина $|\Psi|^2$ представляет собой плотность вероятности электрона в данной точке пространства атома.

Математическим описанием состояния электрона в атоме служит предложенное австрийским ученым Э. Шредингером в 1926 г. уравнение. Решая уравнение Шредингера, находят волновую функцию электрона Ψ и возможные энергетические состояния электрона в атоме.

Определяемое Ψ -функцией распределение вероятности пребывания электрона в околоядерном пространстве называется *атомной орбиталью* (АО). Атомная орбиталь ограничена в трехмерном пространстве поверхностями той или иной формы. Величина области пространства, которую занимает АО, обычно такова, что вероятность нахождения электрона внутри нее составляет не менее 95%. Поскольку электрон имеет отрицательный заряд, его орбиталь представляет собой определенное распределение заряда, которое получило название *электронного облака*.

Таким образом, электрон не вращается по орбите, а занимает определенную область в пространстве вокруг ядра, называемую атомной орбиталью. Ядро в свою очередь окружено трехмерным «зарядовым облаком» или электронным облаком.

1.2.

КВАНТОВЫЕ ЧИСЛА ЭЛЕКТРОНОВ В АТОМАХ

Для характеристики состояния электрона в атоме в соответствии с уравнением Шредингера введены квантовые числа: главное, орбитальное, магнитное и спиновое.

Главное квантовое число n определяет наиболее вероятное расстояние электрона от ядра и величину энергии данного энергетического уровня электрона. Главное квантовое число может принимать целочисленные значения от единицы до бесконечности (1, 2, 3, 4, ..., ∞) и характеризует данный энергетический уровень. Энергетические уровни обозначают латинскими прописными буквами: K ($n = 1$), L ($n = 2$), M ($n = 3$), N ($n = 4$), Q ($n = 5$) и т. д.

Наиболее энергетически устойчивым является нахождение электрона на первом энергетическом уровне с $n = 1$, которое характеризуется минимальным значением энергии системы. На бесконечно большом расстоянии от ядра

при $n \rightarrow \infty$ энергия взаимодействия между положительно заряженным ядром и электроном принимается равной нулю.

Квантовое число l называют *орбитальным*. Оно определяет форму атомной орбитали и энергетический подуровень данного энергетического уровня.

Орбитальное квантовое число имеет n значений и принимает целочисленные значения от 0 до $(n - 1)$. Энергетические подуровни также обозначаются буквами:

| Подуровень | s | p | d | f |
|----------------------------------|-----|-----|-----|-----|
| Орбитальное квантовое число, l | 0 | 1 | 2 | 3 |

Электроны с орбитальным квантовым числом, равным 0, называются *s-электронами*. Орбитали *s*-электронов и соответственно электронные облака имеют сферическую форму (рис. 1.1а).

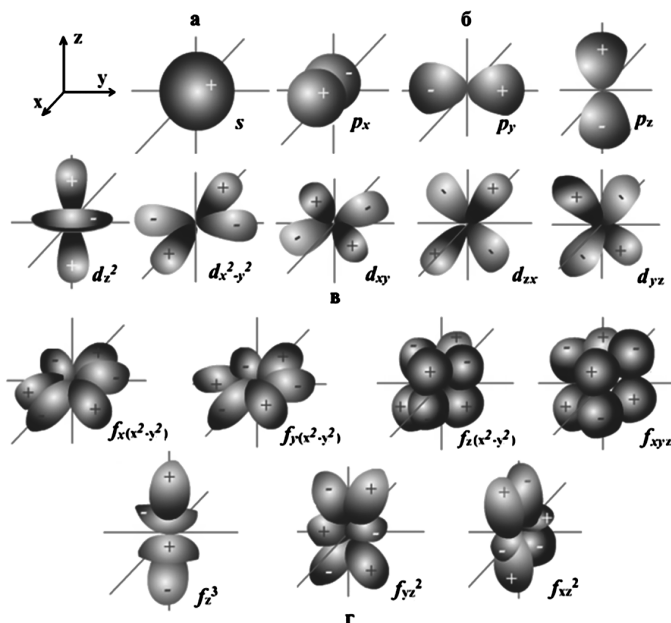


Рис. 1.1

Формы электронных облаков различных атомных орбиталей

Электроны с орбитальным квантовым числом, равным 1, называются *p-электронами*. Орбитали *p*-электронов и соответственно электронные облака имеют форму, напоминающую гантель (рис. 1.1б).

Электроны с орбитальным квантовым числом, равным 2, называются *d-электронами*. Орбитали *d*-электронов имеют более сложную форму, чем *p*-орбитали (рис. 1.1в).

Наконец, электроны с орбитальным квантовым числом 3 получили название *f-электронов*. Форма их орбиталей (рис. 1.1г) еще сложнее, чем форма *d*-орбиталей.

В одном и том же уровне энергия подуровней возрастает в ряду

$$E_s < E_p < E_d < E_f.$$

В первом энергетическом уровне может быть один (*s*-), во втором — два (*s*-, *p*-), в третьем — три (*s*-, *p*-, *d*-), в четвертом — четыре (*s*-, *p*-, *d*-, *f*-) подуровня.

Магнитное квантовое число m_l характеризует ориентацию орбитали в пространстве (см. рис. 1.1). В отсутствие внешнего магнитного поля все орбитали одного подуровня (подоболочки) имеют одинаковое значение энергии. Под воздействием внешнего магнитного поля происходит расщепление энергии подоболочек.

Магнитное квантовое число принимает целочисленные значения от $-l$ до $+l$, включая ноль. Например, для $l = 3$ магнитное квантовое число имеет семь значений: $-3, -2, -1, 0, +1, +2, +3$. Таким образом, в данном подуровне (*f*-подуровне) существует семь орбиталей. Соответственно в подуровне *s* ($l = 0$) имеется одна орбиталь ($m_l = 0$), в подуровне *p* ($l = 1$) — три орбитали ($m_l = -1, 0, +1$), в подуровне *d* ($l = 2$) — пять орбиталей ($m_l = -2, -1, 0, +1, +2$) (рис. 1.1).

Итак, каждая электронная орбиталь в атоме (атомная орбиталь, АО) может быть охарактеризована тремя квантовыми числами n , l , и m_l . Общее число АО в энергетическом уровне равно n^2 . Набор АО с $n = \text{const}$ называют энергетическим уровнем, а набор АО с $n, l = \text{const}$ — энергетическим подуровнем.

Условно атомную орбиталь обозначают в виде квадрата (квантовой ячейки) . Соответственно в *s*-подуровне

имеется одна АО, в p -подуровне — три АО, в d -подуровне — пять АО, в f -подуровне — семь АО.

Квантовые числа n , l , m_l , фигурирующие в решении уравнения Шредингера для атома водорода, не полностью характеризуют движение электронов в атомах. Экспериментально установлено, что электрон имеет еще одно фундаментальное свойство, называемое *спином*. Спин проявляется в существовании у электрона собственного механического момента движения и связанного с ним магнитного момента. Проекция вектора собственного момента электрона в магнитном поле может иметь только два значения: $+\frac{1}{2} \frac{h}{2\pi}$ и $-\frac{1}{2} \frac{h}{2\pi}$ (знаки «+» и «-» соответствуют различным направлениям проекции вектора импульса). Поэтому в теорию строения атома введено *спиновое квантовое число* m_s , характеризующее собственный механический момент движения электрона и принимающее два значения: $+1/2$ и $-1/2$ (отличаются на единицу, как и остальные квантовые числа).

Таким образом, состояние электрона в атоме полностью характеризуется четырьмя квантовыми числами: n , l , m_l и m_s .

Электроны с разными спинами обычно обозначаются противоположно направленными стрелками.

1.3.

СТРОЕНИЕ МНОГОЭЛЕКТРОННЫХ АТОМОВ

Электронные конфигурации элемента. Запись распределения электронов в атоме по энергетическим уровням, подуровням и орбиталям получила название электронной конфигурации элемента. Обычно электронная конфигурация приводится для *основного состояния атома*, т. е. для его состояния с минимальной энергией. При сообщении атому энергии (в результате столкновения с другим атомом, поглощения кванта света, электронного удара и др.) один или несколько электронов в атоме могут перейти на подуровни с более высокой энергией. В этом случае атом становится *возбужденным* и электронная конфигурация будет характеризовать возбужденное состояние атома.

При записи электронной конфигурации подуровни группируются по уровням, а число электронов на подуровне указывается верхним индексом. Например, электронная конфигурация гелия — $1s^2$, кислорода — $1s^2 2s^2 2p^4$, цинка — $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{10} 4s^2$.

При составлении электронных конфигураций многоэлектронных атомов учитывают принцип минимальной энергии, принцип Паули и правило Гунда.

Принцип минимальной энергии. Согласно этому принципу заселение уровней и подуровней электронами происходит в порядке повышения уровня энергии орбиталей. Первыми заполняются орбитали с минимальными уровнями энергии (характеризующимися наименьшими значениями квантовых чисел n и l и обладающими наименьшей энергией). В многоэлектронных атомах электроны испытывают не только притяжение ядер, но и отталкивание электронов, находящихся ближе к ядру и экранирующих ядро от более далеко расположенных электронов. Поэтому последовательность возрастания энергий орбиталей усложняется.

Увеличение энергии и соответственно заполнение АО происходит в соответствии с энергетической шкалой подуровней (рис. 1.2):

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



Рис. 1.2
Примерная схема относительного
расположения
энергетических подуровней
в многоэлектронных атомах

Приведенная последовательность подуровней установлена экспериментально. Исключение составляют некоторые d - и f -элементы с так называемым явлением «провала» электронов, которое будет рассмотрено позже.

Принцип Паули. В 1925 г. П. Паули постулировал принцип запрета, согласно которому в атоме не может быть двух электронов, обладающих одинаковым набором квантовых чисел n , l , m_l и m_s . Отсюда следует, что на каждой орбитали может быть не более двух электронов, причем они должны иметь противоположные (антипараллельные) спины, т. е. допускается только один вариант заполнения АО: $\boxed{\uparrow\downarrow}$.

Правило Гунда. В соответствии с этим правилом заполнение орбиталей одной подоболочки в основном состоянии атома начинается одиночными электронами с одинаковыми спинами. После того как одиночные электроны займут все орбитали в данной подоболочке, заполняются орбитали вторыми электронами с противоположными спинами. Например, у атома азота орбитали в основном состоянии заполняют p -подоболочку $2p^3$ по одному электрону $\boxed{\uparrow}\boxed{\uparrow}\boxed{\uparrow}$, а у атома кислорода начинается заполнение p -орбитали $2p^4$ вторым электроном $\boxed{\uparrow\downarrow}\boxed{\uparrow}\boxed{\uparrow}$.

1.4.

ПЕРИОДИЧЕСКАЯ СИСТЕМА ХИМИЧЕСКИХ ЭЛЕМЕНТОВ Д. И. МЕНДЕЛЕЕВА И ЭЛЕКТРОННАЯ СТРУКТУРА АТОМОВ

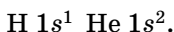
Периодическая система элементов (ПСЭ) является графическим выражением периодического закона, открытого Д. И. Менделеевым в 1869 г. Современная формулировка закона следующая: *свойства элементов, а также формы и свойства их соединений находятся в периодической зависимости от зарядов ядер их атомов.*

Расположение элементов в периодической системе соответствует электронному строению их атомов. У каждого последующего элемента периодической системы на один электрон больше, чем у предыдущего. С увеличением заряда ядра структура внешних электронных слоев периодически повторяется. В этом и состоит сущность периоди-

ческой зависимости свойств элементов от заряда ядра их атомов, выражаемой законом.

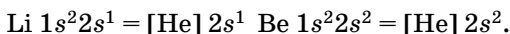
Существуют два основных вида Периодической таблицы: короткопериодная и длиннопериодная. Короткопериодный вариант периодической системы (традиционный) содержит 8 групп элементов, каждая из которых условно подразделяется на группу *a* (главную) и группу *b* (побочную).

Первый период состоит из двух элементов: водорода и гелия.

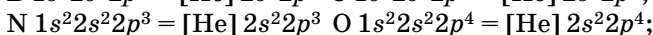
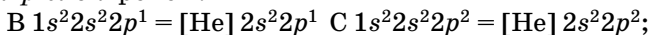


Атомом гелия заканчивается формирование *K*-оболочки атома, которую обозначают [He]. Электрон, который последним заполняет орбитали атома и отличает его от атома предыдущего элемента, называется *формирующим электроном*. В данном случае оба элемента имеют формирующие *s*-электроны и относятся к группе *s*-элементов, называемой так по формирующему электрону.

У элементов **второго периода** формируется *L*-оболочка, заполняются *s*- и *p*-подуровни. Формирующими электронами у первых двух элементов являются *s*-электроны, поэтому Li и Be относятся к *s*-элементам:



Остальные шесть элементов периода относятся к *p*-элементам, так как формирование их орбиталей заканчивается *p*-электроном.



Второй энергетический уровень ($2s^2 2p^6$) полностью формируется у неона Ne. Его атом на внешнем уровне имеет устойчивую восьмиэлектронную конфигурацию (так называемый октет электронов), которая может быть обозначена как [Ne].

Третий период начинается с натрия, электронная конфигурация которого — [Ne] $3s^1$, и заканчивается аргоном Ar с электронной конфигурацией $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6$.

Несмотря на то что в третьем энергетическом уровне остается незаполненным $3d$ -подуровень, в **четвертом пе-**

риоде начинает формироваться следующий энергетический уровень N ($n = 4$) и период начинается с s -элемента калия, $[\text{Ar}] 4s^1$. Это обусловлено тем, что энергия подуровня $4s$ несколько ниже, чем энергия подуровня $3d$ (рис. 1.2). После заполнения $4s$ -подуровня заполняется $3d$ -подуровень. Элементы, начиная со скандия Sc : $[\text{Ar}] 3d^1 4s^2$ до цинка Zn : $[\text{Ar}, 3d^{10}] 4s^2$, имеющие формирующие d -электроны, относятся к d -элементам.

При написании электронных формул d -элементов следует учитывать так называемый провал электрона из подуровня ns в $(n - 1)d$. Так, у хрома на $4s$ -подуровне остается один электрон, а на $3d$ -подуровне вместо четырех оказывается пять d -электронов. Это обусловлено более низкой энергией конфигурации $3d^5 4s^1$ по сравнению с конфигурацией $3d^4 4s^2$. Провал электронов наблюдается и у других атомов, в том числе последующих периодов, например у атомов Cu , Nb , Mo , Ru , Rh , Ag , Pt , Au , Pd . При этом у палладия электронная формула имеет следующий вид: $[\text{Kr}, 4d^{10}] 5s^0$, т. е. оба s -электрона «провалились» на d -подуровень.

Четвертый период завершается формированием подуровня $4p$ у криптона $[\text{Ar}, 3d^{10}] 4s^2 4p^6$ или $[\text{Kr}]$. Всего в четвертом периоде 18 элементов.

Пятый период аналогичен четвертому периоду. Он начинается с s -элемента рубидия $[\text{Kr}] 5s^1$ и заканчивается p -элементом ксеноном $[\text{Kr}, 4d^{10}] 5s^2 5p^6$ или $[\text{Xe}]$ и включает в себя десять d -элементов от иттрия до кадмия. Всего в пятом периоде 18 элементов.

В шестом периоде, как и в пятом, после заполнения s -подуровня начинается формирование d -подуровня предвнешнего уровня у лантана. Однако у следующего элемента энергетически выгоднее формирование $4f$ -подуровня по сравнению с $5d$ -подуровнем. Поэтому после лантана следуют 14 лантанидов с формирующими f -электронами, т. е. f -элементов от церия Ce : $[\text{Xe}] 4f^2 5d^0 6s^2$ до лютеция Lu : $[\text{Xe}, 4f^{14}] 5d^1 6s^2$. Затем продолжается заполнение оставшихся орбиталей в $5d$ -подуровне и $6p$ -подуровне. Период завершает радон $[\text{Xe}] 6s^2 6p^6$ или $[\text{Rn}]$. Таким образом, период имеет 32 элемента: два s -элемента, шесть p -элементов, десять d -элементов и четырнадцать f -элементов.

Седьмой период начинается и продолжается аналогично шестому, однако формирование его не завершено. Он также имеет вставную декаду из d -элементов и четырнадцать $5f$ -элементов (актинилов). К настоящему времени известно 118 элементов, в том числе d -элементы шестого периода: актиний (Ac), резерфордий (Rf), дубний (Db), сиборгий (Sg), борий (Bh), хассий (Hs), мейтнерий (Mt).

1.5.

СТРУКТУРА ПЕРИОДИЧЕСКОЙ СИСТЕМЫ ЭЛЕМЕНТОВ. ПЕРИОД, ГРУППА И ПОДГРУППА С ТОЧКИ ЗРЕНИЯ СТРОЕНИЯ АТОМОВ

Периодическая система элементов состоит из периодов, групп и подгрупп. *Периодом* называется последовательный ряд элементов, размещенных в порядке возрастания заряда ядра атомов, электронная конфигурация которых изменяется от ns^1 до ns^2np^6 (или до ns^2 у элементов первого периода). Периоды начинаются с s -элемента и заканчиваются p -элементом (у элементов первого периода — s -элементом). Малые периоды содержат 2 и 8 элементов, большие — 18 и 32 элемента, седьмой период остается незавершенным.

Подуровни ns , np и nd , где квантовое число n равно номеру периода, и электроны на них называют *внешними*, а остальные подуровни, заполненные электронами, — *внутренними*.

В периодической системе имеется восемь групп. *Группа* — это совокупность элементов, атомы которых имеют одинаковое число электронов на внешнем уровне и незавершенном предвнешнем (внутреннем) подуровне, т. е. могут проявлять одинаковую *валентность*. Для большинства элементов номер группы показывает максимальную валентность.

Группы делятся на *главные* (основные) и *побочные* подгруппы. Подгруппы включают в себя элементы с аналогичными электронными структурами — *элементы-аналоги*. К главным подгруппам (подгруппам a) относятся подгруппы, которые начинаются одним из элементов второго

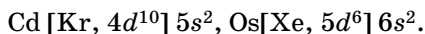
периода: Li, Be, B, C, N, O, F и подгруппа благородных газов. К побочным подгруппам (подгруппам *b*) принадлежат *d*- и *f*-элементы. Первые шесть *d*-элементов (от Sc до Fe) начинают соответствующие подгруппы от подгруппы III*b* (Sc) до подгруппы VIII*b* (Fe).

Например, для IV группы имеем:

| Главная подгруппа (IV <i>a</i>) | Побочная подгруппа (IV <i>b</i>) |
|----------------------------------|-----------------------------------|
| C [He] $2s^2 2p^2$ | Ti [Ar] $3d^2 4s^2$ |
| Si [Ne] $3s^2 3p^2$ | Zr [Kr] $4d^2 5s^2$ |
| Ge [Ar] $4s^2 4p^2$ | Hf [Xe] $5d^2 6s^2$ |
| Sn [Kr] $5s^2 5p^2$ | Rf [Rn] $6d^2 7s^2$ |
| Pb [Xe] $6s^2 6p^2$ | |

Электронные формулы показывают, что валентные конфигурации элементов IV группы определяются их четырьмя валентными электронами. Однако состояния этих электронов различны: у элементов главной подгруппы — это электроны внешнего уровня $ns^2 np^2$, а у элементов побочной подгруппы — это электроны внешнего и предвнешнего уровней $(n - 1)d^2 ns^2$.

Таким образом, для атомов *s*-, *p*-элементов, находящихся в основном состоянии валентными являются электроны внешних ns -, np -подуровней, в возбужденном — электроны ns -, np -, nd -подуровней. Валентные электроны атомов *d*-элементов в основном состоянии (кроме элементов II*b* подгруппы) — это электроны предвнешнего $(n - 1)d$ и внешнего ns -подуровней. Для возбужденных атомов *d*-элементов валентными могут быть электроны $(n - 1)f$ -, $(n - 1)d$ -, ns - и np -подуровней. Подуровни, на которых находятся валентные электроны, также называются валентными. В электронных формулах именно валентные подуровни атомов выносятся за скобки, например



Все элементы семейства железа (Fe, Co, Ni) и их аналоги — платиновые металлы включаются в подгруппу VIII*b*.

Медь и ее аналоги, имеющие во внешнем s -подуровне по одному электрону, образуют первую побочную подгруппу, а цинк и его аналоги — вторую побочную подгруппу. Лантаниды и актиниды (f -элементы) находятся в IIIb подгруппе в соответствии с особенностями их электронных конфигураций.

Вариант длиннопериодной формы (приведен на внутренней обложке), утвержденный ИЮПАК — Международным союзом теоретической и прикладной химии (IUPAC — International Union of Pure and Applied Chemistry) в качестве базового, предполагает сведение химических элементов в двухмерную таблицу. Периодическая система разделена на четыре блока (рис. 1.3).

Блоки таблицы включают элементы, у которых формируется один тип орбиталей (подуровень). Члены s - и p -блоков относятся к *элементам главных групп*, а d -элементы (часто за исключением элементов 12-й группы: цинка, кадмия и ртути) называются *переходными элементами*. Элементы f -блока подразделяются на более легкие (атомные номера 57–71) *лантаниды* и более тяжелые (атомные номера 89–103) *актиниды*. Каждый период таблицы отвечает полному заполнению s - и p -подуровней данного уровня. Номер периода равен главному квантовому числу n оболочки, заполняющейся у элементов в главных группах.

Номер группы тесно связан с количеством валентных электронов атома. Точное соотношение зависит от номера

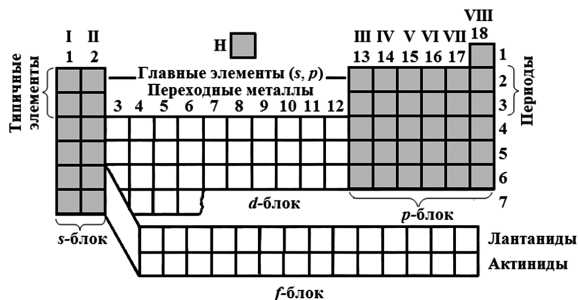


Рис. 1.3

Структура длиннопериодной периодической системы (закрашенные области включают элементы главных подгрупп)

группы G и принятой системы нумерации. Согласно системе нумерации «1–18», рекомендованной ИЮПАК:

| Блок | Количество валентных электронов |
|--------|---------------------------------|
| s, d | G |
| p | $G - 10$ |

В соответствии с этим валентные электроны элементов d -блока находятся на ns и $(n - 1)d$ орбиталях. Например, скандий имеет три валентных электрона: два на $4s$ - и один на $3d$ -орбиталях. Количество валентных электронов у элемента p -блока селена (16-я группа) равно $16 - 10 = 6$. С другой стороны, в системе нумерации римскими цифрами номер группы равен числу валентных s - и p -электронов для элементов s - и p -блоков. Так, селен находится в группе VI, следовательно, имеет шесть валентных (s и p) электронов.

1.6. ПЕРИОДИЧЕСКОЕ ИЗМЕНЕНИЕ СВОЙСТВ ЭЛЕМЕНТОВ

Квантово-механическое рассмотрение строения атомов позволяет сделать вывод о природе периодичности физических и химических свойств элементов и физической сущности распределения элементов в Периодической системе Д. И. Менделеева. С возрастанием заряда ядра атома периодически изменяются те свойства атома, которые зависят от количества и квантового состояния внешних электронов. К таким свойствам относятся валентность, атомные и ионные радиусы, энергии ионизации и сродство к электрону, электроотрицательность, оптические и магнитные свойства атомов и др. Рассмотрим периодическое изменение некоторых свойств атомов.

Радиусы атомов. Двойственная природа свойств электрона приводит к вероятностному распределению электронной плотности в атоме и не позволяет точно ограничить размеры атома. *За радиус атома принимают теоретически рассчитанное расстояние от ядра до наиболее удаленного*

максимума электронной плотности (орбитальный радиус атома) или половину расстояния между центрами двух смежных атомов в кристаллах (эффективный радиус атома). Такой подход позволяет химикам предложить различные способы определения атомных радиусов на базе эмпирических данных. *Металлический радиус* определяется как половина найденного экспериментально расстояния между ядрами ближайших соседних атомов в твердом металле (рис. 1.4а). *Ковалентный радиус* неметаллического элемента определяется как половина межъядерного расстояния для соседних атомов одного элемента

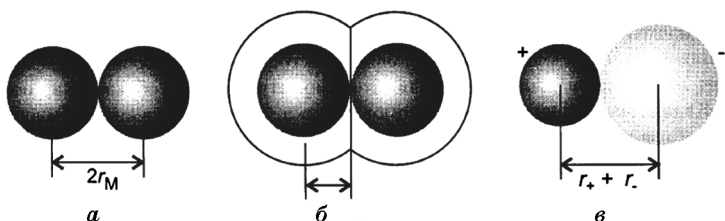


Рис. 1.4

Способы определения атомных радиусов на базе эмпирических данных:

а — металлический радиус; б — ковалентный радиус; в — ионный радиус.

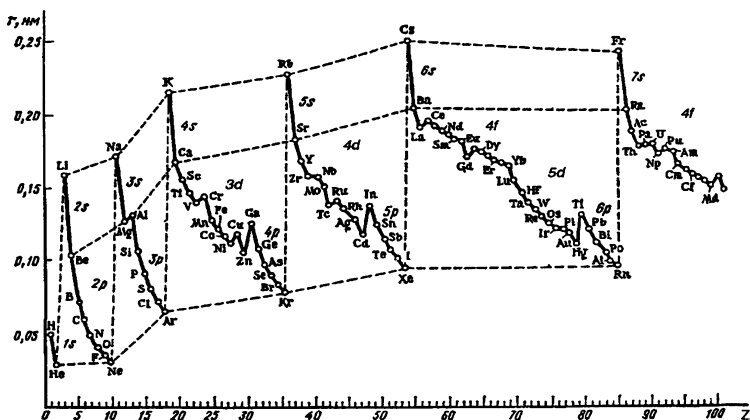


Рис. 1.5

Изменение атомных радиусов в зависимости от порядкового номера элемента Z

в молекуле (рис. 1.4б). Периодические изменения в значениях металлических и ковалентных радиусов видны из данных, приведенных на рисунке 1.5. В дальнейшем будем называть и металлические, и ковалентные радиусы просто *атомными радиусами*. *Ионный радиус* элемента определяется расстоянием между ядрами соседних катионов и анионов (рис. 1.4в).

Как изменяются радиусы атомов в периодах и группах Периодической системы элементов?

В пределах каждого периода с ростом заряда ядра и увеличения числа электронов на внешнем уровне наблюдается тенденция к уменьшению радиусов атомов. В пределах одного периода самые большие размеры атомов характерны для *s*-элементов Ia группы (щелочных металлов), которые имеют наименьший заряд ядра и у которых начинается формирование нового энергетического уровня.

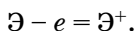
У элементов малых периодов, в которых происходит заполнение электронами внешнего энергетического уровня, уменьшение радиусов происходит в большей степени, чем в больших периодах. Таким образом, в больших периодах у *d*-элементов, в которых происходит заполнение предвнешнего подуровня, наблюдается более плавное уменьшение радиусов при увеличении заряда ядра атома. Для *d*- и *f*-элементов наблюдается так называемая вторичная периодичность в свойствах вследствие сильного экранирующего воздействия предвнешних *d*- и *f*-электронов на внешние *s*-электроны.

В пределах группы Периодической системы элементов с ростом заряда ядра атома и возрастанием числа электронных слоев (сверху вниз) радиусы атомов увеличиваются. Причем в главных подгруппах радиусы атомов увеличиваются в большей степени, чем в побочных подгруппах. Это связано с тем, что эффект, обусловленный увеличением заряда ядра у *d*- и *f*-элементов, почти полностью компенсирует увеличение радиусов атомов за счет возникновения новых электронных уровней.

Положительно заряженные ионы имеют меньше электронов, а отрицательно заряженные ионы имеют больше электронов, чем соответствующие электронейтральные

атомы. 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).

Энергия ионизации. Энергия, удаления электрона от данного атома, находящегося в основном состоянии, характеризуется *первой энергией ионизации* I_1 . Например:



В результате ионизации атомы превращаются в положительно заряженные ионы — катионы. Энергию ионизации относят к одному молю частиц и количественно выражают в килоджоулях на моль (кДж/моль) или в электронвольтах (эВ)*.

Напомним, что *моль* — это количество вещества, которое содержит $6,022 \cdot 10^{23}$ структурных элементов (атомов, молекул, ионов и т. д.).

Первая энергия ионизации (рис. 1.6) определяется электронным строением атомов элементов, и ее изменение имеет периодический характер. В целом, величина энергии ионизации возрастает по периоду. Наименьшие значения энергии ионизации имеют щелочные элементы, находящиеся в начале периода, наибольшими значениями энергии ионизации характеризуются благородные газы, находящиеся в конце периода. Пики на кривой зависимости энергии ионизации от порядкового номера элемента наблюдаются у элементов с законченным *s*-подуровнем (Be, Mg), *d*-подуровнем (Zn, Cd, Hg) и *p*-подуровнем, в каждой АО которого находится по одному электрону (N, P, As). Минимумы на кривой наблюдаются у элементов, имеющих на внешнем подуровне по одному электрону (щелочные металлы, B, Al, Ga, In).

В одной и той же группе энергия ионизации несколько уменьшается с увеличением порядкового номера элемента, что обусловлено увеличением размеров атомов и

* $1 \text{ эВ} = 1,6 \cdot 10^{-19} \text{ Дж}$. Для одного моля частиц $1 \text{ эВ} = 96,5 \text{ кДж/моль}$.

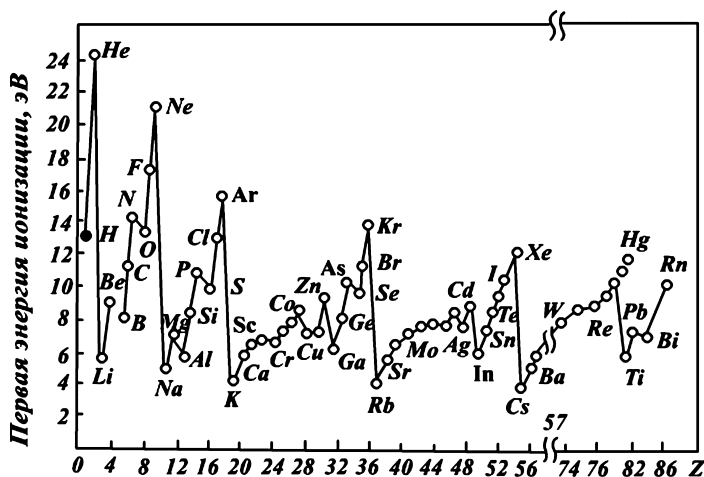
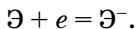


Рис. 1.6
Зависимость первой энергии ионизации от порядкового номера элемента z

расстояния внешних подуровней от ядра. Кроме первой энергии ионизации, элементы с многоэлектронными атомами могут характеризоваться второй I_2 , третьей I_3 и более высокой энергией ионизации, которые равны соответственно энергии отрыва молей электронов от 1 моль ионов Э^+ , Э^{2+} и т. д. При этом энергии ионизации возрастают с увеличением их номеров, т. е. $I_1 < I_2 < I_3$. Особенно резкое увеличение ионизации наблюдается при отрыве электронов из заполненного подуровня.

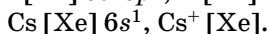
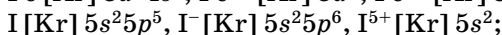
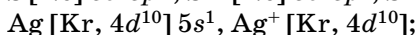
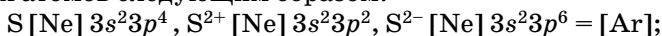
Энергия ионизации — важная характеристика атома. Значение величины энергии ионизации позволяет судить о том, насколько прочно связаны электроны в атоме, насколько «легко» данный атом «теряет» то или иное количество электронов. Например, для атомов элементов с низкими значениями I (щелочные элементы, Ba, Al, Cr) характерно образование катионов.

Сродство к электрону. Энергетический эффект присоединения электрона к данному атому, находящемуся в основном состоянии, определяется *сродством к электрону*. Например,



В результате образуются отрицательно заряженные частицы — анионы. Сродство к электрону $E_{\text{ср}}$ количественно выражается в кДж/моль или эВ. Сродство к электрону зависит от положения элемента в периодической системе. Наибольшие значения сродства к электрону имеют галогены, кислород, сера, наименьшие и даже отрицательные ее значения — элементы с электронной конфигурацией s^2 (He, Be, Mg, Zn), с полностью или наполовину заполненными p -подуровнями (Ne, Ar, Kr, N, P, As). Для атомов элементов с высоким сродством к электрону характерно образование анионов.

Рассмотрим примеры записи электронных структур ионов. Учитывая, что электрон имеет единичный отрицательный заряд, электронные конфигурации положительно и отрицательно заряженных ионов (реальных или условных) строятся по электронным формулам нейтральных атомов следующим образом:



При построении формулы катиона электроны удаляют из подуровней нейтральных атомов справа налево по электронной формуле, а в пределах одного подуровня — освобождают атомные орбитали полностью и поочередно. Так, для написания электронной формулы катиона Fe^{2+} удаляют два $4s$ -электрона, а для катиона Fe^{3+} удаляют два $4s$ -электрона и один d -электрон.

При построении формулы аниона электроны добавляют на атомные орбитали незавершенного энергетического подуровня в соответствии с принципами минимума энергии и запрета Паули. Так, для аниона S^{2-} добавляют два электрона на две $3p$ -атомные орбитали (при этом образуется устойчивая «октетная» конфигурация атома аргона Ar).

При удалении электронов от ядра в процессе ионизации необходимо затратить энергию, причем тем большую, чем больше заряд иона. Поэтому энергии ионизации соотносятся как $I_1 < I_2 < I_3 < I_4$.

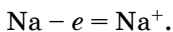
Удаление электронов из нейтрального атома при образовании положительных ионов уменьшает их радиусы вследствие уменьшения периферийной электронной плотности и большего притяжения оставшихся электронов к ядру из-за уменьшения межэлектронного отталкивания. Действительно, согласно справочным данным радиус атома олова $r(\text{Sn}) = 0,158$ нм, иона $r(\text{Sn}^{2+}) = 0,102$ нм, иона $r(\text{Sn}^{4+}) = 0,067$ нм.

Частицы, имеющие одинаковое число электронов, называют *изоэлектронными*. Например, по 23 электрона содержат такие частицы, как атом $\text{Ti} [\text{Ar}] 3d^2 4s^2$ и катион $\text{V}^+ [\text{Ar}] 3d^3 4s^1$.

1.7. ЭЛЕКТРООТРИЦАТЕЛЬНОСТЬ И ОКИСЛИТЕЛЬНО-ВОССТАНОВИТЕЛЬНЫЕ СВОЙСТВА ЭЛЕМЕНТОВ

Окислительно-восстановительные свойства атомов элементов являются важной характеристикой, определяющей химические свойства веществ. При химическом взаимодействии происходит перестройка электронной структуры атомов. Перераспределение электронной плотности атомов в химических реакциях зависит от способности атомов элементов отдавать и принимать электроны.

Восстановительная активность элементов определяется способностью их атомов отдавать электроны. Вещества, атомы которых отдают электроны, называются *восстановителями*. Атомы элементов-восстановителей, отдавая электроны, превращаются в положительно заряженные ионы, например

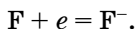


Для атомов металлов характерны восстановительные свойства.

С увеличением восстановительной способности элементов потенциалы ионизации уменьшаются. Наименьшими потенциалами ионизации обладают щелочные металлы.

Окислительная способность элементов определяется способностью их атомов присоединять электроны.

Вещества, атомы которых *присоединяют* электроны, называются *окислителями*. Атомы элементов-окислителей, присоединяя электроны, превращаются в отрицательно заряженные ионы, например



Для атомов неметаллов по сравнению с атомами металлов характерны окислительные свойства. Чем выше окислительная способность атомов элементов, тем большая энергия выделяется при присоединении электрона к атому и тем больше энергия сродства к электрону. Максимальными энергиями сродства к электрону обладают атомы фтора, хлора, кислорода.

Окислительно-восстановительная способность атомов зависит главным образом от величины заряда ядра, радиуса атома и числа электронов на внешнем уровне. Чем больше заряд ядра атомов в данном периоде, меньше радиус и больше число электронов на внешнем незавершенном уровне, тем в большей степени выражены окислительные свойства элемента и в меньшей — восстановительные.

Сочетание значений энергии ионизации и энергии сродства к электрону, очевидно, может служить мерой способности атома и отдавать и принимать электроны, т. е. мерой его окислительно-восстановительной способности. Чем больше сумма потенциала ионизации и сродства к электрону, тем выше окислительные способности атома. Чем меньше сумма этих величин, тем выше восстановительные способности атома.


Для характеристики суммарной способности атомов в соединениях притягивать к себе электроны и для характеристики их окислительно-восстановительной способности введено понятие электроотрицательности (ЭО), которая является функцией энергий ионизации и сродства к электрону. Л. Полинг ввел относительную шкалу электроотрицательности. За единицу в шкале электроотрицательности принято значение ЭО для атома лития. Наиболее электроотрицательный атом фтора имеет значение 4. Электроотрицательности элементов изменяются периодически с последовательным изменением заряда ядра атома (табл. 1.1).

Таблица 1.1

Электроотрицательность элементов (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 | Sc 1,3 | Ti 1,5 | V 1,6 | Cr 1,6 | Mn 1,5 | Fe 1,8 | Co 1,9 | Ni 1,9 | Cu 1,9 | Zn 1,6 | Ga 1,6 | Ge 1,8 | As 2,0 | Se 2,4 | Br 2,8 |
| Rb 0,8 | Sr 1,0 | Y 1,2 | Zr 1,4 | Nb 1,6 | Mo 1,8 | Tc 1,9 | Ru 2,2 | Rh 2,2 | Pd 2,2 | Ag 1,9 | Cd 1,7 | In 1,7 | Sn 1,8 | Sb 1,9 | Te 2,1 | I 2,5 |
| Cs 0,7 | Ba 0,9 | La-Lu 1,0–1,2 | Hf 1,3 | Ta 1,5 | W 1,7 | Re 1,9 | Os 2,2 | Ir 2,2 | Pt 2,2 | Au 2,4 | Hg 2,1 | Tl 1,8 | Pb 1,9 | Bi 1,9 | Po 2,0 | At 2,2 |

Рассмотрим изменение окислительно-восстановительной способности элементов по периодам и группам. В периоде число электронов на внешней электронной оболочке возрастает слева направо от одного у атомов щелочных металлов до восьми у атомов благородных газов. В том же направлении — слева направо — в периоде уменьшаются радиусы атомов (например, от 0,189 нм у натрия до 0,099 нм у хлора). Следовательно, по периоду с увеличением заряда ядра восстановительная способность элементов уменьшается и увеличивается их окислительная способность. Таким образом, величина ЭО возрастает по периоду слева направо, например для третьего периода:

| Элемент | Na | Mg | Al | Si | P | S | Cl |
|---|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|
| Заряд ядра | +11 | +12 | +13 | +14 | +15 | +16 | +17 |
| ЭО | 0,9 | 1,2 | 1,5 | 1,8 | 2,1 | 2,5 | 3,0 |
|  | | | | | | | |

В главных подгруппах значительное увеличение радиусов атомов сверху вниз по периодической системе (например, для главной подгруппы I группы от 0,155 нм у атома лития до 0,268 нм у атома цезия) приводит к ослаблению энергии связи внешних электронов с ядром. Следовательно, восстановительная способность элементов в главных подгруппах с увеличением заряда ядра увеличивается, а окислительная — уменьшается. Таким образом, величина ЭО уменьшается по главным подгруппам сверху вниз, например для главной подгруппы VI группы:

| Элемент | O | S | Se | Te | Po |
|------------|-----|-----|-----|-----|-----|
| Заряд ядра | +8 | +16 | +34 | +52 | +84 |
| ЭО | 3,5 | 2,5 | 2,4 | 2,1 | 2,0 |

Самые сильные элементы-восстановители, имеющие наименьшие значения ЭО, расположены в нижней левой части Периодической системы элементов (Fr, Cs, Rb, Ra). Самые сильные окислители, имеющие наибольшие вели-

чины ЭО, расположены в верхней правой части (F, Cl, O). У атомов *d*- и *f*-элементов имеются особенности в изменении ЭО, вызванные экранированием *d*- и *f*-электронами ядра от электронов внешней оболочки.

В заключение отметим, что электроотрицательность элементов (табл. 1.1) возрастает по периоду и несколько убывает в группах с возрастанием номера периода у элементов I, II, V, VI и VII главных подгрупп, III, IV и V побочных подгрупп. Электроотрицательность имеет сложную зависимость у элементов III главной подгруппы (минимум ЭО у алюминия), возрастает с увеличением номера периода у элементов IV–VIII побочных подгрупп. Наименьшие значения ЭО имеют *s*-элементы I подгруппы, наибольшие значения — *p*-элементы VII и VI групп.

ПРИМЕРЫ РЕШЕНИЯ ЗАДАЧ

Задача 1.1. Определите длину волны объекта массой 100 кг, перемещающегося со скоростью 6 м/с. Характерны ли для этого объекта волновые свойства?

Решение. Уравнение де Бройля (1.2) дает связь длины волны частицы с его массой и скоростью, откуда $\lambda = 6,63 \cdot 10^{-34} \text{ Дж} \cdot \text{с} / (100 \text{ кг} \cdot 6 \text{ м/с}) = 1,1 \cdot 10^{-36} \text{ м}$. Но большая это величина или малая? Атом водорода дает излучение в интервале $\sim 10^{-7} - 10^{-6} \text{ м}$; как метровый диапазон радиоволн (1–100 м), так и γ -лучи ($\sim 10^{-15} \text{ м}$) имеют длины волн несравнимо больше, чем полученный результат, не поддающийся измерению современными приборами. Следовательно, для этого тела не характерны волновые свойства, это не микрообъект, а макрообъект, обладающий большой массой и относительно малой скоростью.

Задача 1.2. Скорость движения электрона равна $2 \cdot 10^8 \text{ м/с}$. Рассчитайте длину волны электрона.

Решение. Взаимосвязь между скоростью движения электрона и его длиной волны λ (корпускулярно-волновой дуализм) выражается уравнением де Бройля:

$$\lambda = \frac{h}{mv},$$

где h — постоянная Планка, равная $6,63 \cdot 10^{-34}$ Дж·с; m — масса электрона, равная $9,11 \cdot 10^{-31}$ кг; v — его скорость. Следовательно, длина волны электрона:

$$\lambda = \frac{6,63 \cdot 10^{-34}}{9,11 \cdot 10^{-31} \cdot 2 \cdot 10^8} = 3,6 \cdot 10^{-12} \text{ м.}$$

Задача 1.3. Какова погрешность в определении координаты электрона Δx , движущегося в атоме со скоростью $v_x = 2 \cdot 10^7$ м/с, если погрешность в определении его скорости Δv_x составляет 1%? Сравните полученный результат с радиусом электрона ($r_1 = 2,82 \cdot 10^{-15}$ м) и размерами атомов.

Решение. По соотношению неопределенности Гейзенберга:

$$\Delta x \cdot \Delta p_x \geq \frac{h}{2\pi},$$

получаем

$$\Delta x \geq \frac{h}{2\pi \cdot m_e \cdot \Delta v_x},$$

так как $\Delta p_x = m_e \cdot \Delta v_x$, где $m_e = 9,11 \cdot 10^{-31}$ кг — масса электрона.

Тогда

$$\begin{aligned} \Delta x &\geq 6,63 \cdot 10^{-34} \text{ Дж·с} / (2 \cdot 3,14 \cdot 9,11 \cdot 10^{-31} \text{ кг} \cdot 0,01 \times \\ &\quad \times 2 \cdot 10^7 \text{ м/с}); \\ \Delta x &\geq 5,79 \cdot 10^{-10} \text{ м.} \end{aligned}$$

Задача 1.4. Имеется ли d -подуровень на втором энергетическом уровне?

Решение. Нет, так как для d -подуровня $l = 2$, что возможно только для значений $n \geq 3$.

Задача 1.5. Почему число АО на L -уровне равно четырем?

Решение. Каждая АО характеризуется тремя значениями квантовых чисел: n, l, m_l . Уровень L ($n = 2$) имеет два подуровня: $l = 0$ и $l = 1$. При $l = 0$ имеется единственное значение $m_l = 0$ (одна АО), а при $l = 1$ имеются три значения $m_l: -1, 0, +1$ (всего три АО). Тогда общее число АО на L -уровне равно четырем.

Задача 1.6. Покажите графически распределение электронов в атомах с конфигурацией d^4 в основном состоянии. Определите суммарное значение m_s всех четырех электронов.

Р е ш е н и е. В соответствии с правилом Гунда суммарный спиновый момент электронов должен быть максимален при этом знак суммы («+» или «-») не имеет значения. Например:

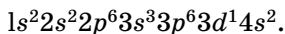
$$\sum m_s = 4 \cdot 1/2 = 2$$

при следующем распределении:



Задача 1.7. Напишите электронную формулу элемента, атом которого содержит на $3d$ -подуровне один электрон. В каком периоде, группе и подгруппе он находится и как этот элемент называется?

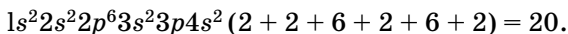
Р е ш е н и е. В соответствии с принципом наименьшей энергии $3d$ -подуровень заполняется после заполнения подуровня $4s^2$:



Общее число электронов в атоме, которое определяет порядковый номер элемента в периодической системе, 21. Это скандий. Из электронной формулы видно, что этот элемент находится в четвертом периоде, третьей группе (три валентных электрона $3d^1 4s^2$), побочной подгруппе (элемент d -семейства).

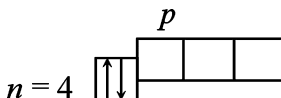
Задача 1.8. Составьте полную и сокращенную электронные формулы атома элемента с порядковым номером 20. Покажите распределение электронов по квантовым ячейкам (атомным орбиталям) внешнего энергетического уровня.

Р е ш е н и е. По порядковому номеру заключаем: в атоме 20 электронов. Данный элемент — кальций (Ca). Электронная формула в соответствии с принципом наименьшей энергии имеет вид



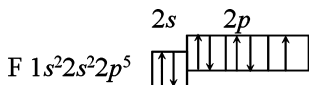
Сокращенная электронная формула — $[\text{Ar}] 4s^2$.

Электронной формуле атома кальция соответствует следующее распределение электронов по орбиталям:



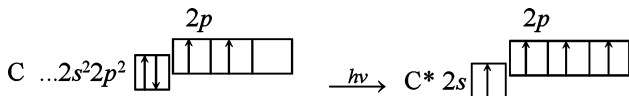
Задача 1.9. Напишите электронную формулу атома фтора. Состояние внешних электронов выразите электронно-графической схемой.

Решение. Атомный номер фтора равен 9, следовательно, в его атоме имеется 9 электронов. В соответствии с принципом наименьшей энергии электронная формула фтора: $1s^2 2s^2 2p^5$. Второй энергетический уровень в атоме фтора — внешний. Для внешних электронов составляем электронно-графическую схему:



Задача 1.10. Составьте электронно-графические схемы возможных состояний электронов внешнего энергетического уровня атома углерода. Определите суммарный спин для основного и возбужденного состояния атома.

Решение. Электронная формула атома углерода — $1s^2 2s^2 2p^2$, состояние электронов внешнего уровня — $2s^2 2p^2$. Подуровень $2p$ не завершен. Схемы распределения электронов на внешнем уровне в основном и возбужденном состояниях атома углерода:



Суммарный спин для основного состояния атома:

$$\sum m_s = +1/2 - 1/2 + 2 \cdot 1/2 = 1,$$

а для возбужденного:

$$\sum m_s = 4 \cdot 1/2 = 2.$$

Задача 1.11. Напишите сокращенные электронные формулы калия и рутения.

Решение. В сокращенном виде часть электронной формулы, соответствующая устойчивой электронной оболочке атома предшествующего благородного газа, заменяется символом этого элемента в квадратных скобках, а остальная часть формулы записывается в обычном виде. В результате электронная формула записывается в виде

$$\text{калий: } [\text{Ar}]4s^1; \text{ рутений: } [\text{Kr}] 4d^6 5s^2.$$

Задача 1.12. Определите, к каким семействам химических элементов (s, p, d, f) относятся стронций ($Z = 38$) и цирконий ($Z = 40$).

Решение. Химические элементы подразделяются на четыре семейства.

1) s -элементы. В атомах этих элементов происходит заполнение электронами s -подуровня внешнего (последнего) энергетического уровня;

2) p -элементы. Заполняется электронами p -подуровень внешнего энергетического уровня;

3) d -элементы. Заполняется электронами d -подуровень предвнешнего энергетического уровня;

4) f -элементы. Заполняется электронами f -подуровень второго снаружи энергетического уровня.

Записываем сокращенные электронные формулы данных элементов:

Sr: $[\text{Kr}]5s^2$ (s -элемент); Zr: $[\text{Kr}]4d^25s^2$ (d -элемент).

Задача 1.13. Определите, к каким семействам химических элементов (s, p, d, f) относятся свинец ($Z = 82$) и самарий ($Z = 62$).

Решение. Pb: $[\text{Xe}, 4f^{14}5d^{10}] 6s^26p^2$ (p -элемент); Sm: $[\text{Xe}] 4f^56s^2$ (f -элемент).

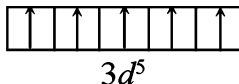
Задача 1.14. Определите число электронов внешнего энергетического уровня в атоме алюминия. К какому семейству химических элементов (s, p, d, f) относится алюминий?

Решение. Электронная формула алюминия ($Z = 13$): $1s^22s^22p^63s^23p^1$, или в сокращенном виде: $[\text{Ne}]3s^23p^1$. Алюминий принадлежит семейству p -элементов, в его атоме три электрона находятся на внешнем энергетическом уровне.

Задача 1.15. Охарактеризуйте все неспаренные электроны в атоме марганца (в основном состоянии) квантовыми числами.

Решение. Электронная формула атома марганца ($Z = 25$): $1s^22s^22p^63s^23p^63d^54s^2$, или в сокращенном виде: $[\text{Ar}]3d^54s^2$. Из электронной формулы видно, что незавершенным является $3d$ -подуровень, максимально возможное число электронов, на котором равно 10, все остальные подуровни завершены полностью, поэтому согласно правилу

Хунда электроны на них спарены. Следовательно, все неспаренные электроны находятся на $3d$ -подуровне. Изобразим электронно-графическую формулу для этого подуровня:



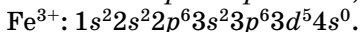
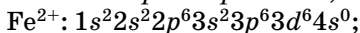
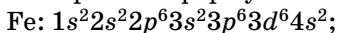
Состояние электронов в атомах характеризуется четырьмя квантовыми числами: главным, орбитальным, магнитным и спиновым. Для пяти неспаренных электронов атома марганца их значения приведены в таблице 1.2.

Таблица 1.2

| Квантовое число | Значение | | | | |
|------------------|----------|-----|-----|-----|-----|
| Главное, n | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 |
| Орбитальное, l | 2 | 2 | 2 | 2 | 2 |
| Магнитное, m_l | 2 | 1 | 0 | -1 | -2 |
| Спиновое, m_s | 1/2 | 1/2 | 1/2 | 1/2 | 1/2 |

Задача 1.16. Напишите электронные формулы атома железа и ионов железа (+2) и железа (+3).

Решение. В атоме железа $3d$ -подуровень заполняется электронами после $4s$ -подуровня, но при ионизации атома вначале отрываются от атома $4s$ -электроны. Поэтому электронные формулы таковы:



Задача 1.17. Определите число валентных электронов в атоме ванадия.

Решение. Электронная формула ванадия ($Z = 23$): $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^3 4s^2$, или в сокращенном виде: $[\text{Ar}] 3d^3 4s^2$. Ванадий принадлежит семейству d -элементов, следовательно, в его атоме пять валентных электронов.

Задача 1.18. Почему элементы № 40 и 50 расположены в одном периоде (5), одной IV группе, но разных подгруппах — a и b ?

Решение. Электронная конфигурация атомов элементов № 40 циркония и № 50 олова соответственно $\text{Zr} =$

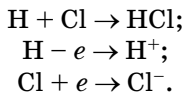
$= [\text{Kr}] 4d^2 5s^2$ и $\text{Sn} = [\text{Kr}, 4d^{10}] 5s^2 5p^2$. Внешние электроны двух атомов расположены на 5-м уровне ($n = 5$), значит, это элементы пятого периода. Сумма числа электронов на внешнем уровне (пятом) и незавершенном предвнешнем ($4d$) подуровне равна четырем, учтем, что у олова $4d$ -подуровень завершен, значит, это элементы IV группы. Но формирующий электрон у Zr (d -электрон) расположен на предвнешнем уровне, а у Sn (p -электрон) — на внешнем. Поэтому Zr — элемент побочной подгруппы b , а Sn — главной a .

Задача 1.19. В какой группе и каком периоде Периодической системы элементов находится элемент с порядковым номером 42?

Решение. Расположение элементов в периодической системе в соответствии со строением их атомов следующее: в первом периоде 2, во втором 8, в третьем 8. Третий период заканчивается элементом с порядковым номером $18 (2 + 8 + 8 = 18)$. В четвертом периоде 18 элементов, т. е. он заканчивается элементом с порядковым номером 36. В пятом периоде также 18 элементов, поэтому элемент с порядковым номером 42 попадает в пятый период. В пятом периоде он занимает шестое место и находится в шестой группе. Этот элемент — молибден (Mo).

Задача 1.20. Могут ли атомы неметаллов проявлять восстановительные свойства?

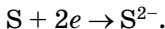
Решение. Да, в реакциях с более сильным окислителем данный неметалл является восстановителем. Например



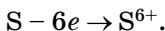
Водород — восстановитель ($\text{ЭО} = 2,1$), хлор — окислитель ($\text{ЭО} = 3$). Исключение составляет только фтор, который во всех реакциях проявляет только окислительные свойства и имеет самое большое значение электроотрицательности. Это связано с высоким эффективным зарядом ядра, действующим на электроны внешнего уровня, сравнительно малым радиусом атома и, как следствие, высокой энергией связи внешних электронов с ядром.

Задача 1.21. На основании электронного строения атома серы определите число электронов, принимающих участие в восстановлении и окислении этого атома.

Решение. Электронная конфигурация атома серы $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^4$. До устойчивого октета на внешнем уровне атому недостает двух электронов. Принимая их, атом серы проявляет свойства окислителя (например, в H_2S):



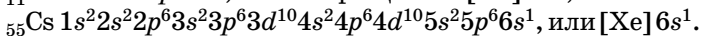
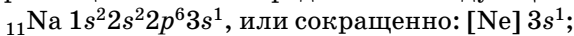
Как восстановитель, атом серы может отдавать электроны внешнего уровня (максимально шесть, например в SF_6):



Для серы $\Delta O = 2,5$; для водорода $\Delta O = 2,1$; для фтора $\Delta O = 4$.

Задача 1.22. Какой из атомов элементов обладает более сильными восстановительными свойствами — натрий или цезий?

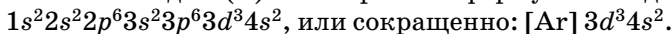
Решение. Строение электронных оболочек атомов натрия и цезия можно представить следующим образом:



Как видим, у обоих атомов на внешнем энергетическом уровне находится по одному электрону. Однако у атома цезия внешний электрон расположен дальше от ядра (на шестом энергетическом уровне, а у натрия — на третьем) и, следовательно, энергия ионизации у него меньше. Поскольку восстановительные свойства обусловлены способностью к отдаче электронов, они сильнее выражены у цезия.

Задача 1.23. Исходя из положения в периодической системе, опишите, сколько и какие электроны может отдавать атом элемента с порядковым номером 23 в химических реакциях.

Решение. По периодической системе определяем, что элемент с порядковым номером 23 находится в четвертом периоде и в побочной подгруппе V группы. Этот элемент — ванадий (V). Электронная формула ванадия:



По электронной формуле заключаем, что ванадий — d -элемент. Элемент может отдавать 2 электрона с $4s$ -подуровня, проявляя степень окисления +2. Атом ванадия может также отдавать электроны с предвнешнего d -подуровня (3 электрона) и, таким образом, проявляет высшую степень окисления +5 (численно равную номеру группы, в которой расположен элемент).

ЗАДАЧИ ДЛЯ САМОСТОЯТЕЛЬНОГО РЕШЕНИЯ

1.1. Определите длину волны α -частицы массой $6,64 \times 10^{-27}$ кг, перемещающейся со скоростью $1 \cdot 10^4$ м/с. Сравните диапазон рентгеновского излучения $5 \div 10^{-3}$ нм с полученным результатом.

1.2. Какова погрешность в определении координаты протона Δx , движущегося со скоростью $2 \cdot 10^4$ м/с, если погрешность в определении его скорости составляет 2%, а масса протона равна $1,67 \cdot 10^{-27}$ кг? Сравните полученный результат с размерами радиусов атомов.

1.3. Выделяется или поглощается энергия при переходе электрона атома водорода с третьего энергетического уровня ($n = 3$) на первый уровень ($n = 1$)?

1.4. Укажите число атомных орбиталей на: а) s -подуровне; б) p -подуровне; в) d -подуровне; г) f -подуровне, и определите максимальное число электронов на каждом из подуровней.

1.5. Каково максимальное число ориентаций d -орбиталей различным образом ориентированных в пространстве? Различаются ли энергии d -орбиталей в пространстве?

1.6. Возможно ли нахождение электрона в атоме водорода в возбужденном состоянии на f -подуровне? Если да, то при каком значении n ?

1.7. Возможно ли наличие в атоме двух электронов с одинаковыми значениями трех квантовых чисел: n , m_l и m_s ? Приведите примеры.

1.8. Покажите графически распределение электронов в атомах с конфигурацией d^3 в основном состоянии. Определите суммарное значение m_s трех электронов.

1.9. Покажите графически распределение электронов в атомах на f -подуровне с конфигурацией f^7 в основном состоянии. Какое правило использовалось для ответа?

1.10. Атом какого элемента в основном состоянии имеет электронную конфигурацию $1s^2 2s^2 2p^6 3s^1$? Определите общее число энергетических уровней и подуровней, занимаемых электронами в данном атоме.

1.11. Запишите электронную конфигурацию атома ванадия (V) в основном состоянии и все квантовые числа его неспаренных электронов. Сколько свободных d -орбиталей содержится на предвнешнем энергетическом уровне?

1.12. Напишите краткую электронную конфигурацию атомов кремния (Si) и свинца (Pb). Являются ли они аналогами электронной структуры?

1.13. Укажите номер подгруппы, у которой электронная конфигурация внешнего уровня и незавершенного предвнешнего подуровня $(n-1)d^2 ns^2$.

1.14. Перечислите элементы, атомы которых завершают формирование K - и L -оболочек. К какой подгруппе и почему относятся эти элементы?

1.15. Назовите элемент, атомы которого на энергетическом уровне с $n=5$ имеют 9 электронов. Перечислите аналоги электронной структуры этого элемента.

1.16. Объясните, какая из двух электронных конфигураций атома бора (B): первая — $1s^2 2s^1 2p^2$ или вторая — $1s^2 2s^2 2p^1$, соответствует основному состоянию? Покажите графически распределение электронов по атомным орбиталям.

1.17. Каким элементом s , p , d или f является лантан (La)? Ответ объясните.

1.18. Назовите номер периода ПСЭ, в котором располагаются элементы с $4d$ -формирующими электронами. Каково общее число $4d$ -элементов?

1.19. Запишите электронную конфигурацию атомов элементов № 24 и 34. Почему они расположены в одном периоде (каком?) и одной группе (какой?)?

1.20. Почему в VII группе ПСЭ объединены атомы элементов неметаллов — галогенов (a -подгруппа) и атомы элементов с характерными металлическими свойствами (b -подгруппа)?

1.21. У атомов элементов подгруппы Pb (Cu , Ag , Au) наблюдается явление «провала» электрона. Запишите общую сокращенную электронную формулу атомов этих элементов без «провала» и с «провалом» электрона; чем обусловлен этот эффект?

1.22. Что понимают под процессом ионизации атома? Затрачивается или поглощается энергия при образовании положительных ионов? Приведите примеры.

1.23. Почему атомы типичных металлов (приведите примеры) обладают малыми значениями первой энергии ионизации?

1.24. Назовите элементы, положительные ионы которых имеют следующие электронные конфигурации: $1s^0(\text{O}^{2+})$; $1s^22s^0(\text{O}^{2+})$, $1s^22s^02p^0(\text{O}^{3+})$; $1s^22s^22p^0(\text{O}^{2+})$; $1s^22s^22p^63s^23p^63d^04s^0(\text{O}^{4+})$.

1.25. Атомы какого из элементов подгруппы VIIa в большей степени проявляют восстановительные свойства по отношению к фтору?

1.26. У атомов какого из элементов — хрома (Cr) или селена (Se) в большей степени выражены металлические свойства? При взаимодействии атомов хрома и селена какой из них проявляет восстановительные свойства?

1.27. Назовите элементы, отрицательные ионы которых имеют следующие электронные конфигурации: $1s^22s^22p^6(\text{O}^{1-})$, $1s^22s^22p^6(\text{O}^{2-})$; $1s^22s^22p^63s^23p^6(\text{O}^{3-})$; $[\text{Ar}, 3d^{10}]4s^24p^6(\text{O}^{3-})$.

1.28. Напишите электронные конфигурации ионов Ba^{2+} и La^{3+} . Почему атомы элементов бария и лантана являются сильными восстановителями?

1.29. Напишите электронные конфигурации ионов Se^{2-} и Se^{6+} . Почему для селена характерны как окислительные, так и восстановительные свойства?

1.30. Какой из атомов — хлор или иод является окислителем при образовании молекулы ICl из атомов? У какого из этих атомов сильнее выражена способность притягивать к себе электроны?

1.31. На основании электронного строения атома брома (Br) определите число электронов, которые могут принимать участие в процессе окисления и восстановления

этого атома. Приведите примеры атомов элементов окислителей и восстановителей по отношению к бром.

1.32. Запишите электронную конфигурацию двухзарядного отрицательного иона селена (Se^{2-}). Изменяется ли и как радиус отрицательного иона селена по сравнению с нейтральным атомом селена?

1.33. Запишите электронную конфигурацию двухзарядного положительного иона марганца (Mn^{2+}) и четырехзарядного (Mn^{4+}). Как соотносятся энергии ионизации у этих ионов и их ионные радиусы?

1.34. Увеличиваются или уменьшаются значения энергии сродства к электрону у атомов элементов подгруппы VIIa от фтора к астату?

1.35. Может ли азот (N) быть окислителем по отношению к хлору (Cl)? Почему?

1.36. Запишите краткие электронные конфигурации атомов нестабильных элементов № 112 и 114. Назовите номера подгрупп, в которых должны располагаться в ПСЭ эти элементы.

1.37. Запишите краткую электронную конфигурацию атома ниобия (№ 41) с учетом и без учета «провала» электрона. Изменяются ли при этом квантовые числа формирующего электрона; каковы их значения?

1.38. Запишите краткую электронную конфигурацию атома палладия (№ 46) с учетом и без учета «провала» электрона. Изменяются ли при этом квантовые числа формирующего электрона; каковы их значения?

1.39. Какова тенденция изменения радиусов атомов и энергии ионизации у d -элементов VI периода? Объясните причину.

1.40. На основании электронного строения атома титана (Ti) определите максимальное число электронов, которые могут принимать участие в процессе окисления этого атома. Приведите два примера атомов элементов наиболее сильных окислителей по отношению к титану.

1.41. На основании электронного строения атома ксенона (Xe) определите максимальное число электронов, которые могут принимать участие в процессе окисления этого атома. Приведите два примера атомов элементов наиболее сильных окислителей по отношению к ксенону.

1.42. Увеличиваются или уменьшаются значения вторых энергий ионизации у атомов элементов *IIa* подгруппы от *Be* к *Ra*? При ответе можно использовать ПСЭ, значения первых энергий ионизации и электроотрицательностей.

1.43. Какой из элементов *Va* подгруппы является наиболее сильным восстановителем по отношению к водороду (*H*)? Каково максимальное число электронов, способных смещаться к каждому атому водорода от атома этого восстановителя?

1.44. Магний или алюминий является более сильным восстановителем? Соответствует ли это большему значению первой энергии ионизации магния (7,64 эВ) по сравнению с алюминием (5,98 эВ)?

1.45. Объясните, почему энергия ионизации фтора (17,42 эВ) больше, чем у ксенона (12,13 эВ)? Фтор (*F*) или ксенон (*Xe*) является окислителем при их взаимодействии с образованием фторидов ксенона?

МНОВОВАРИАНТНЫЕ ЗАДАЧИ

1.1. Дайте ответы на следующие вопросы в соответствии с номером вашего варианта и данными таблицы 1.3:

1) запишите краткую электронную конфигурацию атома элемента с порядковым номером ... в ПСЭ;

2) укажите квантовые числа (n , l , m_l , m_s) формирующего электрона для атома элемента с символом ...;

3) назовите аналоги электронной структуры атома элемента с формирующим электроном ...;

4) оцените окислительно-восстановительную способность атома элемента ... относительно водорода (*H*) (для ответа рекомендуется использовать таблицу относительной электроотрицательности элементов (табл. 1.1)).

Таблица 1.3

Исходные данные к задаче 1.1

| № варианта | Вопрос № | | | |
|------------|----------|----|--------|----|
| | 1 | 2 | 3 | 4 |
| 1 | 2 | Pt | $5p^6$ | F |
| 2 | 54 | Fe | $4d^1$ | Ba |

Продолжение табл. 1.3

| № варианта | Вопрос № | | | |
|------------|----------|----|-----------|----|
| | 1 | 2 | 3 | 4 |
| 3 | 77 | Xe | $2s^1$ | La |
| 4 | 12 | Eu | $3d^5$ | Te |
| 5 | 23 | Rf | $6p^1$ | Be |
| 6 | 18 | Ti | $4s^2$ | S |
| 7 | 14 | He | $5d^1$ | Se |
| 8 | 83 | Fr | $2p^2$ | Mn |
| 9 | 38 | Mn | $5f^{14}$ | Mg |
| 10 | 56 | Am | $4d^3$ | Cl |
| 11 | 89 | Re | $6s^2$ | C |
| 12 | 53 | Zr | $2p^3$ | Sr |
| 13 | 86 | Ba | $3d^2$ | Te |
| 14 | 5 | Ce | $6s^1$ | Cr |
| 15 | 3 | Gd | $6p^5$ | N |
| 16 | 85 | Li | $3d^{10}$ | I |
| 17 | 46 | Ca | $2p^4$ | Y |
| 18 | 33 | U | $7s^2$ | Hf |
| 19 | 31 | Mo | $5d^1$ | Rb |
| 20 | 20 | Po | $4d^7$ | Tl |
| 21 | 50 | Na | $2p^6$ | W |
| 22 | 17 | Nb | $3s^1$ | B |
| 23 | 21 | Ge | $3d^8$ | K |
| 24 | 36 | Ra | $5d^7$ | O |
| 25 | 27 | Rb | $6p^1$ | Lu |
| 26 | 48 | At | $4d^7$ | Ca |
| 27 | 4 | Rh | $3s^2$ | Br |
| 28 | 10 | Be | $4f^{14}$ | Al |
| 29 | 88 | Te | $2p^2$ | As |
| 30 | 82 | Cs | $5d^6$ | Si |

1.2. Выполните следующие задания в соответствии с номером вашего варианта и данными таблицы 1.4:

1) для атома элемента с порядковым номером или координатами в ПСЭ ... (столбец 1):

- запишите краткую электронную конфигурацию;
- укажите квантовые числа формирующего электрона;

2) запишите электронную конфигурацию одноатомного иона, образованного атомом элемента с координатами в ПСЭ ... (столбец 1) и формальным зарядом ... (столбец 2);

3) руководствуясь ПСЭ, укажите символ атома элемента, иону которого отвечает электронная конфигурация ... (столбец 3).

Таблица 1.4

Исходные данные к задаче 1.2

| № варианта | Координаты элемента | Заряд иона | Электронная конфигурация иона |
|------------|---------------------|------------|--|
| | 1 | 2 | 3 |
| 1 | 4, VIb | 3+ | $\text{Э}^2\text{-[Ar, } 3d^{10}4s^24p^6]$ |
| 2 | 5, VIb | 4+ | $\text{Э}^2\text{-[He]}2s^22p^6$ |
| 3 | 5, Va | 5+ | $\text{Э}^{2+}\text{[Ar]}3d^2$ |
| 4 | 3, VIa | 2– | $\text{Э}^{2+}\text{[Kr]}4d^2$ |
| 5 | 4, Vb | 2+ | $\text{Э}^{4+}\text{[He]}$ |
| 6 | 6, VIb | 3+ | $\text{Э}^{2+}\text{[Ne]}$ |
| 7 | 5, VIIa | 1– | $\text{Э}^{2+}\text{[Ar]}3d^5$ |
| 8 | 2, Va | 3+ | $\text{Э}^{3+}\text{[Kr]}$ |
| 9 | 4, IIIb | 3+ | $\text{Э}^{2+}\text{[Kr]}3d^3$ |
| 10 | 5, IIIa | 3+ | $\text{Э}^4\text{[Ne]}3s^23p^6$ |
| 11 | 4, Va | 3+ | $\text{Э}^{4+}\text{[Ar]}3d^3$ |
| 12 | 4, VIa | 4+ | $\text{Э}^3\text{[Ne]}3s^23p^6$ |
| 13 | 4, IIb | 2+ | $\text{Э}\text{[He]}2s^22p^6$ |
| 14 | 5, VIa | 6+ | $\text{Э}^{2+}\text{[Kr, } 4d^{10}]$ |
| 15 | 6, Va | 5+ | $\text{Э}^{6+}\text{[Ar]}$ |
| 16 | 6, IIIb | 3+ | $\text{Э}^{2+}\text{[Ne]} 3s^23p^2$ |
| 17 | 5, Vb | 3+ | $\text{Э}^{3+}\text{[Ar, } 3d^{10}]$ |

Продолжение табл. 1.4

| № варианта | Координаты элемента | Заряд иона | Электронная конфигурация иона |
|------------|------------------------|---------------|---|
| | 1 | 2 | 3 |
| 18 | 4, VIIb | 7+ | $\text{Э}^{3+}[\text{Ne}]3s^2$ |
| 19 | 4, VIIa | 5+ | $\text{Э}^{2+}[\text{Ar}, 3d^{10}]4s^2$ |
| 20 | 5, IIa | 2+ | $\text{Э}^{7+}[\text{Ar}]$ |
| 21 | 6, IIb | 2+ | $\text{Э}^{5+}[\text{Ne}]$ |
| 22 | 6, VIa | 4+ | $\text{Э}^{3+}[\text{Ar}]3d^3$ |
| 23 | 6, VIIb | 7+ | $\text{Э}^{2-}[\text{Ar}]$ |
| 24 | 4, IIa | 2+ | $\text{Э}^{2+}[\text{Kr}, 4d^{10}]5s^2$ |
| 25 | 6, VIIb | 6+ | $\text{Э}^{5+}[\text{Ar}, 3d^{10}]$ |
| 26 | 2, IVa | 4 | $\text{Э}^{3-}[\text{Ar}, 3d^{10}]4s^24p^6$ |
| 27 | 5, VIIb | 3+ | $\text{Э}^{3+}[\text{Ne}]$ |
| 28 | 2, VIa | 2– | $\text{Э}^{2+}[\text{Ar}]3d^6$ |
| 29 | 6, IVb | 4+ | $\text{Э}^{2+}[\text{Ar}]3d^9$ |
| 30 | 6, IIa | 2+ | $\text{Э}^{3+}[\text{Kr}, 4d^{10}]$ |

ОТВЕТЫ НА ЗАДАЧИ ДЛЯ САМОСТОЯТЕЛЬНОГО РЕШЕНИЯ К ГЛАВЕ 1

1.1. $9,98 \cdot 10^{-12}$ м. **1.2.** $1,58 \cdot 10^{-10}$ м. **1.3.** Выделяется. **1.4.** Число орбиталей: 1, 3, 5, 7; максимальное число электронов на орбиталях: 2, 6, 10, 14 соответственно. **1.5.** Пять; нет. **1.6.** Да; $n \geq 4$. **1.7.** Да. **1.8.** $+3/2$. **1.9.** Правило Гунда. **1.10.** Натрий; три и четыре. **1.11.** $3d^34s^2$; $n = 3$, $l = 2$, $m_l = -2, -1, 0$; две. **1.12.** $3s^23p^2$ и $6s^26p^2$; да. **1.13.** IVb. **1.14.** Гелий, неон; VIIa. **1.15.** Лантан; IIIb. **1.16.** Вторая. **1.17.** d. **1.18.** V; 10. **1.19.** $3d^54s^1$, $4s^24p^4$; IV; VI. **1.20.** 7 электронов. **1.21.** $(n-1)d^94s^2$ и $(n-1)d^94s^1$ при $n \geq 4$. **1.22.** Затрачивается. **1.23.** Натрий, калий, кальций. **1.24.** Гелий, бериллий, бор, углерод и титан. **1.25.** Полоний. **1.26.** Хром (Cr). **1.27.** Фтор, кислород, фосфор, мышьяк. **1.28.** $[\text{Xe}]6s^0$ и $[\text{Xe}]6s^0$. **1.29.** $[\text{Ar}, 3d^{10}]4s^24p^6$ и $[\text{Ar}, 3d^{10}]4s^04p^0$. **1.30.** Хлор (Cl). **1.31.** 7 и 1; азот и висмут. **1.32.** $[\text{Ar}, 3d^{10}]4s^24p^6$; увеличивается. **1.33.** $[\text{Ar}]3d^54s^0$ и $[\text{Ar}]3d^34s^0$; $I(\text{Mn}^{2+}) < I(\text{Mn}^{4+})$; $r(\text{Mn}^{2+}) > r(\text{Mn}^{4+})$. **1.34.** Уменьшается. **1.35.** Может; $I(\text{Cl}) > I(\text{N})$. **1.36.** $6d^{10}7s^2$ (IIb) и $7s^27p^6$ (IVa). **1.37.** $4d^45s^1$ и $4d^35s^2$; нет. **1.38.** $4d^{10}5s^0$ и $4d^85s^2$; нет. **1.39.** Уменьшаются, увеличивается. **1.40.** 4; фтор и кислород. **1.41.** 8; фтор и кислород. **1.42.** Уменьшаются. **1.43.** Висмут и сурьма; 1. **1.44.** Магний; нет. **1.45.** Фтор.

ХИМИЧЕСКАЯ СВЯЗЬ

В предыдущей главе было рассмотрено электронное строение атомов и Периодическая система элементов Менделеева. Следующим шагом в понимании строения вещества служит выявление взаимодействия между атомами, т. е. выяснения такого понятия, как химическая связь. Одной из фундаментальных основ химической связи явилась теория химического строения А. М. Бутлерова (1861), согласно которой свойства соединений зависят от природы и числа составляющих их частиц и химического строения. Эта теория нашла подтверждение не только для органических, но и для неорганических веществ, поэтому ее следует считать фундаментальной теорией химии.

2.1.

ОПРЕДЕЛЕНИЕ И ХАРАКТЕРИСТИКИ ХИМИЧЕСКОЙ СВЯЗИ

Под *химической связью* понимаются различные виды взаимодействий, обуславливающие устойчивое существование двух- и многоатомных соединений: молекул, ионов, кристаллических и иных веществ.

Образование химической связи сопровождается:

- снижением общей энергии двух- или многоатомной системы по сравнению с суммарной энергией изолированных частиц, из которых эта система образована;

- перераспределением электронной плотности в области химической связи по сравнению с простым наложением электронных плотностей несвязанных атомов, сближенных на расстояние связи.

По своей природе химическая связь представляет собой взаимодействие между положительно заряженными ядрами и отрицательно заряженными электронами, а также электронов друг с другом.

Основные виды связей. К основным видам химической связи относятся ионная, ковалентная и металлическая связь.

В 1916 г. немецким ученым В. Косселем была высказана идея о том, что атомы при взаимодействии либо отдают, либо приобретают электроны, превращаясь при этом соответственно в катионы или анионы, имеющие устойчивые электронные конфигурации. Взаимное их притяжение обуславливает химическую связь. Идеи Коссееля легли в основу разработки теории ионной химической связи.

В том же году американский ученый Г. Льюис предположил, что устойчивые внешние электронные конфигурации у молекул могут возникнуть в результате обобществления электронов. Связь, образованная за счет обобществленной пары электронов, поставляемых по одному от каждого атома, называется ковалентной связью.

Энергия и длина связи. Количество энергии, выделяющееся при образовании химической связи, называется *энергией химической связи* $E_{\text{св}}$ (кДж/моль). Для многоатомных соединений с однотипными связями за энергию связи принимается среднее значение, рассчитанное делением энергии образования соединения из атомов на число связей. Например, энергию связи в метане определяют путем деления энергии образования молекулы CH_4 из атомов водорода и углерода на четыре ($1640/4 = 410$ кДж/моль). Чем больше энергия химической связи, тем устойчивее молекулы (табл. 2.1).

Межъядерное расстояние взаимодействующих атомов называется *длиной связи* $l_{\text{св}}$ (нм). Она зависит от размеров электронных оболочек атомов, образующих связь, и степени их перекрывания. С уменьшением длины связи

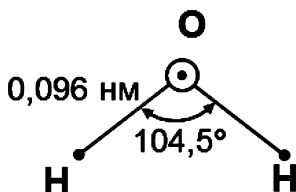
Таблица 2.1

Энергии ($E_{\text{св}}$) и длины ($l_{\text{св}}$) некоторых химических связей

| Связь | $E_{\text{св}}$, кДж/моль | $l_{\text{св}}$, нм | Связь | $E_{\text{св}}$, кДж/моль | $l_{\text{св}}$, нм |
|-------|-------------------------------|----------------------|-------|-------------------------------|----------------------|
| H–F | 536 | 0,092 | C–C | 348 | 0,154 |
| H–Cl | 432 | 0,128 | C=C | 614 | 0,134 |
| H–Br | 360 | 0,142 | O=O | 495 | 0,121 |
| H–I | 299 | 0,162 | –C≡C– | 839 | 0,120 |
| H–H | 436 | 0,074 | C≡O | 1040 | 0,113 |
| H–S | 380 | 0,134 | N≡N | 940 | 0,110 |

обычно растет энергия связи и соответственно устойчивость молекул. Например, в ряду галогеноводородов от HF до HI длина связи растет, а ее энергия уменьшается (табл. 2.1).

Ковалентную связь также характеризуют *валентным углом*, которым называют угол между воображаемыми прямыми, проходящими через ядра химически связанных атомов. Например, в молекуле воды длина связи H–O равна 0,096 нм, угол связи HOH — $104,5^\circ$, а энергия связи — $E_{\text{H-O}} = 464$ кДж/моль.



Ионная химическая связь. Ионная химическая связь представляет собой электростатическое взаимодействие отрицательно и положительно заряженных ионов в химическом соединении. Такая связь возникает лишь в случае большой разности электроотрицательности ЭО атомов, например между катионами s-металлов I и II групп периодической системы и анионами неметаллов VI и VII групп (LiF, CsCl, K₂O и др.). Так как электрическое поле иона имеет сферический характер, то для ионной химической

связи не характерна направленность. Ионной связи также не свойственна насыщаемость, так как ион способен взаимодействовать со многими соседними ионами противоположного знака, число которых зависит от зарядов ионов и соотношений геометрических размеров. Из-за взаимного влияния электрических полей заряженных частиц полного перехода электронов не происходит даже в случае пары атомов с большой разностью ЭО. Поэтому и чисто ионная связь не существует. Можно лишь говорить о доле ионности связи.

2.2. КОВАЛЕНТНАЯ СВЯЗЬ. МЕТОД ВАЛЕНТНЫХ СВЯЗЕЙ

Общие понятия. Химическая связь, образованная путем обобществления пары электронов двумя атомами, называется *ковалентной связью*.

Рассмотрим для примера образование ковалентной связи в молекуле водорода. При сближении атомов водорода с противоположным спином происходит перекрывание электронных облаков (рис. 2.1). Электронная плотность между ядрами возрастает. Ядра притягиваются друг к другу.

Вследствие этого энергия системы снижается (рис. 2.2, кривая 1). При очень сильном сближении атомов возрастает отталкивание ядер. Поэтому существует оптималь-

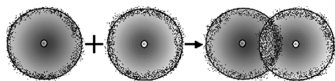


Рис. 2.1
Перекрывание электронных
облаков при образовании
молекулы водорода

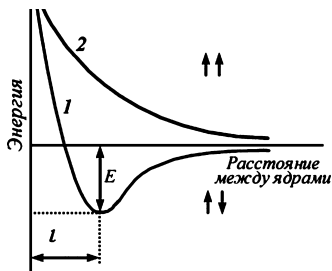


Рис. 2.2
Зависимость энергии системы
из двух атомов водорода
с антипараллельными (1)
и параллельными (2) спинами
от расстояния между ядрами

ное расстояние между ядрами l , равное длине связи $l_{\text{св}}$, при котором система имеет минимальную энергию. Энергия E , выделяющаяся при этом состоянии, называется энергией связи $E_{\text{св}}$.

Особенностями ковалентной химической связи являются ее *направленность* и *насыщаемость*. Атомные орбитали ориентированы в пространстве, и перекрывание электронных облаков происходит по определенным направлениям, что обуславливает направленность ковалентной связи. Это свойство ковалентной связи определяет пространственное расположение атомов в молекулах и твердых телах и количественно выражается значениями *валентных углов* между направлениями связей.

Насыщаемость ковалентной связи обусловлена ограниченным числом электронов, находящихся на внешних оболочках, которые могут участвовать в образовании ковалентной связи. Насыщаемость определяет, например, состав молекул.

Полярность ковалентной связи. Если ковалентная связь образована одинаковыми атомами, например $\text{H}-\text{H}$, $\text{O}=\text{O}$, $\text{Cl}-\text{Cl}$, $\text{N}=\text{N}$, то обобществленные электроны равномерно распределены между ними. Такая связь называется *ковалентной неполярной связью*. Если же один из атомов сильнее притягивает электроны, то электронная пара смещается в сторону этого атома и возникает *полярная ковалентная связь*. Критерием способности атома притягивать электрон может служить электроотрицательность ЭО. Чем выше ЭО у атома, тем более вероятно смещение электронной пары в сторону ядра данного атома. Поэтому разность значений ЭО взаимодействующих атомов характеризует полярность связи. Из-за смещения электронной пары к одному из ядер повышается плотность отрицательного заряда у данного атома и соответственно атом получает избыточный заряд, называемый *эффективным зарядом* атома δ^- . У второго атома повышается плотность положительного заряда δ^+ . Вследствие этого возникает *диполь* — электрически нейтральная система с двумя одинаковыми по величине положительным и отрицательным зарядами. Расстояние между этими зарядами называют *длиной диполя*.

Например, при взаимодействии атомов H и Cl, общая электронная пара смещается к ядру атома Cl, вследствие различной электроотрицательности атомов: $\text{ЭО}(\text{H}) = 2,1$, $\text{ЭО}(\text{Cl}) = 3$. Разность между значениями атомов ЭО водорода и хлора ($\Delta\text{ЭО}$) равна 0,9. Таким образом, при образовании связи H–Cl атом Cl получает частичный отрицательный заряд, а атом H — частичный положительный заряд. Возникает диполь.

Количественной мерой полярности связи является величина *электрического момента диполя связи* $\mu_{\text{св}}$. Чем больше $\mu_{\text{св}}$, тем полярнее связь.

$$\mu_{\text{св}} = \delta l_{\text{д}}, \quad (2.1)$$

где δ — эффективный заряд; $l_{\text{д}}$ — длина диполя (расстояние между центрами положительных и отрицательных зарядов).

Так как в молекуле HCl центр положительного заряда по положению совпадает с ядром атома H, а центр отрицательного — с ядром атома Cl, то длина диполя связи равна межъядерному расстоянию. Электрический момент диполя связи $\mu_{\text{св}}$ — *вектор*, поэтому характеризуется не только величиной, но и направлением. Вектор электрического момента диполя связи направлен от центра отрицательных зарядов к центру положительных. В химической литературе часто используют обратное направление: *от центра положительных зарядов к центру отрицательных*. Электрический момент диполя измеряют в кулонах на метр (Кл·м). В качестве единицы измерения используют также внесистемную единицу измерения дебай $D = 3,3 \cdot 10^{-30}$ Кл·м. Электрический момент диполя растет с увеличением разности ЭО, так как растет величина эффективного заряда δ . Полярную ковалентную связь с эффективным зарядом δ , приближающемся к 1, можно считать ионной связью. Однако даже у ионных соединений $\delta < 1$. Поэтому любая ионная связь имеет определенную долю ковалентности.

Химическая связь в большинстве химических соединений сочетает свойства ковалентной с определенной долей ее ионности. Степень ионности характеризуется эффективными зарядами атомов и возрастает с увеличением разности ЭО атомов.

МЕТОД ВАЛЕНТНЫХ СВЯЗЕЙ

Точное описание распределения электронов возможно лишь для небольшого числа молекул. Обычно используют приближенные методы расчета двух- и многоатомных систем с ковалентной связью: **метод валентных связей (ВС)** и **метод молекулярных орбиталей (МО)**.

В 1927 г. немецкие ученые У. Гейтлер и Ф. Лондон провели квантово-механический расчет взаимодействия атомов водорода при образовании молекулы H_2 . В методе ВС предполагается, что атомы в молекуле сохраняют свою индивидуальность. Электронная пара заселяет орбиталь то одного, то другого атома. Гейтлер и Лондон показали, что при сближении двух атомов водорода с антипараллельными спинами происходит уменьшение энергии системы (см. рис. 2.2, кривая 1), что обусловлено увеличением электронной плотности в пространстве между ядрами взаимодействующих атомов, образуется химическая связь и молекула. Рассчитанная ими энергия связи отличалась от экспериментальной не более чем на 10%. При сближении атомов с параллельными спинами энергия системы возрастает (см. рис. 2.2, кривая 2) и молекула в этом случае не образуется.

Позднее метод ВС получил дальнейшее развитие и был распространен на другие молекулы.

Метод ВС базируется на следующих основных положениях:

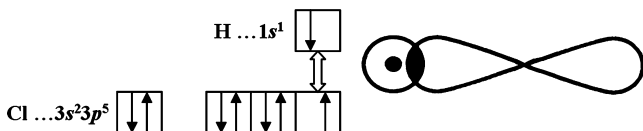
- химическая связь между двумя атомами возникает как результат перекрывания АО с образованием электронных пар (обобществление двух электронов);
- атомы, вступающие в химическую связь, обмениваются между собой электронами, которые образуют общие пары. Энергия обмена электронами между атомами (энергия притяжения атомов) вносит основной вклад в энергию химической связи. Дополнительный вклад в энергию связи дают кулоновские силы взаимодействия частиц;
- в соответствии с принципом Паули химическая связь образуется лишь при взаимодействии электронов с антипараллельными спинами;
- характеристики химической связи (энергия, длина, полярность и др.) определяются типом перекрывания АО;

- ковалентная связь направлена в сторону максимального перекрытия АО реагирующих атомов.

Следует отметить, что электронная структура молекулы значительно отличается от электронной структуры образующих ее атомов. Например, электронные орбитали в молекуле водорода не имеют сферической симметрии, как АО атомов водорода, так как электронная пара постоянно меняет свое положение относительно двух ядер в молекуле. Электронная пара в молекуле водорода находится на более низком энергетическом уровне, чем уровень электронов в атомах водорода. Изменения претерпевает электронная структура внешних оболочек и подоболочек атомов, которая в основном и определяет природу и свойства атомов. Поэтому в образовавшейся молекуле атомы с исходной электронной структурой не существуют. У атомов в молекуле сохраняются лишь электронные конфигурации внутренних электронных оболочек, не перекрывающихся при образовании связей.

В методе ВС различают два основных механизма образования ковалентной связи — обменный и донорно-акцепторный.

Обменный механизм. К обменному механизму образования ковалентной связи относят те случаи образования связи, когда каждый из двух связываемых атомов выделяет для обобществленной пары по электрону. Чтобы произошел обмен неспаренными электронами у взаимодействующих атомов, необходимо проникновение одной АО в другую, т. е. их перекрывание. Только тогда электронная пара становится общей для двух ядер связываемых атомов. Например, в молекуле HCl связь образуется за счет перекрывания $3p$ -АО атома Cl с $1s$ -АО атома водорода:

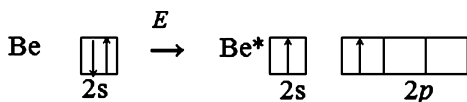


Валентность по обменному механизму метода ВС. Способность атома присоединять или замещать определенное число других атомов с образованием химических связей

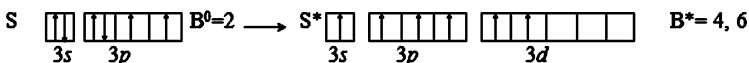
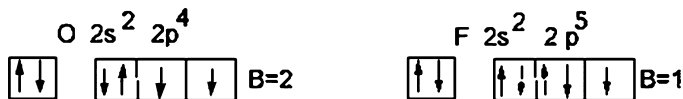
называется *валентностью*. Количественной мерой валентности в обменном механизме метода ВС считают *число неспаренных электронов у атома в основном или возбужденном состояниях* атома. Это неспаренные электроны внешних оболочек у *s*- и *p*-элементов, внешних и предвнешних оболочек у *d*-элементов, внешних, предвнешних и предпредвнешних оболочек у *f*-элементов.

При образовании химической связи атом может переходить в возбужденное состояние в результате распаривания пары (или пар) электронов и переходе одного электрона (или нескольких электронов, равных числу разъединенных пар) в свободную орбиталь той же оболочки.

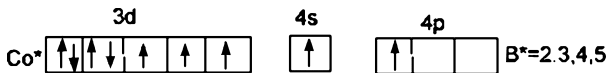
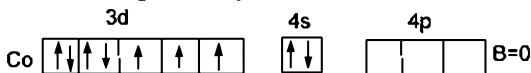
Например, электронная конфигурация бериллия в основном состоянии $2s^2$, т. е. валентность $B = 0$. При возбуждении атома происходит распаривание электронов, один из $2s$ -электронов переходит в свободную $2p$ -орбиталь и валентность увеличивается на две единицы:



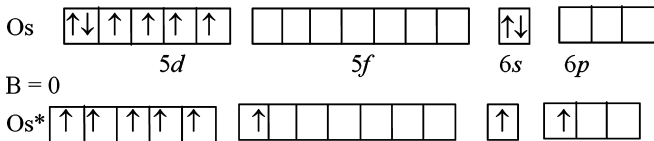
Валентности кислорода и фтора согласно нижеследующей схеме равны 2 и 1 соответственно. В отличие от кислорода и фтора, электронные пары которых не могут распариваться, так как на втором энергетическом уровне нет вакантных орбиталей, электронные пары атомов серы и хлора могут распариваться в вакантные орбитали $3d$ -подуровня, соответственно сера, кроме валентности 2 в основном состоянии, имеет валентности 4 и 6 в возбужденном состоянии.



2d



II



$$B^*=2, 3, 4, 5, 6, 8$$

объяснить образования химических связей в некоторых соединениях. Например, у иона аммония NH_4^+ атом азота образует четыре ковалентные связи с водородом (рис. 2.3), хотя у атома азота всего три неспаренных электрона.

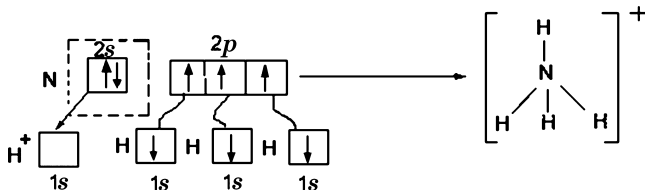
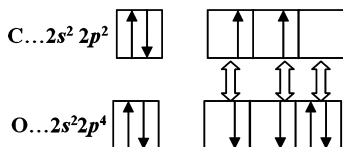


Рис. 2.3
Образование связей в ионе аммония

Четвертая ковалентная связь в ионе аммония появляется по донорно-акцепторному механизму, согласно которому образуется общая электронная пара за счет неподеленной пары электронов одного атома (донора) и вакантной орбитали другого атома или иона (акцептора). Атом азот в молекуле аммиака, образует три ковалентных связи с тремя атомами водорода по обменному механизму. Кроме того, он имеет неподеленную электронную пару, которая может взаимодействует со свободной орбиталью иона водорода H^+ , образуя четвертую ковалентную связь. Таким образом, в ионе аммония азот проявляет валентность, равную 4. Четвертая ковалентная связь, образованная по донорно-акцепторному механизму, характеризуется теми же параметрами, что и остальные три ковалентные связи, образованные по обменному механизму, т. е. в ионе аммония все четыре связи равноценны.

В молекуле CO имеется прочная тройная связь, две ковалентные химические связи образуются по обменному механизму, а третья — по донорно-акцепторному.



Суммарная валентность элемента равна числу неспаренных электронов, участвующих в обменном механизме

образования связи плюс число связей, образованных по донорно-акцепторному механизму.

Ковалентные связи, образованные по донорно-акцепторному механизму, реализуются при взаимодействии многих атомов, ионов и молекул. Они являются причиной полимеризации неорганических соединений, гидратации ионов, появления в растворах комплексных соединений. Например, молекулы AlCl_3 и FeCl_3 в парообразном состоянии, вблизи температуры кипения, образуют димеры состава Al_2Cl_6 и Fe_2Cl_6 (рис. 2.4).

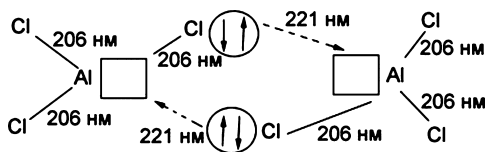


Рис. 2.4
Донорно-акцепторный механизм
образования связей в димере Al_2Cl_6

2.3. ПРОСТРАНСТВЕННАЯ СТРУКТУРА МОЛЕКУЛ

Как уже указывалось, ковалентная химическая связь характеризуется направленностью, что обусловлено определенными ориентациями АО в пространстве.

σ -Связь. Связь, образованная перекрыванием АО по линии, соединяющей ядра взаимодействующих атомов, называется σ -связью. σ -Связь может возникать при перекрывании s -орбиталей, s - и p -орбиталей, p -орбиталей, d -орбиталей, а также d - и s -орбиталей, d - и p -орбиталей и f -орбиталей друг с другом и другими орбиталями (рис. 2.5). σ -Связь обычно охватывает два атома и не простирается за их пределы, поэтому является локализованной двухцентрковой связью.

Кратные связи и делокализация связей. Кроме простых σ -связей, существуют кратные (двойные и тройные) связи, которые образуются при наложении σ -, π -, и δ -связей.

Связь, образованная перекрыванием АО по обе стороны линии, соединяющей ядра атомов (боковые перекрывания), называется π -связью.

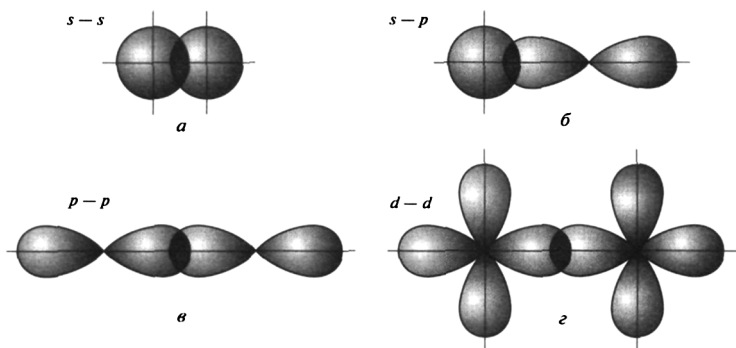


Рис. 2.5

Перекрытие атомных орбиталей при образовании σ -связей

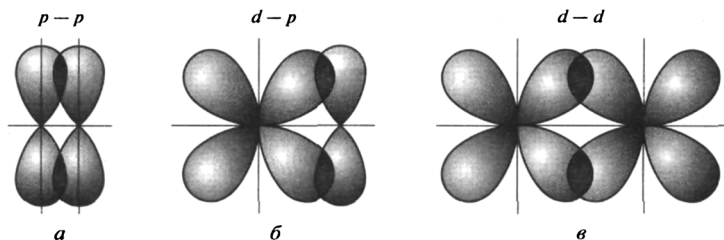


Рис. 2.6

Перекрытие атомных орбиталей при образовании π -связей

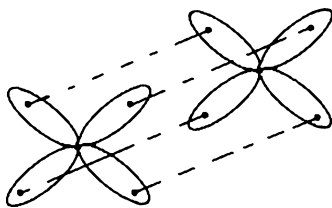


Рис. 2.7

Перекрытие d -атомных орбиталей при образовании δ -связей

σ -Связь может образовываться при перекрывании p - p -орбиталей (рис. 2.6а), p - d -орбиталей (рис. 2.6б), d - d -орбиталей (рис. 2.6в), а также f - p -, f - d - и f - f -орбиталей.

Связь, образованная перекрыванием d -орбиталей всеми четырьмя лепестками, называется δ -связью (рис. 2.7).

Соответственно *s*-элементы могут образовывать только σ -связи, *p*-элементы — σ - и π -связи, *d*-элементы — σ -, π - и δ -связи, а *f*-элементы — σ -, π -, δ - и еще более сложные связи. В связи с меньшим перекрыванием АО прочность у π - и δ -связей ниже, чем у σ -связей.

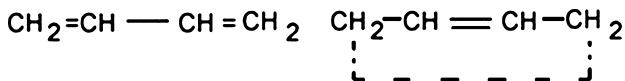
При наложении π -связи на σ -связь образуется *двойная* связь, например в молекулах кислорода, этилена, диоксида углерода. Кратная связь изображается двумя черточками: $O=O$, $C=C$, $O=C=O$.

Хотя энергия π -связи меньше, чем энергия σ -связи, однако суммарная энергия двойной связи выше энергии одинарной связи, а длина двойной связи меньше длины одинарной связи.

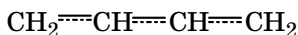
При наложении двух π -связей на σ -связь возникает *тройная* связь, например в молекулах азота, ацетилена и оксида углерода. Тройная связь изображается тремя черточками: $N\equiv N$, $-C\equiv C-$, $C\equiv O$. Энергия тройной связи выше, а длина связи ниже, чем энергии и длины простой и двойной связей (см. табл. 2.1).

Число связей между атомами в методе ВС называется *кратностью связи*.

В некоторых молекулах и ионах, содержащих двойные связи, π -связи являются делокализованными, т. е. охватывающими не два атома, а часть или целые молекулы или ионы. Например, структура молекулы бутадиена-1,3 может быть записана в двух формах:

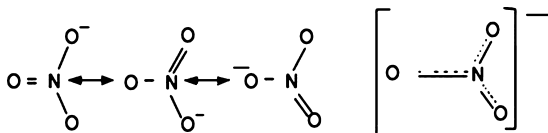


В действительности в чистом виде не существует ни та и ни другая структура, а только гибридная структура, в которой π -электроны принадлежат не двум конкретным атомам, а всей молекуле в целом. π -Связи в молекулах или ионах, у которых возможно несколько способов локализации связей между атомами, называются *делокализованными связями*, обозначаемыми пунктиром:



Приведенная структура называется *резонансной*.

Другими примерами соединений с делокализованными связями служат молекулы озона O_3 , бензола, а также ионы NO_3^- , CO_3^{2-} , SO_4^{2-} . Образование делокализованных связей в NO_3^- можно представить схемой:



Гибридизация атомных орбиталей. В молекуле метана CH_4 существуют четыре связи C–H, имеющие одинаковые длины и энергии. Между тем у углерода в возбужденном состоянии имеются три p - и одна s -орбитали с неспаренными электронами, которые перекрываются s -орбиталями водорода. Исходя из этого, можно было бы ожидать, что характеристики одной из связей в молекуле метана будут отличаться от характеристик других связей. Между тем все четыре связи в молекуле метана равноценны.

Американский ученый Л. Полинг выдвинул идею о гибридизации атомных орбиталей. Согласно этой идее если у атома, вступающего в химическую связь, имеются разные АО (s -, p -, d - или f -АО), то в процессе образования химической связи происходит гибридизация (смещение) АО, т. е. из разных АО образуются одинаковые (эквивалентные) АО. Следует подчеркнуть, что гибридные АО образуются у одного атома, имеющего разные орбитали. Причем гибридизация происходит у орбиталей, имеющих близкие значения энергии. Гибридизация может происходить и при отсутствии на АО электронов или при наличии на АО пары электронов. Идея о гибридизации АО — это удобный и наглядный прием описания сложных процессов, происходящих при образовании химических соединений.

Форма гибридной АО отличается от формы исходных АО (рис. 2.8).

В гибридной АО электронная плотность смещается в одну сторону от ядра, поэтому при взаимодей-

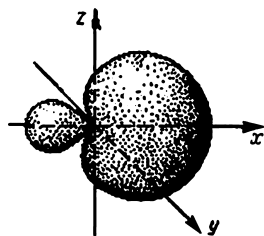


Рис. 2.8
Атомная sp -гибридная орбиталь

ствии ее с АО другого атома происходит максимальное перекрывание, которое приводит к повышению энергии связи. Это повышение энергии связи компенсирует энергию, требуемую на образование гибридной орбитали. В результате химические связи, образованные гибридными орбиталями, прочнее, а полученная молекула более устойчива.

Если в химическую связь вступает атом, у которого на внешней оболочке имеются s - и p -электроны, то у данного атома в процессе образования связи происходит sp -гибридизация АО (рис. 2.9).

Если у атома, вступающего в химическую связь, на внешней оболочке имеются один s - и два p -электрона, то происходит sp^2 -гибридизация АО орбиталей этого атома (рис. 2.10).

У атома, имеющего на внешней оболочке один s - и три p -электрона, при химическом взаимодействии происходит sp^3 -гибридизация этих АО (рис. 2.11).

Возможны также более сложные виды гибридизации с участием d - и f -орбиталей атомов (табл. 2.2).

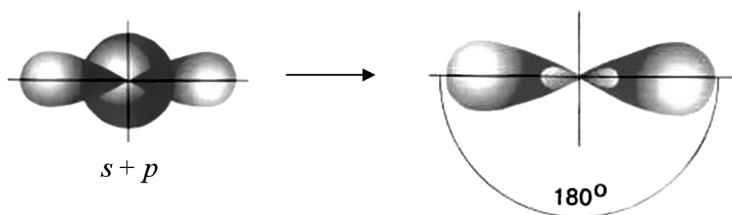


Рис. 2.9
Схема sp -гибридизации

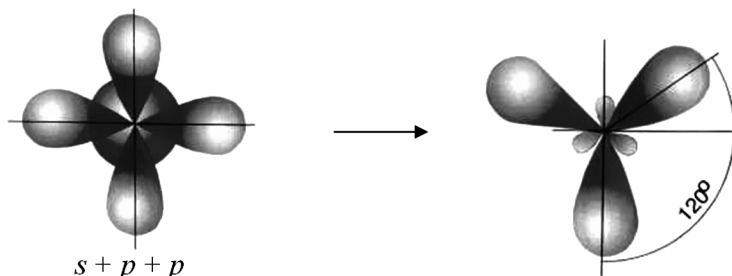


Рис. 2.10
Схема sp^2 -гибридизации

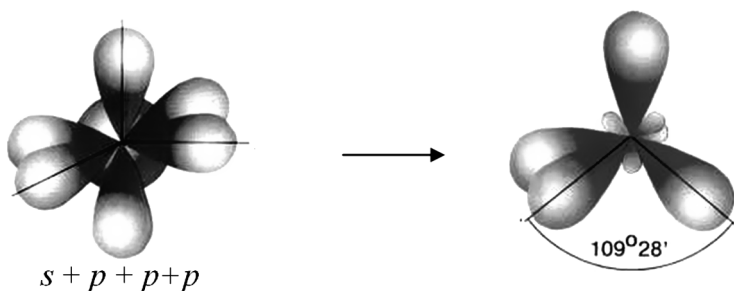


Рис. 2.11
Схема sp^3 -гибридизации

Таблица 2.2

Пространственная конфигурация некоторых соединений*

| Тип гибридизации центрального атома | Конфигурация соединения | Угол между связями | Примеры соединений |
|--|----------------------------|-----------------------|----------------------------------|
| sp | Линейная | 180° | BeF_2 |
| sp^2, dp^2, sd^2 | Плоская тригональная | 120° | $\text{BCl}_3, \text{AlF}_3$ |
| sp^3, sd^3 | Тетраэдр | $109^\circ 28'$ | $\text{CH}_4, \text{SiH}_4$ |
| dsp^2 | Плоский квадрат | 90° | $[\text{PdBr}_4]^{2-}$ |
| dsp^3 | Тригональная бипирамида | 90 и 120° | PF_5 |
| d^2sp^3 | Октаэдр | 90° | $\text{SF}_6, [\text{SbCl}_6]^-$ |

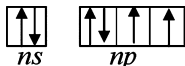
Примечание. * Если одна или несколько гибридных орбиталей занята неподеленными парами электронов, то пространственная структура соединения отличается от приведенной в таблице конфигурации.

Как видно из данных рисунков 2.9–2.11, одинаковые гибридные облака обладают пространственной симметрией, наличие которой снижает энергию отталкивания электронов друг от друга и соответственно энергию молекул.

Пространственная конфигурация молекул. Пространственная структура молекул определяется числом атомов в молекуле и числом электронных пар связей за счет неподеленных электронов.

Молекула, образованная двумя атомами, линейна. Если на внешней оболочке атома имеются два неспаренных

p -электрона, то при перекрывании их АО орбиталями двух других атомов образуются *угловые молекулы*.



К таким атомам относятся атомы p -элементов VI группы (O, S, Se, Te). Две АО неспаренных p -электронов в атоме этих элементов расположены перпендикулярно друг к другу, поэтому угол в плоских молекулах, например H_2S , H_2Se и H_2Te близок к 90° . Вследствие отталкивания электронов валентный угол между связями в молекулах может быть несколько выше 90° (рис. 2.12). В молекуле воды H_2O угол между связями значительно больше 90° и равен $104,5^\circ$ (рис. 2.12).

Такую структуру молекулы воды можно объяснить, если принять, что происходит sp^3 -гибридизация АО кислорода (рис. 2.13а), расположенных тетраэдрически в околоядерном пространстве. При этом две гибридные орбитали перекрываются орбиталями водорода, а на двух остав-

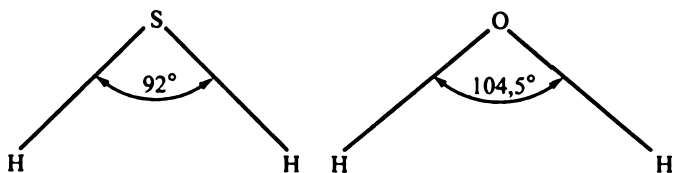


Рис. 2.12
Валентные углы молекул H_2S и H_2O

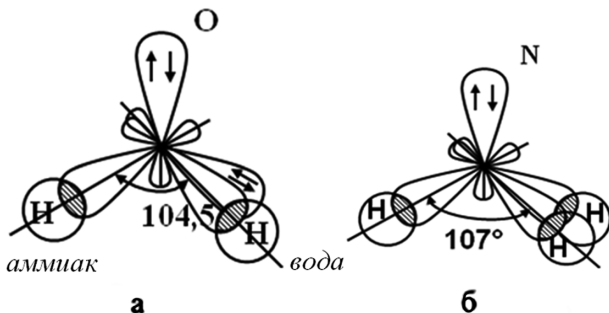
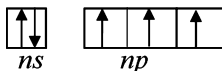


Рис. 2.13
Пространственная структура молекул:
 $a - \text{H}_2\text{O}$; $b - \text{NH}_3$.

шихся находятся неподеленные пары электронов, которые влияют на величину валентного угла. Силы отталкивания между неподеленными электронными парами больше, чем между локализованными электронными парами, образующими связь — связывающими парами, поэтому угол уменьшается от $109^{\circ}29'$ (характерного для тетраэдрических структур) до $104,5^{\circ}$.

Соединения *p*-элементов V группы типа AB_3 (PH_3 , PCl_3 , $AsBr_3$ и др.) имеют пирамидальную конфигурацию. Атомы этих элементов имеют на внешних оболочках три неспаренных электрона, атомные орбитали которых расположены в пространстве под углом, близким или равным 90° .



При образовании трех химических связей при перекрывании АО азота орбиталями водорода возникает пирамидальная структура, с валентными углами 108° (рис. 2.13б). Такое значение валентного угла можно объяснить, если принять, что происходит sp^3 -гибридизация АО азота. Три гибридные орбитали перекрываются орбиталями водорода, одна орбиталь занята неподеленной парой электронов азота. Из-за отталкивания от этой пары электронов других пар угол между связями уменьшается от $109^{\circ}29'$ до 108° (рис. 2.13б).

Гибридизация АО определяет пространственную конфигурацию молекул. Так, при sp -гибридизации центрального атома образуются линейные молекулы. Например, при взаимодействии бериллия, у которого при гибридизации АО на внешней оболочке оказываются две гибридные sp -орбитали, с галогенами, например с хлором, образуется линейная структура (рис. 2.14 и 2.15а).

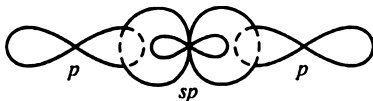


Рис. 2.14

Перекрывание *p*-орбиталей хлора с двумя *sp*-орбиталями бериллия

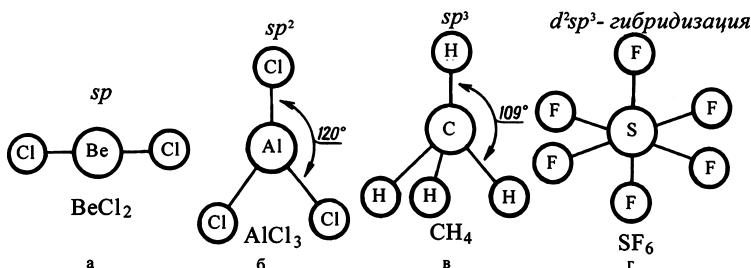
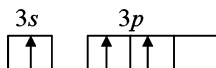


Рис. 2.15

Конфигурации молекул, обусловленных гибридизацией АО атомов:

a — линейная; *б* — треугольная; *в* — тетраэдрическая; *г* — октаэдрическая.

При sp^2 -гибридизации центрального атома образуются плоские молекулы с валентными углами 120° . Например, у алюминия в возбужденном состоянии на внешнем энергетическом уровне имеются $3s$ - и $3p$ -неспаренные электроны:



При реакции происходит sp^2 -гибридизация АО и образуется плоская треугольная молекула (рис. 2.15б).

При sp^3 -гибридизации центрального атома образуются пространственные тетраэдрические структуры с валентными углами $109^\circ 29'$. Такую структуру, например имеют молекулы метана CH_4 , фторуглерода CF_4 (рис. 2.15в).

Возможны более сложные виды гибридизации и соответственно пространственные конфигурации молекул (см. табл. 2.2). Например, у серы происходит sp^3d^2 -гибридизация, которая приводит к октаэдрической конфигурации молекул (рис. 2.15г).

Полярность молекул. Полярность молекул определяется полярностью содержащихся в них связей, их числом и направленностью.

Для количественной оценки полярности молекулы используют величину $\mu_{\text{м}}$ — электрического момента диполя молекулы:

$$\mu_{\text{м}} = q \cdot l, \quad (2.2)$$

где q — абсолютное значение элементарного заряда, равное $1,6 \cdot 10^{-19}$ Кл; l — расстояние между центрами зарядов (м).

Чем больше μ_m , тем полярнее молекула. Экспериментально установлено, что у большинства молекул дипольные моменты меньше рассчитанной по этой формуле величины, откуда следует, что реально существующие на атомах заряды обычно меньше одного элементарного заряда.

Электрический момент диполя молекулы μ_m — *вектор, равный векторной сумме электрических моментов диполей всех связей в молекуле*:

$$\mu_m = \sum \mu_{cb}.$$

Молекула является неполярной, если $\mu_m = \sum \mu_{cb} = 0$. Векторную сумму определяют геометрическим сложением электрических моментов диполей связей по *правилу параллелограмма сил*: сумма длин двух векторов равна длине диагонали параллелограмма, построенного на них; при количестве связей больше двух сложение векторов следует производить последовательно по два вектора.

Например, молекула CO_2 ($\text{O}=\text{C}=\text{O}$) неполярна, хотя связи $\text{C}=\text{O}$ полярны, так как происходит компенсация диполей $\text{O} \leftarrow \text{C} \rightarrow \text{O}$ и суммарный электрический момент диполя молекулы равен нулю.

Вследствие того, что суммарные электрические моменты диполей молекул с гибридизацией АО центрального атома, таких как BeCl_2 (sp -гибридизация), BF_3 (sp^2 -гибридизация), CH_4 (sp^3 -гибридизация), равны нулю, то эти молекулы неполярны. Однако если с атомом, у которого происходит гибридизация АО, реагируют различные атомы, то молекула становится полярной. Например, молекула BF_2Cl , в отличие от BF_3 , полярна. Электрические моменты диполей некоторых молекул приведены в таблице 2.3.

Таблица 2.3

Электрические моменты диполей
некоторых молекул в газовой фазе

| Молекула | μ_m, D | Молекула | μ_m, D |
|---------------------------------|------------|----------------------------|------------|
| NO_2 | 0,29 | H_2S | 1,7 |
| F_2O | 0,30 | CH_3OH | 1,7 |
| PH_3 | 0,58 | H_2O | 1,84 |
| NH_3 | 1,48 | H_2O_2 | 2,25 |
| SO_2 | 1,63 | CH_3COCH_3 | 2,3 |
| $\text{C}_6\text{H}_5\text{Cl}$ | 1,67 | CH_3CN | 3,51 |

2.4. МЕТОД МОЛЕКУЛЯРНЫХ ОРБИТАЛЕЙ

Метод ВС или локализованных пар электронов относительно прост, нагляден и хорошо объясняет образование, структуру многих молекул, их энергию и длину связей, но свойства некоторых молекул и ионов метод ВС объяснить не в состоянии. В методе ВС постулируется участие в образовании связи пары электронов, в то же время существуют свободные радикалы, молекулярные ионы, такие как H_2^+ , He_2^+ , O_2^- , которые имеют неспаренные электроны. О наличии неспаренных электронов можно судить по магнитным свойствам веществ. Вещества, имеющие неспаренные электроны, парамагнитны, т. е. втягиваются в магнитное поле. Вещества, не имеющие неспаренных электронов, диамагнитны, т. е. выталкиваются из магнитного поля. Однако, согласно методу ВС молекула кислорода не имеет неспаренных электронов, между тем кислород парамагнитен.

Более общим является метод молекулярных орбиталей (МО), позволяющий объяснить ряд явлений и фактов, непонятных с точки зрения метода ВС.

Основные понятия. Согласно методу МО электроны в молекулах распределены по молекулярным орбиталям, которые подобно атомным орбиталям (АО) характеризуются определенной энергией (энергетическим уровнем) и формой. В отличие от АО, молекулярные орбитали охватывают не один атом, а всю молекулу, т. е. являются двух- или многоцентровыми. Если в методе ВС атомы молекул сохраняют определенную индивидуальность, то в методе МО молекула рассматривается как единая система.

Наиболее широко в методе МО используется линейная комбинация атомных орбиталей (ЛКАО). При этом соблюдается несколько правил.

1. Число МО равно общему числу АО, из которых комбинируются МО.

2. Энергия одних МО оказывается выше, других — ниже энергии исходных АО. Средняя энергия МО, полученных из набора АО, приблизительно совпадает со средней энергией этих АО.

3. Распределение электронов по новым энергетическим уровням или МО производится в соответствии с принципом наименьшей энергии, правилами Паули и Гунда.

4. Наиболее эффективно комбинируются АО с теми АО, которые характеризуются сопоставимыми энергиями и соответствующей симметрией.

5. Как и в методе ВС, прочность связи в методе МО пропорциональна степени перекрывания атомных орбиталей.

Связывающие и разрыхляющие орбитали. Согласно ЛКАО

$$\psi_{AB} = a\psi_A \pm b\psi_B, \quad (2.3)$$

где ψ_{AB} — волновая функция электрона в молекуле (МО); a, b — коэффициенты, учитывающие долю каждой АО в образовании молекулярной орбитали; ψ_A и ψ_B — волновые функции электронов (АО) соответственно в атомах А и В.

При знаке «+» получаются *связывающие* МО, при знаке «−» — *разрыхляющие* МО*. Молекулярные орбитали, получающиеся при комбинации s -АО, называются σ -МО, при комбинации p_x -АО — σ_x -МО (где x — координата по линии, соединяющей ядра атомов), при комбинации p_y - и p_z -АО — π_y - и π_z -МО (рис. 2.16). π -Молекулярные орбитали также формируются при комбинации p - и d -АО и некоторых d -АО. Кроме того, при комбинации d -АО образуется δ -МО.

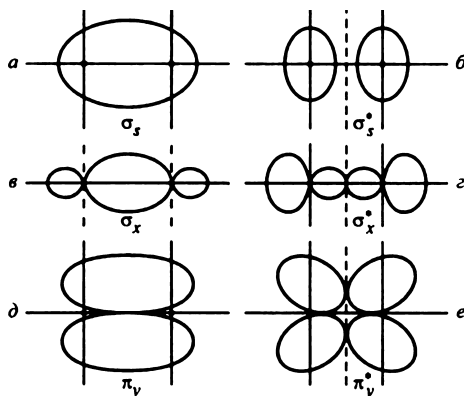


Рис. 2.16

Контурные формы связывающих (а, в, д) и разрыхляющих (б, г, е) МО, образованных при перекрывании s - (а, б), p_x - (в, г) и p_y -АО (д, е)

При формировании связывающих МО электронная плотность в основном сосредоточена между ядрами (рис. 2.16а, в, д), поэтому образование связывающих МО снижает энергию молекулы и упрочняет молекулу.

Разрыхляющие МО (обозначаются МО^{*}) имеют пониженную электронную плотность между ядрами (рис. 2.16б, г, е), поэтому они не связывают атомы в молекулу и называются также антисвязывающими МО.

Порядок и энергия связи. В методе МО вместо кратности связи вводится понятие *порядок связи* n , который равен половине разности числа электронов на связывающих $N_{\text{св}}$ и разрыхляющих $N_{\text{р}}$ МО:

$$n = \frac{N_{\text{св}} - N_{\text{р}}}{2}. \quad (2.4)$$

Если число $N_{\text{св}} = N_{\text{р}}$, то $n = 0$ и молекула не образуется. С увеличением n в однотипных молекулах растет энергия связи.

В отличие от метода ВС, в методе МО допускается, что химическая связь может быть образована не только парой, но и одним электроном и соответственно порядок связи может быть не только целым, но и дробным числом: $n = 1/2, 1, 3/2, 2, 5/2, 3, \dots$

Образование МО из АО можно представить энергетической диаграммой (рис. 2.17), состоящей из трех частей. На левой и правой частях приведены АО реагирующих атомов, в середине — МО, включая связывающие и разрыхляющие МО. Энергия связывающих МО ниже энергии разрыхляющих МО (рис. 2.17).

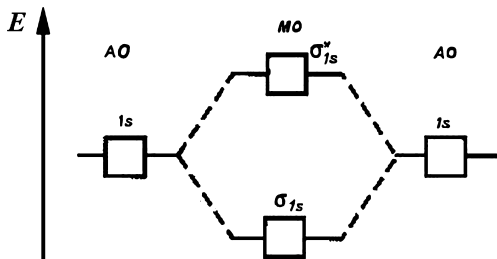


Рис. 2.17

Диаграмма энергетических уровней АО атомов и МО двухатомных молекул первого периода

Энергия связи возрастает при переходе от комбинаций АО первой оболочки к комбинациям АО второй и других оболочек с более высокими главными квантовыми числами. Энергия МО, образуемых из s -АО, (σ_s) ниже энергии МО, образуемых из p -АО или d -АО (рис. 2.17).

Соотношение уровней энергий σ_x - и π -МО может измениться даже в одном и том же периоде из-за взаимодействия электронов МО, у которых разница энергий не очень велика (рис. 2.18).

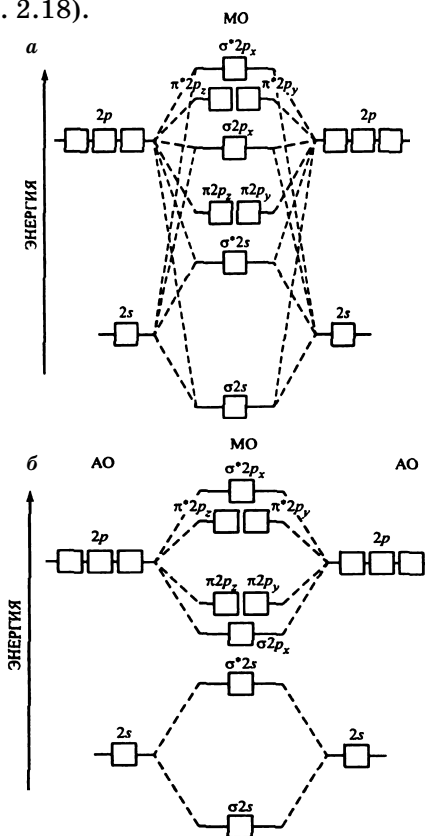


Рис. 2.18

Диаграмма энергетических уровней АО и МО двухатомных гомоядерных молекул элементов:

a — от начала (до N_2); b — до конца (от O_2 до F_2) второго периода.

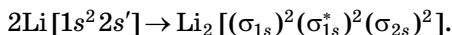
Например, по возрастанию энергии МО орбитали двухатомных молекул первого периода и начала второго периода (до N_2) можно расположить в следующий ряд:

$$\sigma_{1s} < \sigma_{1s}^* < \sigma_{2s} < \sigma_{2s}^* < \pi_{2py} = \pi_{2pz} < \sigma_{2px} < \pi_{2py}^* = \pi_{2pz}^* < \sigma_{2px}^*.$$

Молекулярные орбитали двухатомных молекул конца второго периода по возрастанию энергии располагаются в несколько иной ряд:

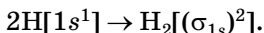
$$\sigma_{1s} < \sigma_{1s}^* < \sigma_{2s} < \sigma_{2s}^* < \sigma_{2px} < \pi_{2py} = \pi_{2pz} < \pi_{2py}^* = \pi_{2pz}^* < \sigma_{2px}^*.$$

Электронные конфигурации молекул. Образование химической связи можно записать через электронные конфигурации атомов и молекул. Электронные конфигурации молекул записываются через обозначения МО. Например, образование химической связи в двухатомной молекуле лития может быть представлено через электронные конфигурации атомов и молекулы лития:



Так как энергии σ_{1s} и σ_{1s}^* взаимно компенсируют друг друга, то они не участвуют в образовании химической связи и называются внутренними *несвязывающими* МО, поэтому в сокращенной записи могут либо не записываться, либо иметь условное обозначение, например «K». Соответственно сокращенная электронная конфигурация молекулы Li_2 имеет формулу $Li_2[K_1(\sigma_{2s})^2]$, молекулы Na_2 — $Na_2[K_2(\sigma_{3s})^2]$, молекулы N_2 — $N_2[K_1(\sigma_{2s})^2 (\sigma_{2s}^*)^2 (\pi_{2py})^2 (\pi_{2pz})^2 (\sigma_{2px})^2]$, молекулы Br_2 — $Br_2[K_1(\sigma_{2s})^2 (\sigma_{2s}^*)^2 (\pi_{2py})^2]$.

Двухатомные молекулы и молекулярные ионы элементов первого периода. Образование химической связи в молекуле водорода можно представить электронными конфигурациями:



В соответствии с энергетической диаграммой (см. рис. 2.17) при образовании связи два $1s$ -электрона окажутся на σ_{1s} -молекулярной орбитали, а σ_{1s}^* -орбиталь будет незаполненной (рис. 2.19). Соответствующий порядок связи равен $(2 - 0)/2 = 1$. Молекулярный водород диамагнитен, так как не имеет на МО неспаренных электронов.

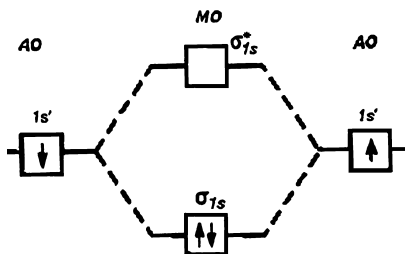
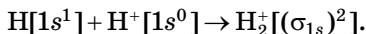
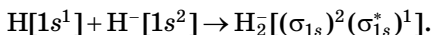


Рис. 2.19
Энергетическая диаграмма АО атомов
водорода и МО молекул водорода

При взаимодействии атома и положительно заряженного иона водорода образуется молекулярный ион H_2^+ :



Порядок связи МО равен $(1 - 0)/2 = 0,5$ (табл. 2.4), длина связи у молекулы H_2 меньше, а энергия связи больше, чем у молекулярного иона H_2^+ . Метод МО указывает на возможность образования отрицательно заряженного молекулярного иона H_2^- .



Порядок связи равен $(2 - 1)/2 = 0,5$. Его энергия и длина связи должны быть близки к энергии и длине связи иона H_2^+ .

Как видно из таблицы 2.4, молекула He_2 не образуется, а молекулярный ион He_2^+ может существовать, что

Таблица 2.4

Электронные конфигурации и некоторые экспериментальные
данные двухатомных гомоядерных частиц элементов
первого периода

| МО | H_2 | H_2^+ | $\text{He} + \text{He}$ | H_2^+ |
|-------------------------------|----------------------|----------------|---------------------------|----------------------|
| σ_{1s}^* | — | — | $\uparrow\downarrow$ | \uparrow |
| σ_{1s} | $\uparrow\downarrow$ | \uparrow | $\uparrow\downarrow$ | $\uparrow\downarrow$ |
| Порядок связи | 1 | 0,5 | 0 | 0,5 |
| Длина связи, нм | 0,074 | 0,106 | Молекула не образуется | 0,108 |
| Энергия диссоциации, кДж/моль | 436 | 256 | | 230 |

и подтверждено экспериментально. Ионы H_2^- и He_2^+ изоэлектронны.

Двухатомные гомоядерные частицы элементов второго периода. Как уже указывалось, при взаимодействии атомов лития в парах образуется молекула Li_2 , имеющая длину связи 0,267 нм и энергию связи 110 кДж/моль. При взаимодействии двух атомов бериллия $2\text{Be} [2s^2]$ молекула не образуется, так как порядок связи системы $(\text{Be} + \text{Be}) [\text{K}_1(\sigma_{2s})^2(\sigma_{2s}^*)^2]$ равен нулю.

В соответствии с методом МО молекула B_2 может образоваться (табл. 2.5), что доказано экспериментально.

Из таблицы 2.5 также следует, что возможно существование молекулы C_2 и невозможно образование молекулы Ne_2 . Так как согласно методу МО электронные конфигурации дикислорода O_2 имеют два неспаренных электрона, то кислород должен быть парамагнитен, что подтверждено экспериментально. Предсказание парамагнитных свойств кислорода явилось важным успехом теории МО. Парамагнитными свойствами должен обладать и дибор.

Как следует из таблицы 2.5, возможно существование молекулярных ионов N_2^+ , O_2^+ , O_2^- , F_2^+ , причем энергия связи в O_2^+ и F_2^+ больше, чем энергия связи в соответствующих молекулах. Частицы, имеющие неспаренные электроны, называются радикалами, супероксид-ион O_2^- является анион-радикалом. Он играет существенную роль в некоторых окислительно-восстановительных процессах, в частности внутри живых клеток. Катион-радикалы O_2^+ , N_2^+ являются компонентами верхней части земной атмосферы и участвуют в важных окислительно-восстановительных процессах.

Значительно сложнее электронные конфигурации у гетероядерных и особенно многоатомных молекул. В этом случае учитываются не только виды АО, их энергетические уровни, но и электроотрицательность элементов и возможность гибридизации АО.

Сравнение методов валентных связей и молекулярных орбиталей. Методы ВС и МО имеют некоторые общие положения и выводы, следующие из них:

- распределение электронной плотности в соединениях можно объяснить по тому и другому методу;

Таблица 2.5

**Электронные конфигурации и некоторые экспериментальные данные
двухатомных частиц *p*-элементов второго периода**

| МО | B ₂ | C ₂ | N ₂ | N ₂ ⁺ | O ₂ |
|-------------------------------|-----------------------------|-----------------------------|----------------|-----------------------------|----------------|
| σ_{2px}^* | — | — | — | — | — |
| π_{2py}^*, π_{2pz}^* | — | — | — | — | ↑↓ |
| σ_{2px} | — | — | ↑↓ | ↑ | ↑↓ |
| π_{2py}, π_{2pz} | ↑_↑ | ↑↓_↑↓ | ↑↓_↑↓ | ↑↓_↑↓ | ↑↓_↑↓ |
| σ_{2s}^* | ↑↓ | ↑↓ | ↑↓ | ↑↓ | ↑↓ |
| σ_{2s} | ↑↓ | ↑↓ | ↑↓ | ↑↓ | ↑↓ |
| Порядок связи | 1 | 2 | 3 | 2,5 | 2 |
| Длина связи, нм | 0,159 | 0,131 | 0,110 | 0,112 | 0,121 |
| Энергия диссоциации, кДж/моль | 288 | 627 | 940 | 828 | 495 |
| Магнитные свойства | ПМ* | ДМ** | ДМ | ПМ | ПМ |
| МО | O ₂ ⁺ | O ₂ ⁻ | F ₂ | F ₂ ⁺ | Ne + Ne |
| σ_{2px}^* | — | — | — | — | — |

Продолжение табл. 2.5

| МО | B ₂ | C ₂ | N ₂ | N ₂ ⁺ | O ₂ |
|-------------------------------|----------------|----------------|----------------|-----------------------------|------------------------------|
| π_{2py}^*, π_{2pz}^* | — — ↑ — | ↑↓_↑ | ↑↓↑↓ | ↑↓_↑ | ↑↓↑↓ |
| σ_{2px} | ↑↓ | ↑↓ | ↑↓ | ↑↓ | ↑↓ |
| π_{2py}, π_{2pz} | ↑↓_↑↓ | ↑↓_↑↓ | ↑↓↑↓ | ↑↓↑↓ | ↑↓↑↓ |
| σ_{2s}^* | ↑↓ | ↑↓ | ↑↓ | ↑↓ | ↑↓ |
| σ_{2s} | ↑↓ | ↑↓ | ↑↓ | ↑↓ | ↑↓ |
| Порядок связи | 2,5 | 1,5 | 1 | 1,5 | 0 |
| Длина связи, нм | 0,112 | 0,126 | 0,142 | 0,133 | Молекула не образуется |
| Энергия диссоциации, кДж/моль | 629 | 390 | 159 | 318 | |
| Магнитные свойства | ПМ | ПМ | ДМ | ПМ | |

Примечание. * ПМ — парамагнитные вещества; ** ДМ — диамагнитные вещества.

- условием образования химической связи является перекрывание АО, причем прочность связи растет с увеличением электронной плотности между ядрами;
- в зависимости от типа АО образуются σ -, π - и δ -связи.

Как указывалось ранее, метод МО более универсальный и может объяснить возникновение и характер связей у более широкого круга соединений. С его помощью удастся рассчитать параметры связей и соединений.

Но метод МО более сложен, менее нагляден, кроме того, он не дает характеристику отдельных атомов в молекулах и фрагментах молекул, что в некоторых случаях имеет важное значение. Поэтому методы ВС и МО не исключают, а взаимно дополняют друг друга. Метод ВС позволяет объяснить химические связи и свойства многих соединений. Метод МО обеспечивает общий подход ко всем типам химических соединений. Он удобен для проведения расчетов с помощью ЭВМ.

2.5. ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ МЕЖДУ МОЛЕКУЛАМИ

ВАНДЕРВААЛЬСОВЫ СИЛЫ

Молекула представляет собой частицу, способную к самостоятельному существованию. Это устойчивое электрически нейтральное образование. Однако химическая устойчивость отдельных молекул относительна и проявляется лишь в системах, где расстояния между молекулами значительно больше их собственных размеров.

Слабые взаимодействия между нейтральными молекулами, проявляющиеся на расстояниях, превосходящих линейные размеры частиц, вследствие чего электронные оболочки молекул не перекрываются впервые были обнаружены голландским ученым Ван-дер-Ваальсом. Силы, вызывающие подобного рода взаимодействия, называют *вандერваальсовыми силами (взаимодействиями)* и им приписывают электростатическую природу. Как показывают квантово-механические расчеты, вандерваальсовы взаимодействия можно подразделить на три вида: диполь-

дипольные (электростатические), поляризационные (индукционные) и дисперсионные. Эти силы не обладают направленностью и насыщаемостью и действуют как в реальных газах, так и в жидкостях и в молекулярных кристаллах.

Диполь-дипольное взаимодействие. При сближении полярных молекул они ориентируются таким образом, чтобы положительная сторона одного диполя была ориентирована к отрицательной стороне другого диполя (рис. 2.20а). В этом случае суммарная сила притяжения между зарядами больше, чем суммарная сила отталкивания, по-

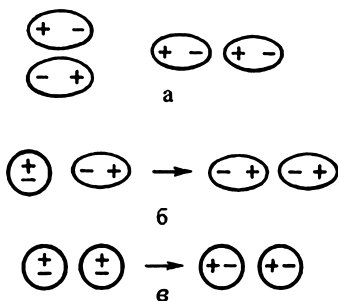


Рис. 2.20

Вандерваальсовы взаимодействия молекул:

а — диполь-дипольное; б — индукционное; в — дисперсионное.

этому диполи притягиваются, возникает диполь-дипольное взаимодействие. Теория определяет минимальное значение потенциальной энергии системы при определенной ориентации двух диполей. При невысоких температурах энергия взаимодействия в системе из двух диполей $E_{\text{дип-дип}}$ одного вещества пропорциональна электрическому моменту диполя во второй степени и обратно пропорциональна расстоянию между центрами ди-

полей в третьей степени. С повышением температуры T тепловое движение нарушает взаимную ориентацию молекул, ослабляя взаимодействие. Так, энергия диполь-дипольного взаимодействия $E_{\text{дип-дип}}$ молекул одного вещества с учетом их теплового движения пропорциональна электрическому моменту диполя в четвертой степени, обратна пропорциональна расстоянию между центрами диполей в шестой степени и абсолютной температуре в первой степени. При значительном повышении температур и в газовой фазе начинает преобладать тепловое движение частиц и диполь-дипольного взаимодействия не происходит. Величина диполь-дипольных взаимодействий в 1 моле вещества может достигать 50 кДж, хотя среднее значение

энергии этого взаимодействия составляет 2 кДж. Диполь-дипольное взаимодействие проявляется в полярных жидкостях, однако основную роль оно играет только в веществах с сильно полярными молекулами, имеющими большой дипольный момент.

Индукционное взаимодействие. Если неполярную молекулу (или атом) поместить в электрическое поле, то центры тяжести положительных и отрицательных зарядов, совпадавшие до этого, смещаются относительно прежнего положения и уже не совпадают. Это явление называют *поляризацией*. В молекуле возникает индуцированный (наведенный) дипольный момент. Между постоянными и наведенными диполями возникает притяжение, называемое индукционным (рис. 2.20б). Энергия индукционного взаимодействия $E_{\text{инд}}$ пропорциональна электрическому моменту диполя во второй степени, поляризуемости (способности молекулы к образованию диполя под воздействием электрического поля) и обратно пропорциональна расстоянию между центрами молекул в шестой степени. Величина поляризуемости возрастает с увеличением числа электронов в молекуле и, следовательно, с увеличением молекулярной массы, объема молекулы, числа атомов в молекуле. Величину поляризуемости выражают в единицах объема. Как показывают данные таблицы 2.6, поляризуемость в однотипных молекулах растет с увеличением размера молекул. Поляризация возможна и при взаимодействии полярных молекул.

Индукционное взаимодействие имеет место только на очень малых расстояниях между молекулами и его энергия тем значительнее, чем выше дипольный момент полярной молекулы, создающей электрическое поле, и поляризуемость неполярной (или другой) сближающейся молекулы. Притяжение обычно очень слабое (в 10–20 раз слабее диполь-дипольного), в основном, из-за малой поляризуемости молекул большинства веществ (табл. 2.6).

Индукционное взаимодействие проявляется, например, при растворении неполярных веществ в полярных растворителях, при образовании гидратов благородных газов и существенно только для молекул с высокой поляризуемостью.

Таблица 2.6

Вклад отдельных составляющих в энергию межмолекулярного вандерваальсова взаимодействия некоторых веществ

| Вещество | Электрический момент диполя, D | Поляризуемость, $\text{м}^3 \cdot 10^{30}$ | Энергия взаимодействия, кДж/моль | | | | Температура кипения, К |
|-----------------|----------------------------------|--|----------------------------------|--------------|---------------|-----------|------------------------|
| | | | диполь-дипольная | индукционная | дисперсионная | суммарная | |
| H ₂ | 0 | 0,8 | 0 | 0 | 0,17 | 0,17 | 20,2 |
| Ar | 0 | 1,64 | 0 | 0 | 8,5 | 8,5 | 76 |
| Xe | 0 | 4,16 | 0 | 0 | 18,4 | 18,4 | 167 |
| HCl | 1,03 | 2,64 | 3,3 | 1 | 16,8 | 21,1 | 188 |
| HBr | 0,78 | 3,62 | 1,1 | 0,7 | 28,5 | 30,3 | 206 |
| HI | 0,38 | 5,42 | 0,6 | 0,3 | 60,6 | 61,5 | 238 |
| NH ₃ | 1,52 | 2,23 | 13,3 | 1,5 | 14,7 | 29,5 | 239,6 |

Дисперсионное взаимодействие. В результате кратковременного неравновесного распределения электронов в неполярных частицах могут возникнуть мгновенные диполи, способные индуцировать дипольный момент в других неполярных частицах. Взаимодействие между мгновенным и индуцированным (тоже на мгновение) диполем называют *дисперсионным* $E_{\text{дисп}}$ (рис. 2.20в). Энергия дисперсионного взаимодействия пропорциональна поляризуемости молекул во второй степени и обратно пропорциональна расстоянию между центрами частиц в шестой степени. Для неполярных молекул дисперсионное взаимодействие является единственной составляющей вандерваальсовых сил (табл. 2.6). Дисперсионные силы возникают при взаимодействии любых частиц, так как во всех них есть движущиеся электроны, однако силы являются короткодействующими и самыми слабыми из всех сил межмолекулярного притяжения. Среднее значение энергии этого взаимодействия < 2 кДж/моль. Для заметного проявления дисперсионных сил необходимо достаточно тесное сближение взаимодействующих частиц, для чего требуется повышенное давление или пониженная температура. Значение сил такого притяжения в основном зависит от поляризуемости и растет с увеличением числа электронов, и следовательно, с увеличением молекулярной массы, размеров частиц наведенного диполя и с увеличением числа атомов в молекуле. Этот вид взаимодействия полностью определяет взаимное притяжение молекул при сжижении и затвердевании газов с неполярными молекулами.

Энергия вандерваальсова взаимодействия. Энергия всех видов вандерваальсова взаимодействия обратно пропорциональна расстоянию между центрами молекул в шестой степени. При сильном сближении молекул проявляются силы отталкивания между ними, которые обратно пропорциональны расстоянию между молекулами в двенадцатой степени. Поэтому зависимость результирующей энергии вандерваальсова взаимодействия $E_{\text{В}}$ от расстояния между молекулами ($l_{\text{В}}$) выражается уравнением

$$E_{\text{В}} = -\frac{a}{l_{\text{В}}^6} + \frac{b}{l_{\text{В}}^{12}}, \quad (2.5)$$

где a и b — постоянные.

Минимальная энергия системы обеспечивается при расстояниях между центрами молекул 0,4–0,5 нм, что существенно больше длины химической связи.

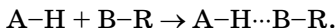
Как видно из таблицы 2.6, с увеличением размера молекул в ряду Ar–Xe и HCl–HI растет их поляризуемость и энергия дисперсионного притяжения. *Диполь-дипольное взаимодействие* вносит значительный вклад в вандерваальсовы силы лишь в случае молекул с большим электрическим моментом диполя. С увеличением суммарной энергии межмолекулярного взаимодействия возрастет температура кипения жидкостей, а также теплота их испарения.

Суммарная энергия вандерваальсового взаимодействия молекул на 1–2 порядка ниже энергии химических связей.

Итак, между молекулами возникают относительно слабые вандерваальсовы взаимодействия, включающие дисперсионные силы, а для полярных молекул и диполь-дипольное притяжение, и индукционные взаимодействия.

ВОДОРОДНАЯ СВЯЗЬ

Химическая связь, образованная положительно поляризованным водородом молекулы А–Н (или полярной группы –А–Н) и электроотрицательным атомом В другой или той же молекулы, называется *водородной связью*. Если водородная связь образуется между разными молекулами, она называется *межмолекулярной*, если связь образуется между двумя группами одной и той же молекулы, то она называется *внутримолекулярной*. Водородная связь между молекулами А–Н и В–R обозначается тремя точками



Водород в данном случае образует две химические связи, причем они не равноценны.

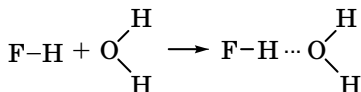
Образование водородной связи обусловлено тем, что в полярных молекулах А–Н или полярных группах –А–Н поляризованный атом водорода обладает уникальными свойствами: отсутствием внутренних электронных оболочек, значительным сдвигом электронной пары к атому с высокой электроотрицательностью и очень малым разме-

ром. Поэтому поляризованный атом водорода способен глубоко внедряться в электронную оболочку соседнего отрицательно поляризованного атома.

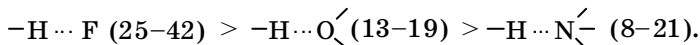
Атомы А и В могут быть одинаковыми, например, как при взаимодействии молекул HF:



но могут быть и разными, как при взаимодействии молекул воды и фтороводорода:



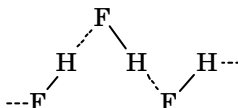
Энергия водородной связи возрастает с увеличением электроотрицательности (ЭО) и уменьшением размеров атомов В. Поэтому наиболее прочные водородные связи возникают, когда в качестве атомов В выступают F, O или N. Энергия связи (кДж/моль) меняется в ряду следующим образом:



Несмотря на высокую ЭО хлора, водородная связь $-\text{H}\cdots\text{Cl}^-$ относительно слабая из-за большого размера атома хлора.

Как видно, энергия водородной связи имеет промежуточное значение между энергией ковалентной связи и вандерваальсовых сил. Также промежуточные значения имеют длины водородных связей.

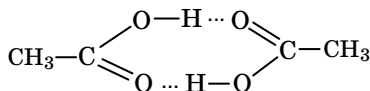
Так, в полимере $(\text{HF})_n$ длина связи $\text{F}-\text{H} = 0,092$ нм, а связи $\text{F}\cdots\text{H} = 0,14$ нм:



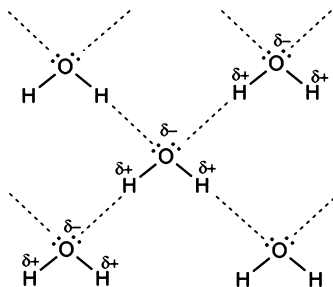
В молекуле H_2O длина связи $\text{O}-\text{H}$ равна $0,096$ нм, а длина водородных связей между молекулами воды $\text{O}\cdots\text{H} = 0,177$ нм.

Водородная связь часто определяет структуру вещества и заметно влияет на физико-химические свойства. При возникновении водородных связей образуются димеры,

тримеры или полимерные структуры, например зигзагообразные структуры $(\text{HF})_n$, кольцевые структуры некоторых органических кислот, например уксусной кислоты:



или более сложные конфигурации, например у льда, у которого молекулы воды образуют по четыре водородные связи:



Соответственно в жидком состоянии молекулы, вступающие в водородные связи, ассоциированы, а в твердом состоянии образуют сложные кристаллические структуры.

Образование межмолекулярных водородных связей приводит к существенному изменению свойств веществ: повышению вязкости, диэлектрической постоянной, температуры кипения и плавления, теплот плавления и парообразования. Например, вода, фтороводород и аммиак имеют anomalously высокие температуры кипения (рис. 2.21) и плавления.

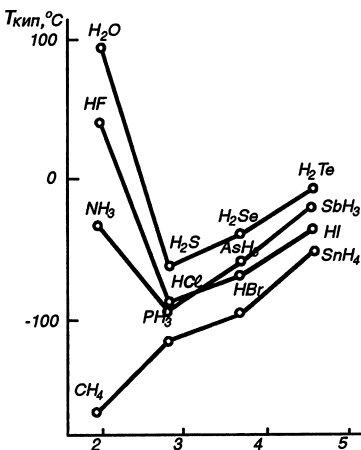


Рис. 2.21

Температуры кипения
некоторых соединений водорода

Внутримолекулярные водородные связи. Водородная

связь может также возникнуть между атомами водорода и отрицательными атомами полярных групп в одной и той же молекуле. Например, в *o*-нитрофеноле (рис. 2.22а) и салициловом альдегиде (рис. 2.22б) возникает водородная связь между водородом групп $-O-H$ и кислородом других групп.

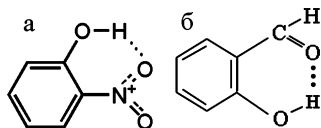


Рис. 2.22

o-Нитрофенол (а)
и салициловый альдегид (б)

Молекулы с внутримолекулярными водородными связями не могут вступать в межмолекулярные водородные связи. Поэтому вещества с такими связями не образуют ассоциатов, более летучи, имеют меньшие значения вязкости, температуры кипения и плавления, чем их изомеры, способные образовывать межмолекулярную связь.

Роль водородных связей. Так как многие соединения содержат ковалентные полярные связи $H-O$ и $H-N$, то водородные связи очень распространены. Они проявляются не только в воде, но и в различных кристаллических веществах, полимерах, белках, живых организмах. Например, практически все соли образуют кристаллогидраты, в которых имеются водородные связи. Вследствие невысоких значений энергии водородные связи относительно легко разрушаются и вновь возникают.

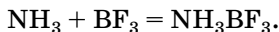
Важную роль водородные связи играют в белках, у которых спиральные полимерные структуры объединяются связями $N-H\cdots O$. Двойные спирали нуклеиновых кислот соединяются межмолекулярными водородными связями $N-H\cdots N$ и $N-H\cdots O$.

Итак, между полярными молекулами, содержащими в одной или обеих молекулах атом водорода, возникают водородные связи, которые существенно влияют на свойства вещества.

2.6. КОМПЛЕКСНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ

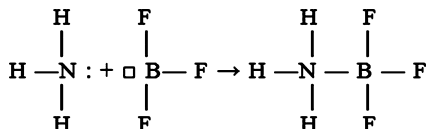
Донорно-акцепторное взаимодействие молекул. Если одна из двух молекул имеет атом со свободными орбиталями, а другая — атом с парой неподеленных электронов, то между ними происходит донорно-акцепторное взаимо-

действие, которое приводит к образованию ковалентной связи, например:



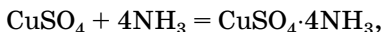
У атома азота в молекуле аммиака имеется неподделенная пара электронов, а у атома бора в молекуле трифторида бора — вакантная орбиталь.

При взаимодействии по донорно-акцепторному механизму атом азота отдает на связь пару электронов, а атом бора — вакантную орбиталь, в результате чего возникает ковалентная связь



В полученном соединении суммарные валентности бора и азота равны четырем.

Состав и номенклатура комплексных соединений. Аналогичным образом образуется соединение KPF_6 при взаимодействии KF и PF_5 , которое можно записать в виде $\text{K}[\text{PF}_6]$. При взаимодействии сульфата меди и аммиака образуется сложное соединение:



которое выражается формулой $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]\text{SO}_4$.

Сложные соединения, у которых имеются ковалентные связи, образованные по донорно-акцепторному механизму, получили название *комплексных, или координационных, соединений*.

Эти соединения имеют в своем составе устойчивые группы, называемые комплексами, которые переходят без изменения из одного соединения в другое и сохраняются при растворении соединений.

Согласно координационной теории швейцарского ученого А. Вернера комплексные соединения состоят из двух сфер: внешней и внутренней.

В приведенных далее примерах внешними сферами являются K^+ и SO_4^{2-} . Внутренняя сфера, называемая также

комплексом, включает центральный ион или атом, вокруг которого координируются отрицательно заряженные ионы или нейтральные молекулы. При записи комплексного соединения внутреннюю сферу или комплекс заключают в скобки, например $[\text{Zn}(\text{CN})_4]^{2+}$, $[\text{Zn}(\text{OH})_4]^{2-}$, $[\text{Zn}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$. Центральный ион или атом называется *комплексообразователем*, а координируемые им ионы или молекулы — *лигандами*. В приведенных выше примерах комплексообразователями являются ион фосфора P^{5+} в $[\text{PF}_6]^-$ и ион меди Cu^{2+} в $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$. Число монодентатных лигандов, координируемых комплексообразователем, называют *координационным числом*. В приведенных примерах координационное число равно соответственно 6 и 4.

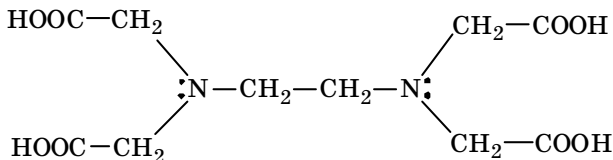
В зависимости от заряда различают *анионные* комплексы, например $[\text{PF}_6]^-$, $[\text{Zn}(\text{CN})_4]^{2-}$, $[\text{Al}(\text{OH})_4]^-$, *катионные* комплексы, например $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$, $[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_4]^{2+}$, и *нейтральные* комплексы, например $[\text{Ni}(\text{CO})_4]$ и $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_2]$. Нейтральные комплексы не имеют внешней сферы. Заряд комплекса численно равен алгебраической сумме заряда центрального иона и зарядов лигандов. Например, заряд Z комплекса $[\text{Zn}(\text{CN})_4]^{2-}$ равен

$$Z = Z(\text{Zn}^{2+}) + 4Z(\text{CN}^-) = 2 + 4(-1) = -2.$$

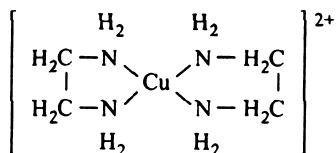
Комплексообразователи. Комплексообразователями служат атомы или ионы, имеющие вакантные орбитали. Способность к комплексообразованию возрастает с увеличением заряда иона и уменьшением его размера. К наиболее распространенным комплексообразователям относятся ионы d -элементов VII, VIII, I и II групп Периодической таблицы элементов.

Лиганды. К числу лигандов относятся простые анионы, такие как F^- , Cl^- , Br^- , I^- , S^{2-} , сложные анионы, например CN^- , NCS^- , NO_3^- , молекулы, например H_2O , NH_3 , CO , $\text{H}_2\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2$ (En). Ионы или отдельные атомы ионов и молекул лигандов имеют неподеленные пары электронов. В зависимости от того, какое число вакантных орбиталей координационных мест — донорных центров у комплексообразователя занимают лиганды, они подразделяются на монодентатные (одна орбиталь), например

NH_3 , Cl^- , биденгатные, например N_2H_4 или Еп, полидентатные, например этилендиаминтетрауксусная кислота (EDTA), являющаяся шестидентатным лигандом



Динатриевая соль EDTA и сама кислота относятся к классу соединений, называемых *комплексонами*. Би- и полидентатные лиганды при взаимодействии с комплексобразователями образуют замкнутые циклы, называемые хелатными, поэтому и комплексы с би- и полидентатными лигандами называют хелатными (или клешневидными), например бис-этилендиамин меди (+2)



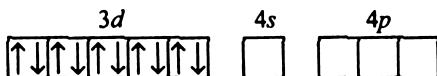
В названии комплексных соединений первыми приводят название аниона, а затем катиона. Лиганды называют в следующем порядке: а) анионы; б) молекулы; в) катионы — без разделения друг от друга дефисом. Анионы перечисляются в порядке: OH^- , простые анионы, многоатомные анионы и затем органические анионы в алфавитном порядке. Для молекул H_2O (аква), NH_3 (аммин), CO (карбонил), NO (нитрозил) даются особые названия, указанные в скобках. Число лигандов обозначают греческими приставками (ди-, три-, тетра- и т. д.) для простых лигандов и бис-, трис-, тетраксис-, пентаксис-, гексаксис- для 2, 3, 4, 5 и 6 перед лигандами, в названиях которых уже употреблялись приставки ди-, три- и т. д. Название такого лиганда заключают в скобки. Степень окисления комплексобразователя *переменной валентности обозначается арабской цифрой в скобках после его названия*, знак ставится перед цифрой.

Название комплексного иона записывается одним словом и у аниона заканчивается суффиксом «-ат»: $K_4[Fe(CN)_6]$ — гексацианоферрат (+2) калия, $Na_2[CuCl_4]$ — тетрахлоркупрат (+2) натрия. Названия катионных и нейтральных комплексов не имеют типичных суффиксов в окончаниях и заканчиваются названием катиона в родительном падеже: $[Ni(En)_2]Cl_2$ — хлорид бис(этилендиамин) никеля (+2), $[Zn(NH_3)_2]SO_4$ — сульфат диамминцинка (II) (+4), $[Ni(CO)_4]$ — тетракарбонил никеля (0).

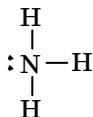
Природа химической связи в комплексах. Для объяснения образования химических связей в комплексах используется как метод валентных связей, так и метод молекулярных орбиталей. Кроме того, для объяснения природы связей и свойств комплексных соединений применяется электростатическая теория кристаллического поля.

Метод валентных связей (ВС). Согласно методу ВС между комплексообразователем и лигандами возникают ковалентные связи по донорно-акцепторному механизму. Комплексообразователь предоставляет на связь вакантные орбитали, а лиганды — неподеленные пары электронов. Рассмотрим образование химических связей в комплексах $[Zn(NH_3)_4]^{2+}$ и $[PbF_6]^{2-}$.

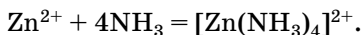
У иона цинка на внешней оболочке имеются вакантные $4s$ - и $4p$ -орбитали: $Zn^{2+} 3d^{10}4s^04p^0$:



У атомов азота в молекуле аммиака имеются неподеленные пары электронов:



При их взаимодействии образуется комплексный ион:



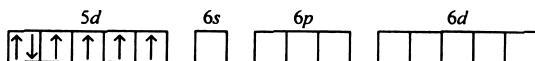
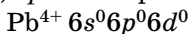
Обозначим электроны неподеленных пар лигандов, которые заняли d -орбитали комплексообразователя,

пунктирными стрелками. Тогда электронную конфигурацию комплекса, возникшую в результате донорно-акцепторного взаимодействия между комплексообразователем и лигандами можно представить в виде:

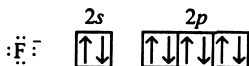


Как видно, в этом случае в образовании связей участвуют одна s - и три p -орбитали, которые гибридизуются (sp^3), поэтому комплексный ион будет иметь тетраэдрическое строение.

У иона Pb^{4+} на внешней оболочке имеются вакантные $6s$ -, $6p$ - и $6d$ -орбитали:



Фторид-ионы имеют неподеленные пары электронов:



При взаимодействии F^- и Pb^{4+} образуется комплексный ион $[PbF_6]^{2-}$, в котором шесть лигандов F^- образуют шесть ковалентных связей по донорно-акцепторному механизму:



Как видно, при образовании комплекса происходит sp^3d^2 -гибридизация и полученный комплекс имеет октаэдрическую структуру.

Метод ВС является относительно простым и наглядным и позволяет объяснить структуру и свойства многих комплексов. Однако он не пригоден для описания систем с многоцентровыми связями, не объясняет оптические и другие свойства комплексов.

Теория кристаллического поля. В теории кристаллического поля предполагается, что между лигандами и комплексообразователями происходит сложное электростати-

ческое взаимодействие. С одной стороны, имеются силы притяжения между положительно заряженными ионами комплексообразователя и отрицательно заряженными лигандами или полярными молекулами лиганда. С другой стороны, отрицательно заряженные лиганды или дипольные молекулы отталкиваются друг от друга, а также от внешних электронов комплексообразователя. Лиганды располагаются вокруг комплексообразователя таким образом, чтобы силы притяжения были максимальны, а силы отталкивания минимальны. Лиганды оказывают влияние на энергетическое состояние d -электронов комплексообразователя. В отсутствие внешнего электростатического поля все d -орбитали одного и того же подуровня имеют одинаковую энергию. Под воздействием поля лигандов происходит расщепление d -подуровня на величину, называемую энергией расщепления и обозначаемую символом Δ (рис. 2.23). Эта энергия зависит от природы лиганда и комплексообразователя.

Энергия части орбиталей будет ниже, а части орбиталей — выше энергии исходного уровня. Электрон, находящийся на орбитали нижнего уровня, стабилизируется и увеличивает устойчивость комплекса, а электрон верхнего уровня дестабилизируется и снижает устойчивость комплекса. Стабилизация (повышение устойчивости) системы под действием поля лигандов происходит, если ее суммарная энергия уменьшается.

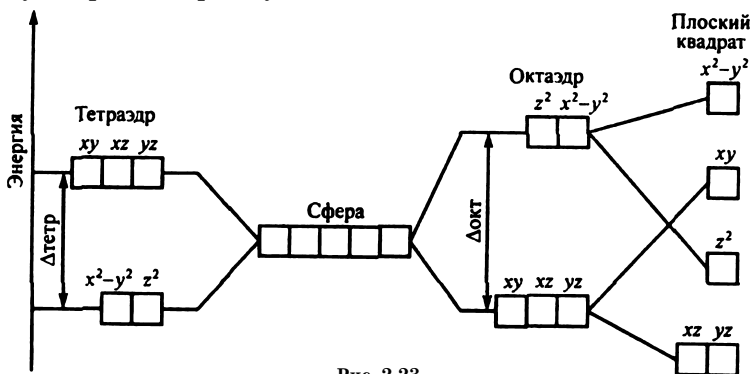
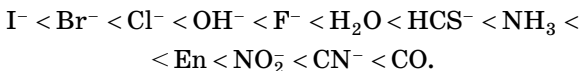


Рис. 2.23

Энергия d -орбиталей в изолированном атоме и в полях лигандов

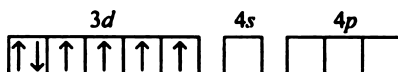
В октаэдрическом поле лигандов энергия d -орбиталей, расположенных вдоль осей x и y ($d_{x^2-y^2}$) и z (d_{z^2}), возрастает, а энергия d -орбиталей, направленных между осями, уменьшается, т. е. происходит расщепление энергии d -подуровня на величину $\Delta_{\text{окт}}$ (рис. 2.23). По влиянию на величину расщепления энергии $3d$ -орбиталей лиганды располагаются в ряд, получивший название спектрохимического:



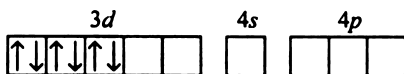
Сила воздействия лигандов на комплексообразователь возрастает слева направо. Лиганды, расположенные справа, сильнее расщепляют энергию подуровня (большое значение Δ), их называют лигандами сильного поля. Лиганды, расположенные в левой части ряда, называют лигандами слабого поля. С увеличением числа лигандов значение Δ растет. Энергия расщепления зависит и от типа комплексообразователя, например у $4d$ - и $5d$ -элементов она выше, чем у $3d$ -элементов, поэтому по отношению к ионам $4d$ - и $5d$ -элементов почти все лиганды относятся к лигандам сильного поля.

В соответствии с общими правилами сначала заполняются электронами орбитали с низкими уровнями энергии, затем — орбитали с более высокими уровнями энергии. Если энергия спаривания электронов меньше энергии расщепления подуровня, то происходит спаривание электронов и появляются вакантные орбитали. В этом случае образуются низкоспиновые комплексы.

Например, под действием октаэдрического сильного поля лигандов при образовании комплексов может происходить перераспределение электронов, их переход из d_{z^2} -, $d_{x^2-y^2}$ -орбиталей на d_{xy} -, d_{xz} -, d_{yz} -орбитали (см. рис. 2.23) и образование электронных пар. Так, в октаэдрическом поле лигандов CN^- электроны с $3d_{z^2}$ - и $3d_{x^2-y^2}$ -орбиталей иона Fe^{2+} переходят на орбитали $3d_{xy}$ и $3d_{yz}$ с более низким уровнем энергии, и электронная конфигурация иона Fe^{2+}



перестраивается в конфигурацию



При взаимодействии комплексообразователя и лиганда происходит d^2sp^3 -гибридизация и образуется комплекс $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$, который имеет октаэдрическую структуру. В этом комплексе нет неспаренных электронов, поэтому его называют низкоспиновым, и он диамагнитен. В образовании данного комплекса принимают участие орбитали не только внешней, но и предвнешней оболочек. Такие комплексы называют также внутриорбитальными.

В комплексе $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ у ионов Fe^{2+} энергия расщепления d -орбиталей мала, поэтому $3d$ -электроны остаются неспаренными. Такой комплекс называют высокоспиновым, и он парамагнитен. Высокоспиновые комплексы, как правило, менее прочные, чем низкоспиновые.

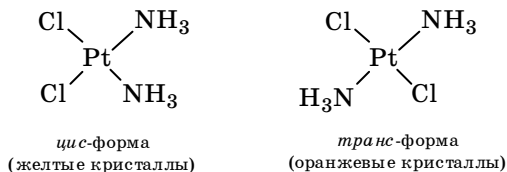
Комплексы с координационным числом 4 могут иметь структуру *плоского квадрата* или *тетраэдра*.

Плоскоквадратная координация характерна для ионов центральных $4d$ - и $5d$ -элементов, а при сильных лигандах — и для $3d^1$ -, $3d^2$ -, $3d^6$ -, $3d^8$ -элементов. У плоскоквадратных комплексов имеет место сложное расщепление энергии d -орбиталей (см. рис. 2.23). Ион Ni^{2+} образует с ионами CN^- также низкоспиновый прочный комплекс $[\text{Ni}(\text{CN})_4]^{2-}$. Это объясняется расщеплением энергии d -подуровня, возникновением вакантной d -орбитали за счет спаривания d -электронов. При этом происходит dsp^2 -гибридизация АО и образуется комплекс, имеющий структуру плоского квадрата. Тетраэдрическая координация характерна для $3d$ -элементов при лигандах слабого поля. Расположение d -орбиталей после расщепления их энергии в тетраэдрическом поле показано на рисунке 2.23. Очевидно, что сила поля четырех лигандов меньше силы октаэдрического поля, поэтому энергия расщепления тетраэдрическим полем ($\Delta_{\text{тетр}}$) меньше, чем октаэдрическим. Спаривания электронов d -подуровня в этом случае не происходит, поэтому тетраэдрические комплексы относятся к высокоспиновым и парамагнитным. Тетраэдрическую

структуру имеют, например, комплексы $[\text{CuBr}_4]^{3-}$, $[\text{NiCl}_4]^{2-}$ и $[\text{CrF}_4]^-$.

Теория кристаллического поля оказалась очень полезной для объяснения окраски, магнитных и других свойств комплексов, но она не может объяснить свойства комплексных соединений, в которых доля ковалентной составляющей связи велика, а также стехиометрию и некоторые свойства комплексов. Она неприменима к комплексам *s*- и *p*-элементов и к комплексам, в которых существенную роль играет структура лигандов. Сочетание методов ВС и теории кристаллического поля расширяет возможности объяснения свойств комплексов. Более широкие возможности для описания комплексов имеет метод МО, но он достаточно сложен.

Структура и изомерия комплексов. Геометрическая структура комплексов определяется прежде всего типом свободных орбиталей у комплексообразователя, числом и влиянием лигандов на комплексообразователя и в конечном счете типом гибридизации орбиталей. В зависимости от вида гибридизации комплексообразователя образуются линейные, треугольные, тетраэдрические, квадратные (плоские), бипирамидальные, октаэдрические и другие структуры. В комплексных соединениях с разнородными лигандами, например $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_2]$, может проявляться изомерия. *Изомерами* называют соединения одинакового состава, но разного строения. Довольно часто для плоскоквадратных и октаэдрических структур встречается пространственная изомерия, при которой лиганды могут занимать разные места вокруг комплексообразователя. Если одинаковые лиганды расположены рядом, то это *цис*-форма, если напротив — *транс*-форма:



Некоторые свойства комплексных соединений. Теория кристаллического поля и метод ВС позволяют предсказать

некоторые свойства комплексных соединений, такие как прочность комплексов, магнитные свойства и окраска соединений. И, наоборот, из экспериментов по изучению свойств комплексных соединений можно судить об электронной структуре комплексов.

Магнитные свойства определяются числом неспаренных электронов в комплексах. Например, в комплексе $[\text{CoF}_6]^{3-}$ в образовании связей не участвуют $3d$ -электроны, поэтому четыре $3d$ -электрона остаются неспаренными. Комплекс $[\text{CoF}_6]^{3-}$ — высокоспиновый и парамагнитный. Наоборот, у иона Co^{3+} в комплексе $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$ под влиянием поля лигандов происходит расщепление энергии $3d$ -орбиталей, спаривание $3d$ -электронов, в результате чего не остается неспаренных электронов. Поэтому этот комплекс (гибридизация d^2sp^3) диамагнитен.

Окраска комплексных соединений зависит от типа лигандов и комплексообразователя. Из-за расщепления энергии d -орбиталей в поле лигандов появляется возможность перехода электронов с подуровней с низкой энергией на подуровень с более высокой энергией, например в октаэдрическом поле с подуровней d_{xy} -, d_{xz} -, d_{yz} - на вакантные подуровни с более высокой энергией d_{z^2} - и $d_{x^2-y^2}$ - под действием поглощаемых квантов света. Однако положение электронов в этом случае неустойчивое, и они вновь возвращаются в исходное состояние. В зависимости от величины энергии расщепления Δ комплексы поглощают кванты света определенных диапазонов длин волн, чем в основном и объясняют присущую им окраску.

Таким образом, сочетание метода ВС с элементами теории кристаллического поля позволяет объяснить механизм образования химических связей и многие свойства комплексных соединений.

2.7.

ХИМИЧЕСКАЯ СВЯЗЬ В ТВЕРДЫХ ТЕЛАХ

При охлаждении жидкости происходит снижение кинетической энергии частиц. При некоторых температуре или интервале температур жидкость переходит в твердое состояние, в котором частицы практически утрачивают

поступательное движение и сохраняют в основном колебания около своего положения. В отличие от газов, носителями свойств которых являются молекулы, носителем свойств твердого тела является фаза. Твердые вещества могут находиться в аморфном или кристаллическом состоянии.

Аморфное состояние вещества. Вещества в аморфном состоянии не имеют упорядоченной структуры. Подобно жидкости, у аморфных веществ наблюдается только ближний порядок. Поэтому вещества в аморфном состоянии еще называют переохлажденными жидкостями с аномально высокой вязкостью. Некоторые из них очень медленно текут. Например, при длительном сроке службы оконные стекла внизу толще, чем в верхней части. Из аморфных веществ наиболее известно стекло, поэтому аморфное состояние еще называют стеклообразным. В аморфном состоянии также могут находиться многие полимеры, смолы, простые вещества (Se, Si, Ag и др.), оксиды (SiO_2 , GeO_2 , V_2O_3 и др.), сульфаты, карбонаты, некоторые многокомпонентные неорганические соединения.

Некоторые вещества, например определенные полимеры, в твердом виде могут находиться только в аморфном состоянии. Другие вещества получают в аморфном состоянии под воздействием очень высоких давлений или путем сверхбыстрого охлаждения расплавов. Последним способом, например, получают так называемые металлические стекла, характеризующиеся особыми качествами, в том числе высокой устойчивостью против действия химических реагентов.

Аморфные вещества *изотропны*, т. е. имеют одинаковые свойства во всех направлениях. Кроме того, аморфные вещества плавятся не при строго определенной температуре, а в некотором температурном интервале.

Кристаллическое состояние вещества. Подавляющее большинство твердых тел находится в кристаллическом состоянии, поэтому в дальнейшем в данной главе будет рассмотрено лишь это состояние.

Кристаллическое состояние характеризуется дальним порядком, т. е. трехмерной периодичностью структуры по

всему объему твердого тела. Регулярное расположение частиц в твердом теле изображается в виде решетки, в узлах которой находятся те или иные частицы, соединенные воображаемыми линиями.

Монокристаллы (одионочные кристаллы) характеризуются *анизотропностью*, т. е. зависимостью свойств от направления в пространстве. Реальные вещества поликристаллические, т. е. состоят из множества кристаллов, ориентированных по разным осям координат, поэтому в поликристаллических телах анизотропия не проявляется.

Кристаллические вещества плавятся при определенной температуре, называемой *температурой плавления*. При нагревании кристаллического твердого тела практически невозможно превысить его температуру плавления, пока вещество полностью не расплавится.

Кристаллы характеризуются энергией постоянной кристаллической решетки и координационным числом. *Координационным числом* обычно называется число частиц, непосредственно примыкающих к данной частице в кристалле. Чем больше координационное число, тем плотнее упаковка кристалла, т. е. тем большую долю объема занимают частицы вещества. Постоянная решетки характеризует расстояния между центрами частиц, занимающих узлы в кристалле, в направлении характеристических осей, т. е. осей, которые совпадают с направлениями основных граней.

Энергией кристаллической решетки называют энергию, необходимую для разрушения одного моля кристалла и удаления частиц за пределы их взаимодействия. Если в узлах решетки находятся атомы или молекулы, то энергия решетки называется энергией сублимации. Основной вклад в энергию кристаллической решетки вносит энергия химической связи между частицами в решетке. Единицей измерения энергии решетки, как и энергии химических связей, является кДж/моль.

Особую роль играет фазовый состав кристаллов. *Физические и химические свойства кристаллического (молекулярного) вещества определяются составом и строением фазы, которая является формой существования химического соединения в твердом состоянии.*

КРИСТАЛЛИЧЕСКИЕ СТРУКТУРЫ

Наименьшей структурной единицей кристалла, которая выражает все свойства его симметрии, является элементарная ячейка. При многократном повторении ячейки по трем измерениям получают всю кристаллическую решетку. Имеются семь основных ячеек (рис. 2.24), которые различаются как постоянными решетками a , b и c , так и углами между характеристическими осями α , β и γ (табл. 2.7).

Кроме основных элементарных ячеек, имеются еще семь элементарных ячеек, являющихся как бы производными от основных, например кубическая объемно-центрированная и кубическая гранецентрированная (рис. 2.25).

Тип кристаллической решетки определяется природой и размерами частиц, видом химических связей между

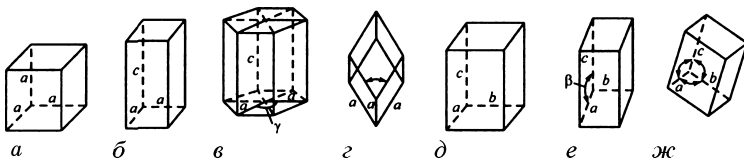


Рис. 2.24

Геометрические фигуры, отвечающие элементарным ячейкам:

a — кубической; b — тетраэдрической; v — гексагональной;
 z — ромбоэдрической; d — орторомбической; e — моноклинной;
 $ж$ — триклинной.

Таблица 2.7

**Постоянные элементарных ячеек и углы
между характеристическими осями**

| Тип элементарной ячейки | Постоянные решетки | Углы между характеристическими осями |
|-------------------------|--------------------|---|
| Кубическая | $a = b = c$ | $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$ |
| Тетрагональная | $a = b \neq c$ | $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$ |
| Орторомбическая | $a \neq b \neq c$ | $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$ |
| Моноклинная | $a \neq b \neq c$ | $\alpha = \gamma = 90^\circ, \beta = 90^\circ$ |
| Триклинная | $a \neq b \neq c$ | $\alpha \neq \beta \neq \gamma \neq 90^\circ$ |
| Гексагональная | $a = b \neq c$ | $\alpha = \beta = 90^\circ, \gamma = 120^\circ$ |
| Ромбоэдрическая | $a = b = c$ | $\alpha = \beta = \gamma \neq 90^\circ$ |

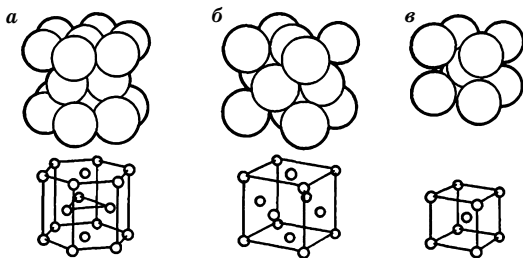


Рис. 2.25

Трехмерное изображение упаковок шаров:

a — гексагональная; *б* — кубическая гранецентрированная; *в* — кубическая объемно-центрированная.

ними, температурой и другими факторами. Частицы размещаются в решетке таким образом, чтобы энергия системы была минимальна. Для частиц сферической формы это достигается при максимальном координационном числе, т. е. при наиболее плотной упаковке (рис. 2.25).

Некоторые вещества близкой химической природы образуют одинаковые кристаллические структуры. Такие вещества называют *изоморфными*. В таких структурах частицы могут замещать друг друга, например Mg^{2+} и Ca^{2+} в Ca_2SiO_4 и Mg_2SiO_4 и K^+ и Rb^+ , а также Al^{3+} и Cr^{3+} в квасцах $\text{KAl}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$.

При замещении даже части ионов могут изменяться свойства вещества. Например, при замещении части Al^{3+} в корунде Al_2O_3 на ионы Cr^{3+} прозрачные кристаллы становятся красными (рубин), а на ионы Ti^{3+} и Fe^{3+} — синими (сапфир).

Многие соединения могут существовать также в двух или более кристаллических структурах. Такое явление называется *полиморфизмом*. В качестве примера полиморфизма можно указать существование SiO_2 в виде гексагонального кварца, ромбического тридимита и кубического кристобалита. Полиморфные модификации существуют и у большинства простых веществ, в этом случае они называются аллотропными (по форме) модификациями. В качестве примера можно назвать аллотропные модификации углерода: алмаз, графит, карбин и фуллерен. Карбин был открыт в 1968 г. (А. Сладков, Россия), а фуллерен в 1973 г.

теоретически (Д. Бочвар, Россия) и в 1985 г. экспериментально (Г. Крото и Р. Смолли, США).

По природе частиц в узлах кристаллической решетки и химических связей между ними можно все кристаллы подразделить на молекулярные, атомно-ковалентные, ионные и металлические (табл. 2.8). Кроме того, существуют кристаллы с несколькими типами химических связей.

Таблица 2.8

Типы кристаллов и свойства веществ

| Вид частиц в узлах. Свойства веществ | Тип кристаллов | | | |
|--------------------------------------|--|------------------------------------|---|----------------------------|
| | молекулярные | атомно-ковалентные | ионные | металлические |
| Частицы | Молекулы | Атомы | Ионы | Ионы |
| Тип связей между частицами | Вандерваальсовы силы, водородные связи | Ковалентные | Ионные | Металлические |
| Энергия связей | Невысокая | Высокая | Высокая | От средней до высокой |
| Температура плавления | Низкая | Высокая | Высокая | От низкой до высокой |
| Механические свойства | Мягкие | Очень твердые | Твердые и хрупкие | От мягких до очень твердых |
| Электрическая проводимость | Диэлектрики | От диэлектриков до полупроводников | Диэлектрики | Электронная |
| Примеры веществ | Ar, O ₂ , H ₂ , CO ₂ , H ₂ O | C, Ge, Si, SiO ₂ , SiC | KCl, CaF ₂ , Na ₂ CO ₃ | Li, Ca, Zn, Ni |

Молекулярные кристаллы. В узлах решеток находятся молекулы, между которыми действуют вандерваальсовы силы, имеющие невысокую энергию. Это и определяет свойства молекулярных кристаллов (табл. 2.8 и 2.9). Вещества с молекулами сферической формы имеют структуру плотной упаковки. Кристаллы с полярными молекулами в узлах имеют более высокую прочность и температуру плавления, чем кристаллы с неполярными молекулами

в узлах (табл. 2.8). Значительное упрочнение кристаллов обуславливают водородные связи, например кристаллов льда (табл. 2.9). Из-за направленности водородных связей координационное число и плотность упаковки кристаллов снижаются. Например, координационное число воды в кристаллах льда равно четырем и соответственно плотность льда относительно невысока (меньше плотности жидкой воды).

Таблица 2.9

Характеристики некоторых веществ

| Вещество | Вид кристалла | Энергия кристаллической решетки, кДж/моль | Температура плавления, °C | Электрическая проводимость при 298 К, См·м ⁻¹ |
|------------------|--------------------|---|---------------------------|--|
| CH ₄ | Молекулярный | 10,0 | -182 | — |
| HCl | Молекулярный | 21,3 | -112 | — |
| H ₂ O | Молекулярный | 50,2 | 0 | — |
| C (алмаз) | Атомно-ковалентный | 715 | 3500 | 1·10 ⁻¹³ |
| Ge | Атомно-ковалентный | 369 | 938 | 1–2 |
| NaCl | Ионный | 775 | 801 | 1·10 ⁻¹⁵ |
| Na | Металлический | 108,3 | 98 | 2,4·10 ⁷ |
| Al | Металлический | 310 | 660 | 3,8·10 ⁷ |
| Zn | Металлический | 131 | 420 | 1,7·10 ⁷ |
| Mo | Металлический | 651 | 2620 | 1,3·10 ⁷ |

Атомно-ковалентные кристаллы. В узлах кристаллов располагаются атомы, образующие друг с другом прочные ковалентные связи. Это обуславливает высокую энергию решетки и соответственно физические свойства веществ (табл. 2.8 и 2.9). Из-за направленности ковалентных связей координационные числа и плотность упаковки в атомно-ковалентных кристаллах обычно невелики. Так, в кристалле алмаза углерод имеет sp^3 -гибридизацию и соответственно координационное число 4 (рис. 2.26).

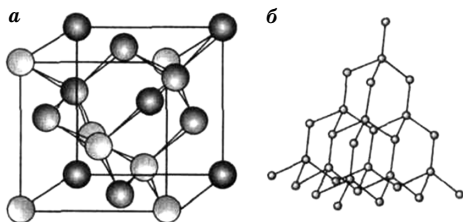


Рис. 2.26
Структура алмаза:

a — кристаллическая решетка;
б — схема направлений химических связей.

Ионные кристаллы. Структурными единицами кристаллов этого типа являются положительно и отрицательно заряженные ионы, между которыми происходит электростатическое взаимодействие, характеризующееся достаточно высокой энергией. Этим объясняются свойства веществ с ионными кристаллами (см. табл. 2.8 и 2.9). Из-за ненаправленности и ненасыщенности связей и сферической формы частиц координационные числа (к. ч.) у ионов могут быть высокими, как, например, в решетке NaCl к. ч. = 6 (рис. 2.27). У соединений со сложными ионами форма кристаллической решетки искажается.

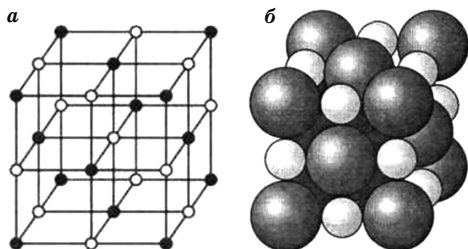


Рис. 2.27
Кристаллическая структура хлорида натрия (*a*)
и упаковка сферических ионов (*б*):
большие шары — Cl^- ; шары меньших размеров — Na^+ .

Металлические кристаллы и связь. Большинство элементов Периодической таблицы Д. И. Менделеева относятся к металлам, которые характеризуются рядом особых свойств: высокими электрической проводимостью

(10^6 – 10^8 См·м⁻¹) (см. табл. 2.9), теплопроводностью (от долей единиц до 4,2 Вт/(К·см)), ковкостью и пластичностью, металлическим блеском и высокой отражательной способностью по отношению к свету. Эти специфические свойства металлов можно объяснить особым типом химической связи, получившей название *металлической*.

У большинства металлов на внешней электронной оболочке имеется значительное число вакантных орбиталей и малое число электронов. Поэтому энергетически более выгодно, чтобы электроны не были локализованы, а принадлежали всему металлу. Согласно теории свободных электронов в узлах решетки металла находятся положительно заряженные ионы, которые погружены в электронный «газ», распределенный по всему металлу. Таким образом, валентные электроны у металлов не локализованы. Между положительно заряженными ионами металла и нелокализованными электронами существует электростатическое взаимодействие, обеспечивающее устойчивость вещества. Энергия этого взаимодействия является промежуточной между энергиями ковалентных и молекулярных кристаллов. Поэтому элементы с чисто металлической связью (*s*- и *p*-металлы) характеризуются относительно невысокими температурами плавления и твердостью. Наличие электронов, которые могут свободно перемещаться по объему кристалла, обеспечивает высокие электрическую проводимость и теплопроводность, а также ковкость и пластичность металлов. Металлический блеск обусловлен отражением световых лучей от электронного газа, который несколько выходит за границу положительно заряженных ионов. Ненаправленность связей, сферическая форма и одинаковый размер ионов приводят к тому, что металлы кристаллизуются, как правило, в плотноупакованных гексагональных или кубических нецентрированных структурах (см. рис. 2.25).

Кристаллы с несколькими типами связей. Тот или иной вид химической связи или взаимодействия в чистом виде в кристаллах встречается редко. Обычно между частицами существуют сложные взаимодействия, которые можно описать наложением двух или более видов связей друг на друга.

В некоторых молекулярных кристаллах (например, H_2O , H_2O_2 , HF) наряду с вандерваальсовыми силами возникают водородные связи, которые значительно упрочняют кристаллы.

Ионная связь в чистом виде практически не существует, так как между частицами в ионных кристаллах также действует ковалентная связь, поэтому можно говорить лишь о той или иной степени ионности связи, которая возрастает с увеличением разности электроотрицательностей частиц в кристаллах.

У d - и f -металлов наряду с нелокализованной металлической связью могут действовать также локализованные ковалентные связи между соседними атомами, имеющими неспаренные d - и f -электроны. В этих случаях возрастает энергия кристаллов, температура плавления и прочность металлов (см. табл. 2.9).

В атомных кристаллах наряду с ковалентной связью могут существовать вандерваальсовы силы, например у одной из аллотропных модификаций углерода — графита. При образовании кристаллов графита у углерода происходит sp^2 -гибридизация с образованием двумерных (плоских) структур, у которых валентные углы связей равны 120° (рис. 2.28). Длина связи С—С в плоскости равна $0,142 \text{ нм}$. Четвертый валентный электрон (p -электрон) каждого атома вступает в π -связь с соседними атомами. Эти элект-

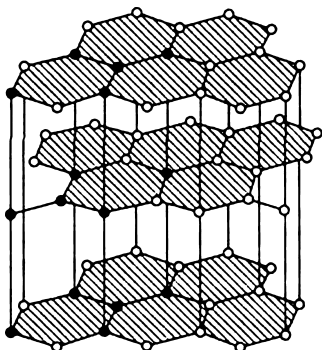


Рис. 2.28
Кристаллическая структура графита

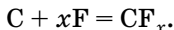
роны π -связей очень подвижны и обеспечивают электронную проводимость. Между плоскими слоями графита возникает слабое вандерваальсово взаимодействие, длина связи С—С между атомами соседних слоев составляет $0,335 \text{ нм}$ (рис. 2.28).

Прочные ковалентные связи обеспечивают графиту высокую температуру плавления и химическую стойкость. Наличие подвижных электронов π -связей определяет электри-

ческую проводимость и теплопроводность графита. Так, электронная проводимость монокристалла в направлении, параллельном плоскости sp^2 -гибридизации, составляет $2,6 \cdot 10^6 \text{ См} \cdot \text{м}^{-1}$. Из-за слабых вандерваальсовых сил (энергия связи равна 17 кДж/моль) между слоями графит очень мягок, легко расслаивается, что позволяет использовать его как смазку и наполнитель стержней карандашей.

Вследствие большого расстояния и низкой энергии связи между плоскостями графита могут внедряться атомы других элементов, например фтор или щелочные металлы, ионы или молекулы, например ICl , FeCl_3 . В результате получают соединения графита, например C_6Li , C_8K , CF_x , C_xICl_y .

Такие соединения называются *интеркалятами*, или *слоистыми соединениями*. Процесс вхождения молекул, ионов или атомов в решетку называется *интеркалированием*:



Интеркалирование характерно не только для графита, но и для многих других простых веществ и соединений, например TiS_2 , V_2O_5 , MnO_2 .

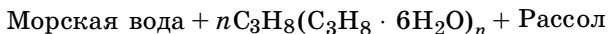
При включении атомов, ионов или молекул в графит изменяются межплоскостные расстояния кристалла графита и его свойства. Например, электрическая проводимость некоторых интеркалятов графита приближается к проводимости металлов. Интеркаляты уже находят применение, например интеркаляты фтора и лития в графит используются в качестве электродов новых энергоемких химических источников тока.

Слоистые соединения являются разновидностью особого класса соединений, называемых клатратами, или соединениями включения, которые образованы включением молекул («гостей») в нанополости кристаллического каркаса, состоящего из частиц другого вида («хозяев»). Кроме слоистых соединений (интеркалятов), к клатратам относятся газовые гидраты, клатраты мочевины и др.

В газовых гидратах в полостях кристаллов льда могут находиться молекулы, размеры которых лежат в пределах 0,38–0,92 нм (N_2 , O_2 , C_2H_4 , CO_2 , Cl_2 , Ar , Xe , H_2S , CH_4 ,

Br₂ и др.). Например, известны клатраты примерного состава CH₄·6H₂O, в которых на 46 молекул воды приходится 8 полостей, занятых молекулами метана.

Клатраты существуют в природе. Например, российские ученые (А. А. Трофимук и др.) открыли, что на значительной глубине в земле в районах вечной мерзлоты существуют твердые клатраты метана. Это источник ценного сырья, с другой стороны, это пополнение парниковых газов за счет метана при таянии клатратов. Оценки показывают, что запасы углеводородного сырья в газовых гидратах соизмеримы с запасами топлива в литосфере. Клатраты используются для разделения газов, особенно благородных, опреснения морской воды. При подаче пропана под давлением образуются твердые газовые клатраты, после их отделения и нагревания получают чистую воду и пропан, который снова используется в процессе. Процесс опреснения можно выразить с помощью следующих уравнений:



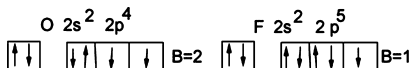
В то же время образование газовых гидратов доставляет большие неприятности работникам нефтяной и газовой промышленности, поскольку они могут забивать трубопроводы и аппаратуру.

Таким образом, твердые вещества могут находиться в аморфном и кристаллическом состояниях. Носителем свойств твердых тел является фаза. Существуют 14 типов кристаллических решеток. Свойства кристаллических систем прежде всего определяются типом химических связей и взаимодействием частиц. В большинстве случаев в кристаллах существует несколько видов связи между частицами. Имеются сложные кристаллические вещества, например соединения включения (клатраты), в том числе интеркаляты, которые находят все более широкое применение.

ПРИМЕРЫ РЕШЕНИЯ ЗАДАЧ

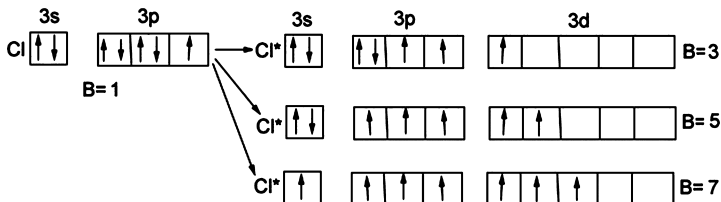
Задача 2.1. Определите максимальную валентность кислорода и фтора.

Решение. 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 свободных орбиталей и, следовательно, атомы не имеют возбужденного состояния:



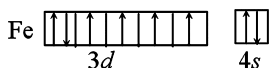
Задача 2.2. Определите валентность хлора.

Решение. Хлор проявляет переменную валентность 1, 3, 5, 7, так как на 3-м энергетическом уровне имеются свободные d -орбитали, куда могут распариваться спаренные $3s$ - и $3p$ -электроны

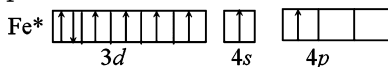


Задача 2.3. Определите возможные валентности атома железа.

Решение. Отсутствие неспаренных электронов у атома железа на внешнем 4-м энергетическом уровне, определяет его валентность в основном состоянии, равную нулю, несмотря на то что на предвнешнем $3d$ -подуровне имеются неспаренные электроны. Последние не могут образовывать электронные пары с электронами других атомов, так как закрыты электронами внешней оболочки.



В возбужденном состоянии происходит распаривание $4s$ -пары электронов и валентность может быть 2, 3, 4, 5 и 6.



Задача 2.4. Распределите приведенные ниже молекулы в порядке возрастания полярности связи S_2 , MgO , HF , CO .

Решение. Мерой полярности связи является разница в значениях электроотрицательности ЭО атомов, образующих связь:

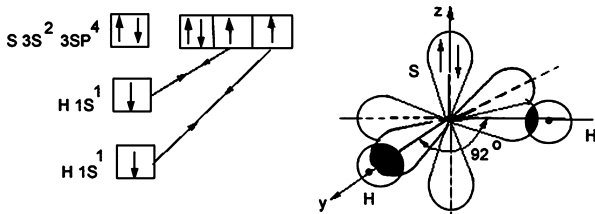
$$\Delta\text{ЭО}_{S-S} = 0; \quad \Delta\text{ЭО}_{Mg-O} = 3,5 - 1,2 = 2,3;$$

$$\Delta\text{ЭО}_{H-F} = 4 - 2,1 = 1,9; \quad \Delta\text{ЭО}_{C-O} = 3,5 - 2,5 = 1.$$

Следовательно, молекулы будут распределяться в порядке возрастания полярности связи следующим образом: S_2 , CO , HF , MgO .

Задача 2.5. Определите пространственную структуру молекулы H_2S . Почему валентный угол больше 90° ?

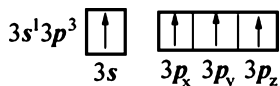
Решение. Ковалентные связи в молекуле H_2S образуются перекрыванием двух p -орбиталей атома серы с двумя s -орбиталями двух атомов водорода.



Вследствие пространственной ориентации p -орбиталей атома серы молекула H_2S имеет угловую структуру. Из-за незначительного размера атома серы (по сравнению с аналогами селеном и теллуром) области повышенной электронной плотности сильнее отталкиваются и угол увеличивается.

Задача 2.6. Определите вид гибридизации электронных облаков и пространственную структуру молекулы $SiCl_4$.

Решение. В возбужденном состоянии структура внешнего энергетического уровня атома кремния следующая:



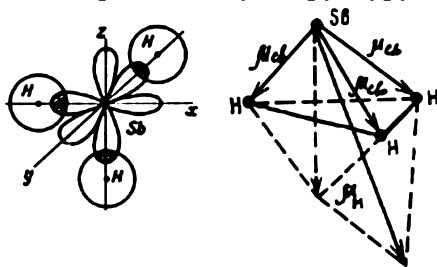
В образовании химических связей в атоме кремния участвуют электроны третьего внешнего энергетического уровня: один электрон в s - и три электрона в p -состоянии.

При образовании молекулы SiCl_4 возникают четыре гибридных электронных облака (sp^3 -гибридизация), расположенных в пространстве тетраэдрически.

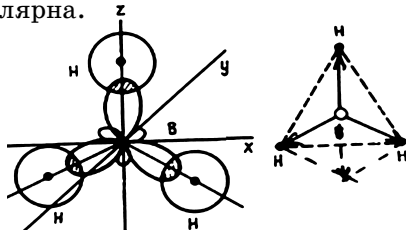
Задача 2.7. Одинаковая ли полярность молекул SbH_3 и BH_3 ?

Решение. Для оценки полярности молекулы используют величину электрического момента диполя молекулы μ_m , равную векторной (геометрической) сумме электрических моментов диполей всех связей $\mu_{\text{св}}$ (и неподеленных электронных пар). У неполярных молекул эта сумма равна нулю ($\mu_m = 0$), у полярных — больше нуля ($\mu_m > 0$).

Связи в молекуле SbH_3 образуются перекрыванием трех p -орбиталей атома сурьмы ($5s^2 5p^3$) с тремя s -орбиталями трех атомов водорода ($1s^1$). Поскольку $3p$ -облака ориентированы в трех взаимно перпендикулярных направлениях (по осям x, y, z), то связи в образовавшейся молекуле SbH_3 направлены от вершины тригональной пирамиды, в которой находится атом сурьмы, к ее основанию, в вершинах которого находятся атомы водорода. Отсюда молекула SbH_3 имеет пирамидальную структуру.



Сложение векторов моментов диполей всех связей в молекуле SbH_3 приводит к тому, что дипольный момент молекулы не равен нулю $\mu_m \neq 0$ и, следовательно, молекула в целом полярна.



Ковалентные полярные связи в молекуле BH_3 образуются перекрыванием трех гибридных орбиталей атома бора ($2s^1 2p^2$) с s -орбиталями трех атомов водорода. Гибридные связи направлены под углом 120° . Ядра всех взаимодействующих атомов лежат в одной плоскости. Молекула имеет структуру плоского треугольника. Векторная сумма электрических моментов диполей связей в молекуле равна нулю ($\mu_{\text{BH}_3} = 0$), следовательно, молекула BH_3 неполярна.

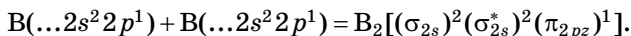
Задача 2.8. Вычислите дипольный момент молекулы HI , если длина диполя равна $0,09 \cdot 10^{-10}$ м.

Решение. Дипольный момент молекулы равен произведению длины диполя l на величину элементарного электрического заряда $q = 1,602 \cdot 10^{-19}$ Кл:

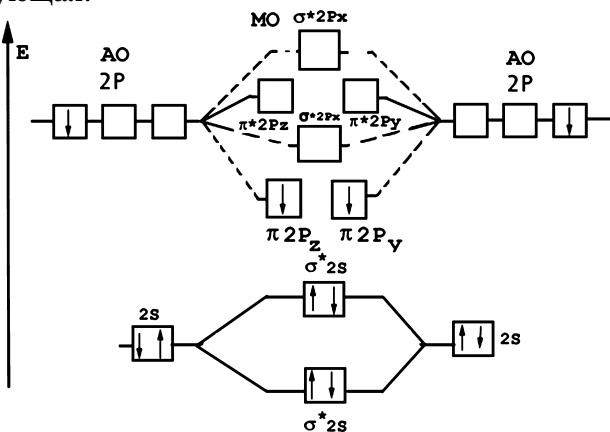
$$\mu = 1,602 \cdot 10^{-19} \cdot 0,09 \cdot 10^{-10} = 1,44 \cdot 10^{-30} \text{ Кл} \cdot \text{м} = 0,43D \\ (1D = 3,33 \cdot 10^{-30} \text{ Кл} \cdot \text{м}).$$

Задача 2.9. Какая из молекул B_2 или C_2 характеризуется более высокой энергией диссоциации на атомы? Составьте магнитные свойства этих молекул.

Решение. Молекула B_2 образуется в результате взаимодействия двух атомов бора (В) в соответствии с уравнением

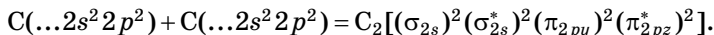


Энергетическая диаграмма образования молекулы B_2 следующая:

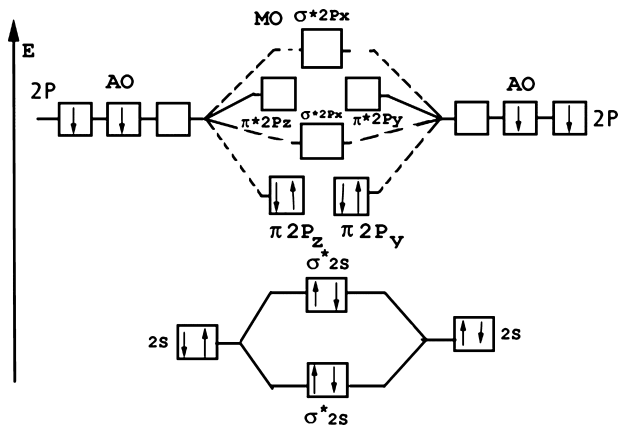


На связывающих орбиталях размещены 4 электрона, на разрыхляющих — 2, следовательно, порядок связи в молекуле B_2 равен $(4 - 2)/2 = 1$.

Молекула C_2 образуется в результате взаимодействия двух атомов С в соответствии с уравнением



Энергетическая диаграмма образования молекулы C_2 следующая:



На связывающих орбиталях размещены 6 электронов, на разрыхляющих — 2, следовательно, порядок связи в молекуле C_2 равен $(6 - 2)/2 = 2$.

Таким образом, молекула C_2 , характеризующаяся более высоким порядком связи между атомами, должна быть более прочной. Этот вывод соответствует экспериментально установленным значениям энергии диссоциации на атомы молекул B_2 (276 кДж/моль) и C_2 (605 кДж/моль).

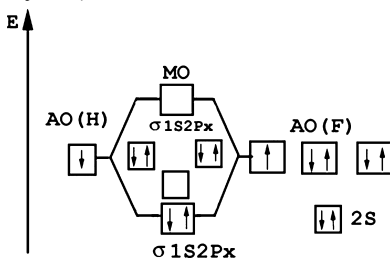
В молекуле B_2 два электрона расположены согласно правилу Хунда на двух π_{2p} -орбиталях. Наличие двух неспаренных электронов сообщает этой молекуле парамагнитные свойства. В молекуле C_2 все электроны спарены, следовательно, эта молекула диамагнитна.

Задача 2.10. Определите порядок и полярность связи в молекуле HF, если энергия ионизации H составляет 13,6 эВ, а фтора — 17,42 эВ.

Решение. Поскольку ионизационный потенциал фтора больше ионизационного потенциала водорода, то $2p$ -орбитали фтора отвечают меньшему уровню энергии, чем $1s$ -орбитали водорода. Вследствие еще большего различия в энергиях $1s$ -орбитали водорода и $2s$ -орбитали фтора не комбинируются. Из-за различной симметрии относительно оси связи $2p_y$ - $2p_z$ -орбитали атома фтора также не комбинируются с $1s$ -орбиталью водорода.

Таким образом, $2s$ -, $2p_y$ - и $2p_z$ -орбитали фтора переносят без изменения в молекулу HF и считают их несвязывающими молекулярными орбиталями. Связывающие и разрыхляющие МО образуются из $1s$ -орбитали водорода и $2p_x$ -орбитали фтора.

Энергетическая диаграмма атомных и молекулярных орбиталей следующая:



Число электронов на связывающих орбиталях равно 2, на разрыхляющих — 0, следовательно, порядок связи равен 1. Электроны на несвязывающих орбиталях практически не вносят вклада в образование связи и не учитываются при оценке ПС.

Связывающие орбитали по энергии ближе к орбиталям более электроотрицательного атома, разрыхляющие — к орбиталям менее электроотрицательного атома. Различие в энергии исходных атомных орбиталей определяет полярность связи.

Линейная молекула HF имеет большой дипольный момент. Это объясняется тем, что энергия двух электронов на связывающей $\sigma_{\text{св}} 1s2p_x$ -МО ближе по энергии к соответствующей АО фтора, чем к АО водорода, а также наличием заселенных электронами несвязывающих МО в поле ядра атома F. В результате наблюдается концентра-

ция электронного заряда в поле ядра атома F. Результат, получаемый по теории метода МО, согласуется со смещением электронной плотности к атому фтора в соответствии с их разностью электроотрицательностей (у фтора ЭО = 4; у водорода ЭО = 2,1).

Задача 2.11. Объясните закономерность увеличения температуры кипения в ряду бинарных соединений NH_3 , HF , H_2O .

Решение. В данном ряду между молекулами веществ, кроме вандерваальсовых сил действуют водородные связи, образованные между атомом водорода и атомом электроотрицательного элемента (N, F, O). Меньшую температуру кипения в молекуле аммиака по сравнению с водой можно объяснить образованием менее прочных водородных связей между его молекулами. Это связано с тем, что азот менее электроотрицателен, чем кислород и имеет только одну неподеленную пару электронов, способную оттягивать протон от соседних молекул в отличие от кислорода, имеющего две неподеленные пары электронов. Молекулы HF так же не столь прочно связаны водородными связями, как молекулы воды, несмотря на большое значение электроотрицательности фтора и наличие у него трех неподеленных пар электронов. Объясняется этот факт тем, что у молекулы HF , в отличие от H_2O только один атом водорода способен образовывать водородные связи.

Задача 2.12. Определите заряд комплексообразователя в комплексном соединении $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$.

Решение. Внешняя сфера комплексного соединения $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ состоит из четырех катионов калия (K^+), следовательно, ее общий заряд составляет (4+). Отсюда следует, что заряд комплекса-аниона равен (4-), т. е. $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$. Степень окисления комплексообразователя рассчитывается следующим образом:

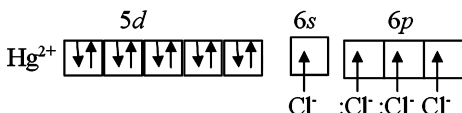
$$\begin{aligned}-4 &= x + 6(-1); \\ x &= +2,\end{aligned}$$

т. е. Fe^{2+} .

Задача 2.13. Определить тип гибридизации АО комплексообразователя и пространственное строение комплекса $[\text{HgCl}_4]^{2-}$.

Р е ш е н и е. Электронная конфигурация иона комплекссообразователя Hg^{2+} : $5d^{10}6s^0$. Если на d -подуровне центрального атома нет электронов или имеется десять электронов, то в таких случаях d -электроны не оказывают влияния на положение, занимаемое лигандами, и геометрическое строение комплексов достаточно хорошо описывается методом ВС.

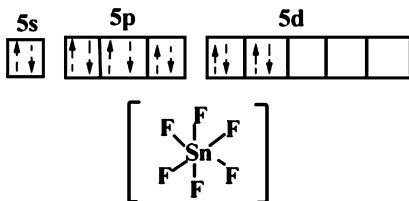
Химическая связь в данном комплексе образуется по донорно-акцепторному механизму, т. е. каждый из четырех лигандов-доноров (4Cl^-) предоставляет по одной неподеленной паре электронов, а комплекссообразователь — акцептор (Hg^{2+}) — свободные АО: одну $6s$ - и три $6p$ -АО.



В образовании химической связи участвуют разные АО (одна — s - и три — p -АО), следовательно, имеет место sp^3 -гибридизация АО, в результате которой ковалентные связи направлены к вершинам тетраэдра и ион $[\text{HgCl}_4]^-$ имеет тетраэдрическую структуру.

Задача 2.14. Определите тип гибридизации АО комплекссообразователя и структуру комплексного иона $[\text{SnF}_6]^{2-}$.

Р е ш е н и е. Электронная формула комплекссообразователя Sn^{4+} — $5s^05p^05d^0$, т. е. на внешней оболочке имеются вакантные $5s$ -, $5p$ - и $5d$ -орбитали, которые представляются для образования связи с лигандами F^- ($2s^22p^6$), имеющими неподеленные пары электронов. Образуется шесть ковалентных связей, сформированных по донорно-акцепторному механизму.

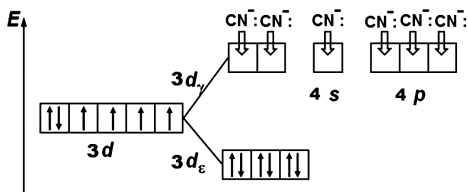


На рисунке пунктирными стрелками обозначены неподеленные пары электронов лигандов. При образовании

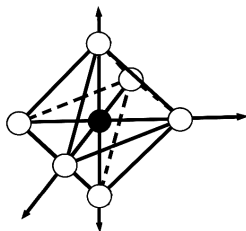
комплекса, как видно из рисунка, происходит sp^3d^2 -гибридизация АО комплексообразователя Sn^{4+} и пространственная конфигурация комплекса становится октаэдрической.

Задача 2.15. Составьте энергетическую диаграмму образования связей в комплексе $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ и указать тип гибридизации орбиталей центрального атома. Обладает ли комплекс магнитными свойствами?

Решение. Электронная конфигурация комплексообразователя Fe^{2+} : $3d^6 4s^0 4p^0$. Монодентатные лиганды CN^- создают сильное поле (см. спектрохимический ряд) и образуют шесть σ -связей, предоставляя неподеленные пары электронов атомов углерода на свободные атомные орбитали центрального иона Fe^{2+} . Под действием поля шести лигандов энергия $3d$ -орбиталей комплексообразователя расщепляется, d -электроны спариваются и заселяют $3d_{\epsilon}$ -орбитали с более низкой энергией. Энергетическая диаграмма комплекса:



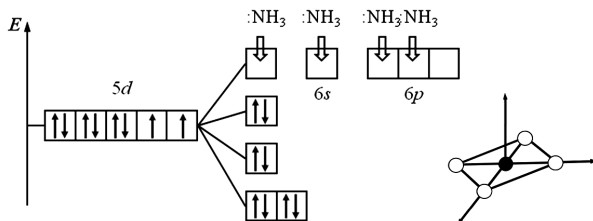
Свободные $3d_{\gamma}$ -, $4s$ - и $4p$ -орбитали подвергаются d^2sp^3 -гибридизации, что определяет октаэдрическую пространственную структуру комплекса.



Комплекс находится в низкоспиновом состоянии и является парамагнетиком, так как на $3d_{\epsilon}$ -орбиталях имеется один неспаренный электрон.

Задача 2.16. Составьте энергетическую диаграмму образования связей и определите тип гибридизации в комплексе $[\text{Au}(\text{NH}_3)_4]^{3+}$.

Решение. Комплексообразователь — Au^{3+} имеет следующую электронную формулу $5d^8 6s^0 6p^0$. Лиганды NH_3 монодентатны, образуют четыре σ -связи, предоставляя неподеленные пары электронов атома азота. Так как комплексообразователь является $5d$ -элементом, то можно считать, что лиганды создают сильное поле и, следовательно, реализуется плоскоквадратное расщепление орбиталей. Энергетическая диаграмма:



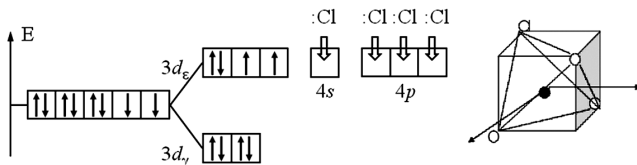
Происходит dsp^2 -гибридизация АО. Комплекс имеет плоскоквадратную структуру и является низкоспиновым диамагнетиком.

Задача 2.17. Составьте энергетическую диаграмму образования связей в комплексе $[\text{NiCl}_4]^{2-}$ и укажите тип гибридизации.

Решение. Электронная формула комплексообразователя Ni^{2+} — $3d^8 4s^0 4p^0$.

Лиганды Cl^- монодентатные, образуют четыре σ -связи и являются лигандами слабого поля, следовательно, будет наблюдаться тетраэдрическое расщепление d -АО.

Энергетическая диаграмма:



Происходит d^2sp -гибридизация АО комплексообразователя. Комплекс имеет тетраэдрическую структуру и является высокоспиновым парамагнетиком.

ЗАДАЧИ ДЛЯ САМОСТОЯТЕЛЬНОГО РЕШЕНИЯ

2.1. Напишите электронные конфигурации основных и возбужденных состояний атомов фтора, астата, аргона.

2.2. Определите все валентные состояния атомов марганца и вольфрама.

2.3. Объясните, почему максимальная валентность фосфора может быть равной пяти, а у азота такое валентное состояние отсутствует?

2.4. Что является причиной образования любой химической связи? Каким энергетическим эффектом сопровождается этот процесс?

2.5. Может ли длина связи быть равной сумме радиусов двух атомов, которые ее образуют?

2.6. Как влияет размер атомов на длину и энергию образующейся между ними связи?

2.7. При каких условиях образуются π - и δ -связи?

2.8. Какая из связей: Ca-H , C-S , O-Cl является наиболее полярной? К какому из атомов смещено молекулярное электронное облако?

2.9. Какой тип связей формируется в галогенидах щелочных металлов?

2.10. Объясните, почему молекула Cl_2 неполярна, а ICl — полярна?

2.11. Как влияет увеличение кратности связи на ее энергию и длину?

2.12. Объясните донорно-акцепторный механизм образования ковалентной связи на примере иона фосфония PH_4^+ .

2.13. Почему использование гибридных орбиталей предпочтительнее, чем обычных (негибридизированных) орбиталей при образовании химических связей?

2.14. Определите взаимосвязь между такими параметрами, как направленность связи и гибридизация орбиталей, направленность связи и валентный угол, энергия связи и полярность, энергия связи и гибридизация.

2.15. Каково взаимное расположение электронных облаков при sp^2 -гибридизации? Приведите примеры соединений с таким типом гибридизации. Какова пространственная структура молекул этих веществ?

2.16. Какие гибридные облака атома углерода участвуют в образовании химической связи в молекулах CCl_4 , CO_2 ?

2.17. Молекула хлорида бора BCl_3 имеет плоскую структуру, а хлорида азота NCl_3 — пирамидальную. Чем объясняется такое различие?

2.18. Молекула TiF_4 имеет тетраэдрическую структуру. Предскажите тип гибридизации валентных орбиталей титана.

2.19. Молекула NF_3 представляет собой тригональную пирамиду с атомом азота в вершине, угол $\text{F}-\text{N}-\text{F}$ равен 103° . Каково состояние гибридизации орбиталей атома азота?

2.20. В молекулах CH_4 , NH_3 и H_2O валентные орбитали атомов C, N и O находятся в состоянии sp^3 -гибридизации, однако углы между связями не равны: в CH_4 $109,3^\circ$, в NH_3 $107,3^\circ$ и в H_2O 105° . Как это объяснить?

2.21. Углы между связями в гидридах элементов V группы изменяются в такой последовательности: в NH_3 $107,3^\circ$; в PH_3 $93,3^\circ$; в AsH_3 $91,8^\circ$; в SbH_3 $91,3^\circ$. Как объяснить резкое различие значений углов у молекул NH_3 и PH_3 ? Чем объясняется уменьшение углов при переходе вниз по подгруппе элементов?

2.22. Дипольный момент молекулы HCN равен $2,9D$. Вычислить длину диполя.

2.23. Дипольные моменты молекул NH_3 и H_2O равны соответственно $1,45$ и $1,84D$. Вычислить длину диполя и определить, в какой молекуле связь более полярна.

2.24. Как классифицируются молекулярные орбитали по их энергии и симметрии?

2.25. Чем определяется относительное энергетическое положение σ_z - и π_{xy} -связывающих МО? На основании каких экспериментальных данных решается вопрос о том, находятся ли два электрона на σ_z^{CB} -МО или один на π_z^{CB} -МО, а другой на π_y^{CB} -МО?

2.26. Как изменяется разность энергий $2s$ - и $2p$ -подуровней в атомах элементов 2-го периода? Сказывается ли это на относительном энергетическом положении σ_z^{CB} - и π_{xy}^{CB} -МО?

2.27. Почему магнитные свойства простой молекулы могут указывать на относительное энергетическое положение σ_z^{CB} - и π_{xy}^{CB} -МО?

2.28. Сравните порядок связей и магнитные свойства молекулы B_2 и молекулярного иона B_2^+ .

2.29. Как влияет переход $N_2 \rightarrow N_2^+$ на порядок и энергию связи образующегося молекулярного иона сравнительно с нейтральной молекулой?

2.30. Как изменяется порядок и энергия связей в ряду молекулярных ионов $N_2^+ - O_2^+ - F_2^+$?

2.31. Как изменяются длина связи, энергия диссоциации и магнитные свойства в ряду $O_2^- - O_2 - O_2^+$?

2.32. В рядах следующих молекул и ионов выберите ту частицу, у которой наибольшая энергия связи:

1) $Be_2^+ - Be_2 - Be_2^-$;

2) $C_2^+ - C_2 - C_2^-$.

2.33. Как теория МО объясняет диамагнетизм молекул N_2 и F_2 ?

2.34. Какими магнитными свойствами обладают молекулы B_2 и O_2 ?

2.35. Составьте энергетическую диаграмму МО частиц NO^+ , NO и NO^- и сравните их порядок и энергию связей.

2.36. Нарисуйте энергетическую диаграмму молекулы CO . Какая электронная формула отражает строение этой молекулы?

2.37. Может ли быть гетероядерная связь неполярной?

2.38. Какая связь называется водородной?

2.39. Муравьиная кислота $HCOOH$ даже в газовой фазе представляет собой димер. Почему?

2.40. Выберите из предложенных ниже молекул те, для которых наиболее характерно образование водородной связи: H_2O , H_2S , HF , HCl .

2.41. Энергия какой связи в ионе H_2F^- больше: водородной $H \cdots F$ или ковалентной $H-F$?

2.42. Вода в твердом состоянии имеет тетраэдрическую структуру за счет водородных связей. Определить валентность кислорода в этой структуре.

2.43. Почему $T_{\text{кип}}$ фтористого водорода выпадает из общей закономерности температур кипения галогеноводородов?

| Вещество | HF | HCl | HBr | HI |
|------------------|-----|-----|-----|-----|
| $T_{\text{кип}}$ | 292 | 189 | 206 | 238 |

2.44. Чем объясняется меньшая реакционная способность ортоизомера нитрофенола $\text{NO}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{OH}$ по сравнению с параизомером?

2.45. Почему температура кипения этанола $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ (78°C) выше, чем у этантиола $\text{C}_2\text{H}_5\text{SH}$ (37°C)?

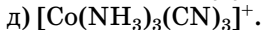
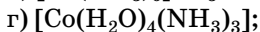
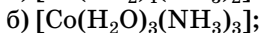
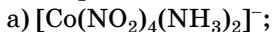
2.46. Какие три вида межмолекулярного взаимодействия называются вандерваальсовыми силами? Какое взаимодействие является наиболее слабым?

2.47. Какой вид межмолекулярного взаимодействия является универсальным и действует между любыми частицами?

2.48. Из предложенных ниже веществ выберите соединения, неспособные к ориентационному и индукционному взаимодействию: H_2O , Cl_2 , He , NH_3 , CH_4 .

2.49. Какие виды межмолекулярного взаимодействия наблюдаются в системе полярных молекул?

2.50. Укажите ошибки, допущенные при составлении следующих формул комплексных соединений, если комплексообразователь Co^{3+} и к. ч. = 6:



2.51. Определите заряд комплексообразователя в комплексном соединении $\text{K}[\text{AsClF}_3]$.

2.52. Приведите примеры катионных и анионных комплексов соединений, в которых комплексообразователь Cr^{3+} , а координационное число равно 4.

2.53. Определите тип гибридизации орбиталей центрального атома и геометрическую структуру комплекса $[\text{Au}(\text{CN})_2]^-$.

2.54. Присущи ли магнитные свойства комплексу $[\text{CdCl}_6]^{4-}$?

2.55. Что такое энергия расщепления и от чего она зависит?

2.56. Какая группа d -АО участвует в образовании октаэдрических комплексов?

2.57. Как классифицируют лиганды по энергии их взаимодействия с комплексообразователем?

2.58. Покажите энергетическую диаграмму распределения электронов по орбиталям центрального атома в комплексах $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$, $[\text{Mn}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$. Какой из них является внешнеорбитальным?

2.59. Объясните, почему комплекс $[\text{Fe}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$ в отличие от комплекса $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$ является непрочным. Какой из них является низкоспиновым?

2.60. Объясните, как происходит расщепление энергетических уровней орбиталей под действием электростатического поля лигандов в комплексном соединении $\text{K}[\text{CoCl}_4]$.

2.61. Определите пространственную конфигурацию комплексов $[\text{Ni}(\text{CN})_4]^{2-}$ и $[\text{NiCl}_4]^{2-}$, если известно, что первый комплекс не обладает магнитными свойствами, а у второго они есть.

2.62. Почему при наличии одной связи между атомами она может быть только σ -связью?

2.63. Почему двухатомная молекула водорода устойчивее, чем отдельно взятый атом водорода, а гелий, наоборот, устойчив в одноатомном состоянии?

2.64. Применимо ли понятие валентности к ионной связи? Почему?

2.65. Как объясняется высокое значение $E_{\text{св}}(\text{Cl}-\text{Cl}) = 243 \text{ кДж/моль}$ по сравнению с $E_{\text{св}}(\text{F}-\text{F}) = 159 \text{ кДж/моль}$, несмотря на то что размер атома хлора больше, чем размер атома фтора?

2.66. Укажите общие признаки, присущие молекулам и ионам CH_4 , NH_3 , H_2O , NH_4^+ , H_3O^+ .

2.67. Молекулы NH_3 и NF_3 имеют одинаковую геометрическую конфигурацию. Какую? Однако их дипольные моменты различаются: $5,01 \cdot 10^{-30} \text{ Кл}\cdot\text{м}$ для NH_3 и $0,67 \cdot 10^{-30} \text{ Кл}\cdot\text{м}$ для NF_3 . Приведите возможные объяснения этого факта.

2.68. Определите пространственное расположение атомов в молекулах CS_2 и CO_2 , если их дипольные моменты равны нулю.

2.69. Как метод МО объясняет значительное сходство в свойствах молекул N_2 и CO ?

2.70. Почему молекула CS более полярна, чем CO , несмотря на то что разность электроотрицательностей элементов в первой из них меньше, чем во второй?

2.71. Существует ли молекула ClO ?

2.72. Какое число электронов на d -подуровне центрального атома обеспечивает возможность образования как высоко-, так и низкоспиновых октаэдрических комплексов?

2.73. Какие из перечисленных комплексов окрашены, а какие бесцветны:

1) $[\text{Cr}(\text{NH}_3)_2(\text{H}_2\text{O})_4]^{3+}$;

2) $[\text{Ag}(\text{NO}_2)_2]^-$;

3) $[\text{V}(\text{SCN})_6]^{3-}$;

4) $[\text{Ti}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$?

2.74. Чем объясняется высокая устойчивость октаэдрических низкоспиновых комплексов с конфигурацией d^6 ?

МНОВОВАРИАНТНЫЕ ЗАДАЧИ

2.1. Определите тип гибридизации и укажите геометрическую структуру молекул (табл. 2.10, столбец 2).

Таблица 2.10

Исходные данные к задачам

| № варианта | Задача 2.1 | Задача 2.2 | Задача 2.3 | Задача 2.4 |
|------------|---|--------------------------------|---|-------------------------------------|
| 1 | H_2S ; TeF_6 | Cl_2 ; LiBr | $[\text{Cr}(\text{NCS})_6]^{3-}$ | $\text{CH}_4\text{--CH}_3\text{Cl}$ |
| 2 | AlBr_3 ; H_2Te | Li_2 ; SiC | $[\text{Se}(\text{OH})_6]^{3-}$ | HBr--Ar |
| 3 | GeH_4 ; AsH_3 | C_2^+ ; HF | $[\text{MnCl}_6]^{3-}$ | MgCl_2 |
| 4 | GaI_3 ; HCl | Cs_2^+ ; ICl | $[\text{TiF}_6]^{2-}$ | $\text{H}_2\text{O--He}$ |
| 5 | BeBr_2 ; SbBr_3 | Se_2^+ ; NO | $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_2(\text{NO}_2)_2]$ | $\text{SbI}_3\text{--Cl}_4$ |
| 6 | SeF_6 ; FeF_2 | I_2^+ ; NS^+ | $[\text{Pd}(\text{H}_2\text{O})_4]^{2+}$ | KBr |

Продолжение табл. 2.10

| № варианта | Задача 2.1 | Задача 2.2 | Задача 2.3 | Задача 2.4 |
|---------------|------------------------------------|------------------------------|--|-----------------------------------|
| 7 | $\text{SClF}_5; \text{LiH}$ | $\text{P}_2^+; \text{CN}$ | $[\text{Pt}(\text{NO}_2)_4]^{2-}$ | Cl_2O |
| 8 | $\text{SiCl}_2; \text{GaBr}_3$ | $\text{Br}_2^-; \text{CS}$ | $[\text{Ni}(\text{CN})_4]^{2-}$ | $\text{HCl}-\text{Cl}_2$ |
| 9 | $\text{PbCl}_4; \text{PbCl}_2$ | $\text{S}_2^-; \text{CN}^+$ | $[\text{Rh}(\text{CO})\text{Cl}_5]^{2-}$ | NO |
| 10 | $\text{SiCl}_4; \text{FeCl}_2$ | $\text{C}_2^-; \text{NO}^-$ | $[\text{OsF}_6]^{2-}$ | $\text{Ne}-\text{O}_2$ |
| 11 | $\text{Br}_2; \text{SnH}_4$ | $\text{F}_2; \text{LiCl}$ | $[\text{FeCl}_4]^-$ | CO_2 |
| 12 | $\text{PF}_5; \text{BeH}_2$ | $\text{I}_2^-; \text{PN}$ | $[\text{Pd}(\text{NH}_3)_2\text{Br}_2]$ | SF_2 |
| 13 | $\text{MgF}_2; \text{SF}_6$ | $\text{Se}_2^-; \text{IBr}$ | $[\text{I}_2(\text{CO})_2\text{I}_2]$ | NCl_3 |
| 14 | $\text{H}_2\text{Te}; \text{CF}_4$ | $\text{Te}_2^+; \text{IH}$ | $[\text{Ni}(\text{CO})_4]$ (слабое поле лиганда) | AsH_3-Ar |
| 15 | $\text{BI}_3; \text{H}_2\text{O}$ | $\text{Xe}_2^+; \text{CN}^-$ | $[\text{MnCl}_4]^{2-}$ | $\text{BF}_3-\text{H}_2\text{O}$ |
| 16 | $\text{HBr}; \text{SiF}_4$ | $\text{Sn}_2; \text{TlF}$ | $[\text{WS}_4]^{2-}$ | LiI |
| 17 | $\text{HF}; \text{AsF}_5$ | $\text{Na}_2; \text{IF}$ | $[\text{Re}(\text{NCS})_6]^{2-}$ | $\text{H}_2\text{S}-\text{S}_2$ |
| 18 | $\text{GeCl}_2; \text{AlF}_3$ | $\text{Tl}_2; \text{NS}$ | $[\text{W}(\text{CO})_6]$ | $\text{CH}_4-\text{CH}_3\text{F}$ |
| 19 | $\text{SbCl}_5; \text{SnH}_2$ | $\text{Cs}_2; \text{LiF}$ | $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]^{2+}$ | F_2O |
| 20 | $\text{BBr}_3; \text{PbCl}_2$ | $\text{Ga}_2; \text{HHe}$ | $[\text{Pd}(\text{NO}_2)_4]^{2-}$ | NaI |
| 21 | $\text{SnCl}_4; \text{NiCl}_2$ | $\text{Rb}_2^+; \text{OF}$ | $[\text{Zr}(\text{OH})_6]^{2-}$ | CdF_2-Kr |
| 22 | $\text{CCl}_4; \text{H}_2\text{O}$ | $\text{Si}_2^+; \text{CO}$ | $[\text{MnBr}_4]^{2-}$ | $\text{Ar}-\text{H}_2\text{O}$ |
| 23 | $\text{PCl}_3; \text{SeF}_4$ | $\text{Cl}_2^+; \text{HCl}$ | $[\text{FeCl}_4]^-$ | FeCl_2 |
| 24 | $\text{AsBr}_3; \text{SBr}_6$ | $\text{Na}_2^+; \text{BrF}$ | $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ | GaF_3 |
| 25 | $\text{SO}_2; \text{CoCl}_2$ | $\text{P}_2^+; \text{LiI}$ | $[\text{V}(\text{NH}_3)_5\text{NH}_2]^{2+}$ | $\text{NaBr}-\text{NaI}$ |
| 26 | $\text{CO}_2; \text{GeI}_4$ | $\text{P}_2; \text{ClO}$ | $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ | $\text{H}_2\text{O}-\text{NF}_3$ |
| 27 | $\text{SbI}_3; \text{GaI}_3$ | $\text{Po}_2; \text{CO}^+$ | $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})(\text{CN})_5]^{2-}$ | LiCl |
| 28 | $\text{PH}_3; \text{CH}_4$ | $\text{At}_2^+; \text{CS}^+$ | $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{Br}]^{2+}$ (сильное поле лиганда) | NH_3 |

Продолжение табл. 2.10

| № варианта | Задача 2.1 | Задача 2.2 | Задача 2.3 | Задача 2.4 |
|---------------|--|--------------------------------|--|----------------------------------|
| 29 | NH_3 ; GaI_3 | Kr_2^+ ; LiH | $[\text{Pt}(\text{NH}_3)\text{Cl}_3]^-$ | PCl_3 |
| 30 | OF_2 ; BCl_3 | F_2^- ; SeO | $[\text{NiBr}_4]^{2-}$ | $\text{H}_2\text{Se}-\text{N}_2$ |
| 31 | PCl_3 ; NCl_3 | O_2^- ; BO | $[\text{Co}(\text{CO})_4]^-$ (слабое поле лиганда) | CoCl_2 |
| 32 | GaBr_3 ; PCl_3O | N_2^- ; NO^+ | $[\text{Ni}(\text{NCS})_4]^{2-}$ (сильное поле лиганда) | $\text{H}_2\text{Te}-\text{N}_2$ |

2.2. Используя таблицу 2.11, составьте энергетическую диаграмму МО для частиц (столбец 3) и определите порядки связей в них.

Таблица 2.11

Энергия (эВ) АО базисного набора атомов

| Атом | $-E_{2s}$ | $-E_{2p}$ | Атом | $-E_{3s}$ | $-E_{3p}$ |
|------|-----------|-----------|------|-----------|-----------|
| Li | 5,4 | — | Na | 5 | — |
| Be | 9,3 | 6,5 | Al | 10,8 | 5,8 |
| B | 14 | 8,3 | Si | 14,8 | 8,2 |
| C | 19,4 | 11,3 | P | 18,8 | 10,5 |
| N | 25,9 | 14,5 | S | 22,4 | 10,3 |
| O | 32,5 | 13,6 | Cl | 28,4 | 13 |
| F | 40 | 17,4 | H | 13,6(1s) | — |

2.3. Составьте энергетическую диаграмму образования связей в комплексе (столбец 4) и укажите тип гибридизации и магнитные свойства комплекса.

2.4. Укажите возможные виды межмолекулярного взаимодействия в системе из предложенных молекул (столбец 5).

ОТВЕТЫ НА ЗАДАЧИ ДЛЯ САМОСТОЯТЕЛЬНОГО РЕШЕНИЯ К ГЛАВЕ 2

2.2. 2–7, 2–6. 2.3. У азота нет возбужденного состояния. 2.5. Нет. 2.8. Са–Н. 2.9. Ионная. 2.15. Плоский треугольник. 2.16. sp^3 . 2.17. Гибридизацией АО. 2.18. d^3s . 2.19. sp^3 . 2.20. Отталкивание неподеленных пар электронов. 2.21. sp^3 -гибридизация, увеличение длины связи. 2.22. $6 \cdot 10^{-11}$ м. 2.23. 0,03 и 0,038 нм; H_2O . 2.26. Да. 2.28. 1, 0,5; парамагнитны. 2.29. n и E уменьшаются. 2.30. n и E уменьшаются. 2.31. n и E увеличиваются, парамагнитны. 2.32. Be_2^- ; C_2^- . 2.34. Парамагнитные. 2.37. Нет. 2.39. Водородные связи. 2.40. HF; H_2O . 2.41. Н–F. 2.42. 4. 2.43. Водородные связи. 2.44. Внутримолекулярная водородная связь. 2.45. Водородная связь. 2.47. Дисперсное. 2.48. NH_3 ; H_2O . 2.49. Ориентационное и дисперсионное. 2.50. а) Число лигандов; б) заряд комплекса; в) внешняя сфера; г) число лигандов; д) заряд комплекса. 2.51. +3. 2.53. sp . 2.54. Нет. 2.56. d_{z^2} ; $d_{x^2-y^2}$. 2.58. Второй. 2.59. Второй. 2.60. Тетраэдр. 2.61. 1) Плоский квадрат; 2) тетраэдр. 2.64. Нет. 2.65. Дативной связью. 2.66. sp^3 -гибридизация. 2.67. Треугольная пирамида; разная величина момента диполя связей. 2.68. Линейное. 2.69. Отсутствие неспаренных электронов на МО. 2.71. Нет. 2.72. От 4 до 8 электронов. 2.73. 2 — бесцветный, 1, 3, 4 — цветные. 2.74. Внутриорбитальной гибридизацией.

ЭНЕРГЕТИКА ХИМИЧЕСКИХ ПРОЦЕССОВ

Наряду с учением о строении вещества, теоретической основой современной химии является химическая термодинамика. Слово «термодинамика» происходит от греческих *термос* (тепло) и *динамос* (сила, мощь). Глава представляет собой введение в химическую термодинамику, которая изучает энергетические эффекты, сопровождающие химические процессы, направление и пределы их самопроизвольного протекания.

3.1. ЭНЕРГЕТИЧЕСКИЕ ЭФФЕКТЫ ХИМИЧЕСКИХ РЕАКЦИЙ

Общие понятия. Объектом изучения классической термодинамики является макроскопическая система. *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, *гетерогенные* — из двух или нескольких фаз. *Фаза* — это часть системы, однородная во всех точках по составу и свойствам и отделенная от других частей системы поверхностью раздела.

Одна и та же система может находиться в различных состояниях. Каждое состояние системы характеризуется определенным набором значений термодинамических параметров. К термодинамическим параметрам относятся

температура, давление, плотность, концентрация и т. п. Изменение хотя бы одного термодинамического параметра приводит к изменению состояния системы в целом.

Термодинамическое состояние системы называют *равновесным* в том случае, если его термодинамические параметры одинаковы во всех точках системы и не изменяются самопроизвольно (без затраты работы) во времени. Химическая термодинамика изучает переходы системы из одного равновесного состояния (начального) в другое (конечное). При переходах параметры состояния системы могут меняться либо оставаться без изменения. Если процессы перехода системы происходят при постоянстве каких-либо параметров системы, то они называются:

- изобарическими ($p = \text{const}$);
- изохорическими ($V = \text{const}$);
- изотермическими ($T = \text{const}$);
- изобарно-изотермическими ($p = \text{const}, T = \text{const}$) и т. д.

Химическая термодинамика позволяет установить только возможность (невозможность) протекания процессов и их энергетические эффекты, но не может определить скорость этих процессов.

В последние годы получила развитие термодинамика неравновесных процессов, которая изучает и скорости химических реакций. Основополагающий вклад в ее развитие внес И. Пригожин (Бельгия). Однако рассмотрение этого направления термодинамики выходит за пределы данного издания.

Для описания термодинамических свойств системы используют функции состояния системы, которые называются *характеристическими функциями*. Наибольшее значение имеют пять основных функций: внутренняя энергия U , энтальпия H , энтропия S , энергия Гиббса G и энергия Гельмгольца F . Характеристические функции не зависят от способа (пути) достижения данного состояния системы и однозначно определяются параметрами системы (давлением, температурой и др.). То есть для данного состояния характеристические функции принимают единственное, присущее этому состоянию значение. В то же время величины характеристических функций зависят от количества

или массы вещества, поэтому их принято относить к одному молю вещества.

Внутренняя энергия, теплота и работа. При проведении химической реакции изменяется внутренняя энергия системы U . Внутренняя энергия включает в себя кинетическую и потенциальную энергии молекул, атомов, ядер, электронов и других частиц, образующих систему, а также энергию взаимодействия между частицами, внутриядерную и другие виды энергии. Внутренняя энергия не включает кинетическую энергию движения системы как целое и потенциальную энергию ее положения. Как и любая характеристическая функция, внутренняя энергия зависит от состояния системы. Она представляет собой способность системы к совершению работы или передаче теплоты. Абсолютное значение внутренней энергии нельзя измерить. Однако можно определить ее изменение ΔU при переходе из одного состояния в другое:

$$\Delta U = U_2 - U_1,$$

где U_2 и U_1 — внутренняя энергия системы в конечном и начальном состояниях. Значение ΔU положительно ($\Delta U > 0$), если внутренняя энергия системы возрастает.

Изменение внутренней энергии можно измерить с помощью работы и теплоты, так как система может обмениваться с окружающей средой веществом или энергией в форме теплоты Q и работы A .

Теплота Q представляет собой количественную меру хаотического движения частиц данной системы или тела. Энергия более нагретого тела в форме теплоты передается менее нагретому телу. При этом не происходит переноса вещества от одной системы к другой или от одного тела к другому.

Работа A является количественной мерой направленного движения частиц, мерой энергии, передаваемой от одной системы к другой за счет перемещения вещества от одной системы к другой под действием тех или иных сил, например гравитационных.

Теплота и работа измеряются в джоулях (Дж), килоджоулях (кДж), мегаджоулях (МДж) и т. д. Положитель-

ной ($A > 0$) считается работа, совершаемая системой против действия внешних сил, и теплота ($Q > 0$), подводимая к системе. В отличие от внутренней энергии, работа и теплота зависят от способа проведения процесса, т. е. они являются функциями пути.

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

$$Q = \Delta U + A. \quad (3.1)$$

Выражение (3.1) означает, что теплота, подведенная к системе, расходуется на приращение внутренней энергии системы и на работу системы над окружающей средой.

Первый закон термодинамики является формой выражения закона сохранения энергии. Согласно этому закону энергия не может ни создаваться, ни исчезать, но может превращаться из одной формы в другую.

Итак, любая система характеризуется внутренней энергией, мерами измерения которой служат теплота и работа. Приращение внутренней энергии системы в любом процессе равно сумме теплоты, подведенной к системе, и работы, которую совершают внешние силы над системой.

Энтальпия системы и ее изменение. Работу A можно разделить на два слагаемых: работу расширения $p \cdot \Delta V$ ($p = \text{const}$) и другие виды работ A' , кроме работы расширения:

$$A = A' + p \cdot \Delta V,$$

где p — внешнее давление; ΔV — изменение объема ($\Delta V = V_2 - V_1$); V_2 — объем продуктов реакции; V_1 — объем исходных веществ.

Соответственно уравнение (3.1) при постоянном давлении запишется в виде

$$Q_p = \Delta U + A' + p \cdot \Delta V.$$

Если на систему не действуют никакие другие силы, кроме постоянного давления, т. е. в ходе химического процесса единственным видом работы является работа расширения, то $A' = 0$.

В этом случае уравнение (3.1) запишется

$$Q_p = \Delta U + p \cdot \Delta V. \quad (3.2)$$

Подставив $\Delta U = U_2 - U_1$, получим

$$Q_p = U_2 - U_1 + p \cdot V_2 - p \cdot V_1 = (U_2 + p \cdot V_2) - (U_1 + p \cdot V_1). \quad (3.3)$$

Характеристическая функция:

$$U + p \cdot V = H \quad (3.4)$$

называется *энтальпией системы*.

Энтальпия — одна из термодинамических функций, характеризующих систему, находящуюся при постоянном давлении.

Подставив уравнение (3.4) в (3.3), получим

$$Q_p = H_2 - H_1 = \Delta H. \quad (3.5)$$

Как следует из уравнения (3.5), в случае изобарического процесса ($p = \text{const}$) теплота, подведенная к системе, равна изменению энтальпии системы. Как и другие характеристические функции, энтальпия зависит от количества вещества, поэтому ее изменение (ΔH) обычно относят к 1 моль и выражают в кДж/моль.

Таким образом, изменение энергии системы при изобарических процессах характеризуют через их энтальпии ΔH .

Тепловой эффект химических реакций. *Изменение энергии системы в ходе химической реакции при условии, что система не совершает никакой другой работы, кроме работы расширения, называется тепловым эффектом химической реакции.* При постоянном давлении (изобарических условиях) тепловой эффект реакции равен изменению энтальпии системы ΔH [см. уравнение (3.5)]. Если система находится в изохорических условиях ($V = \text{const}$, $\Delta V = 0$), то из уравнения (3.2) следует

$$Q_V = \Delta U, \quad (3.6)$$

т. е. в этом случае тепловой эффект химической реакции равен изменению внутренней энергии системы.

В большинстве случаев химические реакции протекают при постоянном давлении. Поэтому в дальнейшем, кроме особо оговоренных исключений, будут рассмотрены изобарические условия.

Если исходные вещества и продукты реакции находятся в стандартных состояниях, то тепловой эффект реакции называется *стандартной энтальпией реакции* и обозначается $\Delta_r H^\circ$ (индекс «r» означает *reaction* — реакция).

Согласно ИЮПАК, стандартным состоянием называют состояние системы, условно выбранное в качестве стандарта для сравнения (табл. 3.1).

Вещества могут находиться в стандартном состоянии *при любой температуре*, хотя чаще говорят о температуре 298,15 К \approx 298 К.

Следует отметить, что иногда в химических расчетах, например, при вычислении величин, стоящих под логарифмом, используют относительное парциальное давление газа \bar{p} ($\bar{p} = p \text{ кПа} / 100 \text{ кПа}$) или относительную концентрацию растворенного вещества \bar{c} ($\bar{c} = \frac{c \text{ моль/л}}{1 \text{ моль/л}}$). Для

стандартного состояния веществ $\bar{p} = 1$ и $\bar{c} = 1$. Численно значения относительных давлений равны давлениям веществ, выраженным в атмосферах.

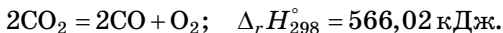
Таблица 3.1

Условия стандартного состояния веществ

| Состояние вещества | Стандартное состояние вещества |
|--------------------------|---|
| Простое твердое вещество | Кристаллическое твердое вещество |
| Простое жидкое вещество | Чистая жидкость |
| Газообразное | Химически чистое вещество под стандартным давлением $p^\circ = 100 \text{ кПа}$ со свойствами идеального газа |
| Растворенное | Растворенное вещество со стандартной концентрацией $c^\circ = 1 \text{ моль/кг}$ растворителя или $c^\circ = 1 \text{ моль/л}$ раствора под стандартным давлением, при условии, что раствор неограниченно разбавлен |

Если в результате реакции теплота выделяется, то энтальпия системы понижается ($\Delta_r H < 0$) и реакция называется *экзотермической*. Реакция, протекающая с поглощением теплоты, т. е. с повышением энтальпии системы ($\Delta_r H > 0$), называется *эндотермической*.

Согласно закону Лавуазье — Лапласа тепловые эффекты химических реакций, протекающих в прямом и обратном направлениях, равны по величине и противоположны по знаку, например:



Тепловой эффект реакции зависит (хотя и относительно мало) от температуры, поэтому в индексе обычно указывается температура $\Delta_r H_T$ или $\Delta_r H_T^\circ$, например $\Delta_r H_{298}^\circ$ или $\Delta_r H_{298}^\circ$.

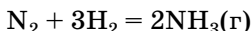
Для большинства реакций изменение теплового эффекта в пределах температур, когда не происходит изменение фазового состояния вещества, относительно невелико. Например, тепловой эффект реакции окисления графита: ($\text{C} + \text{CO}_2 = 2\text{CO}$) при увеличении температуры с 500 до 1500 К изменяется на 5%, а реакции окисления азота ($1/2\text{N}_2 + 1/2\text{O}_2 = \text{NO}(\text{г})$) при повышении температуры с 298 до 4000 К — лишь на 2 кДж/моль (2,2%). Поэтому в дальнейшем значения $\Delta_r H$ будем считать постоянными, равными $\Delta_r H_{298}^\circ$.

При проведении более точных расчетов влияние температуры на энтальпию реакции необходимо учитывать. В случае, если реакция проходит без фазовых превращений, расчет проводят в соответствии с уравнением Кирхгофа:

$$\Delta_r H_T^\circ = \Delta_r H_{298}^\circ + \int_{298}^T \Delta C_p^\circ \cdot dT, \quad (3.7)$$

где $\Delta_r H_T^\circ$ — стандартный тепловой эффект реакции при температуре T ; $\Delta_r H_{298}^\circ$ — стандартный тепловой эффект реакции при $T = 298 \text{ К}$; ΔC_p° — разность молярных изобарных теплоемкостей продуктов реакции и исходных веществ.

На тепловой эффект также влияет давление. Однако в пределах давлений, используемых в практике, эффект давления для большинства реакций относительно невелик. Например, при увеличении давления с 10^5 до $5 \cdot 10^7$ Па тепловой эффект реакции синтеза аммиака:

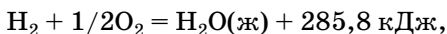


изменяется на 5%. Поэтому в дальнейших расчетах влияние давления на энтальпию реакции не будет учитываться, а будут использоваться стандартные значения энтальпий реакций ($\Delta_r H^\circ$).

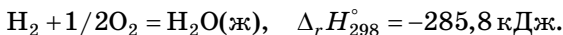
Итак, тепловой эффект химической реакции при постоянном давлении равен изменению энтальпии системы. Значения энтальпии и стандартной энтальпии химической реакции относительно мало отличаются друг от друга. Реакция называется экзотермической при $\Delta_r H < 0$ и эндотермической — при $\Delta_r H > 0$.

Термохимические уравнения. Раздел химии, изучающий тепловые эффекты химических реакций и фазовых превращений, называется *термохимией*.

Уравнения процессов, в которых указаны тепловые эффекты, называются *термохимическими*. Тепловой эффект записывается либо непосредственно в уравнении реакции, например

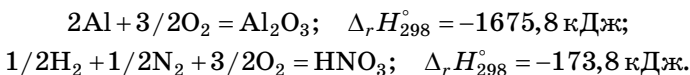


либо после этого уравнения:



В настоящее время последняя форма записи употребляется чаще.

Для того чтобы отнести энтальпию реакции к одному молю какого-либо вещества, при записи термохимических уравнений часто используют дробные коэффициенты:



В термохимических уравнениях записываются также агрегатные состояния или модификации исходных веществ

и продуктов реакции: г — газовое, ж — жидкое, т — твердое, к — кристаллическое, р — растворенное и др. Если агрегатные состояния веществ для условий реакции очевидны, например O_2 , N_2 , Al_2O_3 и другие при 298 К, то их обычно не указывают.

С термохимическими уравнениями можно оперировать как с алгебраическими уравнениями.

Итак, в термохимии уравнения химических реакций включают в себя тепловой эффект этой реакции, который обычно записывают рядом с уравнением.

Энтальпия (теплота) образования. Тепловой эффект образования 1 моль вещества из простых веществ, устойчивых при 298 К и давлении 100 кПа, называют *энтальпией (теплотой) образования*. Энтальпию образования вещества В обозначают $\Delta_f H_B$ (индекс «f» означает *formation* — образование).

Энтальпию образования простых веществ, устойчивых при 298 К и давлении 100 кПа, принимают равной нулю. Нулевое значение энтальпии образования имеет фаза или модификация вещества, наиболее устойчивая при 298 К и давлении 100 кПа, например газообразный кислород, жидкий бром, белый фосфор, белое олово, ромбическая сера.

Тепловые эффекты реакций образования веществ в стандартном состоянии называют *стандартными энтальпиями образования* $\Delta_f H^\circ$. Эти величины определены с той или иной степенью точности для нескольких тысяч веществ и сведены в справочники. В Приложении 1 приведены значения энтальпий образования некоторых веществ в *стандартных состояниях* при температуре 298,15 К.

Следует обратить внимание, что в литературе часто встречается понятие *стандартные условия*, которое, помимо стандартного состояния вещества, включает температуру 298,15 К. Однако напомним, что *стандартное состояние* вещества возможно при стандартном давлении $p^\circ = 101$ кПа и при любой постоянной температуре.

Стандартная энтальпия образования соединения — мера его термодинамической устойчивости. Чем более отрицательное значение имеет величина $\Delta_f H^\circ$, тем устойчи-

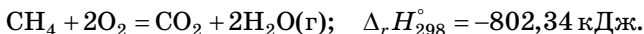
вее вещество. Например, энтальпии образования CO и CO_2 равны соответственно -110 и -393 кДж/моль, т. е. диоксид углерода более устойчив, чем монооксид.

Теплоты образования закономерно изменяются в ряду соединений, сгруппированных по какому-либо признаку. Например, наблюдается рост $\Delta_f H_{298}^\circ$ в гомологических рядах органических соединений, в частности CH_4 , C_2H_6 , C_3H_8 , C_5H_{10} ... или в ряду однотипных неорганических соединений BeF_2 — MgF_2 — CaF_2 .

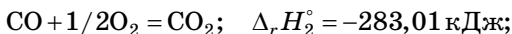
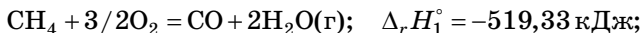
3.2. ТЕРМОХИМИЧЕСКИЕ РАСЧЕТЫ

Закон Гесса. В основе термохимических расчетов лежит закон Гесса (1841). *Тепловой эффект реакции зависит от природы и состояния исходных веществ и конечных продуктов, но не зависит от пути реакции, т. е. от числа и характера промежуточных стадий.* Рамки действия этого закона ограничены изобарно-изотермическими и изохорно-изотермическими процессами.

Рассмотрим закон Гесса на примере реакции сгорания метана:



Эту же реакцию можно провести через стадию образования CO :



$$\Delta_r H^\circ = \Delta_r H_1^\circ + \Delta_r H_2^\circ = -519,33 + (-283,01) = -802,34 \text{ кДж.}$$

Как следует из примера, тепловой эффект реакции, протекающей двумя разными путями, одинаков.

Закон Гесса хорошо иллюстрируется с помощью энтальпийных диаграмм (рис. 3.1).

Так как энтальпия зависит от состояния системы, но не зависит от пути процесса, то, если при проведении процесса система вернулась в исходное состояние, суммарное изменение энтропии системы равно нулю ($\Delta H = 0$). Процессы, в которых система после последовательных пре-

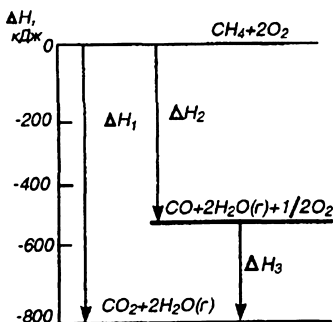


Рис. 3.1
Энтальпийная диаграмма
сгорания метана

вращений возвращается в исходное состояние, называются *круговыми процессами* или *циклами*. Метод циклов широко используется в термодинамических расчетах.

Итак, закон Гесса показывает, что каким бы путем ни протекала реакция, ее тепловой эффект будет одинаков, если при этом конечное и исходное состояния системы одинаковы.

Расчеты тепловых эффектов химических реакций. Закон Гесса позволяет рассчитать энтальпию химических реакций. Согласно следствию из закона Гесса, *энтальпия химической реакции равна сумме энтальпий образования продуктов реакции за вычетом суммы энтальпий образования исходных веществ (с учетом стехиометрических коэффициентов)*.

Тепловой эффект реакции

$$bV + dD = lL + mM$$

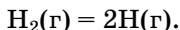
рассчитывается по уравнению

$$\Delta_r H_{298} = l\Delta_f H_L + m\Delta_f H_M - d\Delta_f H_D - b\Delta_f H_B. \quad (3.8)$$

Значение энтальпии образования одного из исходных веществ или продуктов реакции можно рассчитать, если известны энтальпии образования остальных реагентов и энтальпия химической реакции.

Энергия химической связи. Энтальпия химической реакции возникает вследствие разрушения одних и образования других химических связей. Используя закон Гесса, можно рассчитать энтальпию реакции по известным значениям энергии химических связей и, наоборот, по известной энтальпии реакции — энергии химических связей.

Определим энергию диссоциации молекулы H_2 в соответствии в уравнении



По закону Гесса:

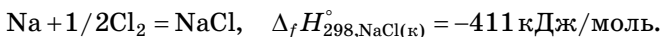
$$\begin{aligned}\Delta_{\text{дисс}} H^{\circ} &= 2 \cdot \Delta_f H_{\text{H},298}^{\circ} - \Delta_f H_{\text{H}_2,298}^{\circ} = \\ &= 2 \cdot 217,94 - 0 = 435,88 \text{ кДж} \approx 436 \text{ кДж},\end{aligned}$$

т. е. энергия диссоциации равна энергии химической связи $E_{\text{дисс}, \text{H}_2} = E_{\text{H-H}}$.

Энергия кристаллической решетки. Энергия ионной кристаллической решетки равна энергии, необходимой для разрушения ее на ионы и удаление ионов на расстояние, при котором они не взаимодействуют друг с другом. Ее значение невозможно определить экспериментально, так как при возгонке образуются атомы, а не ионы. Однако энергию кристаллической решетки можно рассчитать, используя закон Гесса.

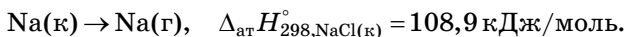
Рассчитаем в качестве примера энергию кристаллической решетки хлорида натрия.

Известно экспериментально определенное значение энергии образования NaCl из кристаллического натрия и газообразного хлора (путь А).



Можно представить этот процесс в виде нескольких стадий, в ходе которых образуются и реагируют ионы Na^+ и Cl^- (путь Б).

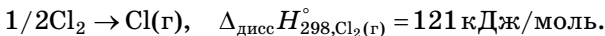
1. Атомизация (сублимация) кристаллического натрия:



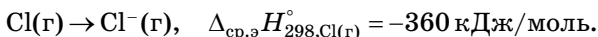
2. Ионизация атомов натрия:



3. Диссоциация молекул хлора:



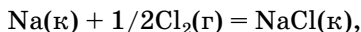
4. Присоединение электронов к атомам хлора (энергия сродства к электрону):



5. Взаимодействие ионов Na^+ и Cl^- :



Суммируя реакции (1–5), получаем



т. е. путь Б приводит систему в то же состояние, что и путь А.

Как видно, получить кристаллический хлорид натрия можно двумя путями: А и Б. Согласно закону Гесса, энтальпия процессов, протекающих по пути А и пути Б, одинакова, так как одинаковы исходные вещества и продукты реакции. Соответственно приравниваем эти величины:

$$\begin{aligned} \Delta_f H_{298, \text{NaCl}(\kappa)}^\circ &= \Delta_{\text{ат}} H_{298, \text{NaCl}(\kappa)}^\circ + \Delta_{\text{ион}} H_{298, \text{Na}(\text{r})}^\circ + \\ &+ \Delta_{\text{дисс}} H_{298, \text{Cl}_2(\text{r})}^\circ + \Delta_{\text{ср.э}} H_{298, \text{Cl}(\text{r})}^\circ + \Delta H_{298, \text{NaCl}(\kappa)}^\circ. \end{aligned}$$

Отсюда находим

$$\begin{aligned} \Delta H_{298, \text{NaCl}(\kappa)}^\circ &= \Delta_f H_{298, \text{NaCl}(\kappa)}^\circ - \Delta_{\text{ат}} H_{298, \text{NaCl}(\kappa)}^\circ - \\ &- \Delta_{\text{ион}} H_{298, \text{Na}(\text{r})}^\circ - \Delta_{\text{дисс}} H_{298, \text{Cl}_2(\text{r})}^\circ + \\ &+ \Delta_{\text{ср.э}} H_{298, \text{Cl}(\text{r})}^\circ = -411 - 108,9 - 496 - 121 + 360 = \\ &= -776,9 \text{ кДж/моль}. \end{aligned}$$

Поскольку энергия кристаллической решетки — это энергия, которую необходимо затратить, чтобы разрушить решетку, в нашем случае нужно взять значение $\Delta H_{298, \text{NaCl}(\kappa)}^\circ$ с обратным знаком. Значит, энергия кристаллической решетки хлорида натрия составляет +776,9 кДж/моль.

Таким образом, использование закона Гесса позволяет рассчитать энергию ионной кристаллической решетки при известных значениях энтальпий других стадий процесса.

Теплота сгорания топлива. Тепловой эффект реакции окисления кислородом элементов, входящих в состав вещества, до образования высших оксидов называется *теплотой сгорания* этого вещества $\Delta_c H^\circ$ (индекс «с» означает *combustion* — сгорание). Расчет теплоты сгорания, как и любого теплового эффекта, проводится с использованием закона Гесса.

В технических расчетах используют *удельную теплоту сгорания* Q_T , которая равна количеству теплоты, выделяющейся при сгорании 1 кг жидкого или твердого ве-

щества и 1 м^3 газообразного вещества до образования высших оксидов:

$$Q_T = -\Delta_c H \cdot 1000/M \quad (3.9)$$

или

$$Q_T = -\Delta_c H \cdot 1000/22,4, \quad (3.10)$$

где M — масса моля вещества, г/моль; 22,4 — объем моля газа, л.

Если расчет теплоты сгорания $\Delta_c H^\circ$ ведется применительно к реакции с образованием жидкой воды, то удельная теплота сгорания называется высшей, для реакции с образованием газообразной воды — низшей. По умолчанию обычно имеют в виду высшую теплоту сгорания.

Энтальпия фазовых и полиморфных превращений. При протекании химических реакций зачастую происходят фазовые и полиморфные превращения, сопровождающиеся энергетическими эффектами.

Процессы перехода твердого тела в жидкость (плавление) или газ (сублимация), жидкости в газ (парообразование), кристаллической структуры в аморфную, менее устойчивой модификации в более устойчивую являются эндотермическими (табл. 3.2).

Таблица 3.2

Энергетические эффекты некоторых фазовых и полиморфных превращений

| Превращение | Температура, К | $\Delta_{\text{ф.п}} H_{298}^\circ$, кДж/моль |
|---|----------------|--|
| $\text{H}_2\text{O}(\text{к})$ плавление $\rightarrow \text{H}_2\text{O}(\text{ж})$ | 273 | 6 |
| $\text{H}_2\text{O}(\text{к})$ сублимация $\rightarrow \text{H}_2\text{O}(\text{г})$ | 298 | 50,03 |
| $\text{H}_2\text{O}(\text{ж})$ парообразование $\rightarrow \text{H}_2\text{O}(\text{г})$ | 373 | 40,9 |
| $\text{H}_2\text{O}(\text{ж})$ парообразование $\rightarrow \text{H}_2\text{O}(\text{г})$ | 298 | 44 |
| Sb (аморфная) $\rightarrow \text{Sb}$ (кристаллическая) | 298 | –10,62 |
| Sn (серое) $\rightarrow \text{Sn}$ (белое) | 298 | –2,1 |
| C (графит) $\rightarrow \text{C}$ (алмаз) | 298 | 1,8 |
| S (моноклинная) $\rightarrow \text{S}$ (ромбическая) | 298 | –0,38 |

Обратные процессы — кристаллизации, конденсации, перехода аморфного состояния в кристаллическое — протекают с выделением тепла.

Тепловые эффекты фазовых и полиморфных превращений обычно существенно меньше тепловых эффектов химических реакций (см. таблицу 3.2. и Приложение 1).

3.3. ЭНТРОПИЯ И ЕЕ ИЗМЕНЕНИЕ ПРИ ХИМИЧЕСКОЙ РЕАКЦИИ

Самопроизвольные процессы. Процессы, протекающие без подвода энергии от внешнего источника, называются самопроизвольными.

При изучении химических реакций важно оценить возможность или невозможность их самопроизвольного протекания в заданных условиях. Для этого необходимо знать ответ на вопрос: каковы движущие силы и критерии самопроизвольных химических реакций?

Одной из движущих сил химической реакции является уменьшение энтальпии системы, т. е. экзотермический тепловой эффект реакции. Как показывает опыт, большинство экзотермических реакций ($\Delta H < 0$) протекают самопроизвольно. Однако условие $\Delta H < 0$ не может быть критерием самопроизвольного течения химических реакций, у которых $\Delta H > 0$, например растворение некоторых солей (KCl , NH_4NO_3) в воде, взаимодействие метана с водяным паром при высокой температуре.

Следовательно, кроме уменьшения энтальпии системы (энтальпийного фактора) имеется другая движущая сила самопроизвольного процесса. Такой силой является стремление частиц (молекул, ионов, атомов) к хаотичному движению, а системы — к переходу из более упорядоченного состояния в менее упорядоченное. Например, если два сосуда с индивидуальными жидкостями соединить друг с другом через отверстие, то через некоторое время произойдет смешение жидкостей (рис. 3.2). Система из более упорядоченного состояния (индивидуальная жидкость) перейдет в менее упорядоченное (смесь жидкостей).

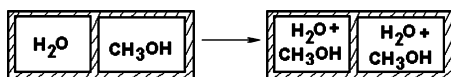


Рис. 3.2

Переход системы из более упорядоченного состояния к менее упорядоченному

Изменение энтропии в химической реакции. *Мерой неупорядоченности состояния системы служит термодинамическая функция, получившая название энтропии.*

Состояние системы можно характеризовать микросостояниями составляющих ее частиц, т. е. их мгновенными координатами и скоростями различных видов движения в различных направлениях. Число микросостояний системы называется *термодинамической вероятностью системы* W . Так как число частиц в системе велико (например, в 1 моль имеется $6,02 \cdot 10^{23}$ частиц) и термодинамическая вероятность системы выражается огромными числами, удобно пользоваться логарифмом термодинамической вероятности $\ln W$. Величина, равная $R \ln W = S$, называется *энтропией системы*, отнесенной к одному молю вещества. Как и универсальная газовая постоянная R , энтропия имеет единицу измерения Дж/(моль·К). Энтропия вещества в стандартном состоянии называется *стандартной энтропией* S° . В справочниках обычно приводится стандартная энтропия S_{298}° при 298,15 К.

В отличие от других термодинамических функций, можно определить не только изменение, но и абсолютное значение энтропии. Это следует из высказанного в 1911 г. М. Планком постулата, согласно которому «при абсолютном нуле энтропия идеального кристалла равна нулю». Этот постулат получил название *третьего закона термодинамики*.

По мере повышения температуры растет скорость различных видов движений частиц, т. е. число их микросостояний и соответственно термодинамическая вероятность и энтропия вещества (рис. 3.3).

При переходе вещества из твердого состояния в жидкое значительно увеличивается неупорядоченность и соответственно энтропия вещества ($\Delta_{\text{пл}} S$). Особенно резко

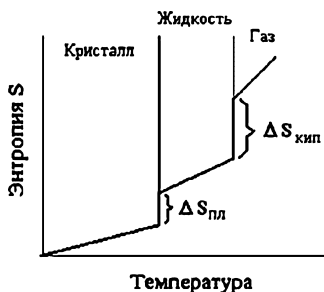


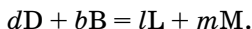
Рис. 3.3
Изменение энтропии
вещества с изменением
температуры

растет неупорядоченность и соответственно энтропия вещества при его переходе из жидкого в газообразное состояние ($\Delta_{\text{кип}} S$) (рис. 3.3). Энтропия увеличивается при превращении вещества из кристаллического в аморфное состояние. Энтропия простых веществ является периодической функцией порядкового номера элемента. Увеличение числа атомов в молекуле и усложнение молекулы

приводят к увеличению энтропии. Например, $S_{298}^{\circ}(\text{O}) = 161$, $S_{298}^{\circ}(\text{O}_2) = 205$, $S_{298}^{\circ}(\text{O}_3) = 238,8$ Дж/(моль · К).

Абсолютные значения энтропии многих веществ при 298 К известны (см. Приложение 1).

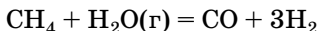
Изменение энтропии системы в результате протекания химической реакции ($\Delta_r S$) равно сумме энтропий продуктов реакции за вычетом энтропий исходных веществ (с учетом стехиометрических коэффициентов). Так, для реакции



изменение энтропии равно

$$\Delta_r S = lS_{\text{L}} + mS_{\text{M}} - dS_{\text{D}} - bS_{\text{B}}.$$

Например, изменение энтропии в ходе реакции



при стандартных состояниях реагентов и продуктов и 298 К равно

$$\begin{aligned} \Delta_r S_{298}^{\circ} &= S_{\text{CO},298}^{\circ} + 3 \cdot S_{\text{H}_2,298}^{\circ} - S_{\text{CH}_4,298}^{\circ} - S_{\text{H}_2\text{O}(\text{г}),298}^{\circ} = \\ &= 197,54 + 3 \cdot 130,58 - 186,19 - 188,7 = 214,39 \text{ Дж/К}. \end{aligned}$$

Расчет показывает, что энтропия системы в результате реакции возросла (энтропия реакции положительна) $\Delta_r S > 0$. Так как энтропия вещества в газообразном состоянии существенно выше, чем в жидком и твердом состояниях, то энтропия реакции положительна, если в резуль-

тате процесса возрастает число молей газообразных веществ, как в только что рассмотренном примере. Вследствие высоких значений энтропии газов, последние называют «носителями энтропии».

Зависимость энтропии реакции от температуры в области $298 \div T$, в которой нет фазовых переходов, в интегральном виде выражается уравнением

$$\Delta S_T^\circ = \Delta S_{298}^\circ + \int_{298}^T \frac{\Delta C_p^\circ}{T} dT, \quad (3.11)$$

где $\Delta_r S_{298}^\circ$ — стандартная энтропия реакции при 298 К; $\Delta_r C_p^\circ$ — изменение суммарной стандартной теплоемкости системы в ходе реакции. Для многих реакций это изменение в широком интервале температур невелико. Допуская, что $\Delta_r C_p^\circ = 0$, для приближенных расчетов можно считать $\Delta_r S_T^\circ = \Delta_r S_{298}^\circ$.

Итак, энтропия характеризует число микросостояний, является мерой беспорядка в системе. Ее увеличение говорит о переходе системы из более упорядоченного состояния к менее упорядоченному. В справочниках приводятся значения стандартной энтропии веществ при 298 К, на основании которых можно рассчитать стандартные энтропии многих реакций.

Второй закон термодинамики для изолированных систем. Второй закон термодинамики имеет несколько формулировок. Для систем, которые не обмениваются с окружающей средой ни энергией, ни веществом (изолированные системы), второй закон термодинамики утверждает: *в изолированных системах самопроизвольно идут только те процессы, которые сопровождаются возрастанием энтропии: $\Delta S > 0$.*

Второй закон термодинамики имеет статистический характер, т. е. справедлив лишь для систем, состоящих из очень большого числа частиц.

Системы, в которых протекают химические реакции, нельзя считать изолированными, так как они сопровождаются изменением внутренней энергии системы (тепловым эффектом реакции), т. е. система обменивается энергией с окружающей средой. Химические реакции могут

протекать самопроизвольно и с уменьшением энтропии, но при этом увеличивается энтропия окружающей среды.

Таким образом, если в системе протекает химическая реакция, то система может обмениваться энергией с окружающей средой, т. е. не является изолированной. Химические реакции обычно сопровождаются изменением как энтропии, так и энтальпии.

Энтальпийный и энтропийный факторы изобарно-изотермических процессов. Из сказанного выше следует, что в химических процессах проявляются две тенденции:

- стремление к образованию прочных связей между частицами, к возникновению более сложных структур, сопровождающееся понижением энергии системы;
- стремление к разъединению частиц, к беспорядку, характеризующееся возрастанием энтропии.

Первая тенденция в изобарно-изотермических условиях характеризуется энтальпийным фактором процесса и количественно выражается через ΔH (кДж/моль). Вторая тенденция характеризуется энтропийным фактором и количественно выражается произведением абсолютной температуры на энтропию процесса, т. е. $T \cdot \Delta S$ (кДж/моль).

3.4.

ЭНЕРГИЯ ГИББСА, ЭНЕРГИЯ ГЕЛЬМГОЛЬЦА И НАПРАВЛЕННОСТЬ ХИМИЧЕСКИХ РЕАКЦИЙ

ЭНЕРГИЯ ГИББСА

Энергия Гиббса — критерий самопроизвольного протекания химических реакций. Энтальпийный и энтропийный факторы, характеризующие две противоположные тенденции процессов — стремление к объединению, порядку и стремление к разъединению, беспорядку, взятые по отдельности, не могут быть критериями самопроизвольного течения химических реакций. Для изобарно-изотермических процессов их объединяет функция, называемая *энергией Гиббса процесса* (ΔG), равная

$$\Delta G = \Delta H - T \cdot \Delta S. \quad (3.12)$$

Уравнение можно записать в виде

$$\Delta H = \Delta G + T \cdot \Delta S. \quad (3.13)$$

Таким образом, энтальпия химической реакции включает в себя две части. Первая часть (первый член уравнения (3.14)) ΔG равна максимальной работе A_p^{\max} , которую может совершить система при равновесном проведении процесса в изобарно-изотермических условиях.

Следовательно, энергия Гиббса — это часть энергетического эффекта химической реакции, которую можно превратить в работу:

$$-\Delta G_T = A_p^{\max}. \quad (3.14)$$

Знак «–» в уравнении (3.14) означает, что система может совершать работу против внешних сил при уменьшении энергии Гиббса в результате реакции.

Поскольку энергию Гиббса можно превратить в работу, то ее также называют *свободной энергией*.

Второй член правой части уравнения (3.13) (энтропийный фактор) представляет собой часть энергетического эффекта, которую невозможно превратить в работу и которая рассеивается в окружающую среду в виде теплоты. Поэтому энтропийный фактор $T \cdot \Delta S$ называют *связанной энергией*.

Энергия Гиббса служит критерием самопроизвольного протекания химической реакции. Химическая реакция *принципиально возможна, если энергия Гиббса (системы) уменьшается*, т. е.

$$\Delta G < 0. \quad (3.15)$$

Уравнение (3.15) является условием возможности самопроизвольного течения реакции в прямом направлении.

Химическая реакция не может протекать самопроизвольно в прямом направлении, если энергия Гиббса системы возрастает, т. е.

$$\Delta G > 0. \quad (3.16)$$

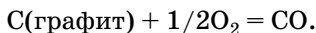
Уравнение (3.16) является условием невозможности самопроизвольного течения реакции в прямом направлении.

Это же уравнение служит термодинамическим условием возможности самопроизвольного протекания обратной реакции. Наконец, если

$$\Delta G = 0, \quad (3.17)$$

то химический процесс находится в состоянии равновесия. При $\Delta G = 0$ равновероятно протекание реакции как в прямом, так и в обратном направлениях.

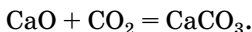
Итак, направление химических реакций зависит как от изменения энтальпии, так и энтропии. Условие (3.16) соблюдается при любой температуре для экзотермических реакций ($\Delta H < 0$), у которых в ходе реакции возрастает число молей газообразных веществ и, следовательно, энтропия ($\Delta S > 0$). У таких реакций обе движущие силы (ΔH) и ($T \cdot \Delta S$) направлены в сторону протекания прямой реакции и $\Delta G < 0$. Например,



Эта реакция экзотермическая ($\Delta_r H = -110,5$ кДж/моль), в результате ее протекания возрастает число молей газообразных веществ ($\Delta_r S = 89,38$ Дж/(моль·К)), т. е. $\Delta G < 0$.

Наоборот, эндотермическая реакция ($\Delta H > 0$), в результате которой уменьшается число молей газообразных веществ ($\Delta S < 0$), не может протекать самопроизвольно в прямом направлении, так как всегда $\Delta G > 0$.

Возможности протекания многих реакций зависят от температуры, так как с изменением температуры может меняться знак энергии Гиббса этих реакций. Если в результате экзотермической реакции ($\Delta H < 0$) уменьшается число молей газообразных веществ и соответственно энтропия системы ($\Delta S < 0$), то при невысокой температуре $|\Delta H| > |T\Delta S|$ реакция может самопроизвольно протекать в прямом направлении ($\Delta G < 0$). При высоких температурах $|\Delta H| < |T\Delta S|$ прямая реакция самопроизвольно протекать не может ($\Delta G > 0$), а обратная реакция возможна, например,



Для данной реакции:

$$\Delta_r H_{298}^\circ = \Delta_f H_{\text{CaCO}_3, 298}^\circ - \Delta_f H_{\text{CaO}, 298}^\circ - \Delta_f H_{\text{CO}_2, 298}^\circ = -174,6 \text{ кДж}.$$

Можно без расчета предсказать, что изменение энтропии этой реакции имеет отрицательное значение, так как число молей газообразных веществ в результате реакции уменьшается.

Расчет для стандартного состояния подтверждает это предположение:

$$\Delta_r S_{298}^\circ = S_{\text{CaCO}_3, 298}^\circ - S_{\text{CaO}, 298}^\circ - S_{\text{CO}_2, 298}^\circ = -160,4 \text{ Дж/К}.$$

Соответственно

$$\Delta_r G_{298}^\circ = \Delta_r H_{298}^\circ - 298 \cdot \Delta_r S_{298}^\circ = -130,24 \text{ кДж}.$$

Поэтому для стандартного состояния ($\bar{p}_{\text{CO}_2} = 1$) и 298 К данная реакция возможна. Так как $\Delta_r S^\circ < 0$, то при высоких температурах, когда $|\Delta H^\circ| > |T \cdot \Delta S^\circ|$, энергия Гиббса реакции станет положительной, а реакция в прямом направлении невозможной.

Для определения температуры, при которой происходит смена знака величины стандартной энергии Гиббса реакции, можно воспользоваться условием

$$T_p = \Delta H^\circ / \Delta S^\circ, \quad (3.18)$$

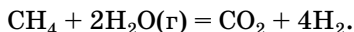
где T_p — температура, при которой в системе для стандартного состояния ($\Delta_r G^\circ = 0$) устанавливается равновесие, т. е. равновероятная возможность протекания прямой и обратной реакций (см. гл. 4, 5).

Принимая, что $\Delta_r H$ и $\Delta_r S$ для приведенной выше реакции мало зависят от температуры, а все вещества, участвующие в ней, находятся при стандартных состояниях, по уравнению (3.18) можно рассчитать температуру, при которой изменяется знак энергии Гиббса:

$$T_p = 178,1 \cdot 10^3 / 160,6 = 1109 \text{ К}.$$

Если в результате эндотермической реакции ($\Delta H > 0$) увеличивается число молей газообразных веществ и соответственно энтропия системы ($\Delta S > 0$), то при невысоких температурах, когда $|\Delta H| > |T \Delta S|$, прямая реакция самопроизвольно не идет ($\Delta G > 0$), а при высоких температурах ($T > T_p = \Delta H^\circ / \Delta S^\circ$), когда $|\Delta H| < |T \Delta S|$, прямая реакция может протекать самопроизвольно ($\Delta G < 0$). Примером такой

реакции может быть получение водорода путем взаимодействия метана и водяного пара:



Энтальпия реакции при 298 К и стандартном состоянии продуктов реакции и исходных веществ $\Delta_r H_{298}^\circ = 164,98$ кДж. Энтропия реакции при этих же условиях равна

$$\Delta_r S_{298}^\circ = S_{\text{CO}_2, 298}^\circ + 4 \cdot S_{\text{H}_2, 298}^\circ - S_{\text{CH}_4, 298}^\circ - 2 \cdot S_{\text{H}_2\text{O}(\text{г}), 298}^\circ = 172,41 \text{ Дж/К}.$$

Как и следовало ожидать, энтропия реакции больше нуля. Энергия Гиббса реакции при данных условиях равна

$$\Delta_r G_{298}^\circ = \Delta_r H_{298}^\circ - 298 \cdot \Delta_r S_{298}^\circ = 110,3 \text{ кДж}.$$

Как видно, при 298 К и стандартном состоянии реагентов реакция в прямом направлении самопроизвольно идти не может. Так как $\Delta_r S^\circ > 0$, то с увеличением температуры возрастает величина энтропийного фактора $T\Delta_r S$. При $T_p = \Delta_r H^\circ / \Delta_r S^\circ$ установится равновесие, а $\Delta_r G^\circ < 0$ при $T > T_p = \Delta_r H^\circ / \Delta_r S^\circ$.

Если пренебречь изменением ΔS° и ΔH° с увеличением температуры, то можно определить T_p при стандартном состоянии реагентов:

$$T_p = \Delta_r H^\circ / \Delta_r S^\circ = 962 \text{ К}.$$

Следовательно, при $T > 962$ К и стандартном состоянии реагентов реакция взаимодействия водяного пара и метана с образованием CO_2 и H_2 может протекать самопроизвольно. Рассмотренные четыре типа процессов сведены в таблице 3.3.

Таблица 3.3

Влияние температуры на направление химических реакций

| ΔH | ΔS | ΔG | Направление реакции | Примеры реакций |
|----------------|----------------|----------------|---------------------------------------|---|
| $\Delta H < 0$ | $\Delta S > 0$ | $\Delta G < 0$ | Прямая реакция возможна при любых T | $\text{C}(\text{графит}) + 1/2\text{O}_2 = \text{CO}$ |

Продолжение табл. 3.3

| ΔH | ΔS | ΔG | Направление реакции | Примеры реакций |
|----------------|----------------|---|--|--|
| $\Delta H > 0$ | $\Delta S < 0$ | $\Delta G > 0$ | Прямая реакция невозможна при любых T | $\text{CO} = \text{C(графит)} + 1/2\text{O}_2$ |
| $\Delta H < 0$ | $\Delta S < 0$ | $\Delta G < 0$ при $T < T_p$; $\Delta G > 0$ при $T > T_p$ | Более вероятно протекание прямой реакции при низких T и обратной реакции при высоких T | $\text{CaO} + \text{CO}_2 = \text{CaCO}_3$ |

Итак, критерием самопроизвольного течения реакции является энергия Гиббса этой реакции, которая суммирует энтальпийный и энтропийный факторы. Энергия Гиббса реакции может быть обратимо превращена в работу. Условием самопроизвольного течения реакции является снижение энергии Гиббса системы: $\Delta G < 0$.

ЭНЕРГИЯ ГЕЛЬМГОЛЬЦА И НАПРАВЛЕННОСТЬ ХИМИЧЕСКИХ РЕАКЦИЙ

Изменение энергии Гельмгольца химических реакций. Максимальная работа A_V^{\max} , которую может совершить система при равновесном проведении процесса в изохорно-изотермических условиях, равна изменению энергии Гельмгольца системы ΔF :

$$A_V^{\max} = -\Delta F_T. \quad (3.19)$$

Изменение энергии Гельмгольца реакции ΔF равно

$$\Delta F = \Delta U - T\Delta S. \quad (3.20)$$

Изменение энергии Гельмгольца характеризует предел и направление самопроизвольного течения химической реакции при изохорно-изотермических условиях, которое возможно при соблюдении неравенства

$$\Delta F < 0. \quad (3.21)$$

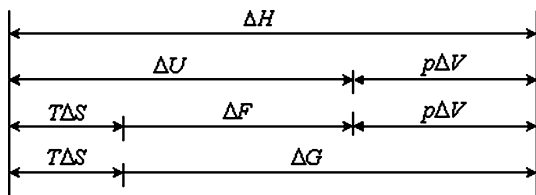


Рис. 3.4
Соотношение термодинамических функций

Соотношение между термодинамическими функциями состояния системы представлено на рисунке 3.4.

Изменение энергии Гельмгольца химической реакции между идеальными газами связано с энергией Гиббса:

$$\Delta_r G = \Delta_r F + \Delta \nu RT, \quad (3.22)$$

где $\Delta \nu$ — изменение количества молей газообразных веществ в ходе реакции.

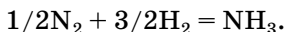
Для реакций в конденсированной фазе при небольших давлениях

$$\Delta_r G_T \cong \Delta_r F_T. \quad (3.23)$$

Таким образом, величины $\Delta_r G$ и $\Delta_r F$, так же как и $\Delta_r H$ и $\Delta_r U$ отличаются на величину работы расширения:

$$\Delta_r G_T - \Delta_r F_T = p\Delta V = \Delta \nu RT. \quad (3.24)$$

Энергия Гиббса образования вещества. Изменение энергии Гиббса системы при образовании 1 моль вещества из простых веществ, устойчивых при 298,15 К, называется *энергией Гиббса образования вещества*, $\Delta_f G$. Например, энергия Гиббса образования аммиака $\Delta_f G_{\text{NH}_3(\text{г})}^\circ$ равна энергии Гиббса реакции



Энергия Гиббса образования простых веществ, в данном случае N_2 и H_2 , принимается равной нулю:

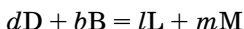
$$\Delta_f G_{\text{N}_2}^\circ = \Delta_f G_{\text{H}_2}^\circ = 0.$$

Если вещества и исходные простые вещества находятся в стандартных состояниях (см. табл. 3.1), то энергия Гиббса образования называется *стандартной энергией Гиббса вещества* и обозначается $\Delta_f G^\circ$.

В справочниках обычно приводятся стандартные значения энергий Гиббса образования веществ при 298 К. Значения $\Delta_f G_{298}^\circ$ для некоторых веществ приведены в Приложении 1.

Энергия Гиббса химических реакций. Расчет изменения энергии Гиббса химической реакции можно проводить разными способами. Поскольку энергия Гиббса является функцией состояния, ее значение не зависит от пути протекания процесса, а определяется только исходным и конечным состояниями системы. Поэтому *энергию Гиббса химической реакции $\Delta_r G$ можно рассчитать как сумму энергий Гиббса образования продуктов реакции за вычетом энергий Гиббса образования исходных веществ с учетом стехиометрических коэффициентов.*

Например, энергия Гиббса химической реакции:



рассчитывается по формуле

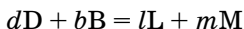
$$\Delta_r G = l \cdot \Delta_f G_L + m \cdot \Delta_f G_M - d \cdot \Delta_f G_D - b \cdot \Delta_f G_B. \quad (3.25)$$

Другой способ расчета энергии Гиббса реакции — по уравнению

$$\Delta_r G_T = \Delta_r H_T = T \Delta_r S_T. \quad (3.26)$$

Если все исходные вещества и продукты реакции находятся в стандартных состояниях, то по формулам (3.25), (3.26) рассчитывают *стандартную энергию Гиббса реакции $\Delta_r G_T^\circ$* . Это значение является критерием самопроизвольного протекания реакции *только* при стандартных состояниях исходных веществ и продуктов реакции.

Изменение энергии Гиббса $\Delta_r G$ в химической реакции при заданных (не обязательно стандартных) давлениях или концентрациях можно рассчитать по уравнению изотермы Вант-Гоффа. Для реакции, протекающей в газовой фазе:



уравнение изотермы записывается в виде

$$\Delta_r G = \Delta_r G^\circ + R \cdot T \cdot \ln \frac{\bar{p}_L^l \cdot \bar{p}_M^m}{\bar{p}_D^d \cdot \bar{p}_B^b}, \quad (3.27)$$

где $\bar{p}_L, \bar{p}_M, \bar{p}_D, \bar{p}_B$ — относительные парциальные давления соответствующих веществ.

Учитывая, что $R = 8,31$ Дж/моль·К и $\ln = 2,3\lg$, получаем при 298 К:

$$\Delta_r G_{298} = \Delta_r G_{298}^\circ + 5,71 \cdot \lg \frac{\bar{p}_L^l \cdot \bar{p}_M^m}{\bar{p}_D^d \cdot \bar{p}_B^b}.$$

Если реакция протекает в растворе

$$\Delta_r G = \Delta_r G^\circ + R \cdot T \cdot \ln \frac{\bar{c}_L^l \cdot \bar{c}_M^m}{\bar{c}_D^d \cdot \bar{c}_B^b}, \quad (3.28)$$

где $\bar{c}_L, \bar{c}_M, \bar{c}_D, \bar{c}_B$ — относительные концентрации соответствующих компонентов. Для реальных растворов вместо молярных концентраций следует использовать активности a (см. гл. 6).

Необходимо отметить, что в уравнениях (3.27), (3.28) в выражении, стоящем под знаком логарифма, не учитываются вещества, находящиеся в более конденсированной фазе.

В случае, когда $\bar{p}_L, \bar{p}_M, \bar{p}_D, \bar{p}_B = 1$ или $\bar{c}_L, \bar{c}_M, \bar{c}_D, \bar{c}_B = 1$, т. е. все вещества, участвующие в реакции, находятся в стандартных состояниях, $\Delta_r G_T = \Delta_r G_T^\circ$.

ПРИМЕРЫ РЕШЕНИЯ ЗАДАЧ

Задача 3.1. Теплоты образования галогеноводородов составляют:

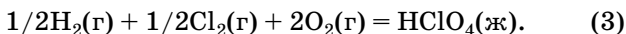
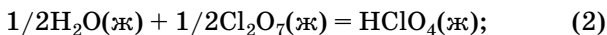
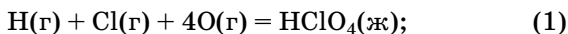
| Вещество | HF(г) | HCl(г) | HBr(г) |
|-------------------------------------|---------|--------|--------|
| $\Delta_f H_{298}^\circ$, кДж/моль | -268,61 | -169,9 | -35,98 |

Какое из перечисленных соединений является наиболее устойчивым?

Решение. Согласно закону Лавуазье — Лапласа, тепловой эффект прямой реакции равен по величине и противоположен по знаку тепловому эффекту обратной реакции. Поскольку при образовании HF в газовой фазе выделяется наибольшее количество теплоты, это соединение будет самым устойчивым в перечисленном ряду. На раз-

ложение 1 моль $\text{HF}(\text{г})$ потребуется затратить 268,61 кДж теплоты.

Задача 3.2. Тепловой эффект какой из перечисленных ниже реакций будет стандартной энтальпией образования $\text{HClO}_4(\text{ж})$:

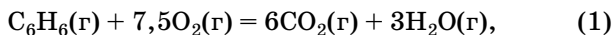


Решение. По определению величина $\Delta_f G_{298, \text{HClO}_4(\text{ж})}^\circ$ равна тепловому эффекту реакции образования 1 моль жидкой хлорной кислоты из простых веществ, устойчивых при 298 К и давлении 100 кПа. Тепловые эффекты реакций (1) и (2) не являются стандартной энтальпией образования $\text{HClO}_4(\text{ж})$, так как в реакции (1) хлорная кислота образуется из водорода, хлора и кислорода, находящихся в неустойчивых атомарных состояниях, а в реакции (2) — из сложных веществ — воды и оксида хлора (VII). Реакция (3) соответствует приведенному выше определению, поэтому

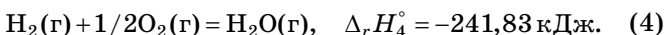
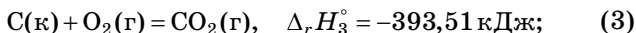
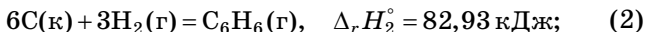
$$\Delta_r H_{298,3}^\circ = \Delta_f H_{298, \text{HClO}_4(\text{ж})}^\circ.$$

Следует иметь в виду, что реакция (3) условная, и провести приведенную реакцию получения HClO_4 нельзя.

Задача 3.3. Вычислите стандартный тепловой эффект реакции

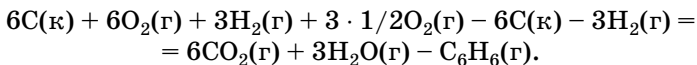


исходя из следующих термохимических уравнений:

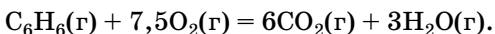


Решение. На основании закона Гесса с термохимическими уравнениями можно оперировать так же, как и с алгебраическими. Следовательно, уравнение (1) можно получить, сложив уравнения (3) и (4), предварительно

умножив их на коэффициенты 6 и 3 соответственно, и вычесть уравнение (2):



После сокращений и приведения подобных получим



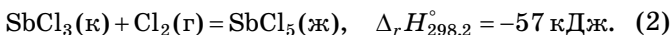
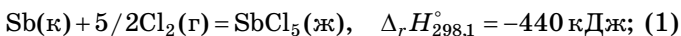
Таким же образом следует поступить с тепловыми эффектами реакций

$$\Delta_r H_1^\circ = 6\Delta_r H_3^\circ + 3\Delta_r H_4^\circ - \Delta_r H_2^\circ;$$

$$\Delta_r H_1^\circ = 6(-393,51) + 3(-241,83) - 82,93 = -3135,58 \text{ кДж}.$$

Отрицательное значение теплового эффекта реакции указывает на то, что в процессе образования этого соединения из простых веществ теплота выделяется.

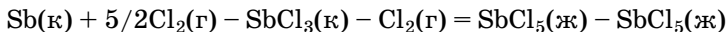
Задача 3.4. Вычислите значение стандартной энтальпии образования хлорида сурьмы (III) из простых веществ по следующим термохимическим уравнениям:



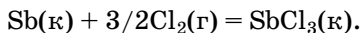
Р е ш е н и е. Уравнение образования SbCl_3 из простых веществ:



можно получить, если из уравнения (1) вычесть уравнение (2):



или



Отсюда следует, что

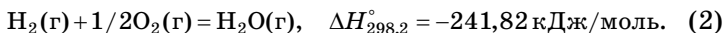
$$\Delta_r H_3^\circ = \Delta_r H_1^\circ - \Delta_r H_2^\circ = (-440) - (-57) = -383 \text{ кДж},$$

или стандартная энтальпия образования 1 моль хлорида сурьмы (III) равна $\Delta_f H_{\text{SbCl}_3, 298}^\circ = -383 \text{ кДж/моль}$.

Обратите внимание, что стандартная энтальпия образования вещества $\Delta_f H_{298}^\circ$ имеет размерность кДж/моль, а

изменение энтальпии химической реакции $\Delta_r H_{298}^\circ$ — размерность кДж.

Задача 3.5. Рассчитайте стандартную энтальпию испарения воды при 298 К, если образование водяного пара и воды проходит согласно реакциям:



Решение. Вторую реакцию можно провести в две стадии: сначала сжечь водород с образованием жидкой воды по реакции (1), а затем испарить воду:



Тепловой эффект фазового превращения воды по реакции (3) есть искомая величина $\Delta H_{298,3}^\circ = \Delta_{\text{исп}} H_{298}^\circ$.

Согласно закону Гесса:

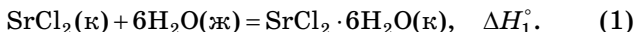
$$\Delta H_{298,1}^\circ + \Delta_{\text{исп}} H_{298}^\circ = \Delta H_{298,2}^\circ,$$

откуда

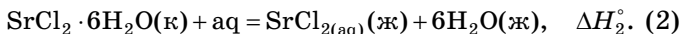
$$\Delta_{\text{исп}} H_{298}^\circ = -241,8 - (-285,8) = 44 \text{ кДж/моль}.$$

Задача 3.6. При растворении 1 моль безводного хлорида стронция SrCl_2 выделяется 47,7 кДж, а при растворения 1 моль кристаллогидрата $\text{SrCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ поглощается 30,96 кДж теплоты. Вычислите энтальпию гидратации SrCl_2 .

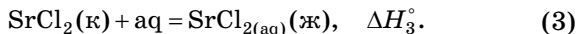
Решение. В соответствии с законом Гесса процесс растворения безводной соли в воде можно рассматривать как совокупность двух стадий. Первая стадия — образование кристаллогидрата, т. е. гидратация соли:



Вторая стадия — растворение кристаллогидрата в воде:



Сумма тепловых эффектов $\Delta H_1^\circ + \Delta H_2^\circ$ равна теплоте растворения безводной соли ΔH_3° :



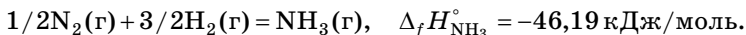
Соответственно энтальпия гидратации, которую необходимо вычислить, равна

$$\Delta_{\text{гидр}} H^{\circ} = \Delta H_1^{\circ} = \Delta H_3^{\circ} - \Delta H_2^{\circ} = -47,7 - (30,96) = -78,66 \text{ кДж.}$$

Таким образом, при гидратации 1 моль SrCl_2 выделяется 78,66 кДж теплоты.

Задача 3.7. Рассчитайте среднее значение энергии связи N–H в молекуле NH_3 , если стандартная теплота образования NH_3 равна $-46,9$ кДж/моль, а энергия диссоциации молекул N_2 и H_2 на атомы соответственно равна 945,6 и 436 кДж/моль.

Решение. Энтальпии образования аммиака из простых веществ соответствует реакция:

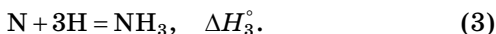


Этот процесс можно представить в виде двух стадий. Первая стадия — диссоциация молекул N_2 и H_2 на атомы:

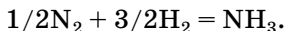
$$1/2\text{N}_2 = \text{N}, \quad \Delta H_1^{\circ} = 1/2\Delta_{\text{дис}} H_{\text{N}_2}^{\circ} = 1/2 \cdot 945,6 = 472,8 \text{ кДж/моль;} \quad (1)$$

$$3/2\text{H}_2 = 3\text{H}, \quad \Delta H_2^{\circ} = 3/2\Delta_{\text{дис}} H_{\text{H}_2}^{\circ} = 3/2 \cdot 436 = 654 \text{ кДж/моль.} \quad (2)$$

Вторая стадия — образование NH_3 из атомов:



Суммируя уравнения (1)–(3) получаем



В соответствии с законом Гесса алгебраическая сумма тепловых эффектов промежуточных стадий образования NH_3 из атомов равна $\Delta_f H_{\text{NH}_3}^{\circ}$ из простых веществ:

$$\Delta H_1^{\circ} + \Delta H_2^{\circ} + \Delta H_3^{\circ} = \Delta_f H_{\text{NH}_3}^{\circ}$$

и, подставляя значения,

$$472,8 + 654 + \Delta H_3^{\circ} = -46,19 \text{ кДж.}$$

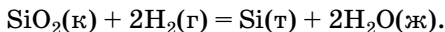
Отсюда находим тепловой эффект образования аммиака из атомов ΔH_3° :

$$\Delta H_3^{\circ} = -1173 \text{ кДж.}$$

В молекуле аммиака три связи N–H. Следовательно, среднее значение энергии каждой связи N–H составляет

$$E_{\text{свN-H}} = -(-1173,1)/3 = 91 \text{ кДж/моль}.$$

Задача 3.8. Рассчитайте стандартный тепловой эффект реакции восстановления оксида кремния, протекающей согласно уравнению



Величины стандартных энтальпий образования исходных веществ и продуктов реакции $\Delta_f H_{298}^\circ$ приведены в Приложении 1.

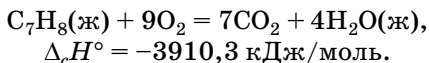
Решение. Согласно следствию из закона Гесса тепловой эффект (энтальпия) химической реакции может быть рассчитан как сумма стандартных энтальпий образования продуктов за вычетом суммы стандартных энтальпий образования исходных веществ с учетом стехиометрических коэффициентов. Учитывая, что теплота образования простого вещества равна нулю, находим тепловой эффект реакции

$$\begin{aligned} \Delta_r H_{298}^\circ &= 2\Delta_f H_{298, \text{H}_2\text{O}(\text{ж})}^\circ - \Delta_f H_{298, \text{SiO}_2(\text{к})}^\circ = \\ &= 2(-285,84) - (-859,3) = 287,7 \text{ кДж}. \end{aligned}$$

Данная реакция идет с поглощением тепла, т. е. является эндотермической, $\Delta_r H_{298}^\circ > 0$.

Задача 3.9. Стандартный тепловой эффект реакции сгорания толуола равен $-3910,3 \text{ кДж}$. Запишите термохимическое уравнение реакции и рассчитайте стандартную теплоту образования толуола, если известно, что $\Delta_f H_{298, \text{H}_2\text{O}(\text{ж})}^\circ = -285,84 \text{ кДж/моль}$ и $\Delta_f H_{298, \text{CO}_2(\text{ж})}^\circ = -393,51 \text{ кДж/моль}$.

Решение. В термохимических уравнениях обычно указывают агрегатные состояния или модификации веществ и значения тепловых эффектов:



В соответствии со следствием из закона Гесса и, учитывая, что $\Delta_f H_{298, \text{O}_2}^\circ = 0$, тепловой эффект реакции

$$\Delta_c H^\circ = (7\Delta_f H_{\text{CO}_2}^\circ + 4\Delta_f H_{298, \text{H}_2\text{O}(\text{ж})}^\circ) - \Delta_f H_{298, \text{C}_7\text{H}_8(\text{ж})}^\circ,$$

откуда находим

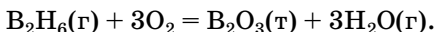
$$\Delta_f H_{298, C_7H_8(ж)}^\circ = -\Delta_c H^\circ + 7\Delta_f H_{CO_2}^\circ + 4\Delta_f H_{298, H_2O(ж)}^\circ.$$

Подставив значение $\Delta_c H^\circ$ и справочные данные, получим

$$\begin{aligned}\Delta_f H_{298, C_7H_8(ж)}^\circ &= -(-3910,3) + 7(-393,51) + 4(-285,84) = \\ &= 12,37 \text{ кДж/моль}.\end{aligned}$$

Задача 3.10. Бороводороды — химически активные соединения, которые на воздухе самовоспламеняются и сгорают с выделением большого количества теплоты. Это позволяет использовать их в качестве ракетного топлива. Рассчитайте количество теплоты, которое выделится при сгорании 1 кг диборана (B_2H_6), если $\Delta_f H_{298, B_2O_3(т)}^\circ = -1254$ кДж/моль и $\Delta_f H_{298, B_2H_6(г)}^\circ = 38,5$ кДж/моль. Сравните это количество теплоты с теплотой сгорания 1 кг этана (C_2H_6).

Решение. Уравнение реакции горения диборана имеет вид



По справочным данным рассчитаем тепловой эффект этой реакции:

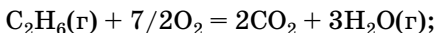
$$\begin{aligned}\Delta_r H_{298}^\circ &= 3\Delta_f H_{298, H_2O(г)}^\circ + \Delta_f H_{298, B_2O_3(т)}^\circ - \Delta_f H_{298, B_2H_6(г)}^\circ = \\ &= 3(-241,82) + (-1254) - 38,5 = -2017,9 \text{ кДж}.\end{aligned}$$

Таким образом, при сгорании 1 моль B_2H_6 выделяется 2017,9 кДж теплоты. Найдем массу 1 моль B_2H_6 :

$$\begin{aligned}M(B_2H_6) &= 2 \cdot 11 + 6 \cdot 1 = 28 \text{ г/моль}; \\ m &= \nu \cdot M = 1 \cdot 28 = 28 \text{ г}.\end{aligned}$$

По условию задачи сжигают 1000 г B_2H_6 , что составляет $1000/28 = 35,71$ моль. Следовательно, при этом выделится $(1000 \cdot 2017,9)/28 = 72\,067,8$ кДж ≈ 72 МДж теплоты.

Аналогичные расчеты проведем для горения C_2H_6 :



$$\begin{aligned}\Delta_r H_{298}^\circ &= 3\Delta_f H_{298, H_2O(г)}^\circ + 2\Delta_f H_{298, CO_2}^\circ - \Delta_f H_{298, C_2H_6(г)}^\circ = \\ &= 3(-241,82) + 2(-393,5) - (-84,7) = -1427,8 \text{ кДж};\end{aligned}$$

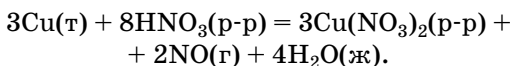
$$M(C_2H_6) = 2 \cdot 12 + 6 \cdot 1 = 30 \text{ г/моль},$$

$$m = \nu \cdot M = 1 \cdot 30 = 30 \text{ г}.$$

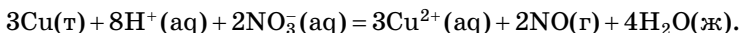
Если при сгорании 1 моль (30 г) этана выделяется 1427,7 кДж, то при сгорании 1 кг (1000 г) выделится $(1000 \times 1427,7)/30 = 47\,590 \text{ кДж} \approx 48 \text{ МДж}$ теплоты.

Таким образом, при сгорании диборана можно получить в $72/48 = 1,5$ раза больше энергии, чем при сжигании этана такой же массы.

Задача 3.11. Пользуясь справочными данными Приложений 1 и 2, рассчитайте энтальпию реакции при 298 К:



Решение. Поскольку реакция проходит в растворе, необходимо записать уравнение реакции в сокращенном ионном виде:



По определению энтальпии образования меди и иона H^+ равны нулю, тогда энтальпия реакции равна

$$\Delta_r H_{298}^\circ = 4\Delta_f H_{\text{H}_2\text{O(ж)}}^\circ + 2\Delta_f H_{\text{NO(г)}}^\circ + 3\Delta_f H_{\text{Cu}^{2+}(\text{aq})}^\circ - 2\Delta_f H_{\text{NO}_3^-(\text{aq})}^\circ.$$

Подставляя значения энтальпий образования (см. Приложение 1), находим

$$\Delta_r H_{298}^\circ = 4(-285,84) + 2 \cdot 90,25 + 3 \cdot 64,77 - 2(-205) =$$

$$= -358,4 \text{ кДж}.$$

Задача 3.12. Вычислите удельную теплоту сгорания газа, содержащего 60% H_2 и 40% CH_4 , если $\Delta_c H_{\text{H}_2}^\circ = -286 \text{ кДж/моль}$ и $\Delta_c H_{\text{CH}_4}^\circ = -890 \text{ кДж/моль}$.

Решение. Для того чтобы вычислить удельную теплоту сгорания газа Q_T , необходимо рассчитать количество теплоты, которое выделится при сгорании 1 м³ газовой смеси до образования высших оксидов.

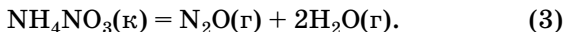
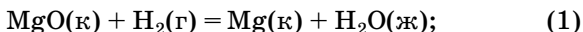
В 1 м³ газа содержится 600 л H_2 и 400 л CH_4 , что составляет $600/22,4$ моль H_2 и $400/22,4$ моль CH_4 .

В соответствии с уравнением $Q_T = -\Delta_c H^\circ (1000/22,4)$ рассчитаем удельную теплоту сгорания газа:

$$Q_T = 286(600/22,4) + 890(400/22,4) =$$

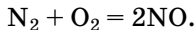
$$= 7660,7 + 15\,892,8 = 23\,550 \text{ кДж/м}^3.$$

Задача 3.13. Не производя вычислений, определите знак изменения энтропии в следующих реакциях:



Решение. Энтропия газов всегда значительно больше энтропии жидкостей и твердых веществ. В ходе реакций (1) и (2) число моль газообразных веществ уменьшается от 1 до 0 и от 3 до 2 соответственно, поэтому для обеих реакций $\Delta_r S < 0$. Изменение энтропии в реакции (3) — положительная величина ($\Delta_r S > 0$), так как в результате разложения твердого вещества образуются газообразные продукты.

Задача 3.14. Рассчитайте стандартное значение энтропии реакции при $T = 298 \text{ К}$:



Решение. Энтропия — функция состояния системы, поэтому ее изменение в ходе реакции можно рассчитать по следствию из закона Гесса, для чего из суммы энтропий продуктов вычтем сумму энтропий исходных веществ:

$$\Delta_r S_{298}^\circ = 2S_{\text{NO},298}^\circ - (S_{\text{O}_2,298}^\circ + S_{\text{N}_2,298}^\circ).$$

Подставив соответствующие данные из Приложения 1, получаем

$$\Delta_r S_{298}^\circ = 2 \cdot 210,66 - (191,5 + 205,04) = 24,78 \text{ Дж/моль}.$$

Обратите внимание, что энтропия вещества S величина абсолютная и имеет размерность $[\text{Дж} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{К}^{-1}]$; изменение энтропии в ходе химической реакции $\Delta_r S$ имеет размерность $[\text{Дж/К}]$.

Задача 3.15. Рассчитайте энтропийный и энтальпийный факторы реакции сгорания метана до водяного пара и диоксида углерода при стандартных состояниях реагентов и температуре 298 К. По полученным значениям определите, какой из факторов способствует самопроизвольному протеканию реакции в прямом направлении.

Р е ш е н и е. Энтروпийный фактор определяет изменение неупорядоченности системы и равен произведению абсолютной температуры на энтропию реакции $T\Delta_r S^\circ$. Энтальпийный фактор определяет изменение энергии системы и равен энтальпии реакции.

Используя данные Приложения 1, рассчитаем изменение энтропии и энтальпии для заданного процесса:

$$\begin{aligned}\text{CH}_4 + 2\text{O}_2 &= \text{CO}_2 + 2\text{H}_2\text{O}(\text{г}); \\ \Delta_r S_{298}^\circ &= (S_{298, \text{CO}_2}^\circ + 2S_{298, \text{H}_2\text{O}(\text{г})}^\circ) - (S_{298, \text{CH}_4}^\circ + 2S_{298, \text{O}_2}^\circ) = \\ &= (213,656 + 2 \cdot 188,7) - (186,19 + 2 \cdot 205,04) = -5,19 \text{ Дж/К}; \\ \Delta_r H_{298}^\circ &= (\Delta_f H_{\text{CO}_2}^\circ + 2\Delta_f H_{\text{H}_2\text{O}(\text{г})}^\circ) - \Delta_f H_{\text{CH}_4}^\circ = \\ &= ((-393,51) + 2 \cdot (-241,82)) - (-74,85) = -802,3 \text{ кДж}.\end{aligned}$$

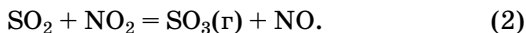
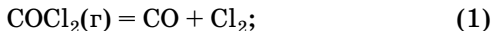
Самопроизвольному процессу способствует рост энтропии системы ($\Delta_r S > 0$). При 298 К энтروпийный фактор:

$$T\Delta_r S^\circ = 298 \cdot (-5,19) = -1546,62 \text{ Дж} \approx -1,55 \text{ кДж}.$$

Отрицательное значение энтропийного фактора не способствует самопроизвольному протеканию реакции.

Энтальпийный фактор $\Delta_r H^\circ = -802,3 \text{ кДж} < 0$ способствует самопроизвольному течению процесса.

Задача 3.16. Рассчитайте стандартные энергии Гиббса химических реакций:



По полученным данным сделайте вывод о возможности их самопроизвольного протекания в прямом направлении.

Р е ш е н и е. Энергия Гиббса — функция состояния системы. Стандартное изменение энергии Гиббса химической реакции $\Delta_r G^\circ$ может быть рассчитано по следствию из закона Гесса. Для расчета воспользуемся данными Приложения 1, где приведены величины стандартных энергий Гиббса образования веществ $\Delta_f G_{298}^\circ$.

Для реакции (1):

$$\begin{aligned}\Delta_f G_{298,1}^\circ &= (\Delta_f G_{298, \text{CO}}^\circ + \Delta_f G_{298, \text{Cl}_2}^\circ) - \Delta_f G_{298, \text{COCl}_2}^\circ = \\ &= (-137,14 + 0) - (-205,3) = 68,16 \text{ кДж}.\end{aligned}$$

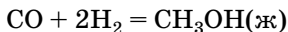
При самопроизвольных процессах, протекающих при постоянных температуре и давлении, энергия Гиббса всегда уменьшается. $\Delta_r G_{298,1}^\circ > 0$, следовательно, при стандартных состояниях веществ и $T = 298$ К прямой процесс невозможен, реакция идет в обратном направлении, т. е. из CO и Cl_2 образуется COCl_2 .

Для реакции (2):

$$\Delta_r G_{298,2}^\circ = (\Delta_f G_{298,\text{SO}_3}^\circ + \Delta_f G_{298,\text{NO}}^\circ) - (\Delta_f G_{298,\text{SO}_2}^\circ + \Delta_f G_{298,\text{NO}_2}^\circ) = (-370,4 + 86,71) - (-300,4 + 51,8) = -35,09 \text{ кДж}.$$

Здесь $\Delta_r G_{298,2}^\circ < 0$, что свидетельствует о том, что при стандартных состояниях веществ и $T = 298$ К реакция протекает в прямом направлении, т. е. из SO_2 и NO_2 образуются $\text{SO}_3(\text{г})$ и NO .

Задача 3.17. Для реакции:



рассчитайте стандартное изменение энергии Гиббса при 298 К двумя способами.

Решение. Величину $\Delta_r G_{298}^\circ$ можно рассчитать по стандартным значениям энергий Гиббса образования веществ $\Delta_f G_{298}^\circ$ (см. задачу 3.16):

$$\Delta_r G_{298}^\circ = \Delta_f G_{298,\text{CH}_3\text{OH}(\text{ж})}^\circ - (\Delta_f G_{298,\text{CO}}^\circ + 2\Delta_f G_{298,\text{H}_2}^\circ) = -166,23 - (-137,14 + 2 \cdot 0) = -29,09 \text{ кДж}.$$

Поскольку величина $\Delta_r G^\circ$ связана с изменением энтальпии $\Delta_r H^\circ$ и энтропии $\Delta_r S^\circ$ процесса, ее можно рассчитать и другим способом.

Для этого необходимо вычислить значения $\Delta_r H_{298}^\circ$ и $\Delta_r S_{298}^\circ$ по справочным данным:

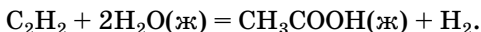
$$\begin{aligned} \Delta_r H_{298}^\circ &= \Delta_f H_{298,\text{CH}_3\text{OH}(\text{ж})}^\circ - (\Delta_f H_{298,\text{CO}}^\circ + 2\Delta_f H_{298,\text{H}_2}^\circ) = \\ &= -238,6 - (-110,5 + 2 \cdot 0) = -128,1 \text{ кДж}; \\ \Delta_r S_{298}^\circ &= S_{298,\text{CH}_3\text{OH}(\text{г})}^\circ - (S_{298,\text{CO}}^\circ + 2S_{298,\text{H}_2}^\circ) = \\ &= 126,8 - (197,54 + 2 \cdot 130,58) = -331,9 \text{ Дж/К}. \end{aligned}$$

Подставляя полученные значения в выражение $\Delta_r G^\circ = \Delta_r H^\circ - T\Delta_r S^\circ$, имеем

$$\Delta_r G_{298}^{\circ} = -128,1 \cdot 10^3 - 298 \cdot (-331,9) = \\ = -29194 \text{ Дж} = -29,19 \text{ кДж}.$$

Множитель 10^3 необходим для перевода килоджоулей в джоули. Небольшое различие в значениях $\Delta_r G_{298}^{\circ}$, полученных двумя разными способами, не принципиально и обусловлено погрешностями при расчетах.

Задача 3.18. Используя справочные данные, рассчитайте стандартные значения основных термодинамических функций $\Delta_r H^{\circ}$, $\Delta_r U^{\circ}$, $\Delta_r S^{\circ}$, $\Delta_r F^{\circ}$, $\Delta_r G^{\circ}$ для реакции



Решение. Выпишем из Приложения 1 необходимые для расчетов значения $\Delta_f H_{298}^{\circ}$ и S_{298}° .

| Вещество | $\Delta_f H_{298}^{\circ}$, кДж/моль | S_{298}° , Дж·моль ⁻¹ ·К ⁻¹ |
|-------------------------------|---------------------------------------|--|
| C ₂ H ₂ | 226,75 | 200,8 |
| H ₂ O(ж) | -285,84 | 70,08 |
| CH ₃ COOH(ж) | -487,38 | 159,9 |
| H ₂ | 0 | 130,58 |

Стандартный тепловой эффект реакции при 298 К рассчитываем по следствию из закона Гесса:

$$\Delta_r H_{298}^{\circ} = \Delta_f H_{298, \text{CH}_3\text{COOH}(\text{ж})}^{\circ} + \Delta_f H_{298, \text{H}_2}^{\circ} - \\ - \Delta_f H_{298, \text{C}_2\text{H}_2}^{\circ} - 2\Delta_f H_{298, \text{H}_2\text{O}(\text{ж})}^{\circ} = \\ = -487,38 + 0 - 226,75 - 2 \cdot (-285,84) = -142,45 \text{ кДж}.$$

Для расчета $\Delta_r U_{298}^{\circ}$ по формуле

$$\Delta_r U_{298}^{\circ} = \Delta_r H_{298}^{\circ} - p\Delta V = \Delta_r H_{298}^{\circ} - \Delta \nu RT$$

необходимо найти изменение числа молей газообразных веществ в ходе реакции

$$\Delta \nu = \nu_{\text{H}_2} - \nu_{\text{C}_2\text{H}_2} = 1 - 1 = 0.$$

Следовательно, $\Delta_r U_{298}^{\circ} = \Delta_r H_{298}^{\circ}$.

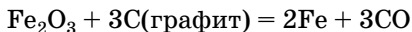
$$\Delta_r S_{298}^{\circ} = S_{\text{CH}_3\text{COOH}(\text{ж}), 298}^{\circ} + S_{\text{H}_2, 298}^{\circ} - \\ - S_{\text{C}_2\text{H}_2, 298}^{\circ} - 2S_{\text{H}_2\text{O}(\text{ж}), 298}^{\circ} = \\ = -159,9 + 130,58 - 200,8 - 2 \cdot 70,8 = -50,48 \text{ Дж/К}.$$

Подставляя полученные значения в выражение $\Delta_r G^\circ = \Delta_r H^\circ - T\Delta_r S^\circ$, имеем

$$\begin{aligned}\Delta_r G_{298}^\circ &= -142,45 \cdot 10^3 - 298 \cdot (-50,48) = \\ &= -127\,406,96 \text{ Дж} = -127,4 \text{ кДж}.\end{aligned}$$

Так как реакция проходит без изменения числа молей газообразных веществ $\Delta_r G^\circ = \Delta_r F^\circ = -127,4 \text{ кДж}$.

Задача 3.19. Установите, возможно ли восстановление оксида железа (III) углеродом до свободного металла по уравнению



при температурах 298 и 1000 К и стандартных состояниях всех веществ.

Примите, что энтальпия и энтропия реакции не зависят от температуры.

Решение. Для удобства выпишем из Приложения 1 значения $\Delta_f H_{298}^\circ$ и S_{298}° для исходных веществ и продуктов реакции.

| Вещество | $\Delta_f H_{298}^\circ$, кДж/моль | S_{298}° , Дж·моль ⁻¹ ·К ⁻¹ |
|------------------------------------|-------------------------------------|--|
| Fe ₂ O ₃ (к) | -822,16 | 89,96 |
| C(графит) | 0 | 5,74 |
| Fe(к) | 0 | 27,15 |
| CO(г) | -110,5 | 197,54 |

Рассчитаем стандартные изменения энтальпии и энтропии реакции:

$$\begin{aligned}\Delta_r H_{298}^\circ &= (2 \cdot 0 + 3 \cdot (-110,52)) - (-822,16 + 3 \cdot 0) = \\ &= -331,56 + 822,1 = 490,6 \text{ кДж};\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}\Delta_r S_{298}^\circ &= (2 \cdot 27,15 + 3 \cdot 197,54) - (89,96 + 3 \cdot 5,74) = \\ &= 540,55 \text{ Дж/К}.\end{aligned}$$

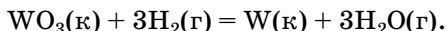
Энергию Гиббса при температурах 298 и 1000 К находим из соотношения $\Delta_r G^\circ = \Delta_r H^\circ - T\Delta_r S^\circ$:

$$\begin{aligned}\Delta_r G_{298}^\circ &= 490,6 \cdot 10^3 - 298 \cdot 540,55 = \\ &= 329\,516,7 \text{ Дж} = 329,52 \text{ кДж};\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}\Delta_r G_{1000}^\circ &= 490,6 \cdot 10^3 - 1000 \cdot 540,55 = \\ &= -49\,950 \text{ Дж} = -49,95 \text{ кДж}.\end{aligned}$$

Так как $\Delta_r G_{298}^\circ > 0$, а $\Delta_r G_{1000}^\circ < 0$, то восстановление Fe_2O_3 до свободного металла невозможно при 298 К и возможно при 1000 К.

Задача 3.20. Вольфрам получают восстановлением оксида вольфрама (VI) водородом при высоких температурах:



Объясните этот факт с точки зрения химической термодинамики. Рассчитайте температуру начала самопроизвольного процесса, исходя из предположений, что все вещества — участники реакции находятся в стандартных состояниях, а $\Delta_r H^\circ$ и $\Delta_r S^\circ$ не зависят от температуры.

Р е ш е н и е. Выпишем из Приложения 1 необходимые для расчетов значения $\Delta_f H_{298}^\circ$ и S_{298}° .

| Вещество | $\Delta_f H_{298}^\circ$, кДж/моль | S_{298}° , Дж·моль ⁻¹ ·К ⁻¹ |
|--------------------------------|-------------------------------------|--|
| $\text{WO}_3(\text{к})$ | -840,3 | 83,3 |
| $\text{H}_2(\text{г})$ | 0 | 130,58 |
| $\text{W}(\text{к})$ | 0 | 33,5 |
| $\text{H}_2\text{O}(\text{г})$ | -241,82 | 188,7 |

Определим стандартные изменения энтальпии и энтропии реакции:

$$\Delta_r H_{298}^\circ = (0 + 3 \cdot (-241,82)) - (-843,3 + 3 \cdot 0) = 117,84 \text{ кДж}.$$

$\Delta_r H_{298}^\circ > 0$, следовательно, реакция идет с поглощением тепла, энтальпийный фактор не способствует самопроизвольному процессу:

$$\Delta_r S_{298}^\circ = (33,5 + 3 \cdot 188,7) - (83,3 + 3 \cdot 130,58) = 124,56 \text{ Дж/К}.$$

$\Delta_r S_{298}^\circ > 0$, реакция сопровождается ростом энтропии, что благоприятствует самопроизвольному прохождению процесса.

Однако при стандартных состояниях всех веществ, участвующих в реакции, и $T = 298 \text{ К}$ энтальпийный фактор ($\Delta_r H_{298}^\circ$) доминирует над энтропийным фактором ($T \Delta_r S_{298}^\circ$):

$$117,84 \cdot 10^3 \text{ Дж} > 298 \text{ К} \cdot 124,56 \text{ Дж/К},$$

т. е. $\Delta_r G_{298}^\circ > 0$, и самопроизвольный процесс в прямом направлении невозможен.

Так как $\Delta_r S_{298}^\circ > 0$, то с ростом температуры энтропийный фактор будет увеличиваться. Температуру, выше которой значения энергии Гиббса будут принимать отрицательные значения, найдем из соотношения

$$\Delta_r H_{298}^\circ = T \Delta_r S_{298}^\circ.$$

Отсюда температура начала реакции

$$T = \frac{\Delta_r H_{298}^\circ}{\Delta_r S_{298}^\circ} = \frac{117,84 \cdot 10^3}{124,84} = 942,93 \text{ К.}$$

Задача 3.21. Установите термодинамическую возможность прохождения процесса в прямом направлении по реакции $\text{C}_2\text{H}_4 + \text{H}_2 = \text{C}_2\text{H}_6$ при 1000 К и парциальных давлениях компонентов в газовой смеси (кПа): $p_{\text{C}_2\text{H}_4} = 1$; $p_{\text{H}_2} = 1$; $p_{\text{C}_2\text{H}_6} = 10^4$.

Решение. По условию задачи, парциальное давление одного из компонентов смеси — этана — отлично от стандартного. В этом случае изменение энергии Гиббса реакции $\Delta_r G_T$ следует рассчитывать по уравнению *изотермы Вант-Гоффа*. Это уравнение отражает связь между величинами $\Delta_r G_T$ и $\Delta_r G_T^\circ$ и для приведенной реакции имеет вид

$$\Delta_r G_T = \Delta_r G_T^\circ + RT \ln \frac{\bar{p}_{\text{C}_2\text{H}_6}}{\bar{p}_{\text{C}_2\text{H}_4} \cdot \bar{p}_{\text{H}_2}}.$$

Следует помнить, что в случае, когда протекает газофазная реакция, в изотерму Вант-Гоффа под знак логарифма можно подставлять только относительные парциальные давления газов или их давления, выраженные в атмосферах.

Стандартное значение энергии Гиббса при $T = 298 \text{ К}$ рассчитаем по разности суммарных энергий образования продуктов реакции и исходных веществ, используя справочные данные:

$$\begin{aligned} \Delta_r G_{298}^\circ &= \Delta_f G_{298, \text{C}_2\text{H}_6}^\circ - (\Delta_f G_{298, \text{C}_2\text{H}_4}^\circ + \Delta_f G_{298, \text{H}_2}^\circ) = \\ &= -32,89 - (68,11 + 0) = -101 \text{ кДж.} \end{aligned}$$

Парциальное давление этана C_2H_6 приведем к относительной (безразмерной) величине:

$$\bar{p}_{\text{C}_2\text{H}_6} = \frac{10^4 \text{ кПа}}{100 \text{ кПа}} = 100.$$

Подставим в уравнение изотермы Вант-Гоффа полученные значения, считая, что энергия Гиббса реакции не зависит от температуры:

$$\begin{aligned}\Delta_r G_{1000} &= -101 \cdot 10^3 + 8,31 \cdot 1000 \cdot \ln \frac{100}{1 \cdot 1} = \\ &= -62\,731 \text{ Дж} = -62,731 \text{ кДж}.\end{aligned}$$

Полученное значение $\Delta_r G_{1000} < 0$. Так как уменьшение энергии Гиббса реакции является однозначным критерием протекания реакции в прямом направлении, образование этана в заданных условиях термодинамически возможно.

Задача 3.22. Определите, при каком соотношении парциальных давлений газообразных компонентов реакции $\text{C(к)} + \text{CO}_2(\text{г}) = 2\text{CO}(\text{г})$ возможно ее протекание в прямом направлении при 298 К?

Решение. Возможность самопроизвольного протекания данной реакции при $T = 298 \text{ К}$ определяется неравенством $\Delta_r G_{298} < 0$, в котором нестандартное значение энергии Гиббса реакции рассчитывается по уравнению изотермы Вант-Гоффа:

$$\Delta_r G_{298} = \Delta_r G_{298}^\circ + RT \ln \frac{\bar{p}_{\text{CO}}^2}{\bar{p}_{\text{CO}_2}} < 0.$$

Следует обратить внимание, что в выражение, стоящее под логарифмом, входят только давления газообразных веществ, а степени, в которые возведены относительные парциальные давления CO и CO_2 , равны их стехиометрическим коэффициентам в уравнении реакции.

Рассчитаем необходимое для дальнейших вычислений стандартное значение энергии Гиббса реакции по следствию из закона Гесса с использованием справочных данных (Приложение 1):

$$\begin{aligned}\Delta_r G_{298}^\circ &= 2\Delta_f G_{298}^\circ, \text{CO} - (\Delta_f G_{298}^\circ, \text{C(графит)} + \Delta_f G_{298}^\circ, \text{CO}_2) = \\ &= 2 \cdot (-137,14) - (0 + (-394,38)) = 120,15 \text{ кДж}.\end{aligned}$$

Подставляя рассчитанную величину $\Delta_r G_{298}^\circ$ в неравенство

$$\Delta_r G_{298}^\circ + RT \ln \frac{\bar{p}_{\text{CO}}^2}{\bar{p}_{\text{CO}_2}} < 0;$$

$$120,15 + 8,31 \cdot 10^{-3} \cdot 298 \cdot \ln \frac{\bar{p}_{\text{CO}}^2}{\bar{p}_{\text{CO}_2}} < 0.$$

Отсюда находим соотношение давлений CO и CO_2 , при котором это неравенство выполняется:

$$\ln \frac{\bar{p}_{\text{CO}}^2}{\bar{p}_{\text{CO}_2}} < -48,5.$$

Откуда

$$\frac{\bar{p}_{\text{CO}}^2}{\bar{p}_{\text{CO}_2}} < 10^{-21}.$$

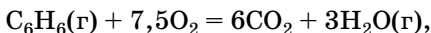
ЗАДАЧИ ДЛЯ САМОСТОЯТЕЛЬНОГО РЕШЕНИЯ

3.1. Выпишите из Приложения 1 значения стандартных теплот образования хлорида меди (I) и хлорида меди (II). По этим значениям сделайте вывод, какое из соединений является более устойчивым. Какой закон позволяет сделать такой вывод?

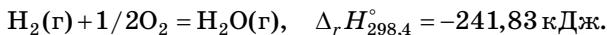
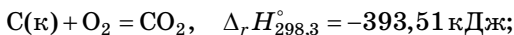
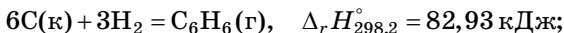
3.2. Стандартные теплоты образования предельных углеводородов $\Delta_f H_{298}^\circ$ метана, этана и пропана составляют соответственно, кДж/моль: $-74,85$; $-84,68$; $-124,7$. Какой из углеводородов является наиболее устойчивым? Запишите уравнения реакций, тепловые эффекты которых соответствуют стандартным теплотам образования этих соединений.

3.3. Стандартная энтальпия реакции сгорания этилена C_2H_4 до CO_2 и $\text{H}_2\text{O}(\text{ж})$ $\Delta_r H_{298}^\circ = -1411$ кДж/моль C_2H_4 . Запишите реакцию сгорания этилена. Рассчитайте энтальпию образования этилена $\Delta_f H_{298}^\circ$, используя приведенное значение. Напишите термохимическую реакцию, тепловой эффект которой отвечает энтальпии образования этилена.

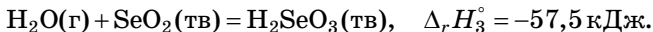
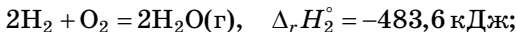
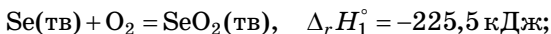
3.4. Вычислите тепловой эффект реакции



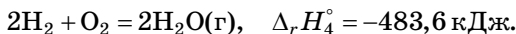
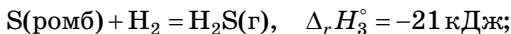
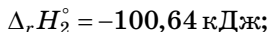
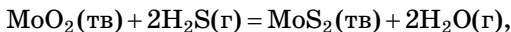
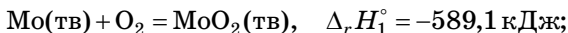
исходя из следующих термохимических уравнений:



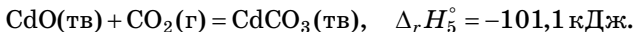
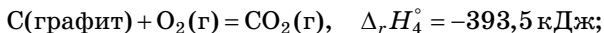
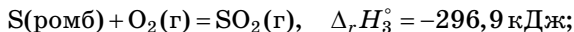
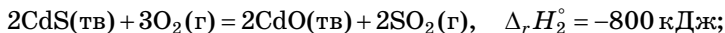
3.5. Рассчитайте стандартную энтальпию образования селенистой кислоты H_2SeO_3 на основании следующих данных:



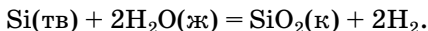
3.6. Дисульфид молибдена (IV) широко используется в машиностроении в качестве смазочного материала. Рассчитайте стандартную энтальпию образования MoS_2 на основании следующих данных:



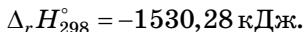
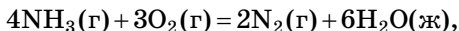
3.7. Рассчитайте стандартную энтальпию образования карбоната кадмия (CdCO_3) на основании следующих данных:



3.8. Используя справочные данные, рассчитайте стандартный тепловой эффект реакции окисления кремния при $T = 298 \text{ К}$, протекающей согласно уравнению



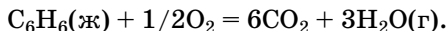
3.9. Реакция горения аммиака выражается термохимическим уравнением:



Вычислите стандартную теплоту образования $\text{NH}_3(\text{г})$.

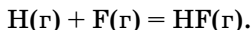
3.10. При взаимодействии 6,3 г железа с серой выделилось 11,31 кДж теплоты. Вычислите стандартную теплоту образования сульфида железа (II) FeS.

3.11. Реакция горения бензола выражается уравнением



Вычислите стандартный тепловой эффект этой реакции при $T = 298 \text{ К}$, если известно, что теплота парообразования бензола равна 33,9 кДж/моль.

3.12. По стандартной энтальпии образования HF (–268,61 кДж/моль) и энергиям связей молекул H_2 (431,63 кДж/моль) и F_2 (154,66 кДж/моль) вычислите изменение в процессе:



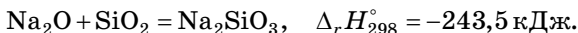
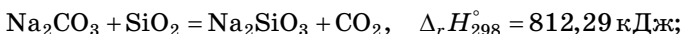
3.13. Теплоты растворения и гидратации CuSO_4 составляют соответственно –66,1 и –77 кДж/моль. Рассчитайте теплоту растворения кристаллогидрата $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$.

3.14. Вычислите теплоту гидратации CaCl_2 , если известно, что при растворении 1 моль безводного CaCl_2 выделяется 72,7 кДж, а при растворении 1 моль кристаллогидрата $\text{CaCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ поглощается 18 кДж теплоты.

3.15. Рассчитайте энтальпию перехода ромбической серы в моноклинную по известным энтальпиям сгорания ромбической (–296,53 кДж/моль) и моноклинной (–296,86 кДж/моль) серы.

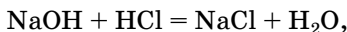
3.16. Рассчитайте количество теплоты, которое выделяется при превращении 1 кг красного фосфора в черный, если $\Delta_f H_{298, \text{Р(красный)}}^\circ = -18,41 \text{ кДж/моль}$, а $\Delta_f H_{298, \text{Р(черный)}}^\circ = -43,2 \text{ кДж/моль}$.

3.17. Сколько нужно затратить теплоты, чтобы разложить 200 г Na_2CO_3 до оксида натрия и диоксида углерода, если тепловые эффекты реакций равны:



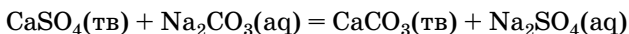
3.18. Определите стандартную теплоту образования оксида меди (II), если при восстановлении 40 г CuO углеродом образуется CO и поглощается 27,4 кДж тепла.

3.19. Рассчитайте стандартный тепловой эффект реакции нейтрализации



протекающей в растворе при 298 К.

3.20. Рассчитайте стандартный тепловой эффект реакции

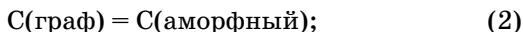
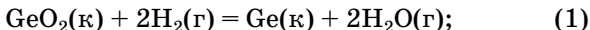


при 298 К.

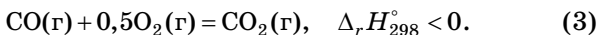
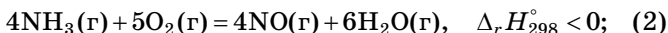
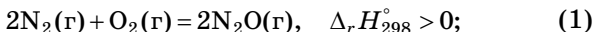
3.21. Рассчитайте стандартную теплоту сгорания этилена по известным стандартным теплотам образования C_2H_4 , CO_2 и $\text{H}_2\text{O}(\text{ж})$.

3.22. По стандартным теплотам сгорания метана ($\Delta_c H^\circ_{\text{CH}_4} = -890,3 \text{ кДж/моль}$) и водорода ($\Delta_c H^\circ_{\text{H}_2} = -286 \text{ кДж/моль}$), рассчитайте удельную теплоту сгорания Q_T газовой смеси, содержащей 60% H_2 и 40% CH_4 .

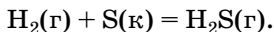
3.23. Не производя вычислений, установите знак изменения энтропии $\Delta_r S$ следующих процессов:



3.24. Не производя вычислений, сделайте вывод, какая из реакций термодинамически возможна при стандартных состояниях веществ и 298 К:



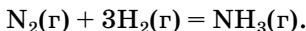
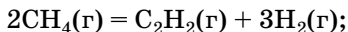
3.25. Используя справочные данные, рассчитайте $\Delta_r S^\circ_{298}$ реакции



3.26. Рассчитайте стандартное изменение энтропии в реакции разложения бертолетовой соли с образованием хлорида калия и кислорода при $T = 298 \text{ К}$, если $S^\circ_{298, \text{KClO}_3} = 142,97 \text{ Дж/моль} \cdot \text{К}$, $S^\circ_{298, \text{KClO}} = 82,68 \text{ Дж/моль} \cdot \text{К}$.

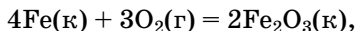
3.27. Уменьшается или увеличивается энтропия при фазовых переходах: а) воды в пар; б) графита в алмаз? Почему? Вычислите $\Delta_{\text{ф.п}} S_{298}^{\circ}$ для каждого превращения. Сделайте вывод о количественном изменении энтропии при фазовых и аллотропических превращениях.

3.28. Вычислите стандартные значения изменения энтропии при 298 К в реакциях:

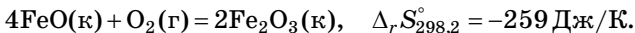
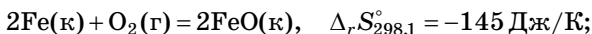


Сравните полученные значения и объясните рост или убыль неупорядоченности системы для каждого случая. В какой из реакций знак изменения энтропии способствует самопроизвольному протеканию процесса?

3.29. Рассчитайте стандартную энтропию реакции образования оксида железа (III) по реакции

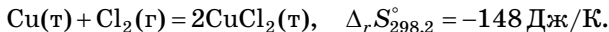
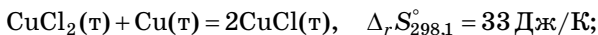


используя следующие данные:

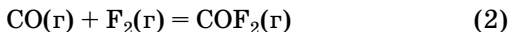
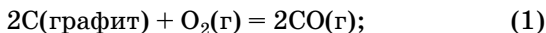


Сравните полученное значение со справочными данными.

3.30. Рассчитайте стандартную энтропию реакции образования CuCl , если известно, что

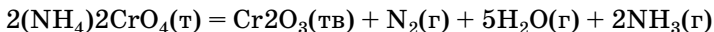


3.31. Рассчитайте стандартную энтропию реакции образования COF_2 , если стандартные энтропии стадий (1) и (2):



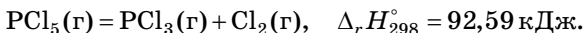
равны 179 и -143 Дж/К соответственно.

3.32. Стандартная энтропия реакции

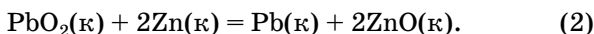
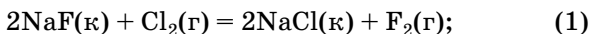


равна 661 Дж/К. Рассчитайте стандартные энтальпию и энтропию дихромата аммония. Какой из факторов — энтальпийный или энтропийный — способствует самопроизвольному протеканию процесса?

3.33. Вычислите, при какой температуре начнется диссоциация пентахлорида фосфора, протекающая по уравнению

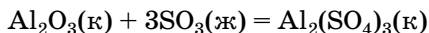


3.34. Вычислите $\Delta_r G_{298}^\circ$ для следующих реакций:



Можно ли получить фтор по реакции (1) и восстановить PbO_2 цинком по реакции (2)?

3.35. Определите возможность самопроизвольного прохождения реакции

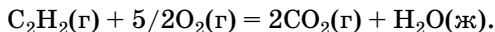


при стандартных состояниях всех веществ и 298 К, если

$$\Delta_f G_{298, \text{SO}_3(\text{ж})}^\circ = -368,4 \text{ кДж/моль};$$

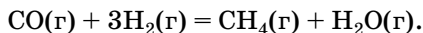
$$\Delta_f G_{298, \text{Al}_2(\text{SO}_4)_3(\text{к})}^\circ = -3091,9 \text{ кДж/моль}.$$

3.36. Уравнение реакция горения ацетилена:

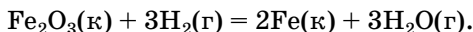


Вычислите стандартные значения энергии Гиббса $\Delta_r G_{298}^\circ$ и энтропии реакции $\Delta_r S_{298}^\circ$. Объясните убыль энтропии в ходе данного процесса.

3.37. По стандартным значениям теплот образования и энтропий соответствующих веществ вычислите $\Delta_r G_{298}^\circ$ реакции, протекающей по уравнению

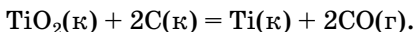


3.38. Вычислите $\Delta_r H_{298}^\circ$, $\Delta_r S_{298}^\circ$ и $\Delta_r G_{298}^\circ$ реакции



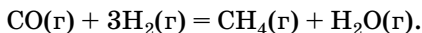
Возможна ли реакция восстановления Fe_2O_3 водородом при температурах 500 и 2000 К?

3.39. Вычислите $\Delta_r G_{298}^\circ$ процесса карботермического восстановления оксида титана (IV):



Возможна ли реакция восстановления TiO_2 углеродом при температурах 1000 и 3000 К?

3.40. Рассчитайте стандартные энергии Гиббса и Гельмгольца $\Delta_r G^\circ$ и $\Delta_r F^\circ$ при 300°C для химической реакции:



3.41. Рассчитайте стандартные энергии Гиббса и Гельмгольца $\Delta_r G^\circ$ и $\Delta_r F^\circ$ при 700°C для химической реакции:



Может ли эта реакция протекать самопроизвольно при данной температуре?

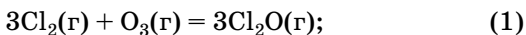
3.42. На основании значений $\Delta_r G_{298}^\circ$ установите, какие из карбонатов BeCO_3 , CaCO_3 или BaCO_3 можно получить при взаимодействии соответствующих оксидов с CO_2 . Какая реакция идет наиболее энергично?

3.43. На основании значений $\Delta_r G_{298}^\circ$ установите, оксид какого из металлических элементов (кальция или бария) обладает более выраженными основными свойствами:



3.44. Для меди известны два наиболее характерных оксида CuO и Cu_2O . Определите, какой из оксидов является основным продуктом окисления металлической меди при стандартных состояниях всех участников реакции и температуре 500 и 1200 К ($\Delta_f H_{298, \text{Cu}_2\text{O}(\text{к})}^\circ = 173,3 \text{ кДж/моль}$, $S_{298, \text{Cu}_2\text{O}(\text{к})}^\circ = 93 \text{ Дж/(моль} \cdot \text{К)}$).

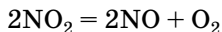
3.45. Определите, протекают ли самопроизвольно при 298 К и стандартных состояниях всех веществ следующие реакции:



| | Cl ₂ O | Cl ₂ | ClO ₂ | O ₃ |
|-------------------------------------|-------------------|-----------------|------------------|----------------|
| $\Delta_f H_{298}^\circ$, кДж/моль | 76,1 | 0 | 105 | 142,5 |
| S_{298}° , Дж/(моль·К) | 266,3 | 222,8 | 257 | 238,7 |

Возможно ли протекание этих реакций при повышенной температуре? Обязательно ли для ответа на этот вопрос производить количественные расчеты?

3.46. Определите преимущественное направление реакции



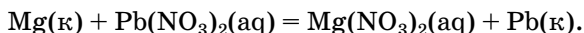
при $T = 500$ К и стандартных состояниях всех веществ.

3.47. Рассчитайте температуру, при которой возможен процесс разложения карбоната кальция:

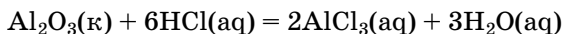


если все вещества, участвующие в реакции, находятся в стандартных состояниях.

3.48. Вычислите стандартную энергию Гиббса реакции, протекающей в растворе при 298 К:

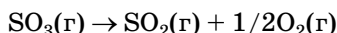


3.49. На основании расчета $\Delta_r G_{298}^\circ$ реакции



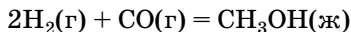
определите, защитит ли оксидная пленка алюминия поверхность металла от воздействия раствора соляной кислоты при стандартных условиях.

3.50. На основании расчета энергии Гиббса реакции:



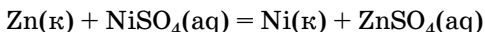
определите, возможно ли самопроизвольное протекание процесса при $T = 298$ К, если $p_{\text{SO}_3} = 10^5$ Па, $p_{\text{SO}_2} = p_{\text{O}_2} = 10^4$ Па.

3.51. Определите возможность протекания процесса:



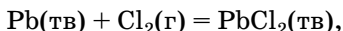
при $T = 298$ К и исходных относительных парциальных давлениях $\bar{p}_{\text{H}_2} = 0,2$, $\bar{p}_{\text{CO}} = 10$.

3.52. Рассчитайте энергию Гиббса реакции, протекающей в растворе по уравнению



при 298 К. Определите, при каком соотношении активностей ионов цинка и никеля в растворе возможно самопроизвольное протекание обратной реакции в тех же условиях.

3.53.* Рассчитайте стандартные изменения энергии Гиббса и энергии Гельмгольца для реакции



если ЭДС электрохимического элемента равна 1,192 В.

МНОГОВАРИАНТНЫЕ ЗАДАЧИ

3.1. Для заданной химической реакции (табл. 3.4) выпишите из справочника необходимую для расчетов информацию: $\Delta_f H_{298}^\circ$, S_{298}° , $\Delta_f G_{298}^\circ$.

Таблица 3.4

Исходные данные к задачам

| Вариант | Уравнение реакции |
|---------|--|
| 1 | $2\text{SO}_2(\text{г}) + \text{O}_2(\text{г}) = 2\text{SO}_3(\text{г})$ |
| 2 | $\text{CH}_4(\text{г}) + \text{H}_2\text{O}(\text{г}) = \text{CO}(\text{г}) + 3\text{H}_2(\text{г})$ |
| 3 | $\text{Fe(к)} + \text{H}_2\text{O}(\text{г}) = \text{FeO(к)} + \text{H}_2(\text{г})$ |
| 4 | $\text{PCl}_3(\text{г}) + \text{Cl}_2(\text{г}) = \text{PCl}_5(\text{г})$ |
| 5 | $\text{COCl}_2(\text{г}) = \text{CO}(\text{г}) + \text{Cl}_2(\text{г})$ |
| 6 | $\text{Fe(к)} + \text{CO}_2(\text{г}) = \text{FeO(к)} + \text{CO}(\text{г})$ |
| 7 | $\text{H}_2(\text{г}) + \text{I}_2(\text{г}) = 2\text{HI}(\text{г})$ |
| 8 | $\text{N}_2\text{O}_4(\text{г}) = 2\text{NO}_2(\text{г})$ |
| 9 | $\text{CO}(\text{г}) + \text{H}_2\text{O}(\text{г}) = \text{CO}_2(\text{г}) + \text{H}_2(\text{г})$ |
| 10 | $\text{MgCO}_3(\text{к}) = \text{MgO(к)} + \text{CO}_2(\text{г})$ |
| 11 | $\text{CO}(\text{г}) + \text{Cl}_2(\text{г}) = \text{COCl}_2(\text{г})$ |
| 12 | $\text{FeO(к)} + \text{CO}(\text{г}) = \text{Fe(к)} + \text{CO}_2(\text{г})$ |

* Для решения этой задачи необходимо использовать теоретический материал, изложенный в гл. 7.

Продолжение табл. 3.4

| Вариант | Уравнение реакции |
|---------|--|
| 13 | $2\text{HI}(\text{г}) = \text{H}_2(\text{г}) + \text{I}_2(\text{г})$ |
| 14 | $\text{SO}_2(\text{г}) + \text{NO}_2(\text{г}) = \text{SO}_3(\text{г}) + \text{NO}(\text{г})$ |
| 15 | $4\text{HCl}(\text{г}) + \text{O}_2(\text{г}) = 2\text{Cl}_2(\text{г}) + 2\text{H}_2\text{O}(\text{г})$ |
| 16 | $\text{H}_2\text{S}(\text{г}) + \text{Cl}_2(\text{г}) = 2\text{HCl}(\text{г}) + \text{S}(\text{к})$ |
| 17 | $2\text{CO}(\text{г}) = \text{C}(\text{графит}) + \text{CO}_2(\text{г})$ |
| 18 | $\text{N}_2(\text{г}) + \text{O}_2(\text{г}) = 2\text{NO}(\text{г})$ |
| 19 | $\text{CH}_4(\text{г}) + \text{H}_2\text{O}(\text{г}) = \text{CH}_3\text{OH}(\text{ж}) + \text{H}_2(\text{г})$ |
| 20 | $\text{C}_2\text{H}_4(\text{г}) + \text{H}_2(\text{г}) = \text{C}_2\text{H}_6(\text{г})$ |
| 21 | $\text{CO}_2(\text{г}) + \text{H}_2(\text{г}) = \text{CO}(\text{г}) + \text{H}_2\text{O}(\text{г})$ |
| 22 | $\text{N}_2(\text{г}) + 3\text{H}_2(\text{г}) = 2\text{NH}_3(\text{г})$ |
| 23 | $2\text{H}_2\text{S}(\text{г}) + \text{O}_2(\text{г}) = 2\text{H}_2\text{O}(\text{г}) + 2\text{S}(\text{к})$ |
| 24 | $\text{Fe}_2\text{O}_3(\text{к}) + 3\text{H}_2(\text{г}) = 2\text{Fe}(\text{к}) + 3\text{H}_2\text{O}(\text{г})$ |
| 25 | $\text{CO}_2(\text{г}) + 4\text{H}_2(\text{г}) = \text{CH}_4(\text{г}) + 2\text{H}_2\text{O}(\text{г})$ |
| 26 | $2\text{NO}(\text{г}) + \text{O}_2(\text{г}) = 2\text{NO}_2(\text{г})$ |
| 27 | $\text{Cl}_2(\text{г}) + 2\text{HI}(\text{г}) = \text{I}_2(\text{г}) + 2\text{HCl}(\text{г})$ |
| 28 | $\text{CaCO}_3(\text{к}) = \text{CaO}(\text{к}) + \text{CO}_2(\text{г})$ |
| 29 | $\text{I}_2(\text{к}) + \text{H}_2\text{S}(\text{г}) = 2\text{HI}(\text{г}) + \text{S}(\text{к})$ |
| 30 | $\text{MgO}(\text{к}) + \text{CO}_2(\text{г}) = \text{MgCO}_3(\text{к})$ |

3.2. Считая, что стандартные энтальпия и энтропия реакции не зависят от температуры, рассчитайте $\Delta_r H_{298}^\circ$, $\Delta_r S_{298}^\circ$.

3.3. Определите, какой из факторов, энтальпий или энтропийный, способствует самопроизвольному протеканию реакции.

3.4. Рассчитайте энергию Гиббса реакции двумя способами. На основании полученного значения $\Delta_r G_{298}^\circ$ сделайте вывод о возможности самопроизвольного протекания процесса в прямом направлении при стандартных состояниях всех веществ, участвующих в реакции, и температуре 298 К.

3.5. Рассчитайте температуру, при которой равновероятны оба направления реакции.

3.6. Определите, может ли самопроизвольно протекать данная реакция при 500 К и начальных относительных парциальных давлениях газообразных компонентов: $\bar{p} = 10^2$ — для исходных веществ и $\bar{p} = 10^{-2}$ — для продуктов. Изменится ли направление протекания процесса по сравнению с таковым при стандартном состоянии всех веществ?

ОТВЕТЫ НА ЗАДАЧИ ДЛЯ САМОСТОЯТЕЛЬНОГО РЕШЕНИЯ К ГЛАВЕ 3

3.1. CuCl_2 , закон Лавуазье — Лапласа. **3.2.** C_3H_8 . **3.3.** 52,28 кДж/моль. **3.4.** -3135,58 кДж. **3.5.** -524,8 кДж. **3.6.** -248,1 кДж. **3.7.** -754,6 кДж. **3.8.** -287,7 кДж. **3.9.** -46,19 кДж/моль. **3.10.** -100,26 кДж/моль. **3.11.** -3135,68 кДж. **3.12.** -561 кДж. **3.13.** 143,9 кДж. **3.14.** 90,7 кДж. **3.15.** 0,33 кДж/моль. **3.16.** 32 кДж. **3.17.** 1991,22 кДж. **3.18.** -21,4 кДж/моль. **3.19.** -55,8 кДж/моль. **3.20.** -6,5 кДж/моль. **3.21.** -1410,9 кДж/моль. **3.22.** 23,55 МДж/м³. **3.23.** 1) $\Delta_r S \approx 0$; 2) $\Delta_r S > 0$; 3) $\Delta_r S < 0$. **3.24.** 2). **3.25.** 43 Дж/К. **3.26.** 494,5 Дж/(моль·К). **3.27.** а) 118,78 Дж/К; б) -3,25 Дж/К. **3.28.** 220,21 Дж/К; -198,26 Дж/К. **3.29.** -549 Дж/К. **3.30.** -115 Дж/К. **3.31.** -107 Дж/К. **3.32.** -1287 кДж/моль, 173 Дж/(моль·К). **3.33.** 509 К. **3.34.** 313,94 кДж; -417,4 кДж. **3.35.** -406,7 кДж/моль. **3.36.** -1235,15 кДж; -216,15 Дж/(моль·К). **3.37.** -142,16 кДж. **3.38.** 96,61 кДж; 138,83 Дж/К; 27,2 кДж; -181,05 кДж. **3.39.** +722,86 кДж; 364,84 Дж/К; 358,02 кДж; -371,66 кДж. **3.40.** $\Delta_r G_{573}^\circ = -78,5$ кДж; $\Delta_r F_{573}^\circ = -69,5$ кДж. **3.41.** $\Delta_r G_{973}^\circ = 24,4$ кДж, $\Delta_r F_{973}^\circ = 16,3$ кДж; не может. **3.42.** 31,24 кДж; -130,17 кДж; -216,02 кДж. **3.43.** $\Delta_r G_{298}$ реакции (2) имеет более отрицательное значение, чем $\Delta_r G_{298}$ реакции (1), следовательно, основные свойства ВаО выражены сильнее. **3.44.** -65,4 кДж; 11,8 кДж. **3.45.** $\Delta_r H_{298,1}^\circ = 85,8$ кДж > 0 , $\Delta_r H_{298,2}^\circ = 60$ кДж > 0 , $\Delta_r S_{298,1}^\circ = -108,2$ Дж/К < 0 , $\Delta_r S_{298,2}^\circ = -108,2$ Дж/К < 0 , т. е. при любой температуре $\Delta_r G_{298,1}^\circ$ и $\Delta_r G_{298,2}^\circ > 0$, следовательно, реакции не протекают самопроизвольно в стандартных состояниях ни при 298 К, ни при повышенной температуре. **3.46.** $\Delta_r G_{500}^\circ > 0$, следовательно, реакция в заданных условиях идет в обратном направлении. **3.47.** $T > 1110$ К. **3.48.** -479,54 кДж. **3.49.** $\Delta_r G_{298}^\circ = -239,2$ кДж, следовательно, оксидная пленка не защитит алюминий от воздействия раствора соляной кислоты. **3.50.** Так как $\Delta_r G_{298}^\circ > 0$, самопроизвольное протекание реакции невозможно. **3.51.** $\Delta_r G_{298}^\circ < 0$, процесс возможен. **3.52.** $a_{\text{Zn}^{2+}}/a_{\text{Ni}^{2+}} < 8,97 \cdot 10^{-44}$. **3.53.** $\Delta_r G_{298}^\circ = -230$ кДж, $\Delta_r F_{298}^\circ = -227,6$ кДж.

ХИМИЧЕСКОЕ РАВНОВЕСИЕ

4.1.

РАВНОВЕСИЕ В ГОМОГЕННЫХ СИСТЕМАХ

Условие равновесия. При химических взаимодействиях одновременно изменяются энтальпия $\Delta_r H_T$ и энтропия $\Delta_r S_T$ системы. Для изобарно-изотермических процессов энтальпийный и энтропийный факторы объединяются термодинамической функцией энергией Гиббса:

$$\Delta_r G_T = \Delta_r H_T - T \Delta_r S_T. \quad (4.1)$$

При некоторой температуре энтальпийный и энтропийный факторы реакции уравниваются, две противоположные тенденции уравнивают друг друга, т. е. $\Delta_r H_T = T \Delta_r S_T$. В этом случае устанавливается состояние равновесия, которому отвечает термодинамическое условие химического равновесия: $\Delta_r G_T = 0$. Химическое равновесие имеет динамический характер. В этом состоянии свободная энергия системы минимальна, а возможность протекания прямой и обратной реакции равновероятна, при этом в единицу времени получается столько же продуктов реакции, сколько их расходуется в обратной реакции образования исходных веществ. В условиях химического равновесия парциальные давления и концентрации всех компонентов реакции не изменяются во времени и во всех точках системы и называются равновесными парциальными давлениями и равновесными концентрациями.

Если реакция протекает в изохорно-изотермических условиях, то условием химического равновесия является: $\Delta_r F_T = 0$.

В дальнейшем равновесные концентрации будем обозначать символом вещества в квадратных скобках. Например, равновесные концентрации водорода и аммиака будут обозначаться $[H_2]$ и $[NH_3]$. Равновесное парциальное давление будем обозначать индексом $p_{\text{равн}}$, например $p_{\text{равн}, H_2}$ и $p_{\text{равн}, NH_3}$.

Константа химического равновесия. Запишем уравнение изотермы Вант-Гоффа для *гомогенной химической реакции*:

$$aA(g) + bB(g) \rightleftharpoons dD(g) + lL(g);$$

$$\Delta_r G_T = \Delta_r G_T^\circ + RT \ln \frac{\bar{p}_D^d \cdot \bar{p}_L^l}{\bar{p}_A^a \cdot \bar{p}_B^b}. \quad (4.2)$$

Из уравнения следует, что при равновесии, когда $\Delta_r G_T = 0$,

$$\Delta_r G_T^\circ = -RT \ln \frac{\bar{p}_{\text{равн}, D}^d \cdot \bar{p}_{\text{равн}, L}^l}{\bar{p}_{\text{равн}, A}^a \cdot \bar{p}_{\text{равн}, B}^b}, \quad (4.3)$$

где a, b, d, l — стехиометрические коэффициенты; $\bar{p}_{\text{равн}, A}$, $\bar{p}_{\text{равн}, B}$, $\bar{p}_{\text{равн}, D}$, $\bar{p}_{\text{равн}, L}$ — относительные равновесные парциальные давления соответствующих веществ (\bar{p} рассчитываются следующим образом: p , Па/10⁵ Па; p , кПа/101 кПа; p , атм/1 атм; p , мм рт. ст./760 мм рт. ст. и т. д.).

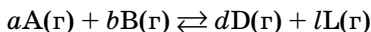
Если данная реакция протекает при постоянном объеме, то

$$\Delta_r F_T^\circ = -RT \ln \frac{[\bar{D}]^d \cdot [\bar{L}]^l}{[\bar{A}]^a \cdot [\bar{B}]^b}, \quad (4.4)$$

где $[\bar{A}]$, $[\bar{B}]$, $[\bar{D}]$, $[\bar{L}]$ — относительные равновесные концентрации соответствующих веществ, рассчитываемые следующим образом:

$$\frac{c, \text{моль/л}}{1 \text{ моль/л}}.$$

Если реакция



протекает в идеальном растворе, то

$$\Delta_r G_T^\circ = \Delta_r F_T^\circ = -RT \ln \frac{[\bar{D}]^d \cdot [\bar{L}]^l}{[\bar{A}]^a \cdot [\bar{B}]^b}. \quad (4.5)$$

Поскольку величины $\Delta_r F_T^\circ$ и $\Delta_r G_T^\circ$ для данной температуры есть величины постоянные, то эти уравнения справедливы, если под знаком логарифма находятся постоянные для данной температуры выражения, получившие название *констант химического равновесия* K_c и K_p :

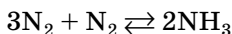
$$K_c = \frac{[\bar{D}]^d \cdot [\bar{L}]^l}{[\bar{A}]^a \cdot [\bar{B}]^b}; \quad (4.6)$$

$$K_p = \frac{\bar{p}_{\text{равн,D}}^d \cdot \bar{p}_{\text{равн,L}}^l}{\bar{p}_{\text{равн,A}}^a \cdot \bar{p}_{\text{равн,B}}^b}. \quad (4.7)$$

Эти уравнения являются вариантами математического выражения закона действующих масс, открытого норвежскими учеными К. Гульдбергом и П. Вааге (1867).

Закон действующих масс может быть сформулирован в следующем виде: *отношение произведения относительных равновесных концентраций продуктов реакции в степенях, равных стехиометрическим коэффициентам, к произведению относительных равновесных концентраций исходных веществ в степенях, равных стехиометрическим коэффициентам, при $T = \text{const}$, является величиной постоянной.*

При использовании относительных концентраций или относительных парциальных давлений веществ K_c и K_p являются безразмерными. Например, для реакции синтеза аммиака:



закон действующих масс имеет вид

$$K_c = \frac{[\bar{\text{NH}}_3]^2}{[\bar{\text{N}}_2][\bar{\text{H}}_2]^3};$$

$$K_p = \frac{\bar{p}_{\text{равн,NH}_3}^2}{\bar{p}_{\text{равн,N}_2} \cdot \bar{p}_{\text{равн,H}_2}^3}.$$

Для реакций с участием газообразных веществ, если их поведение подчиняется законам идеальных газов, связь между K_p и K_c выражается уравнением

$$K_c = \frac{K_p}{RT^{\Delta\nu}}, \quad (4.8)$$

где $\Delta\nu$ — изменение числа молей газообразных веществ в результате химической реакции; T — температура в К; R^* — универсальная газовая постоянная 8,3 Дж/моль·К.

Например, для реакции синтеза аммиака:

$$\Delta\nu = 2 - 1 - 3 = -2 \text{ и } K_c = \frac{K_p}{(RT)^{-2}}.$$

Смещение химического равновесия. Смещение химического равновесия — это процесс изменения равновесного состава системы вследствие изменения внешних условий и установления нового равновесного состава. Если в результате внешнего воздействия увеличиваются равновесные концентрации продуктов реакции, то говорят о смещении равновесия вправо. Если вследствие внешнего воздействия увеличиваются равновесные концентрации исходных веществ, то говорят о смещении равновесия влево.

Характер смещения равновесия под влиянием внешних воздействий можно прогнозировать, применяя **принцип Ле Шателье**: *если на систему, находящуюся в равновесии, воздействовать извне, изменяя какое-либо из условий, определяющее состояние равновесия, то равновесие смещается в сторону уменьшения эффекта внешнего воздействия.* Принцип Ле Шателье следует из закона действующих масс. Если система находится при постоянной температуре, то константа равновесия при внешних воздействиях остается постоянной. Поэтому любое изменение равновесных концентраций (парциальных давлений) одного или нескольких веществ должно приводить к такому изменению равновесных концентраций (парциальных давлений) других веществ, чтобы соблюдалось постоянство константы равновесия.

* При использовании в таких расчетах молярной концентрации веществ (моль/л) и парциального давления веществ в относительных единицах (значения которых совпадают с давлениями, выраженными в атмосферах) следует в данное уравнение подставлять значение газовой постоянной $R = 0,082 \text{ атм}\cdot\text{л}/\text{моль}\cdot\text{К}^{-1}$.

Вывести систему из состояния равновесия можно, изменяя:

1) температуру;

2) общее давление;

3) парциальные давления газообразных компонентов или концентрации (активности) компонентов в растворах.

1. *С увеличением температуры* равновесие смещается в сторону эндотермической реакции, т. е. реакции, протекание которой обеспечивает поглощение теплоты. Как указывалось ранее, повышение температуры вызывает увеличение константы равновесия, соответственно возрастают отношения концентраций продуктов реакции к концентрациям исходных веществ, т. е. равновесие смещается в сторону эндотермической реакции. Например, увеличение температуры вызывает смещение равновесия реакции конверсии метана:

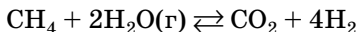


в сторону образования продуктов, а для экзотермической реакции:



в сторону образования исходных веществ.

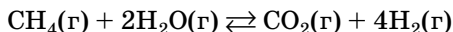
2. *Изменение общего давления* в системе вызывает смещение равновесия, если в результате реакции изменяется число молей газообразных веществ. В соответствии с принципом Ле Шателье увеличение общего давления в системе вызывает смещение равновесия в сторону уменьшения числа молей газообразных веществ, т. е. в сторону уменьшения давления. Для реакции конверсии метана:



увеличение давления P_0 должно сместить равновесие в сторону образования исходных веществ (слева $\sum \nu_i = 3$, справа $\sum \nu_i = 5$).

3. *При увеличении концентраций (парциальных давлений) исходных веществ* равновесие смещается в сторону продуктов реакции; при понижении концентрации исходных веществ или при повышении концентрации продуктов

реакции равновесие смещается в сторону исходных компонентов. Если, например, в систему

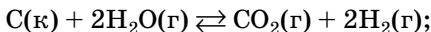


добавить метан CH_4 , т. е. увеличить его концентрацию (парциальное давление), то равновесие системы нарушается. При этом ускорится прямая реакция, что приведет к увеличению концентрации продуктов реакции CO_2 и H_2 и уменьшению концентрации водяного пара, т. е. равновесие смещается вправо, в сторону образования продуктов. Процесс будет протекать до тех пор, пока не установится новое равновесие. Новые равновесные концентрации всех компонентов будут такими, чтобы константа равновесия оставалась постоянной. Если в систему ввести дополнительное количество диоксида углерода, то в соответствии с принципом Ле Шателье равновесие сместится влево, в сторону образования исходных веществ.

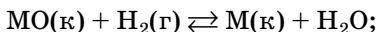
4.2. РАВНОВЕСИЕ В ГЕТЕРОГЕННЫХ СИСТЕМАХ

Условие химического равновесия в гетерогенных реакциях. *Гетерогенные реакции* — реакции, протекающие на границе раздела фаз, например твердой и газообразной, твердой и жидкой. Если гетерогенная химическая реакция обратима и скорости прямой и обратной реакций становятся одинаковыми, то наступает *гетерогенное химическое равновесие*. Примерами гетерогенных химических реакций могут быть равновесия:

- при пароводяной конверсии углерода



- при восстановлении оксидов металла водородом



- при термическом разложении карбоната кальция



Как и для любого равновесия, условием гетерогенного химического равновесия является равенство нулю энергии Гиббса реакции, т. е. $\Delta_r G_T = 0$. Значение $\Delta_r G_T$ можно найти по известным термодинамическим функциям реагирующих веществ.

Константа гетерогенного химического равновесия. Как и в случае гомогенной реакции, K_c или K_p равна отношению произведения равновесных концентраций или относительных парциальных давлений продуктов реакции к произведению равновесных концентраций или относительных парциальных давлений исходных веществ в степенях, равных стехиометрическим коэффициентам реагентов. При этом *в выражения констант гетерогенного химического равновесия не входят концентрация или давление вещества в наиболее конденсированном состоянии*. Это правило является основной особенностью гетерогенного химического равновесия.

Так, для гетерогенной химической реакции:

$$aA(г) + bB(к) \rightleftharpoons dD(г) + lL(г),$$

$$K_c = \frac{[\bar{D}]^d \cdot [\bar{L}]^l}{[\bar{A}]^a}; \quad (4.9)$$

$$K_p = \frac{\bar{p}_{\text{равн},D}^d \cdot \bar{p}_{\text{равн},L}^l}{\bar{p}_{\text{равн},A}^a}. \quad (4.10)$$

Так как прямая и обратная реакции протекают на одной и той же поверхности раздела фаз, площадь поверхности раздела фаз не входит в уравнение константы химического равновесия.

Например, для указанных выше гетерогенных реакций константы гетерогенного химического равновесия выражаются с помощью следующих уравнений:

- для пароводяной конверсии углерода

$$K_p = \frac{\bar{p}_{\text{равн},\text{CO}_2} \cdot \bar{p}_{\text{равн},\text{H}_2}^2}{\bar{p}_{\text{равн},\text{H}_2\text{O}}^2};$$

- для восстановления оксидов металла водородом

$$K_p = \frac{\bar{p}_{\text{равн},\text{H}_2\text{O}}}{\bar{p}_{\text{равн},\text{H}_2}};$$

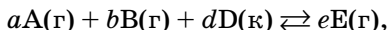
- для термического разложения карбоната кальция

$$K_p = \bar{p}_{\text{равн}, \text{CO}_2}.$$

Константу равновесия K_p можно выразить также через равновесные количества молей газообразных компонентов $n_{i,\text{равн}}$ и общее давление в системе P_0 , при котором проводят изобарно-изотермическую реакцию, учитывая, что парциальное давление i -го компонента пропорционально молярной доле этого компонента:

$$p_i = \left(\frac{n_i}{\sum n_i} \right) P_0. \quad (4.11)$$

Так, для гетерогенной химической реакции:



выражение константы равновесия можно представить следующим образом:

$$K_p = \frac{n_{\text{равн}, \text{Е}}^e}{n_{\text{равн}, \text{А}}^a \cdot n_{\text{равн}, \text{В}}^b} \cdot \left(\frac{P_0}{\sum n_i} \right)^{\Delta \nu}, \quad (4.12)$$

где $\sum n_i = (n_{\text{равн}, \text{Е}} + n_{\text{равн}, \text{А}} + n_{\text{равн}, \text{В}})$ — сумма количества молей всех газообразных компонентов при равновесии; $\Delta \nu = e - a - b$.

Уравнения, часто применяемые для расчетов константы химического равновесия:

$$\Delta_r G_T^\circ = -RT \ln K_p; \quad (4.13)$$

$$\Delta_r F_T^\circ = -RT \ln K_c; \quad (4.14)$$

$$\Delta_r G_T^\circ = -RT \ln K_c. \quad (4.15)$$

Так, например, рассчитав энергию Гиббса $\Delta_r G_T^\circ$ химической реакции для заданной температуры по уравнению (4.13), можно определить константу химического равновесия K_p при этой температуре, которая не зависит от концентраций и парциальных давлений реагирующих веществ:

$$K_p = \exp \left(\frac{-\Delta_r G^\circ}{RT} \right).$$

Используя закон действующих масс, можно рассчитать равновесные концентрации или парциальные давления реагирующих веществ. И наоборот, по известным равновесным концентрациям реагирующих веществ можно определить константу равновесия и соответственно изменение стандартной энергии Гиббса химической реакции.

Чем больше величина константы равновесия в данных условиях, тем больше значения равновесных концентраций продуктов реакции, следовательно, тем выше выход продуктов реакции. Под *выходом продукта реакции* понимают отношение количества (или массы) продукта реакции, которое образовалось в данных условиях, к максимально возможному количеству (или массе) этого продукта при условии полного превращения какого-либо исходного вещества в продукт реакции. Очевидно, что полное (100%-ное) превращение исходного вещества в продукт с термодинамических позиций невозможно, так как при этом константа равновесия становится бесконечно большой.

Влияние температуры на константу равновесия. Значения K_p и K_c не зависят от величин парциальных давлений и концентраций компонентов, а также общего давления в системе, но зависят от температуры (см. уравнение (4.13)–(4.15)). С учетом уравнения (4.1) и принимая, что $\Delta_r H^\circ$ и $\Delta_r S^\circ$ не зависят от температуры, получаем уравнение зависимости константы равновесия от температуры в дифференциальной форме (уравнение изобары Вант-Гоффа):

$$\frac{d \ln K_p}{dT} = \frac{\Delta_r H_T^\circ}{RT^2}, \quad (4.16)$$

где $\Delta_r H^\circ$ — стандартная энтальпия реакции при температуре T .

Как видно из уравнения изобары Вант-Гоффа, с ростом температуры константа равновесия экзотермической реакции ($\Delta_r H^\circ < 0$) уменьшается, а константа равновесия эндотермической реакции ($\Delta_r H^\circ > 0$) увеличивается. При интегрировании выражения изобары Вант-Гоффа с учетом указанного приближения получаем (при $T_2 > T_1$) уравнение

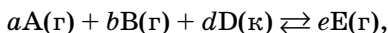
$$\ln \frac{K_{p,T_2}}{K_{p,T_1}} = \frac{\Delta_r H^\circ}{R} \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right), \quad (4.17)$$

где K_{p,T_1} и K_{p,T_2} — константы равновесия при температурах T_1 и T_2 .

Из уравнения следует, что чем больше абсолютная величина теплового эффекта реакции, тем сильнее меняется значение константы равновесия с изменением температуры. Эту формулу можно использовать также для расчета величины константы равновесия при какой-либо температуре T , если известны значения K_{p,T_1} и K_{p,T_2} .

На положение *гетерогенного химического равновесия* не влияют вещества находящиеся в конденсированном состоянии.

Расчет равновесного состава термодинамических систем. Количественный состав равновесной системы рассчитывается на основании закона действующих масс и составления материального баланса. Рассмотрим гетерогенную реакцию:



для которой известен исходный состав. Алгоритм расчета следующий:

- используя исходные данные в соответствии со стехиометрическими коэффициентами составляют материальный баланс системы;
- рассчитывают K_p или K_c реакции для заданной температуры по уравнениям (4.9), (4.17);
- находят равновесный состав системы.

В заданной реакции в соответствии со стехиометрией реакции для получения e моль вещества $E(g)$ расходуется a моль вещества $A(g)$ и b молей вещества $B(g)$. Соответственно для получения x молей вещества E требуется xa/e моль вещества A и xb/e моль вещества B . Количества молей исходных веществ A и B при равновесии равны разности количества молей в начале реакции и количества прореагировавших молей до установления равновесия. Количество молей продукта E при равновесии равно сумме количества молей вещества E в начале реакции (часто по

условию задачи оно равно нулю) и количества молей, образовавшихся в результате реакции к моменту достижения равновесия. Вышеизложенное представим в виде таблицы материального баланса:

| Компонент | А | В | Е |
|---|-----------------|-----------------|--------------|
| Начальный состав n_0 , моль | n_{0A} | n_{0B} | n_{0E} |
| Прореагировало (образовалось) Δn , моль | xa/e | xb/e | x |
| Равновесный состав $n_{\text{равн}}$, моль | $n_{0A} - xa/e$ | $n_{0B} - xb/e$ | $n_{0E} + x$ |

Записываем выражение константы равновесия для данной реакции, протекающей при постоянном давлении P_0 ; и учитывая, что вещество D(к) не входит в это выражение:

$$K_p = \frac{n_{\text{равн},E}^e}{n_{\text{равн},A}^a \cdot n_{\text{равн},B}^b} \left(\frac{P_0}{\sum n_i} \right)^{\Delta v}.$$

Подставляем полученные выражения для $n_{\text{равн}}$ из таблицы материального баланса, получаем

$$K_p = \frac{(n_{0E} + x)^e}{(n_{0A} - xa/e)^a \cdot (n_{0B} - xb/e)^b} \cdot \left(\frac{P_0}{\sum n_i} \right)^{\Delta v},$$

где

$$\sum n_{i,\text{равн}} = (n_{0A} - xa/e) + (n_{0B} - xb/e) + (n_{0E} + x).$$

Решаем уравнение относительно x и находим равновесный состав системы, т. е. значения $n_{i,\text{равн}}$.

Если по условию заданы начальные концентрации или начальные парциальные давления компонентов и реакция идет при сохранении постоянного объема реакционной смеси, то в соответствующие строки таблицы записывают молярные концентрации или парциальные давления компонентов. Например, для рассматриваемой реакции составим следующую таблицу материального баланса:

| Компонент | А | В | Е |
|--|-------------------|-------------------|-------------------|
| Начальные концентрации c_0 , моль/л (относительные парциальные давления, \bar{p}_0) | $c_{0A} (p_{0A})$ | $c_{0B} (p_{0B})$ | $c_{0E} (p_{0E})$ |

Продолжение табл.

| Компонент | А | В | Е |
|--|--|--|--|
| Изменение концентраций Δc , моль/л (парциальных давлений, $\Delta \bar{p}_0$) | $\Delta c_A = xa/e$ ($\Delta p_A = xa/e$) | $\Delta c_B = xb/e$ ($\Delta p_B = xb/e$) | $\Delta c_E = x$ ($\Delta p_E = x$) |
| Равновесные концентрации c , моль/л (относительные равновес- ные парциальные давления, \bar{p}) | $c_{0A} - xa/e$ ($p_{0A} - xa/e$) | $c_{0B} - xb/e$ ($p_{0B} - xb/e$) | $c_{0E} + x$ ($p_{0E} + x$) |

После подстановки полученных выражений для равновесных концентраций или давлений в соответствующие уравнения для констант равновесия имеем:

$$K_p = \frac{(p_{0E} + x)^e}{(p_{0A} - xa/e)^a \cdot (p_{0B} - xb/e)^b};$$

$$K_c = \frac{(c_{0E} + x)^e}{(c_{0A} - xa/e)^a \cdot (c_{0B} - xb/e)^b}.$$

Решая уравнения относительно x , рассчитывают либо равновесные концентрации, либо равновесные давления. В последнем случае сумма равновесных парциальных давлений равна общему давлению в системе в состоянии равновесия $P_{\text{равн}}$, а сумма начальных парциальных давлений равна общему давлению в начале реакции $P_{\text{нач}}$. Из отношения $P_{\text{равн}}/P_{\text{нач}}$ можно определить, как изменилось давление в системе.

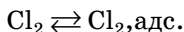
Итак, на основе закона действующих масс можно рассчитать равновесные концентрации и парциальные давления реагирующих веществ, если известны их исходные концентрации, а также решить обратную задачу, т. е. по известным равновесным концентрациям определить константу равновесия, а затем — начальные концентрации исходных веществ (если известны начальные концентрации продуктов реакции).

4.3.

АДСОРБЦИОННОЕ РАВНОВЕСИЕ

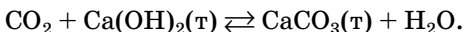
Одним из примеров гетерогенного процесса может служить *адсорбция* — поглощение одного вещества поверхностью другого, приводящее к изменению (обычно повы-

шению) концентрации вещества на границе раздела фаз. Вещество, способное поглощать (адсорбировать) другое вещество, называют *адсорбентом*; вещество, которое может адсорбироваться, — *адсорбтивом*, адсорбированное вещество — *адсорбатом*. Процесс, обратный адсорбции, называется *десорбцией*. Адсорбция осуществляется за счет избыточной свободной энергии частиц в поверхностном слое. Притягивая к себе частицы из другой фазы, частицы поверхностного слоя уменьшают свободную поверхностную энергию. По величине энергии, выделяющейся при адсорбции, различают *физическую* и *химическую* адсорбцию (хемосорбцию). В первом случае при адсорбции возникают вандерваальсовы взаимодействия, во втором случае — химические связи. Физическая адсорбция характеризуется относительно невысоким тепловым эффектом и обратимостью. *Тепловой эффект адсорбции* — это количество теплоты, в основном выделяемое при поглощении 1 моля адсорбата поверхностью адсорбента. Примером физической адсорбции может являться адсорбция хлора на угле:



С увеличением температуры возрастает скорость десорбции.

Химическая адсорбция характеризуется высоким тепловым эффектом и необратимостью. Примером химической адсорбции может являться процесс адсорбции углекислого газа поверхностью извести:



Количественной характеристикой адсорбента является его удельная площадь поверхности S_0 :

$$S_0 = S/V, \text{ м}^2\text{см}^{-3}, \quad (4.18)$$

или

$$S_0 = S/m, \text{ м}^2\text{г}^{-1}, \quad (4.19)$$

где S — поверхность адсорбента, м^2 ; V — объем, см^3 ; m — масса, г.

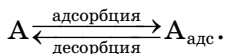
Чем больше величина S_0 , тем лучше адсорбционная способность адсорбента. Большой S_0 обладают активированные угли, алюмосиликаты, силикагель. Так, S_0 активированного угля достигает $400\text{--}900\text{ м}^2\text{г}^{-1}$.

Количественной мерой адсорбции адсорбата является величина адсорбции Γ — избыток концентрации вещества в поверхностном слое по сравнению с объемом раствора. Единицами измерения адсорбции Γ являются: моль/ м^2 адсорбента; моль/ см^2 адсорбента; моль/г адсорбента. Так, при адсорбции газа на поверхности твердого тела:

$$\Gamma = n/S = (C_0 - C) \cdot V/S, \text{ моль/м}^2, \quad (4.20)$$

где C_0 — концентрация газа в объеме до адсорбции, моль/ м^3 ; C — концентрация газа в объеме после адсорбции, моль/ м^3 ; V — объем сосуда, м^3 ; S — поверхность твердого тела, м^2 .

Адсорбция протекает самопроизвольно, и энергия Гиббса процесса адсорбции имеет отрицательное значение $\Delta G_{\text{адс}} < 0$. Адсорбция — процесс экзотермический, тепловой эффект адсорбции имеет отрицательное значение $\Delta H_{\text{адс}} < 0$. В результате адсорбции происходит упорядочение частиц и энтропия системы уменьшается, т. е. $\Delta S_{\text{адс}} < 0$. Отсюда следует, что при увеличении температуры энергия Гиббса системы возрастает и при некоторой температуре T наступает равновесие, когда скорость адсорбции равна скорости десорбции:



При равновесии $\Delta G_{\text{адс}} = 0$ и $T\Delta S_{\text{адс}} = \Delta H_{\text{адс}}$.

Адсорбционное равновесие подвижно и подчиняется принципу Ле Шателье. Согласно принципу Ле Шателье, при увеличении температуры адсорбционное равновесие смещается в сторону десорбции, так как процесс адсорбции является экзотермическим. Таким образом, вещество может адсорбировать при невысокой температуре и десорбировать при более высокой температуре. Зависимость величины адсорбции Γ от равновесной концентрации (c_p) или равновесного парциального давления (p_p) адсорбата при постоянной температуре выражается *изотермой адсорб-*

ции: $\Gamma = f(c)$, $\Gamma = f(p)$. Существует несколько уравнений изотерм адсорбции. Наиболее часто используется *уравнение изотермы адсорбции Лэнгмюра*. Уравнение Лэнгмюра предполагает, что поверхность адсорбента однородна и при максимальном заполнении образуется мономолекулярный слой. Для вывода уравнения введем обозначения: $\Theta = \Gamma/\Gamma_\infty$ — *степень заполнения поверхности адсорбатом*, $1 - \Theta$ — *свободная поверхность*, Γ_∞ — *максимальная адсорбция при образовании монослоя*.

Тогда при адсорбции газа А (или адсорбата А из раствора) на свободной поверхности скорость адсорбции равна

$$v_{\text{адс}} = k_{\text{адс}}(1 - \Theta)p_A \quad \text{или} \quad v_{\text{адс}} = k_{\text{адс}}(1 - \Theta)c_A. \quad (4.21)$$

Скорость десорбции пропорциональна занятой поверхности:

$$v_{\text{дес}} = k_{\text{дес}}\Theta. \quad (4.22)$$

При равновесии:

$$v_{\text{адс}} = v_{\text{дес}} \quad \text{и} \quad k_{\text{адс}}(1 - \Theta)p_A = k_{\text{дес}}\Theta \quad \text{или} \quad k_{\text{адс}}(1 - \Theta)c_A = k_{\text{дес}}\Theta.$$

Как известно (см. выше), отношение константы скорости прямой реакции к константе скорости обратной реакции равно константе равновесия.

Следовательно, константа адсорбционного равновесия K_a :

$$K_a = k_{\text{адс}}/k_{\text{дес}} = \Theta/(1 - \Theta)p_A; \quad (4.23)$$

$$K_a = k_{\text{адс}}/k_{\text{дес}} = \Theta/(1 - \Theta)c_A. \quad (4.24)$$

Из этих уравнений можно выразить степень заполнения поверхности адсорбатом:

$$\Theta = K_a p_A / (1 + K_a p_A); \quad (4.25)$$

$$\Theta = K_a c_A / (1 + K_a c_A). \quad (4.26)$$

Заменяя Θ на Γ/Γ_∞ , получаем *уравнение изотермы адсорбции Лэнгмюра*:

$$\Gamma = \Gamma_\infty \cdot K_a p_A / (1 + K_a p_A); \quad (4.27)$$

$$\Gamma = \Gamma_\infty \cdot K_a c_A / (1 + K_a c_A), \quad (4.28)$$

где c_p — равновесная концентрация адсорбата; p_p — равновесное давление адсорбата; K_a — константа равновесия процесса адсорбции.

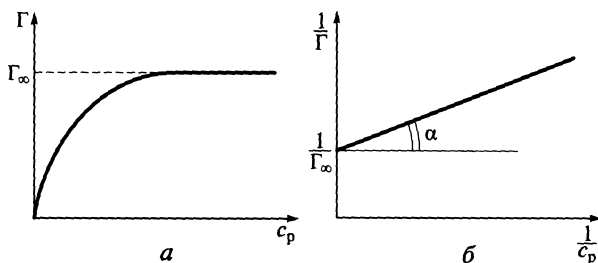


Рис. 4.1
Изотерма адсорбции Лэнгмюра

Графически изотерма адсорбции показана на рисунке 4.1а. Для нахождения значений постоянных Γ_∞ и K_a можно построить зависимость величины, обратной адсорбции $1/\Gamma$, от концентрации адсорбата, которая выражается уравнением

$$\frac{1}{\Gamma} = \frac{1}{\Gamma_\infty} + \frac{1}{\Gamma_\infty \cdot K_a \cdot c_p}. \quad (4.29)$$

График зависимости величины, обратной адсорбции $1/\Gamma$, от величины, обратной равновесной концентрации адсорбата $1/c_p$, приведен на рисунке 4.1б. На оси ординат отсекается отрезок, равный $1/\Gamma_\infty$; $\operatorname{tg} \alpha = 1/(\Gamma_\infty \cdot K_a)$.

Анализируя уравнения изотермы Лэнгмюра, можно отметить, что при малых концентрациях или парциальных давлениях, когда $K_a \cdot c_p \ll 1$ или $K_a \cdot p_p \ll 1$, изотерма Лэнгмюра превращается в *уравнение изотермы Генри*:

$$\Gamma = \Gamma_\infty \cdot K_a \cdot c_p \quad (4.30)$$

или

$$\Gamma = \Gamma_\infty \cdot K_a \cdot p_p. \quad (4.31)$$

При малых концентрациях и парциальных давлениях адсорбата адсорбция пропорциональна концентрации или парциальному давлению. При высоких концентрациях, когда $K_a \cdot c_p \gg 1$, достигается максимальное заполнение поверхности адсорбента и $\Gamma = \Gamma_\infty$. Изотерма Лэнгмюра редко соблюдается в реальности, так как условия, заложенные при ее выводе, соблюдаются не часто. Поэтому предложены другие уравнения, в которых используются несколько

иные допущения. Г. Фрейндлих в 1906 г. предложил эмпирическое уравнение изотермы (*уравнение Фрейндлиха*):

$$\Gamma = K_{\Phi} p_p^{1/n}, \quad (4.32)$$

где K_{Φ} и n — постоянные.

Уравнение Фрейндлиха соблюдается при адсорбции некоторых веществ в области средних заполнений ($\Theta = 0,2-0,8$).

Адсорбция находит широкое *применение* в разных областях техники. На явлении адсорбции основаны способы очистки газов и жидкостей от различных примесей, в том числе при подготовке питьевой воды, а также воды, подаваемой на электростанции и заводы по производству строительных материалов, при осушке газов, при получении чистых веществ (например, кислорода из воздуха). В медицине адсорбционные методы используются для извлечения вредных веществ из крови (гемосорбция). Особое значение приобретает адсорбционная техника в решении экологических задач, в частности для очистки сточных вод, выбросов электростанций и различных предприятий.

Российские ученые П. Ребиндер, Ю. Горюнов и Е. Щукин установили, что адсорбция поверхностно-активных веществ (ПАВ) снижает энергию химических связей в поверхностном слое твердого тела и соответственно прочность последнего. Использование этого эффекта позволяет ускорить механическую обработку металлов, бурение и разрушение горных пород.

Широкое применение находит метод хроматографии, основанный на динамической адсорбции.

ПРИМЕРЫ РЕШЕНИЯ ЗАДАЧ

Задача 4.1. Запишите выражения для K_c и K_p и рассчитайте их значения для реакции $\text{C(к)} + \text{CO}_2(\text{г}) \rightleftharpoons 2\text{CO(г)}$ при 298 и 1000 К. Сделайте качественные выводы по полученным значениям о выходе продукта реакции при данных температурах и о влиянии температуры на величину константы равновесия.

Решение. Запишем выражения для констант равновесия данной реакции, принимая во внимание, что эта реакция гетерогенная и вещество графит С(к) находится в твердом состоянии:

$$K_p = \frac{\bar{p}_{\text{равн,CO}}^2}{\bar{p}_{\text{равн,CO}_2}};$$

$$K_c = \frac{[\text{CO}]^2}{[\text{CO}_2]}.$$

Используя табличные данные термодинамических функций состояния веществ (Приложение 1), рассчитаем энтальпию и энтропию заданной реакции; в результате получим: $\Delta_r H_{298}^\circ = 172,5$ кДж, $\Delta_r S_{298}^\circ = 175,66$ Дж/К.

Для расчета энергии Гиббса применим приближенную формулу:

$$\Delta_r G_T^\circ = \Delta_r H_{298}^\circ - T \Delta_r S_{298}^\circ.$$

В результате получим:

$$\begin{aligned}\Delta_r G_{298}^\circ &= 172,5 - 298 \cdot 175,66 \cdot 10^{-3} = \\ &= 120,15 \text{ кДж, т. е. } \Delta_r G_{298}^\circ > 0; \\ \Delta_r G_{1000}^\circ &= 172,5 - 1000 \cdot 175,66 \cdot 10^{-3} = \\ &= -3,16 \text{ кДж, т. е. } \Delta_r G_{1000}^\circ < 0.\end{aligned}$$

По уравнению $K_p = \exp\left(\frac{-\Delta G^\circ}{RT}\right)$ рассчитаем K_p при 298 и 1000 К:

$$K_{p,298} = \exp(-120 \cdot 10^3 / 8,31 \cdot 298) = \exp(-48,5) \ll 1;$$

$$K_{p,1000} = \exp(316 / 8,31 \cdot 1000) = \exp(0,038) = 1,039.$$

По формуле

$$K_c = \frac{K_p}{RT^{\Delta\nu}}$$

находим

$$K_{c,1000} = 1,039 / 0,082 \cdot 1000 = 0,013,$$

так как $\Delta\nu = 2 - 1 = 1$.

По полученным значениям можно сделать вывод, что при 298 К константа равновесия K_p стремится к нулю, что

говорит о том, что в равновесной смеси практически отсутствуют продукты реакции и равновесие реакции сильно смещено в сторону исходных веществ. С ростом температуры величина константы равновесия возрастает (реакция эндотермическая) и при 1000 К K_p уже больше единицы, т. е. в равновесной смеси начинают преобладать продукты реакции, их выход растет с ростом температуры.

Задача 4.2. Для некоторой реакции $A(g) \rightleftharpoons 2B(g)$, идущей при постоянных давлении и температуре, константа равновесия K_p равна 0,02 при 400 К и 4 при 600 К. Определите по этим данным $\Delta_r H_{298}^\circ$, $\Delta_r S_{298}^\circ$ и $\Delta_r G_{298}^\circ$ этой реакции, а также K_p при 800 К.

Решение. Пренебрегая зависимостью $\Delta_r H^\circ$ и $\Delta_r S^\circ$ от температуры, составим систему из двух уравнений с двумя неизвестными ($T_1 = 400$ К, $T_2 = 600$ К):

$$\Delta_r G_{T_1}^\circ = \Delta_r H_{298}^\circ - T_1 \Delta_r S_{298}^\circ = -RT_1 \ln K_{p1};$$

$$\Delta_r G_{T_2}^\circ = \Delta_r H_{298}^\circ - T_2 \Delta_r S_{298}^\circ = -RT_2 \ln K_{p2}$$

или

$$\Delta_r H_{298}^\circ - 400 \Delta_r S_{298}^\circ = -8,31 \cdot 400 \cdot \ln 0,02;$$

$$\Delta_r H_{298}^\circ - 600 \Delta_r S_{298}^\circ = -8,31 \cdot 600 \cdot \ln 4.$$

Решая систему уравнений, получаем:

$$\Delta_r H_{298}^\circ = 52833 \text{ Дж} = 52,833 \text{ кДж}; \quad \Delta_r S_{298}^\circ = 99,575 \text{ Дж/К}.$$

Значение K_p при 800 К рассчитаем по формуле изобары Вант-Гоффа:

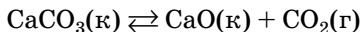
$$\ln \frac{K_2}{K_1} = \frac{\Delta_r H^\circ}{R} \cdot \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right),$$

т. е.

$$\ln \frac{K_{800}}{K_{400}} = \frac{\Delta_r H^\circ}{R} \cdot \left(\frac{1}{T_{400}} - \frac{1}{T_{800}} \right) = \frac{52833}{8,31} \cdot \left(\frac{1}{400} - \frac{1}{800} \right) = 7,95.$$

Откуда $K_{800} = 56,55$.

Задача 4.3. Определите температуру, при которой в реакции



равновесное парциальное давление CO_2 составляет $\bar{p}_{\text{равн}, \text{CO}_2} = 10^4$ Па.

Р е ш е н и е. Для данной гетерогенной реакции запишем выражение для константы равновесия: $K_p = \bar{p}_{\text{CO}_2}$, т. е. константа равновесия равна относительному парциальному давлению CO_2 при данной температуре. Для искомой температуры $K_p = \bar{p}_{\text{равн, CO}_2} = 10^4 / 10^5 = 0,1$.

Используя табличные данные термодинамических функций состояния веществ (Приложение 1), получаем $\Delta_r H_{298}^\circ = 178,1 \text{ кДж}$; $\Delta_r S_{298}^\circ = 160,5 \text{ Дж}$.

Пренебрегая зависимостью $\Delta_r H^\circ$ и $\Delta_r S^\circ$ от температуры, воспользуемся формулами:

$$\Delta_r G_T^\circ = \Delta_r H_{298}^\circ - T \Delta_r S_{298}^\circ \quad \text{и} \quad \Delta_r G_T^\circ = -RT \ln K_p.$$

Приравняем друг другу два выражения для $\Delta_r G_T^\circ$:

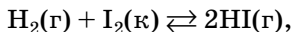
$$\Delta_r G_T^\circ = \Delta_r H_{298}^\circ - T \Delta_r S_{298}^\circ = -RT \ln K_p.$$

В результате расчета имеем

$$\Delta_r G_T^\circ = 178,1 \cdot 10^3 - T 160,5 = -8,31 \cdot T \ln 0,1.$$

Решая полученное уравнение относительно T , находим $T = 991 \text{ К}$.

Задача 4.4. Зная исходные и равновесные концентрации газообразных реагентов гетерогенного химического процесса, определите изменение общего давления в реакторе к моменту установления равновесия в системе:



если исходная концентрация равна $c_{\text{H}_2} = 40 \text{ моль/м}^3$, продукта в исходный момент в системе не было, а равновесные концентрации веществ равны $[\text{H}_2] = 10 \text{ моль/м}^3$ и $[\text{HI}] = 60 \text{ моль/м}^3$.

Р е ш е н и е. В исходной гетерогенной системе присутствовало одно газообразное вещество — водород, поэтому общее давление в системе определялось только парциальным давлением водорода. Используя основной газовый закон

$$p = cRT,$$

определим исходное парциальное давление водорода, равное общему давлению в исходной системе:

$$p_{\text{общ}} = p_{\text{H}_2} = 40 \cdot 8,31 \cdot 400 = 133 \text{ кПа}.$$

В равновесной гетерогенной системе присутствуют два газа: водород и иодид водорода. Используя основной газовый закон, по известным равновесным концентрациям определим равновесные парциальные давления газов:

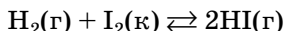
$$p_{\text{H}_2} = 10 \cdot 8,31 \cdot 400 = 33,3 \text{ кПа};$$

$$p_{\text{HI}} = 60 \cdot 8,31 \cdot 400 = 199,7 \text{ кПа}.$$

Общее давление в равновесной гетерогенной системе определяется суммой равновесных парциальных давлений входящих в нее газов и составляет

$$p_{\text{общ}} = p_{\text{H}_2} + p_{\text{HI}} = 33,3 + 199,7 = 233 \text{ кПа}.$$

Задача 4.5. Для гетерогенной химической реакции:



рассчитайте значения равновесных концентраций реагентов, если исходная концентрация водорода составляла 1 моль/л, $K_c = 0,2$.

Решение. Пусть к моменту равновесия прореагировало x моль/л водорода. Тогда согласно стехиометрическим коэффициентам уравнения химической реакции образовалось $2x$ моль/л иодида водорода, концентрация твердого реагента не изменилась.

Составим таблицу материального баланса:

| Компонент | Исходная концентрация c_0 , моль/л | Прореагировало Δc , моль/л | Равновесная концентрация $c_{\text{равн}}$, моль/л |
|------------------------|--------------------------------------|------------------------------------|---|
| $\text{H}_2(\text{г})$ | 1 | x | $1 - x$ |
| $\text{I}_2(\text{г})$ | — | — | — |
| $\text{HI}(\text{г})$ | 0 | $2x$ | $2x$ |

Запишем константу гетерогенного химического равновесия через равновесные концентрации газообразных реагентов:

$$K_c = \frac{[\overline{\text{HI}}]^2}{[\overline{\text{H}_2}]} = \frac{(2x)^2}{(1-x)} = 0,2.$$

Решая квадратное уравнение, рассчитаем количество прореагировавшего водорода (x моль/л): $x_1 = 0,2$; $x_2 = -0,25$.

Отрицательное значение x не подходит по смыслу. Следовательно, равновесные концентрации газообразных реагентов гетерогенной химической реакции составляют:

$$[\text{H}_2] = (1 - x) = 1 - 0,2 = 0,8 \text{ моль/л};$$

$$[\text{HI}] = 2x = 2 \cdot 0,2 = 0,4 \text{ моль/л}.$$

Задача 4.6. Реакцию $\text{C}(\text{графит}) + \text{CO}_2(\text{г}) \rightleftharpoons 2\text{CO}(\text{г})$ проводят при 1000 К и постоянном давлении 2 атм. Определите равновесный состав системы, выход продукта и степень превращения CO_2 , если в начале реакции система состояла из 5 молей CO_2 и 1 кг графита, а продукт отсутствовал. Какая масса графита вступила в реакцию?

Решение. Значение $K_{p,1000}$ рассчитывается из уравнения

$$\Delta_r G_{1000}^\circ = -RT \ln K_p.$$

Используем значение $K_{p,1000} = 1,039$, рассчитанное в задаче 4.1. Запишем уравнение закона действующих масс для данной реакции, учитывая, что $\Delta \nu = 1$ и что графит — твердое вещество и не входит в выражение для константы равновесия:

$$K_p = \frac{n_{\text{равн},\text{CO}}^2}{n_{\text{равн},\text{CO}_2}} \cdot \frac{P_0}{n_{\text{равн},\text{CO}} + n_{\text{равн},\text{CO}_2}}.$$

Примем, что в результате протекания реакции до установления равновесия прореагировало x молей CO_2 , следовательно, осталось $(5 - x)$ молей CO_2 , при этом в соответствии со стехиометрией процесса в реакцию также вступило x молей графита и образовалось $2x$ моль CO . Рассчитаем исходное количество молей графита:

$$n_{0\text{C}} = m/M_{\text{C}} = 1000/12 = 83,3 \text{ моль}.$$

К моменту установления равновесия осталось графита: $n_{\text{C}} = 83,3 - x$ моль.

Составляем таблицу материального баланса:

| Компонент | Начальный состав n_0 , моль | Прореагировало Δn , моль | Равновесный состав $n_{\text{равн}}$, моль |
|---------------|-------------------------------|----------------------------------|---|
| C | 83,3 | x | $83,3 - x$ |
| CO_2 | 5 | x | $5 - x$ |
| CO | 0 | $2x$ | $2x$ |

Подставляем выражения для $n_{\text{равн,CO}}$ и $n_{\text{равн,CO}_2}$ в записанное выше уравнение для K_p :

$$K_p = \frac{(2x)^2}{5-x} \cdot \frac{2}{(5-x)+2x} = 1,039.$$

Решая уравнение относительно x , получаем удовлетворяющее условию значение $x = 1,7$ моль. Таким образом, $n_{\text{равн,CO}_2} = 5 - 1,7 = 3,3$, а $n_{\text{равн,CO}} = 3,4$. В реакцию также вступило 1,7 моль углерода, т. е. $12 \cdot 1,7 = 20,4$ г.

Поскольку графит по условию находится в большом избытке, максимальное число молей CO_2 , которое может прореагировать, равно 5. Следовательно, степень превращения CO_2 : $\alpha_i = 1,7/5 = 0,34$.

В соответствии со стехиометрией уравнения реакции максимальное число молей CO , которое может образоваться, равно $2 \cdot 5 = 10$. Следовательно, выход продукта CO :

$$\eta = 3,4/10 = 0,34 \text{ или } 34\%.$$

Таким образом, степень превращения вещества, находящегося в недостатке, равна выходу продукта реакции.

Задача 4.7. Определите равновесные концентрации CO_2 и CO , если реакция



протекает при 1000 К в закрытом сосуде объемом 2 л, продукты в начальный момент отсутствуют, исходная масса газообразного CO_2 равна 44 г. Графит взят в избытке. Оцените, на сколько изменится давление в системе при равновесии по сравнению с исходным.

Решение. Рассчитаем начальную молярную концентрацию CO_2 :

$$c_{0,\text{CO}_2} = 44/(44 \cdot 2) = 0,5 \text{ моль/л.}$$

Воспользуемся значением $K_{c,1000} = 0,013$, полученным в задаче 4.1. Примем, что в результате протекания реакции до установления равновесия прореагировало x моль/л CO_2 и образовалось в соответствии со стехиометрией реакции $2x$ моль/л CO . Тогда равновесная концентрация CO_2 составит $(0,5 - x)$ моль/л.

Таблица материального баланса будет иметь вид:

| Компонент | Начальные концентрации c_0 , моль/л | Изменение концентраций Δc , моль/л | Равновесные концентрации $c_{\text{равн}}$, моль/л |
|----------------|---------------------------------------|--|---|
| $C(\kappa)$ | — | — | — |
| $CO_2(\Gamma)$ | 0,5 | x | $0,5 - x$ |
| $CO(\Gamma)$ | 0 | $2x$ | $2x$ |

Запишем выражение для K_c нашей реакции и подставим в него выражения для равновесных концентраций CO_2 и CO из данной таблицы:

$$K_c = \frac{c_{\text{равн}, CO}^2}{c_{\text{равн}, CO_2}} = \frac{(2x)^2}{5 - x} = 0,013.$$

Решая уравнение относительно x , находим $x = 0,0387$ моль/л. Таким образом, равновесные концентрации:

$$[CO] = 2 \cdot 0,0387 = 0,0774 \text{ моль/л};$$

$$[CO_2] = 0,5 - 0,0387 = 0,4613 \text{ моль/л}.$$

Найдем исходное давление в системе:

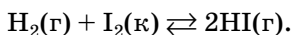
$$P_0 = cRT = 0,5 \cdot 0,082 \cdot 1000 = 41 \text{ атм}.$$

При равновесии

$$P = (2x + 0,5 - x)RT = 44,173 \text{ атм},$$

т. е. давление увеличилось на 3,173 атм, поскольку в результате реакции увеличилось число молей газообразных веществ.

Задача 4.8. Запишите выражение для константы химического равновесия гетерогенной химической реакции:



В каком направлении сместится равновесие данной химической реакции при увеличении общего давления в 5 раз?

Р е ш е н и е. Константу гетерогенного химического равновесия можно записать через отношение равновесных

концентраций или равновесных относительных парциальных давлений газообразных реагентов:

$$K_c = \frac{[\overline{\text{HI}}]^2}{[\overline{\text{H}_2}]};$$

$$K_p = \frac{\overline{p}_{\text{HI}}^2}{p_{\text{H}_2}}.$$

При увеличении общего давления в 5 раз парциальные давления газообразных реагентов водорода и иодида водорода увеличатся в 5 раз. Скорость прямой реакции при этом увеличится в 5 раз, а скорость обратной реакции увеличится в 25 раз. Следовательно, равновесие в данной гетерогенной реакции сместится влево, количество получаемого продукта иодида водорода уменьшится в 5 раз.

Задача 4.9. При адсорбции 42,5 г аммиака мелкодробленым железом выделилось 177,8 кДж теплоты. Рассчитайте тепловой эффект адсорбции.

Решение. Тепловым эффектом адсорбции называют количество теплоты, выделяемое при поглощении 1 моль адсорбата поверхностью адсорбента. Молярная масса аммиака $M = 17$ г/моль. Количество молей аммиака, который адсорбировался в данном процессе, составило $n = 42,5/17 = 2,5$ моль.

Теперь можно рассчитать тепловой эффект адсорбции:

$$\Delta H_{\text{адс}} = -\frac{177,8}{2,5} = -71,12 \text{ кДж/моль}.$$

Задача 4.10. Рассчитайте степень заполнения поверхности адсорбента молекулами адсорбата, равновесная концентрация которого $c = 10^{-5}$ моль/л. Константа адсорбции $K_a = 100 \text{ м}^3/\text{моль}$.

Решение. Степень заполнения поверхности можно рассчитать по уравнению Лэнгмюра:

$$\theta = \frac{K_a \cdot c}{1 + K_a \cdot c} = \frac{100 \cdot 10^{-5} \cdot 10^3}{1 + 100 \cdot 10^{-5} \cdot 10^3} = \frac{1}{1 + 1} = 0,5.$$

Задача 4.11. Рассчитайте, сколько литров фосгена адсорбируется на 25 м^2 площади активированного древес-

ного угля, если величина адсорбции составляет $\Gamma = 2 \cdot 10^{-5}$ моль/м²?

Р е ш е н и е. Определим число молей газа, поглощаемого 25 м² адсорбента:

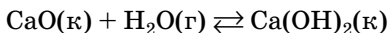
$$n = \Gamma \cdot S = 2 \cdot 10^{-5} \cdot 25 = 5 \cdot 10^{-4} \text{ моль.}$$

Моль любого газа при нормальных условиях (н. у.) занимает объем 22,4 л. Следовательно, согласно пропорции объем адсорбированного фосгена составил

$$V = 22,4 \cdot 5 \cdot 10^{-4} = 1,1 \cdot 10^{-2} \text{ л.}$$

ЗАДАЧИ ДЛЯ САМОСТОЯТЕЛЬНОГО РЕШЕНИЯ

4.1. Рассчитайте значение константы равновесия K_c гетерогенного химического процесса:



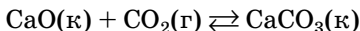
при температуре 298 К.

4.2. Рассчитайте значение константы равновесия K_c гетерогенного химического процесса:



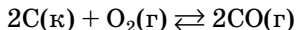
при температуре 298 К.

4.3. Рассчитайте значение констант равновесия K_p и K_c химического процесса:



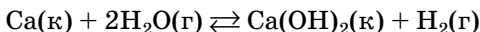
при температуре 298 К.

4.4. Рассчитайте значение констант равновесия K_p и K_c гетерогенного химического процесса:



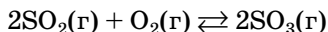
при температуре 500 К без учета зависимости энтальпии и энтропии реакции от температуры.

4.5. Рассчитайте значение константы равновесия K_c гетерогенного химического процесса:



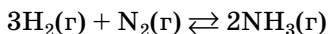
при температурах 298 и 500 К без учета зависимости энтальпии и энтропии реакции от температуры.

4.6. Рассмотрите зависимость константы химического равновесия от температуры. Рассчитайте значение константы равновесия K_p химического процесса:



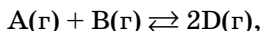
при температурах 1000, 1100 и 1200 К без учета зависимости энтальпии и энтропии реакции от температуры.

4.7. Для химической реакции:



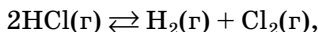
рассчитайте значение константы равновесия K_c , если начальные концентрации реагентов составляли: $c_{\text{H}_2} = 2,2$ моль/л, $c_{\text{N}_2} = 1,5$ моль/л, $c_{\text{NH}_3} = 0,4$ моль/л, а к моменту установления химического равновесия содержание NH_3 в равновесной смеси составило 1,6 моль/л.

4.8. Определите константу равновесия K_c обратимой химической реакции:



если при смешении 1,2 моль А с 1 моль В к моменту установления равновесия образовалось 0,6 моль D.

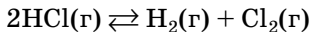
4.9. В реакции, протекающей по уравнению



исходное давление $p_{\text{HCl}} = 2 \cdot 10^5$ Па.

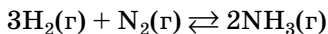
К моменту достижения равновесия парциальное давление водорода достигло $8 \cdot 10^4$ Па. Определите константу равновесия K_p .

4.10. В сосуде объемом 10 л находится 43,8 г хлороводорода. После нагревания до некоторой температуры по реакции



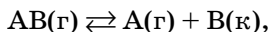
образовалось 28,4 г хлора. Рассчитайте константу равновесия химического процесса K_c .

4.11. Рассчитайте температуру, при которой стандартное состояние гомогенной системы:



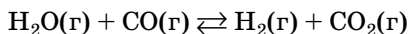
будет равновесным.

4.12. Определите равновесные концентрации в гетерогенной системе



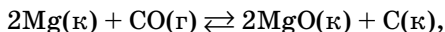
в которой при некоторой температуре установилось равновесие, если в начале реакции в реакторе объемом 10 л находилось 6 моль АВ, а значение K_c составило 0,9.

4.13. В реактор объемом 100 л помещено 144 г H_2O и 168 г CO . После нагревания до некоторой температуры в системе



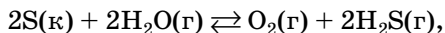
установилось равновесие, количество CO_2 при этом составило 88 г. Рассчитайте значение константы равновесия K_c процесса.

4.14. Как изменится количество оксида магния MgO , получаемого в результате гетерогенной химической реакции:



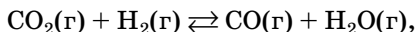
если концентрацию газообразного реагента CO уменьшить в 10 раз?

4.15. Как изменится количество кислорода, получаемого в результате гетерогенной химической реакции:



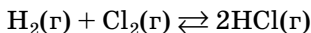
если концентрации других газообразных реагентов уменьшить в 10 раз?

4.16. Определите равновесные концентрации всех веществ реакции



если в начале реакции смешали CO_2 и H_2 с концентрациями 2,2 и 1,2 моль/л соответственно. Константа равновесия реакции $K_c = 0,6$.

4.17. Газообразные водород и хлор смешали в закрытом сосуде при давлении водорода $p_{\text{H}_2} = 4,5 \cdot 10^4$ Па и давлении хлора $p_{\text{Cl}_2} = 2,6 \cdot 10^4$ Па. В результате реакции



установилось равновесие при парциальном давлении HCl , равном $3,2 \cdot 10^4$ Па. Рассчитайте константу равновесия K_p данной реакции и равновесные концентрации реагентов при температуре 298 К.

4.18. В обратимой гомогенной реакции:

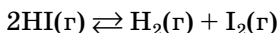


равновесие установилось при следующих парциальных давлениях:

$$p_{\text{равн, COCl}_2} = 20 \text{ кПа}, p_{\text{равн, CO}} = 50 \text{ кПа}, p_{\text{равн, Cl}_2} = 60 \text{ кПа}.$$

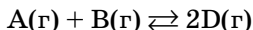
Рассчитайте новые парциальные давления всех компонентов, если при той же температуре общее давление уменьшили в 2 раза.

4.19. Определите равновесные давления всех газов в равновесной системе:



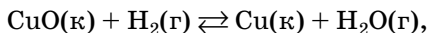
при $T = 1000$ К, если в начальный момент система состояла только из иодоводорода при давлении $1,5 \cdot 10^5$ Па.

4.20. Константа равновесия реакции



$K_p = 0,9$. Начальное состояние системы: $p_A = 200$ кПа, $p_B = 200$ кПа, $p_D = 150$ кПа. Определите давления всех газов при установлении в системе равновесия.

4.21. Как изменится количество меди, получаемой в результате гетерогенной химической реакции:



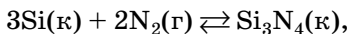
при увеличении общего давления в системе в 2 раза?

4.22. Как изменится количество азота, получаемого в результате гетерогенной химической реакции:



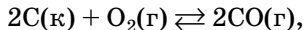
при увеличении начального давления в системе в 2 раза?

4.23. Как изменится количество продукта Si_3N_4 , получаемого в результате гетерогенной химической реакции:



при увеличении общего давления в системе в 2 раза?

4.24. Как изменится общее давление в гетерогенной системе:



если исходная концентрация кислорода составляла 0,1 моль/л, а к моменту равновесия прореагировало 30% исходного газообразного вещества? Температура 400 К.

4.25. Определите стандартное изменение энергии Гиббса реакции



если при 1000 К разложилось 70% фосгена COCl_2 , взятого при начальном давлении 100 кПа.

4.26. Рассчитайте температуру, при которой давление CO_2 станет равным 100 кПа, если реакция



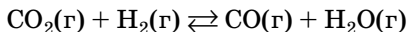
протекает в замкнутом объеме. Начальное давление углекислого газа составляло $p = 30$ кПа, продукты реакции отсутствовали.

4.27. Рассчитайте стандартное изменение энергии Гиббса в реакции



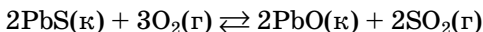
протекающей при 550 К, если начальное количество АВ в замкнутом объеме 10 л составляло 2,2 моль, а к моменту равновесия в системе образовалось по 1,5 моль А и В.

4.28. Рассчитайте равновесное давление водяного пара в системе



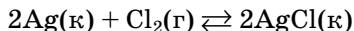
при 1000 К. Начальное состояние: $p_{\text{CO}_2} = 500$ кПа, $p_{\text{H}_2} = 300$ кПа, продукты реакции отсутствуют.

4.29. Как изменится общее давление в гетерогенной системе:



при температуре 400 К, если исходная концентрация кислорода составляла 0,1 моль/л, а к моменту равновесия прореагировало 30% исходного газообразного вещества?

4.30. Как изменится общее давление в гетерогенной системе:



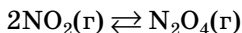
при температуре 400 К, если исходная концентрация хлора составляла 0,1 моль/л, а к моменту равновесия прореагировало 30% газа?

4.31. Рассчитайте значение констант равновесия K_p и K_c для химического процесса разложения пентахлорида фосфора:



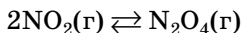
при температуре 500 К, если начальное давление PCl_5 уменьшилось с 50 до 40 кПа.

4.32. При некоторой температуре равновесные давления газов в системе



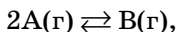
составили: $p_{\text{равн}, \text{NO}_2} = 5 \cdot 10^4$ Па, $p_{\text{равн}, \text{N}_2\text{O}_4} = 1,3 \cdot 10^4$ Па. Вычислите равновесные давления при этой же температуре в том же объеме, если начальная смесь будет взята при давлениях реагентов: $p_{\text{NO}_2} = 2 \cdot 10^4$ Па, $p_{\text{N}_2\text{O}_4} = 1 \cdot 10^4$ Па.

4.33. Рассчитайте равновесные давления в системе



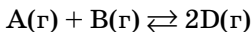
при температуре $T = 298$ К и стандартных состояниях веществ.

4.34. Как изменится общее давление в закрытом сосуде, в котором протекает реакция



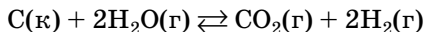
при переходе от начального состояния ($p_A = 30$ кПа, $p_B = 30$ кПа) к равновесному? Константа равновесия $K_p = 0,5$.

4.35. При постоянной температуре в гомогенной системе:



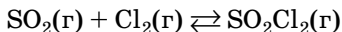
установилось равновесие с равновесными концентрациями $[\text{A}] = 0,4$ моль/л, $[\text{B}] = 0,4$ моль/л и $[\text{D}] = 1,2$ моль/л. Определите новые равновесные концентрации, если в систему дополнительно введено 0,6 моль/л вещества В.

4.36. Как изменится общее давление в гетерогенной системе:



при температуре 400 К, если исходная концентрация водяного пара составляла 0,1 моль/л, а к моменту равновесия прореагировало 30% исходного газообразного вещества?

4.37. При нагревании SO_2 и Cl_2 с одинаковыми концентрациями 1 моль/л до 375 К образовалась равновесная смесь, содержащая 0,721 моль/л SO_2Cl_2 . Рассчитайте стандартное изменение энергии Гиббса в ходе реакции



при этой температуре.

4.38. Тепловой эффект адсорбции аммиака мелко раздробленным никелем $\Delta H_{\text{адс}} = -46$ кДж/моль. Считая, что адсорбция — единственный процесс, протекающий при данных условиях, рассчитайте, сколько теплоты выделилось при адсорбции 2,8 л аммиака (н. у.).

4.39. При адсорбции 2,8 г кислорода активированным углем выделилось 1,36 кДж теплоты. Рассчитайте тепловой эффект процесса адсорбции.

4.40. При адсорбции 40 л аммиака (н. у.) мелко раздробленной медью выделилось 52,3 кДж теплоты. Рассчитайте тепловой эффект процесса адсорбции, считая, что адсорбция — единственный процесс, протекающий при данных условиях.

4.41. Рассчитайте степень заполнения поверхности активированного угля молекулами адсорбата, равновесная концентрация которого составила 10^{-4} моль/л. Константа адсорбции $K_a = 20$ м³/моль.

4.42. Рассчитайте степень заполнения поверхности активированного угля молекулами адсорбата, равновесная концентрация которого составила $5 \cdot 10^{-5}$ моль/л. Константа адсорбции $K_a = 100$ м³/моль.

4.43. Один грамм силикагеля имеет активную площадь поверхности 465 м². Сколько молей брома поглощается 100 м² площади поверхности адсорбента, если 10 г силикагеля могут адсорбировать $5 \cdot 10^{-6}$ кг брома?

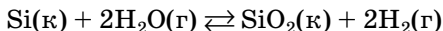
4.44. Активная площадь поверхности активированного угля достигает 1000 м² на 1 г угля. В процессе адсорбции 1 г адсорбента поглотил 33,6 л аммиака (н. у.). Рассчитайте величину адсорбции Γ , моль/м².

4.45. Активная площадь поверхности 1 г силикагеля составляет 450 м². В процессе адсорбции 10 г адсорбента поглотили 0,5 л аммиака (н. у.). Рассчитайте величину адсорбции Γ , моль/м².

4.46. Рассчитайте по уравнению Лэнгмюра константу равновесия процесса адсорбции K_a , если при равновесной концентрации адсорбата $[A] = 10^3$ моль/м³ адсорбция (Γ) составила 10^{-5} моль/м³, адсорбция при максимальном заполнении $\Gamma_\infty = 10^{-4}$ моль/м³.

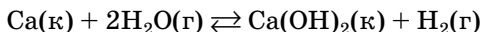
4.47. Рассчитайте по уравнению Лэнгмюра равновесную концентрацию адсорбата, если величина адсорбции (Γ) составила 10^{-5} моль/м³, адсорбция при максимальном заполнении $\Gamma_\infty = 10^{-4}$ моль/м³, константа адсорбционного равновесия $K_a = 2 \cdot 10^{-4}$ м³/моль.

4.48. В гетерогенной системе:



установилось равновесие. Определите равновесные концентрации H_2O и H_2 , если в начале реакции в реакторе объемом 20 л находилось 18 г паров воды, а величина $K_c = 0,1$.

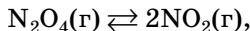
4.49. В обратимой гетерогенной реакции:



равновесие установилось при парциальных давлениях газов: $p_{\text{равн}, \text{H}_2\text{O}} = 40$ кПа, $p_{\text{равн}, \text{H}_2} = 60$ кПа.

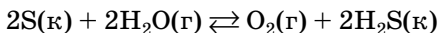
Рассчитайте новые равновесные парциальные давления газов, если общее давление в системе увеличилось в 1,5 раза.

4.50. До какой температуры нужно нагреть систему



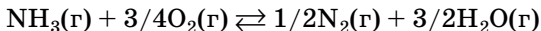
чтобы равновесное давление N_2O_4 в системе стало в 5 раз меньше равновесного начального? Начальная температура 300 К. Исходное давление обоих реагентов стандартное.

4.51. Для гетерогенной химической реакции:

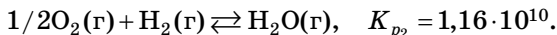


при 400 К константа равновесия $K_c = 72$. Какое давление установится в реакторе, если к моменту равновесия прореагирует 70% паров воды? Как нужно изменить давление в системе для увеличения количества получаемого по данной реакции кислорода в 10 раз?

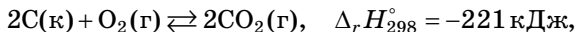
4.52. Определите константу равновесия K_p реакции окисления аммиака



при некоторой температуре, если известны константы равновесия реакций образования аммиака и воды при той же температуре:

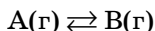


4.53. Как изменится выход оксида углерода по реакции



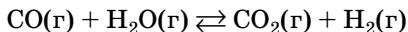
если общее давление в закрытой системе уменьшить в 4 раза и одновременно увеличить температуру на 40°C ? Температурные коэффициенты равны соответственно 2 и 5.

4.54. Рассчитайте константы равновесия K_p и K_c для реакции



при 600 К, если при 500 К константа равновесия $K_{p,500} = 500$, а тепловой эффект реакции в этом диапазоне температур постоянен и равен $\Delta H = -100 \text{ кДж}$.

4.55. Для реакции

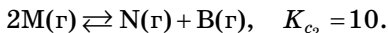
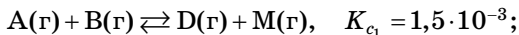


зависимость теплового эффекта от температуры выражается уравнением

$$\Delta_r H_T^\circ = -47,586 \cdot 10^3 + 13,01 \cdot T - 1,255 \cdot 10^{-3} \cdot T^2 + 7,9 \cdot 10^5 / T.$$

Вычислите константу равновесия $K_{p,500}$ при 500 К, если при 298 К $K_{p,298} = 1,061 \cdot 10^5$.

4.56. Определите равновесные концентрации всех веществ в сложной реакции, протекающей в газовой фазе:



Исходная смесь: вещества А и В с одинаковой концентрацией 1 моль/л.

МНОВОВАРИАНТНЫЕ ЗАДАЧИ

4.1. Выберите уравнение химической реакции в соответствии с вашим вариантом. Напишите выражение константы химического равновесия K_c для приведенной в таблице 4.1 обратной химической реакции.

Таблица 4.1

Исходные данные к задачам

| Номер варианта | Обратимая реакция | T, K | $p_1,$ кПа | $p_2,$ кПа |
|-------------------|--|---------------|---------------|---------------|
| 1 | $\text{Fe(к)} + \text{H}_2\text{O(г)} \rightleftharpoons \text{FeO(к)} + \text{H}_2(\text{г})$ | 800 | 70 | 50 |
| 2 | $2\text{NO}_2(\text{г}) \rightleftharpoons \text{N}_2\text{O}_4(\text{г})$ | 450 | 40 | 60 |
| 3 | $\text{Fe(к)} + \text{CO}_2(\text{г}) \rightleftharpoons \text{FeO(к)} + \text{CO(г)}$ | 1200 | 80 | 50 |
| 4 | $\text{N}_2\text{O}_4(\text{г}) \rightleftharpoons 2\text{NO}_2(\text{г})$ | 400 | 60 | 80 |
| 5 | $\text{H}_2(\text{г}) + \text{F}_2(\text{г}) \rightleftharpoons 2\text{HF(г)}$ | 600 | 40 | 90 |
| 6 | $\text{H}_2(\text{г}) + \text{Cl}_2(\text{г}) \rightleftharpoons 2\text{HCl(г)}$ | 900 | 50 | 80 |
| 7 | $\text{H}_2(\text{г}) + \text{I}_2(\text{к}) \rightleftharpoons 2\text{HI(г)}$ | 800 | 60 | 70 |
| 8 | $\text{Mg(к)} + 2\text{H}_2\text{O(г)} \rightleftharpoons \text{Mg(OH)}_2(\text{к}) + \text{H}_2(\text{г})$ | 1200 | 50 | 50 |
| 9 | $\text{SO}_2(\text{г}) + \text{Cl}_2(\text{г}) \rightleftharpoons \text{SO}_2\text{Cl}_2(\text{г})$ | 400 | 70 | 50 |
| 10 | $\text{COCl}_2(\text{г}) \rightleftharpoons \text{CO(г)} + \text{Cl}_2(\text{г})$ | 400 | 30 | 40 |
| 11 | $\text{CO}_2(\text{г}) + \text{H}_2(\text{г}) \rightleftharpoons \text{CO(г)} + \text{H}_2\text{O(г)}$ | 1200 | 80 | 90 |
| 12 | $\text{ZnO(к)} + \text{H}_2(\text{г}) \rightleftharpoons \text{Zn(к)} + \text{H}_2\text{O(г)}$ | 1200 | 60 | 30 |
| 13 | $\text{C}_2\text{H}_6(\text{г}) \rightleftharpoons \text{C}_2\text{H}_4(\text{г}) + \text{H}_2(\text{г})$ | 500 | 120 | 20 |
| 14 | $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH(г)} \rightleftharpoons \text{C}_2\text{H}_4(\text{г}) + \text{H}_2\text{O(г)}$ | 400 | 80 | 30 |
| 15 | $2\text{HCl(г)} \rightleftharpoons \text{H}_2(\text{г}) + \text{Cl}_2(\text{г})$ | 1000 | 40 | 70 |
| 16 | $2\text{HBr(г)} \rightleftharpoons \text{H}_2(\text{г}) + \text{Br}_2(\text{г})$ | 400 | 30 | 70 |
| 17 | $\text{H}_2(\text{г}) + \text{I}_2(\text{г}) \rightleftharpoons 2\text{HI(г)}$ | 400 | 90 | 30 |

Продолжение табл. 4.1

| Номер варианта | Обратимая реакция | T_2 , К | p_1 , кПа | p_2 , кПа |
|-------------------|--|-----------|----------------|----------------|
| 18 | $\text{PCl}_3(\text{r}) + \text{Cl}_2(\text{r}) \rightleftharpoons \text{PCl}_5(\text{r})$ | 800 | 40 | 90 |
| 19 | $\text{C}_2\text{H}_2(\text{r}) + \text{H}_2(\text{r}) \rightleftharpoons \text{C}_2\text{H}_4(\text{r})$ | 600 | 130 | 80 |
| 20 | $\text{C}_3\text{H}_6(\text{r}) + \text{H}_2(\text{r}) \rightleftharpoons \text{C}_3\text{H}_8(\text{r})$ | 800 | 40 | 140 |
| 21 | $\text{C}_4\text{H}_8(\text{r}) + \text{H}_2(\text{r}) \rightleftharpoons \text{C}_4\text{H}_{10}(\text{r})$ | 1000 | 80 | 20 |
| 22 | $\text{CHCl}_3(\text{r}) + \text{Cl}_2(\text{r}) \rightleftharpoons \text{CCl}_4(\text{r}) + \text{HCl}(\text{r})$ | 900 | 40 | 60 |
| 23 | $\text{CuO}(\text{к}) + \text{H}_2(\text{r}) \rightleftharpoons \text{Cu}(\text{к}) + \text{H}_2\text{O}(\text{r})$ | 400 | 70 | 30 |
| 24 | $\text{H}_2(\text{r}) + \text{Br}_2(\text{r}) \rightleftharpoons 2\text{HBr}(\text{r})$ | 500 | 120 | 40 |
| 25 | $\text{Zn}(\text{к}) + \text{H}_2\text{O}(\text{r}) \rightleftharpoons \text{ZnO}(\text{к}) + \text{H}_2(\text{r})$ | 400 | 50 | 40 |
| 26 | $\text{CO}(\text{r}) + \text{Cl}_2(\text{r}) \rightleftharpoons \text{COCl}_2(\text{r})$ | 500 | 80 | 50 |
| 27 | $\text{CO}(\text{r}) + \text{H}_2\text{O}(\text{r}) \rightleftharpoons \text{CO}_2(\text{r}) + \text{H}_2(\text{r})$ | 1000 | 40 | 60 |
| 28 | $\text{C}_2\text{H}_4(\text{r}) + \text{H}_2(\text{r}) \rightleftharpoons \text{C}_2\text{H}_6(\text{r})$ | 400 | 70 | 30 |
| 29 | $\text{C}_2\text{H}_4(\text{r}) + \text{H}_2\text{O}(\text{r}) \rightleftharpoons \text{C}_2\text{H}_5\text{OH}(\text{r})$ | 500 | 40 | 70 |
| 30 | $\text{C}_2\text{H}_4(\text{r}) \rightleftharpoons \text{C}_2\text{H}_2(\text{r}) + \text{H}_2(\text{r})$ | 500 | 80 | 50 |

4.2. Для вашей реакции рассчитайте стандартное изменение энергии Гиббса $\Delta_r G_T^\circ$ при $T_1 = 298$ К и заданной температуре T_2 и значения констант равновесия K_p и K_c для обеих температур. Сделайте вывод, в какую сторону сместится равновесие данной системы при повышении температуры.

4.3. Рассчитайте равновесные давления и концентрации всех компонентов системы при температуре T_2 и следующих начальных условиях: давление каждого из исходных газообразных реагентов равно p_1 , давление каждого из газообразных продуктов реакции равно p_2 .

4.4. Оцените, нарушится ли равновесие в изучаемой системе, если общее давление в реакторе увеличить в 2 раза.

4.5. Предложите способы увеличения выхода продуктов в заданной обратимой химической реакции.

При ответах на вопросы можно допустить, что:

- $\Delta_r H_T^\circ$ и $\Delta_r S_T^\circ$ не зависят от температуры;
- ко всем газообразным компонентам системы применимы законы идеальных газов.

ОТВЕТЫ НА ЗАДАЧИ ДЛЯ САМОСТОЯТЕЛЬНОГО РЕШЕНИЯ К ГЛАВЕ 4

4.1. $K_p = 3,23 \cdot 10^{11}$. **4.2.** $K_c = 3,8 \cdot 10^{-13}$. **4.3.** $K_p = 6,77 \cdot 10^{22}$; $K_c = 1,65 \cdot 10^{24}$. **4.4.** $K_p = 2,7 \cdot 10^{32}$; $K_c = 6,6 \cdot 10^{30}$. **4.5.** $K_{c,298} = 6 \cdot 10^{78}$; $K_{c,1000} = 3 \cdot 10^{17}$. **4.6.** $K_{p,1000} = 2,564$; $K_{p,1100} = 0,298$; $K_{p,1200} = 0,05$. **4.7.** $K_c = 44,44$. **4.8.** $K_c = 0,57$. **4.9.** $K_p = 4$. **4.10.** $K_c = 1$. **4.11.** $T_{\text{равн}} = 466 \text{ К}$. **4.12.** $[AB] = 0,32 \text{ моль/л}$; $[A] = 0,28 \text{ моль/л}$. **4.13.** $K_c = 0,167$. **4.14.** Уменьшится в 10 раз. **4.15.** Увеличится в 10 раз. **4.16.** $[CO_2] = 1,52 \text{ моль/л}$; $[H_2] = 0,52 \text{ моль/л}$; $[CO] = 0,68 \text{ моль/л}$; $[H_2O] = 0,68 \text{ моль/л}$. **4.17.** $K_p = 3,53$; $[H_2] = 0,012 \text{ моль/л}$; $[Cl_2] = 0,004 \text{ моль/л}$; $[HCl] = 0,013 \text{ моль/л}$. **4.18.** $p_{\text{равн}, COCl_2} = 0,6 \text{ кПа}$; $p_{\text{равн}, CO} = p_{\text{равн}, Cl_2} = 9,4 \text{ кПа}$. **4.19.** $p_{\text{равн}, HI} = 1,16 \cdot 10^5 \text{ Па}$; $p_{\text{равн}, H_2} = p_{\text{равн}, I_2} = 1,7 \cdot 10^4 \text{ Па}$. **4.20.** $p_{\text{равн}, A} = p_{\text{равн}, B} = 186,5 \text{ кПа}$; $p_{\text{равн}, D} = 177 \text{ кПа}$. **4.21.** Не изменится. **4.22.** Уменьшится в 2 раза. **4.23.** Увеличится в 4 раза. **4.24.** Увеличится на 100 кПа. **4.25.** $\Delta G_{1000}^\circ = -4064 \text{ Дж}$. **4.26.** $T = 3070 \text{ К}$. **4.27.** $\Delta G_{550}^\circ = -12,2 \text{ кДж}$. **4.28.** $p_{\text{равн}, H_2O} = 190 \text{ кПа}$. **4.29.** Уменьшится на 33 кПа. **4.30.** Уменьшится на 99 кПа. **4.31.** $K_p = 0,025$; $K_c = 6,1 \cdot 10^{-4}$. **4.32.** $p_{\text{равн}, NO_2} = 5,8 \cdot 10^4 \text{ Па}$; $p_{\text{равн}, N_2O_4} = 1,71 \cdot 10^5 \text{ Па}$. **4.33.** $p_{\text{равн}, NO_2} = 7,28 \cdot 10^4 \text{ Па}$; $p_{\text{равн}, N_2O_4} = 1,14 \cdot 10^5 \text{ Па}$. **4.34.** Увеличится в 1,23 раза. **4.35.** $[A] = 0,27 \text{ моль/л}$; $[B] = 0,87 \text{ моль/л}$; $[D] = 1,46 \text{ моль/л}$. **4.36.** Увеличится на 51 кПа. **4.37.** $\Delta G_{375}^\circ = 6,94 \text{ кДж}$. **4.38.** $5,75 \text{ кДж}$. **4.39.** $DH_{\text{адс}} = -15,54 \text{ кДж/моль}$. **4.40.** $DH_{\text{адс}} = -29,3 \text{ кДж/моль}$. **4.41.** 0,67. **4.42.** 0,83. **4.43.** $6,7 \cdot 10^{-5} \text{ моль}$. **4.44.** $\Gamma = 1,5 \cdot 10^{-3} \text{ моль/м}^2$. **4.45.** $\Gamma = 5 \cdot 10^{-6} \text{ моль/м}^2$. **4.46.** $K_a = 1,1 \cdot 10^{-4} \text{ м}^3/\text{моль}$. **4.47.** $[A] = 5 \cdot 10^2 \text{ моль/м}^3$. **4.48.** $[H_2O] = 0,04 \text{ моль/л}$; $[H_2] = 0,01 \text{ моль/л}$. **4.49.** $p_{\text{равн}, H_2O} = 50 \text{ кПа}$; $p_{\text{равн}, H_2} = 100 \text{ кПа}$. **4.50.** 395 К. **4.51.** $p_{\text{равн}} = 1,16 \times 10^5 \text{ Па}$; увеличить в 10 раз. **4.52.** $K_p = 1,5$. **4.53.** Уменьшится в 4 раза. **4.54.** $K_{p,600} = K_{c,600} = 9,06$. **4.55.** $K_{p,500} = 27,54$. **4.56.** $[A] = 0,952 \text{ моль/л}$; $[B] = 0,961 \text{ моль/л}$; $[D] = 0,048 \text{ моль/л}$; $[M] = 0,029 \text{ моль/л}$; $[N] = 0,009 \text{ моль/л}$.

ХИМИЧЕСКАЯ КИНЕТИКА

Как было показано ранее, химическая термодинамика позволяет предсказать принципиальную возможность или невозможность самопроизвольного течения химических реакций, а также рассчитать равновесные концентрации реагирующих веществ. Однако знания рассмотренных закономерностей еще недостаточно, чтобы предсказать реальную возможность химической реакции, определить скорость реакции, ее механизм, а также управлять процессом. Быстрота реакции часто не связана со значением изменения ее энергии Гиббса. Например, термодинамическая вероятность реакции окисления водорода до воды



значительно выше, чем вероятность реакции нейтрализации с образованием воды



В то же время первая реакция в обычных условиях без катализатора практически не идет, а вторая реакция протекает почти мгновенно.

Скорость и механизм химических реакций изучает химическая кинетика.

5.1.

СКОРОСТЬ ХИМИЧЕСКИХ РЕАКЦИЙ

Общие понятия. Скорость химической реакции равна изменению количества вещества в единицу времени в единице реакционного пространства. В зависимости от типа химической реакции (гомогенная или гетерогенная) меняется характер реакционного пространства.

Гомогенной реакцией называется реакция, протекающая в однородной среде (в одной фазе). *Гетерогенные реакции* протекают на границе раздела фаз, например твердой и жидкой, твердой и газообразной.

Реакционным пространством гомогенных реакций является объем, заполненный реагентами. Так как отношение количества вещества к единице объема называется концентрацией c , то скорость гомогенной реакции равна изменению концентрации любого из исходных веществ или продуктов реакции во времени. Различают среднюю и мгновенную скорости реакции. Средняя скорость реакции равна

$$\bar{v} = (c_2 - c_1) / (\tau_2 - \tau_1) = -\Delta c / \Delta \tau, \quad (5.1)$$

где c_2 и c_1 — концентрации исходного вещества в моменты времени τ_2 и τ_1 .

Знак « $-$ » означает, что концентрация исходного вещества уменьшается. В ходе реакции изменяются концентрации реагирующих веществ и соответственно скорость реакции.

Скорость реакции в данный момент времени, или мгновенная (истинная) скорость реакции v , равна

$$v = \pm dc / d\tau. \quad (5.2)$$

Скорость реакции принимается всегда положительной, поэтому производная концентраций исходных веществ берется со знаком « $-$ », а продуктов реакции — со знаком « $+$ ».

Из определения скорости реакции и анализа уравнения (5.2) следует, что скорость реакции в системе СИ имеет единицу измерения [моль·м⁻³·с⁻¹], однако также используются и другие единицы измерения: [моль·л⁻¹·с⁻¹], [моль·см⁻³·с⁻¹], [моль·см⁻³·мин⁻¹].

В ходе реакции изменяются концентрации всех исходных веществ и продуктов реакции. Если у всех реагентов одинаковые стехиометрические коэффициенты, то изменения их концентраций (по модулю) во времени также одинаковы. Например, для реакции $\text{CO} + \text{H}_2\text{O}(\text{г}) = \text{CO}_2 + \text{H}_2$:

$$\frac{dc_{\text{CO}_2}}{d\tau} = \frac{dc_{\text{H}_2}}{d\tau} = -\frac{dc_{\text{CO}}}{d\tau} = -\frac{dc_{\text{H}_2\text{O}}}{d\tau}.$$

Если стехиометрические коэффициенты в уравнении химической реакции разные, то и скорости изменения концентраций реагентов будут разными. В общем виде для реакции $bB + dD = lL + mM$:

$$\frac{1}{l} \cdot \frac{dc_L}{d\tau} = \frac{1}{m} \cdot \frac{dc_M}{d\tau} = -\frac{1}{b} \cdot \frac{dc_B}{d\tau} = -\frac{1}{d} \cdot \frac{dc_D}{d\tau}.$$

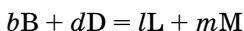
Например, для реакции $CH_4 + 2H_2O(g) = CO_2 + 4H_2$

$$\frac{dc_{CO_2}}{d\tau} = \frac{dc_{H_2}}{4d\tau} = -\frac{dc_{CH_4}}{d\tau} = -\frac{dc_{H_2O}}{2d\tau}.$$

Как видно, концентрация H_2O изменяется в 2 раза, а концентрация H_2 изменяется в 4 раза быстрее, чем концентрации CH_4 и CO_2 . Это и понятно, так как в ходе реакции на 1 моль CH_4 расходуются 2 моль H_2O и образуются 1 моль CO_2 и 4 моль H_2 . Поэтому в уравнении скорости реакции указывают конкретный реагент (продукт реакции или исходное вещество).

Скорость реакции зависит от природы реагирующих веществ. Некоторые реакции, например взрывы, протекают мгновенно, другие могут идти годами. На скорость реакции влияют многие факторы: концентрация реагентов, температура, катализаторы, внешние воздействия, например излучения, пластическая деформация.

Зависимость скорости реакции от концентрации реагентов. Чтобы произошла реакция, необходимо столкновение реагирующих частиц. При одной и той же температуре число столкновений растёт с увеличением числа реагирующих частиц в единице объема, т. е. с возрастанием концентрации реагентов. Соответственно скорость реакции повышается с увеличением концентраций реагирующих веществ. Скорость необратимой реакции:



равна

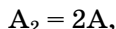
$$v = k c_B^{n_B} c_D^{n_D}, \quad (5.3a)$$

где k — константа скорости реакции; n_B и n_D — коэффициенты, называемые *порядками реакции* по веществам B и D .

Уравнение (5.3) называется *кинетическим уравнением химической реакции*.

Константа скорости реакции k не зависит от концентрации реагентов, но зависит от их природы и температуры. Из уравнения (5.3) следует, что при $c_B = c_D = 1$ (например, 1 моль/л) константа скорости реакции численно равна скорости реакции. Из этого же уравнения видно, что размерность константы скорости реакции зависит от порядка реакции, поскольку размерность скорости реакции для всех гомогенных реакций одинакова.

Например, в случае реакции диссоциации молекулы



для которой порядок по веществу A_2 равен единице, и скорость реакции равна

$$v = kc_{A_2}. \quad (5.36)$$

Единицу измерения константы скорости k данной реакции можно определить, исходя из анализа единиц измерения величин, входящих в уравнение (5.36): v [моль·л⁻¹·с⁻¹], c [моль·л⁻¹]. Следовательно, единица измерения константы скорости данной реакции первого порядка k [с⁻¹].

Итак, скорость реакции пропорциональна произведению концентраций реагентов в степенях, называемых порядками реакции по реагентам.

ПОРЯДОК ХИМИЧЕСКОЙ РЕАКЦИИ

Сумма порядков реакции по реагентам называется порядком реакции n :

$$n = \sum n_i, \quad (5.4)$$

где n_i — порядок реакции по i -реагенту.

Например, в уравнении (5.3а) порядок рассматриваемой реакции равен

$$n = n_D + n_B.$$

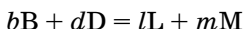
Теоретически предсказать порядок реакции трудно, его определяют экспериментально. Порядок реакции зави-

сит от ее сложности. Если реакция простая, т. е. протекает в одну стадию, то порядок реакции равен сумме стехиометрических коэффициентов:

$$n = \sum \gamma_i,$$

где γ_i — стехиометрический коэффициент, т. е. коэффициент перед формулой i -вещества в уравнении реакции.

Например, если реакция



протекает в одну стадию, т. е. является простой, то $n_B = b$ и $n_D = d$ и соответственно $n = b + d$.

В этом случае кинетическое уравнение для указанной *одностадийной реакции* принимает вид

$$v = kc_B^b c_D^d \quad (5.5)$$

и называется *законом действующих масс для химической кинетики*.

Однако в большинстве случаев реакции многостадийны. Для многостадийных реакций порядки реакции по реагентам, как правило, не совпадают со стехиометрическими коэффициентами, а общий порядок реакции не равен сумме стехиометрических коэффициентов. Соответственно в этом случае для расчета скорости реакции используют кинетическое уравнение (5.3), а не его частный случай — закон действующих масс для кинетики (см. уравнение (5.5)).

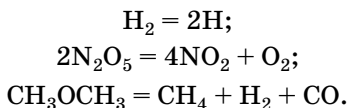
Наиболее часто встречаются реакции первого, второго, иногда третьего порядков. Некоторые реакции имеют дробный порядок, например 0,5 и 1,5. Реакции более высокого порядка, чем третий, неизвестны.

Итак, порядок простой (одностадийной) реакции равен сумме стехиометрических коэффициентов, а порядок сложной (многостадийной) реакции меньше этой суммы.

Скорость реакции первого порядка. Гомогенная односторонняя химическая реакция первого порядка характеризуется кинетическим уравнением:

$$v = kc. \quad (5.6)$$

Первый порядок, например, имеют реакции диссоциации или разложения молекул:



По уравнению (5.2):

$$v = -dc/d\tau.$$

Приравнивая уравнения (5.2) и (5.6) и разделяя переменные, получаем

$$dc/c = -k d\tau.$$

Решение данного уравнения для начального условия $c_{\tau=0} = c_0$ приводит к выражению

$$c = c_0 e^{-k\tau}. \quad (5.7)$$

Подставляя уравнение (5.7) в (5.6), найдем выражение для определения скорости реакции первого порядка:

$$v = kc_0 e^{-k\tau}. \quad (5.8)$$

Как видно, концентрация реагентов и скорость реакции первого порядка уменьшаются во времени по экспоненциальному закону. Уравнение (5.7) можно записать в логарифмическом виде:

$$\ln(c_0/c) = k\tau; \quad (5.9a)$$

$$\ln c = \ln c_0 - k\tau. \quad (5.9b)$$

Преобразуя уравнение (5.9a), найдем выражение для определения константы скорости реакции:

$$k = \frac{\ln(c_0/c)}{\tau}. \quad (5.10)$$

Так как $\ln(c_0/c)$ является безразмерной величиной, то константа скорости реакции первого порядка имеет единицу измерения, обратную единице измерения времени $[k] = [\text{с}^{-1}]$.

Поскольку уравнение (5.9b) — это уравнение прямой, из графика изменения логарифма концентрации реагента во времени (рис. 5.1a) легко определяется константа скорости реакции:

$$k = \text{tg} \alpha = \Delta \ln c / \Delta \tau.$$

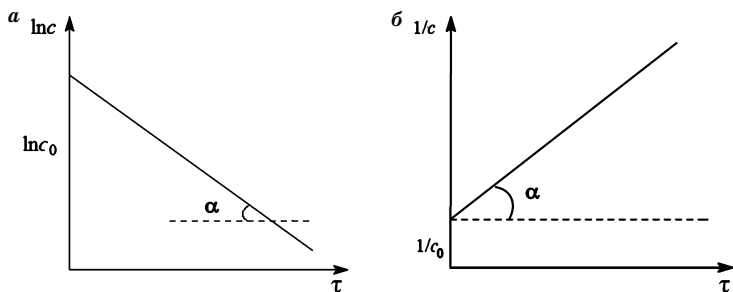


Рис. 5.1

Изменение концентраций исходных веществ во времени для реакций первого (а) и второго (б) порядков

В качестве критерия скорости реакции нередко используется *период полупревращения* (полураспада) $\tau_{1/2}$, равный времени, в течение которого концентрация реагента уменьшается вдвое по сравнению с начальной концентрацией, т. е. $c_{1/2} = c_0/2$. Подставляя $c = c_{1/2} = c_0/2$ и $\tau = \tau_{1/2}$ в уравнение (5.10) и преобразуя его, получаем

$$\tau_{1/2} = \frac{\ln 2}{k} = \frac{0,693}{k}. \quad (5.11)$$

Как видно, период полупревращения реагента в случае реакции первого порядка не зависит от начальной концентрации, а определяется лишь константой скорости реакции. По уравнению (5.11) можно рассчитать константу скорости реакции, если известен период полупревращения.

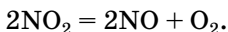
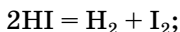
Скорость реакции второго порядка. Скорость одностадийной гомогенной реакции второго порядка для двух реагентов А и В подчиняется кинетическому уравнению:

$$v = kc_Ac_B. \quad (5.12)$$

При условии равенства начальных концентраций веществ $c_A = c_B$ или в случае, когда реагируют одинаковые частицы, можно записать

$$v = kc^2. \quad (5.13)$$

Второй порядок имеют, например, реакции разложения иодида водорода и диоксида азота, протекающие в газовой фазе:



Как показывает анализ, характер изменения концентрации реагента во времени одинаков как для (5.12), так и (5.13), поэтому в дальнейшем будем рассматривать более простое уравнение (5.13).

Используя уравнение (5.2) и разделяя переменные, получаем

$$dc/c^2 = -k d\tau.$$

Решение уравнения для начального условия $c_{\tau=0} = c_0$ имеет вид

$$\frac{1}{c} = \frac{1}{c_0} + k\tau \quad (5.14)$$

или

$$c = \frac{c_0}{1 + kc_0\tau}. \quad (5.15)$$

Как видно, концентрация реагента изменяется во времени по сложному закону. Величина, обратная концентрации, растет во времени линейно. Из уравнения (5.14) получим выражение для константы скорости реакции:

$$k = \frac{1}{\tau} \left(\frac{1}{c} - \frac{1}{c_0} \right). \quad (5.16)$$

Из анализа единиц измерения величин уравнения (5.16) c [моль·л⁻¹] и τ [с] получим единицу измерения константы скорости реакции второго порядка k [л·моль⁻¹·с⁻¹]. Константу скорости реакции можно определить графически по экспериментальной кривой (рис. 5.1б):

$$k = \operatorname{tg} \alpha = \frac{\Delta(1/c)}{\Delta\tau}.$$

Период полупревращения в данном случае уменьшается с ростом концентрации реагента:

$$\tau_{1/2} = 1/kc_0. \quad (5.17)$$

По уравнению (5.17) можно рассчитать константу скорости реакции, если известны период полупревращения и начальная концентрация реагента.

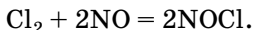
Скорость реакции третьего порядка. Скорость односторонней гомогенной реакции третьего порядка для трех реагентов А, В и D подчиняется кинетическому уравнению:

$$v = kc_A c_B c_D. \quad (5.18)$$

При условии равенства начальных концентраций $c_A = c_B = c_D$ или если реагируют одинаковые частицы, получаем уравнение

$$v = kc^3. \quad (5.19)$$

Третий порядок имеет, например, реакция взаимодействия хлора с оксидом азота (II), протекающая в газовой фазе:



Используя уравнение (5.2) и разделяя переменные, получаем

$$dc/c^3 = -kd\tau.$$

Решение уравнения для начального условия $c_{\tau=0} = c_0$ имеет вид

$$\frac{1}{c^2} = \frac{1}{c_0^2} + 2k\tau \quad (5.20)$$

или

$$c^2 = \frac{c_0^2}{1 + 2kc_0^2\tau}. \quad (5.21)$$

Концентрация реагента изменяется во времени по сложному закону. Величина, обратная квадрату концентрации, растет во времени линейно. Из уравнения (5.20) запишем выражение для константы скорости реакции

$$k = \frac{1}{2\tau} \left(\frac{1}{c^2} - \frac{1}{c_0^2} \right). \quad (5.22)$$

Из анализа единиц измерения уравнения (5.21) τ [с] и c [моль·л⁻¹] получим единицу измерения константы скорости реакции третьего порядка k [л²·моль⁻²·с⁻¹].

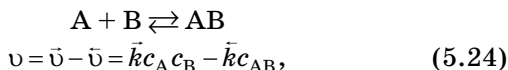
Период полупревращения для реакции третьего порядка рассчитывается по формуле

$$\tau_{1/2} = \frac{3}{2kc_0^2}. \quad (5.23)$$

Таким образом, характер изменения концентрации реагента во времени, период полупревращения и единица измерения константы скорости реакции зависят от порядка реакции.

КИНЕТИКА ОБРАТИМЫХ ХИМИЧЕСКИХ РЕАКЦИЙ

Обратимые реакции протекают в прямом и обратном направлениях, поэтому при расчете скорости процесса необходимо учитывать скорости прямых и обратных реакций. Например, для реакции



где \bar{v} и \bar{v} — скорости прямой и обратной реакций; \bar{k} и \bar{k} — константы скоростей прямой и обратной реакций.

По мере протекания реакции концентрации исходных веществ уменьшаются, а продуктов реакции — растут. При некоторых концентрациях исходных веществ и продуктов реакции скорости прямой и обратной реакций становятся равными:

$$\bar{v} = \bar{v}, \quad v = 0. \quad (5.25)$$

Уравнение (5.25) является кинетическим условием химического равновесия. С учетом уравнений (5.24) и (5.25) получаем

$$\bar{k}[\bar{A}][\bar{B}] = \bar{k}[\bar{AB}]$$

или

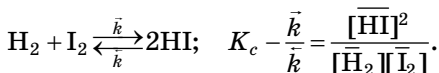
$$\frac{[\bar{AB}]}{[\bar{A}][\bar{B}]} = \frac{\bar{k}}{\bar{k}},$$

где $[\bar{A}]$, $[\bar{B}]$ и $[\bar{AB}]$ — относительные (безразмерные) равновесные концентрации веществ A, B и AB. Левая и правая части уравнения равны константе равновесия:

$$K_c = \frac{\bar{k}}{\bar{k}} = \frac{[\bar{AB}]}{[\bar{A}][\bar{B}]}. \quad (5.26)$$

Уравнение (5.26) является выражением *закона действующих масс*.

Например, для реакции



Итак, для обратимых химических реакций необходимо учитывать скорость как прямых, так и обратных реакций. Константа химического равновесия равна отношению констант скоростей прямой и обратной реакций.

ОСОБЕННОСТИ КИНЕТИКИ ГЕТЕРОГЕННЫХ РЕАКЦИЙ

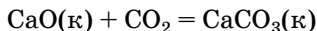
Гетерогенные реакции идут на поверхности раздела фаз, которая и служит реакционным пространством (поверхностью). Поэтому первой особенностью кинетики этих реакций является влияние площади реакционной поверхности на скорость реакции.

Если суммарная площадь поверхности равна S , то общая скорость гетерогенной реакции первого порядка описывается уравнением

$$v = kcS, \quad (5.27)$$

где c — концентрация реагента (газообразного или жидкого).

Единицы измерения скорости и константы скорости гетерогенной реакции отличаются от единиц измерения соответствующих величин гомогенной реакции. Единица измерения скорости гетерогенной реакции — $[\text{моль} \cdot \text{с}^{-1}]$, константы скорости реакции первого порядка — $[\text{м} \cdot \text{с}^{-1}]$. Если в реакции непосредственно участвует твердое вещество, то в кинетическое уравнение не входит его концентрация, так как она постоянна. Роль твердого тела в кинетике отражается путем введения площади его поверхности, на которой идет реакция, в кинетическое уравнение. Например, кинетика гетерогенной реакции:



описывается уравнением

$$v = kc_{\text{CO}_2} S.$$

Иногда важно знать удельную скорость реакции, т. е. скорость реакции, отнесенную к единице площади реакционной поверхности, которая для реакции первого порядка описывается уравнением

$$v_S = \frac{v}{S} = kc. \quad (5.28)$$

В единицу измерения удельной скорости реакции входит единица измерения площади, например $[\text{моль} \cdot \text{с}^{-1} \cdot \text{м}^{-2}]$.

Скорость некоторых гетерогенных реакций не зависит от концентрации реагентов в растворе. Такие реакции

имеют *нулевой порядок*. Можно легко показать, что в этом случае концентрация и скорость реакции линейно уменьшаются во времени:

$$c = c_0 - k\tau \text{ и } v = v_0 - k\tau.$$

Большинство гетерогенных реакций имеет порядок, отличающийся от нулевого, нередко дробный порядок.

В ходе реакции уменьшается концентрация реагента в зоне реакции c_S по сравнению с его концентрацией в объеме c_V из-за расхода реагента.

Поэтому в уравнение скорости реакции входит концентрация реагента в зоне реакции c_S :

$$v = kc_S S \quad (5.29)$$

или

$$v_S = kc_S. \quad (5.30)$$

Поэтому *скорость гетерогенной химической реакции зависит от скорости подвода реагента в зону химической реакции, что является второй особенностью этих реакций.*

Наибольшее изменение концентрации реагента происходит в тонком слое около реакционной поверхности, называемом *диффузионным слоем*. Перенос вещества в этом слое осуществляется в основном за счет диффузии. Скорость диффузии в этом слое v_D в наиболее простом виде описывается уравнением

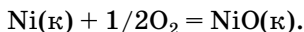
$$v_D = D(c_V - c_S)S/\delta, \quad (5.31)$$

где D — коэффициент диффузии, $[m^2 \cdot c^{-1}]$; δ — толщина диффузионного слоя.

Коэффициент диффузии в основном зависит от температуры, а также от природы реагентов и среды. Толщина диффузионного слоя уменьшается при перемешивании, что приводит к увеличению скорости подвода реагентов. Если скорость диффузии ниже скорости реакции $v_D \ll v$, то процесс лимитируется диффузией. Если скорость диффузии достаточно высока $v_D \gg v$, то говорят о кинетическом контроле, т. е. процесс лимитируется собственно химической реакцией. Если v_D и v соизмеримы, то говорят

о смешанном контроле. Реальная скорость реакции определяется с учетом уравнений (5.29) и (5.31). При стационарном состоянии $v_d = v$.

Кинетика гетерогенных химических реакций существенно осложняется, если в ходе реакции изменяется состояние поверхности, например образуется новая фаза:



Скорость обратимых гетерогенных, как и гомогенных, реакций зависит от скоростей прямой \bar{v} и обратной \bar{v} реакций:

$$v = \bar{v} - \bar{v}.$$

Константа равновесия гетерогенной химической реакции также равна отношению констант скоростей прямой и обратной реакций:

$$K_c = \frac{\bar{k}}{\bar{k}}.$$

Количественной характеристикой реакций, в которых участвуют только твердые фазы (твердофазных реакций), служит степень превращения α_i :

$$\alpha_i = N_i / N_{i,\text{исх}},$$

где N_i и $N_{i,\text{исх}}$ — число молей i -го реагента соответственно к моменту времени τ и в исходной системе.

Скорость твердофазной реакции $v_{\text{т.ф.р}}$ описывается уравнением

$$v_{\text{т.ф.р}} = d\alpha_i / d\tau$$

и в основном определяется скоростью диффузии реагентов.

Итак, общая скорость необратимой гетерогенной химической реакции зависит, а удельная скорость реакции не зависит от площади реакционной поверхности. На скорость гетерогенной химической реакции влияют процессы переноса реагентов в зону реакции.

Скорость обратимой реакции определяется разностью скоростей прямой и обратной реакций.

5.2. ВЛИЯНИЕ ТЕМПЕРАТУРЫ НА СКОРОСТЬ РЕАКЦИЙ

Правило Вант-Гоффа. Повышение температуры ускоряет большинство химических реакций. Согласно правилу Вант-Гоффа, при повышении температуры на 10 К скорость многих простых реакций увеличивается в 2–4 раза:

$$v_2 = v_1 \gamma^{(T_2 - T_1)/10}, \quad (5.32)$$

где v_2 и v_1 — скорости реакции при температурах T_2 и T_1 ; γ — температурный коэффициент, показывающий во сколько раз возрастает скорость при увеличении температуры на 10°. Температурный коэффициент эндотермической реакции всегда выше температурного коэффициента экзотермической реакции ($\gamma_{\text{энд}} > \gamma_{\text{экз}}$). Уравнение (5.32) применимо для ориентировочных расчетов в случае проведения химических реакций при невысоких температурах (273–373 К).

Уравнение Аррениуса. В 1889 г. шведский ученый С. Аррениус на основании экспериментов вывел уравнение, которое названо его именем:

$$k = k_0 e^{(-E_a / RT)}, \quad (5.33)$$

где k — константа скорости реакции; k_0 — предэкспоненциальный множитель; e — основание натурального логарифма; E_a — постоянная, называемая энергией активации, определяемая природой реакции и реагентов. Значение E_a для химических реакций лежит в пределах 40–400 кДж/моль.

Если при изменении температуры концентрация реагентов остается постоянной, то зависимость скорости реакции от температуры описывается уравнением

$$v = v_0 \exp[-E_a / (RT)],$$

где $v_0 = v$ при $E_a = 0$.

Уравнение (5.33) можно представить в виде

$$\ln k = \ln k_0 - E_a / (RT) \quad (5.34a)$$

или

$$\lg k = \lg k_0 - E_a / (2,3RT). \quad (5.34b)$$

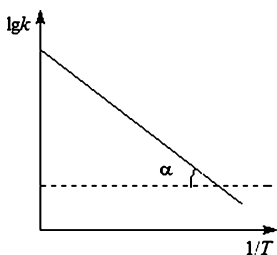


Рис. 5.2
Зависимость логарифма константы скорости реакции от обратной температуры по уравнению Аррениуса

Графическое изображение уравнения (5.34б) — уравнения прямой приведено на рисунке 5.2.

Из уравнения (5.34б) и рисунка 5.2 следует

$$E_a/(2,3RT) = \operatorname{tg} \alpha = \Delta \lg k / \Delta(1/T).$$

Таким образом, определив зависимость логарифма константы скорости от величины, обратной температуре ($1/T$), можно по графику (рис. 5.2) найти энергию активации E_a и предэкспоненциальный множитель k_0 .

Уравнение Аррениуса позволяет проводить более точные расчеты изменения скорости реакции с увеличением температуры, чем уравнение (5.32). Приведем уравнение Аррениуса для двух температур:

$$\lg k_1 = \lg k_0 - E_a/(2,3RT_1);$$

$$\lg k_2 = \lg k_0 - E_a/(2,3RT_2).$$

Вычитая из второго уравнения первое, получаем

$$\lg(k_2/k_1) = \frac{E_a}{2,3R} \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right) \quad (5.35a)$$

или

$$\ln(k_2/k_1) = \frac{E_a}{R} \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right). \quad (5.35б)$$

По уравнениям (5.35a) и (5.35б) можно рассчитать отношение констант скоростей реакции при двух температурах, если известна E_a . Или по ним можно рассчитать энергию активации E_a , если известно соотношение констант скоростей реакции при двух температурах.

Если при изменении температуры концентрация реагентов остается постоянной, то аналогичное уравнение можно вывести и для скорости реакции:

$$\ln(v_2/v_1) = \frac{E_a}{R} \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right). \quad (5.36)$$

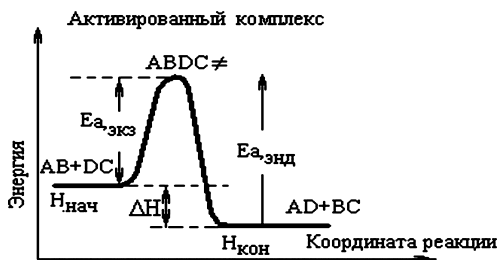


Рис. 5.3

Энергетическая диаграмма хода реакции
с образованием активированного комплекса

образования активированного комплекса необходима энергия. Система в переходном состоянии имеет более высокую энергию, чем в исходном ($H_{\text{нач}}$) и конечном ($H_{\text{кон}}$) состояниях (рис. 5.3).

Энергия, необходимая для перехода вещества в состояние активированного комплекса, называется *энергией активации*. Возможность образования активированного комплекса и соответственно и химического взаимодействия, определяется энергией молекул. Молекула, энергия которой достаточна для образования активированного комплекса, называется *активной*. Энергия только активных молекул достаточна для образования активированного комплекса. Таким образом, скорость реакции определяется числом столкновений, в которых принимают участие активные молекулы, кинетическая энергия которых выше предела, называемого энергией активации. Доля активных частиц в системе изменяется под действием приложенной извне энергии E (тепловой, электрической, световой и др.) согласно распределению Максвелла — Больцмана:

$$N_a = N \cdot e^{E_a / RT},$$

где N — число исходных частиц; N_a — число активных частиц.

Доля активных частиц:

$$N_a / N.$$

Как видно из рисунка 5.4, с увеличением температуры растет доля молекул, энергия которых равна или выше

энергии активации E_a , соответственно растет доля молекул, способных к активным столкновениям с образованием активированного комплекса, т. е. происходит ускорение реакции. Чем выше энергия активации, тем очевидно, меньше доля частиц, способных к активному взаимодействию.

Тепловой эффект реакции равен разности между энергиями активации прямого и обратного процессов: $\Delta H = \bar{E}_a - \bar{E}_a$. Следовательно, экзотермические реакции ($\Delta H < 0$) протекают с меньшей энергией активации, чем эндотермические (рис. 5.3).

Высокая энергия активации, или как иногда говорят, высокий энергетический барьер является причиной того, что многие химические реакции при невысоких температурах не протекают, хотя и принципиально возможны ($\Delta G < 0$). Так, в обычных условиях самопроизвольно не загораются: дерево, ткани, бумага, уголь, хлеб, керосин, хотя изменение энергии Гиббса реакций окисления этих веществ ниже нуля ($\Delta G < 0$).

При высоких температурах доля активных частиц достаточно велика и реакции идут быстро. Например, при температурах 10 000 К и выше реакции завершаются за 10^{-5} – 10^{-3} с. Раздел химии, изучающий реакции в низкотемпературной плазме, получил название *плазмохимии*. Плазмохимические реакции уже находят применение для очистки сточных вод, восстановления оксидов металлов, синтеза NO из воздуха, получения тугоплавких элементов, диоксида циркония, некоторых экзотических соединений, например N_2F_4 , TiN. В то же время при очень низких температурах химические реакции протекают очень медленно. Для некоторых реакций (например, полимеризации некоторых мономеров) обнаружено отклонение от закона Аррениуса в области сверхнизких температур (ниже

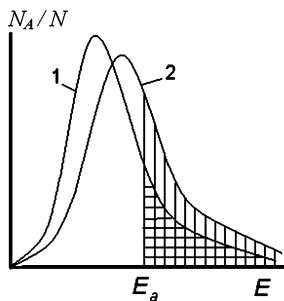
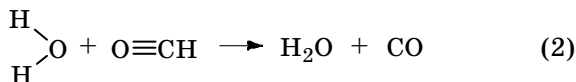
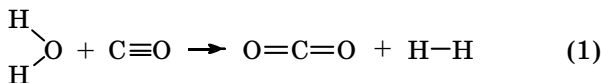


Рис. 5.4
Распределение молекул по энергиям при двух температурах ($T_2 > T_1$, E_a — энергия активации):
1 — при T_1 ; 2 — при T_2 .

температуры кипения азота — 77 К) (В. И. Гольданский и др.), заключающееся в независимости скорости реакции от температуры в этих условиях. Скорость таких реакций при сверхнизких температурах выше по сравнению со скоростями реакций, рассчитанными по уравнению Аррениуса. Область химии, изучающая химические реакции при сверхнизких температурах, называют *криохимией*. Криохимические реакции, например, позволяют получить вещества высокой чистоты.

Итак, энергия активации — это энергия, необходимая для перехода частиц в состояние активированного комплекса. Частицы, энергия которых равна или выше энергии активации, называются активными. С ростом температуры растет доля этих частиц и соответственно скорость реакции. С увеличением энергии активации доля активных молекул и скорость реакции уменьшаются.

Предэкспоненциальный множитель. Из уравнения Аррениуса (5.33) следует, что $k = k_0$ при $E_a = 0$. Можно было бы предположить, что при $E_a = 0$ каждое столкновение частиц приводит к химической реакции. Кинетическая теория газов позволяет рассчитать число столкновений частиц в единицу времени (z). Как показывает опыт, для большинства молекул $k_0 < z$, т. е. не каждое столкновение даже активных частиц приводит к реакции. Имеется еще одно условие протекания реакции — определенная ориентация молекул, благоприятствующая перераспределению электронной плотности. Например, при взаимодействии CO и H₂O возможна их различная ориентация относительно друг друга (1) или (2):



В первом случае ориентация молекул благоприятствует, а во втором — препятствует осуществлению реакции. Поэтому предэкспоненциальный множитель k_0 включает

в себя и фактор ориентации молекул (вероятностный или частотно-ориентационный фактор) $P_{\text{ор}}$:

$$k_0 = z \cdot P_{\text{ор}}. \quad (5.37)$$

Вероятностный фактор уменьшается с ростом числа и сложности одновременно реагирующих частиц от доли единицы до 10^{-9} .

Таким образом, предэкспоненциальный множитель отражает частоту столкновения и ориентацию реагирующих частиц. Принципиально возможная реакция протекает при соблюдении двух условий: достаточной энергии и надлежащей ориентации частиц.

5.3.

МЕХАНИЗМЫ ХИМИЧЕСКИХ РЕАКЦИЙ

Основные понятия. Рассмотренные выше зависимости скорости реакций от концентрации реагирующих веществ и температуры позволяют рассчитывать скорости многих практически важных реакций, как протекающих в природных условиях, так и в тех или иных реакторах, аппаратах и устройствах. Знание кинетических уравнений и его констант очень полезно для понимания *механизма* химической реакции, т. е. последовательности протекания простейших (элементарных) стадий, образования короткоживущих промежуточных частиц (интермедиатов) реакции.

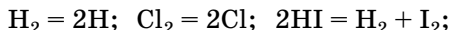
Выявление механизма химических реакций является важнейшей фундаментальной задачей химии.

Все реакции можно подразделить на простые и сложные. Простые реакции протекают в одну стадию и называются *одностадийными*, или *элементарными*. Сложные (многостадийные) реакции идут либо последовательно, либо параллельно, либо последовательно — параллельно. В свою очередь в каждой стадии реакции может участвовать одна молекула (мономолекулярные реакции), две молекулы (бимолекулярные реакции) и три молекулы (тримолекулярные реакции). Число молекул реагента, принимающих участие в простейшей (элементарной) стадии,

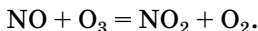
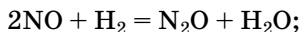
называется ее *молекулярностью*. Чаще всего встречаются мономолекулярные и бимолекулярные реакции. Реакции с молекулярностью больше трех неизвестны.

Одностадийные реакции. Относительно небольшое число реакций протекает в одну стадию. К одностадийным реакциям, например, относятся:

- реакции диссоциации



- взаимодействие монооксида азота с водородом и озоном



Одностадийные реакции, как и сложные реакции, протекают, как правило, через образование активированного комплекса (см. п. 5.2). Для одностадийных реакций порядок реакций совпадает с молекулярностью реакции, т. е. мономолекулярные, бимолекулярные и тримолекулярные реакции являются соответственно реакциями первого, второго и третьего порядка.

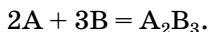
Кинетическое уравнение одностадийной химической реакции (5.3) совпадает с законом действующих масс (5.5).

Сложные реакции. К сложным относят, например, реакции, протекающие последовательно через несколько стадий или параллельно.

Большинство реакций являются многостадийными. Например, реакция



может идти через стадии

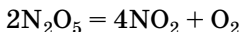


Если одна из этих стадий протекает значительно медленнее других, то эта стадия будет определять скорость

всего процесса и ее называют лимитирующей (скорость-определяющей) стадией. Скорость всей реакции будет определяться скоростью лимитирующей стадии. Например, если лимитирующей будет стадия (1), то скорость этой стадии и соответственно всей реакции будет равна

$$v = kc_A c_B.$$

В данном случае $n = 1 + 1 = 2$, т. е. порядок реакции меньше суммы стехиометрических коэффициентов ($\sum \gamma_i = 5$). Обычно лимитирующая стадия записывается как необратимая реакция, а другие стадии как обратимые реакции. Например, реакция разложения пентаоксида азота



протекает через следующие стадии:

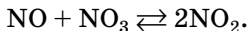
- быстрая стадия



- медленная стадия



- быстрая стадия

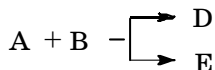


Первая стадия мономолекулярная, вторая и третья стадии — бимолекулярные. Лимитирующей является вторая стадия. В ходе реакции образуются промежуточные короткоживущие частицы (интермедиаты) NO_3 и NO . Для нахождения уравнения скорости реакции принимают, что устанавливается стационарная концентрация промежуточных частиц на основании предположения, что скорость образования интермедиатов равна скорости их расходования. Вследствие такого предположения можно определить скорость лимитирующей стадии и соответственно скорость всей реакции. Например, определив концентрацию интермедиатов (NO и NO_3), получим, что скорость второй стадии и соответственно скорость всей рассматриваемой реакции равна

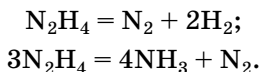
$$v = kc_{\text{N}_2\text{O}_5}.$$

Как видно, общий порядок этой реакции (равный 1) меньше суммы стехиометрических коэффициентов (равной 2) и отличается от молекулярности второй и третьей стадий (равной 2).

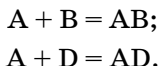
Некоторые реакции протекают по параллельным путям:



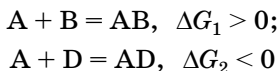
Например, реакция разложения гидразина может идти по двум параллельным путям:



В этом случае скорость реакции рассчитывается как сумма скоростей уменьшения концентрации исходного реагента, в данном случае гидразина, по каждому из двух путей. Если с одним и тем же реагентом одновременно взаимодействуют два или более веществ, то такие реакции называются сопряженными, например:



В некоторых случаях сопряжение реакций может вызывать их ускорение. Ускорение может быть вызвано образованием интермедиатов в ходе одной из реакций, которая ускоряет другую реакцию. Например, реакция $HBrO_3$ с $HAsO_2$ ускоряется при одновременном протекании реакции $HBrO_3 + HBr$ вследствие образования интермедиатов $HBrO$ и $HBrO_2$, окисляющих $HAsO_2$. Сопряжение реакций может влиять на термодинамику процессов. Например, если для реакций:



$|\Delta G_2|$ будет больше $|\Delta G_1|$, то в этих условиях становится возможным протекание первой реакции, так как изменение энергии Гиббса в результате суммарной реакции будет ниже нуля



Многие биохимические реакции в организме протекают по механизму сопряженных реакций.

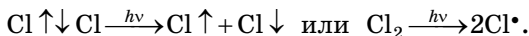
Колебательные реакции. В последние годы уделяется внимание *периодическим процессам (колебательным реакциям), характеризующимся колебаниями концентраций некоторых промежуточных соединений и соответственно скоростей превращения*. Примером такой реакции может служить открытое Б. П. Белоусовым взаимодействие лимонной кислоты с броматом, которое ускоряется ионами церия. Раствор регулярно изменяет окраску от бесцветной (Ce (III)) к желтой (Ce (IV)) и обратно. Эти процессы объясняются на основе термодинамики необратимых процессов, крупный вклад в развитие которой внес И. Р. Пригожин.

Цепные реакции. Некоторые химические реакции протекают необычно. Скорость их зависит от природы и объема сосуда, для некоторых из них характерен порог давления, ниже которого реакция не идет. При определенных условиях реакция ускоряется лавинообразно. Механизм этих реакций стал понятен после разработки теории цепных реакций. Впервые идею о возможности цепного механизма реакций высказал русский ученый Н. А. Шилов в 1905 г. Большой вклад в разработку теорий цепных реакций внес Н. Н. Семенов (Россия).

Цепные реакции начинаются со стадии инициирования, т. е. образования активных частиц, которыми могут быть возбужденные атомы, ионы и свободные радикалы. Свободные радикалы представляют собой осколки молекул, имеющие неспаренные электроны и обладающие, как и любые другие активные частицы, повышенной реакционной способностью. Активные частицы принято обозначать точкой, поставленной рядом с химическими символами, например Cl^\bullet , O^\bullet , OH^\bullet , HS^\bullet .

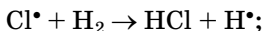
Образование активных частиц (иницирование) происходит в результате воздействия на систему светом, излучением высокой энергии, теплом и т. д. Активные частицы могут появляться и в результате протекания экзотермических химических реакций. Стадию возникновения активных частиц еще называют зарождением цепи. Например,

цепная реакция взаимодействия хлора и водорода может начинаться в результате воздействия света на молекулы хлора с образованием свободных атомов хлора:



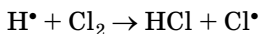
Потребление энергии на инициирование в цепных реакциях невелико, так как активируются не все молекулы, а только небольшая их доля.

В следующей стадии цепной реакции происходит рост цепи. В результате взаимодействия активных частиц с исходными молекулами образуются продукты реакции и новые активные частицы, которые также вступают в реакцию, передавая энергию возбуждения вновь образующимся частицам. Например, рост (развитие) цепи при реакции хлора с водородом протекает по реакциям



При этом число химических превращений, вызываемых одной активной частицей, определяет длину цепи. Длина цепи в некоторых реакциях может достигать тысячи превращений. Рост цепи продолжается, пока существует активная частица.

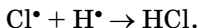
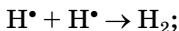
Энергия активации цепных реакций невелика (0–40 кДж/моль). Например, энергия активации реакции



составляет всего 8 кДж/моль, т. е. на 1–1,5 порядка ниже энергии активации большинства химических реакций. Поэтому цепные реакции протекают намного быстрее обычных.

Третьей стадией цепной реакции является обрыв цепи. На этой стадии происходит дезактивация или исчезновение активных частиц, что приводит к прекращению цепной реакции. Обрыв может произойти в результате столкновения активной частицы со стенками сосуда, а также при взаимодействии активной частицы с молекулами примесей или при взаимодействии частиц между собой с образованием стабильных веществ. Например, обрыв цепи

в рассматриваемом примере может произойти при реакциях



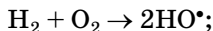
Этим объясняется влияние на скорость цепной реакции формы и материала реакционного сосуда, присутствия в сосуде инертных примесей.

Таким образом, цепные реакции идут через стадии: зарождение, рост и обрыв цепи. Вследствие образования активных частиц цепные реакции протекают быстрее реакций, идущих по обычному механизму.

Разветвленные цепные реакции. Если в ходе цепной реакции вместо одной рождаются две или более активных частиц, то происходит разветвление цепи (рис. 5.5).

Такие реакции называются разветвленными. Вследствие увеличения числа активных частиц скорость реакции возрастает лавинообразно и может завершиться взрывом. Например, взрыв гремучего газа протекает при невысоких давлениях и температуре, близкой к 5000°C по схеме:

- зарождение цепи



- рост разветвленной цепи

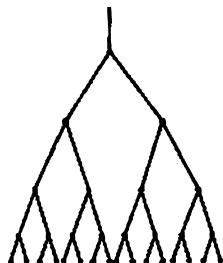
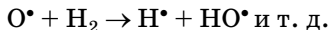
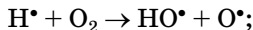
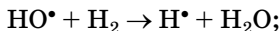


Рис. 5.5
Общая схема
реакции с разветв-
ленными цепями

Затем возникшие радикалы вызывают удвоение новых радикалов, скорость реакции резко возрастает и в конце концов происходит взрыв.

Цепные реакции в природе и в технике. По мере изучения цепных реакций выяснилось, что они не представляют собой исключение из правил, а встречаются довольно часто. По цепному механизму протекают многие реакции в атмосфере.

К цепным реакциям относится и горение топлива, т. е. реакция с кислородом, протекающая с выделением теплоты и со световым излучением. В двигателях внутреннего сгорания цепной характер реакции может вызывать микровзрывы (детонацию), для их предупреждения в топливо вводят антидетонаторы — примеси, на которых происходит обрыв цепей. При определенных условиях горение водорода и других видов топлива также может привести к взрыву. По цепному механизму протекают многие реакции полимеризации, окисления, галогенирования, высокотемпературного разложения углеводов и др. Механизм цепных реакций сложен, так как на развитие реакции влияют не только скорости зарождения, роста и обрыва цепи, но и внешние факторы, прежде всего температура, давление, скорость отвода тепла из реакционной зоны.

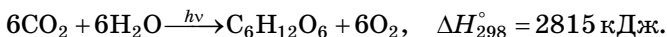
5.4.

ФОТОХИМИЧЕСКИЕ ПРОЦЕССЫ

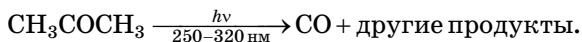
Основные понятия. Процессы, протекающие под воздействием света, получили название *фотохимических*, а раздел химии, изучающий эти процессы, называется *фотохимией*. Под воздействием квантов света $h\nu$ (h — постоянная Планка, ν — частота излучения) молекулы становятся возбужденными, т. е. активными, и могут вступать в химическое взаимодействие. Кроме того, под воздействием световой энергии могут протекать реакции, которые при обычных условиях самопроизвольно не идут ($\Delta G > 0$).

Согласно **первому закону фотохимии**, *фотохимически активным является только поглощенный свет* (Т. Гротгус). Поэтому видимый свет вызывает фотохимические реакции лишь в окрашенных веществах, т. е. в веществах, способных поглощать излучение в видимой области спектра. Например, фотосинтез происходит вследствие поглощения солнечного света зеленым красителем хлорофиллом, содержащимся в листьях растений.

Одна из основных реакций фотосинтеза в наиболее простом виде может быть представлена уравнением

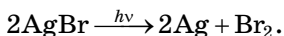


Согласно **второму закону фотохимии** (А. Эйнштейн и Штарк), *каждый поглощенный фотон вызывает первичное изменение одной молекулы. Число молекул, прореагировавших при поглощении одного кванта света, называется квантовым выходом фотохимической реакции.* В соответствии со вторым законом фотохимии теоретический квантовый выход должен быть равен единице. Например, с квантовым выходом, близким к единице, протекает реакция фоторазложения ацетона:



Квантовый выход может быть меньше единицы из-за протекания параллельных фотопроцессов и обратных химических самопроизвольных реакций. В цепных реакциях с фотохимическим инициированием квантовый выход реакции очень велик (до 10^6), поскольку энергия расходуется лишь на образование небольшой части свободных радикалов, которые затем зарождаются в ходе цепной реакции.

Фотохимические реакции в технике. Широко известны фотографические процессы с использованием светочувствительных материалов, прежде всего галогенидов серебра. Под воздействием света галогениды серебра разлагаются:



В настоящее время все больше используются несеребряные фотографические материалы, например соединения железа, хрома, диазония, некоторые полимеры.

Под воздействием света происходят также фотохромные процессы, при которых изменяется цвет соединения. К фотохромным соединениям относятся жидкие растворы и полимерные пленки, содержащие фталоцианины металлов, полициклические углеводороды и др.; стекла с микрокристаллами галогенидов серебра; кристаллы галогенидов щелочных и щелочноземельных металлов с добавками CaF_2/La , SrTiO_3/Ni ; оксид вольфрама и др. Фотохромные материалы применяются в светофильтрах, лазерах, в устройствах для регистрации, индикации и обработки оптической информации.

Фотохимические процессы используются для синтеза различных соединений, например производных циклобутана, циклогексана, фотополимеризации метилметакрилата в производстве оргстекла.

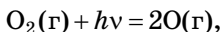
Широкое применение фотохимические процессы находят в лазерной технике. В некоторых лазерах, называемых химическими, для накопления энергии используют тепловые эффекты химических реакций, например реакции фтора с водородом.

Фотохимические реакции в верхних слоях атмосферы. Фотохимическая реакция возможна, если энергия поглощенного кванта излучения выше энергии, необходимой для протекания той или иной химической реакции. Энергия фотона равна

$$E = h\nu = hc/\lambda,$$

где h — постоянная Планка; ν — частота излучения; c — скорость света; λ — длина волны.

К наиболее важным фотохимическим процессам, протекающим в верхних слоях атмосферы (на высоте 100 км и выше), относится фотодиссоциация молекул газа и прежде всего кислорода:

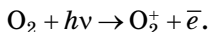
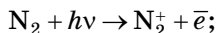


$$\Delta H_{298}^{\circ} = 495 \text{ кДж/моль } (8,2 \cdot 10^{-19} \text{ Дж/молекула}).$$

Энергией $8,2 \cdot 10^{-19}$ Дж/молекула обладают фотоны с длиной волны

$$\lambda = \frac{hc}{E} = \frac{3 \cdot 10^8 \text{ м/с} \cdot 6,6 \cdot 10^{-34} \text{ Дж} \cdot \text{с}}{8,2 \cdot 10^{-19} \text{ Дж}} = 241 \text{ нм}.$$

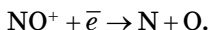
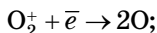
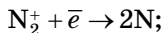
Как видно, фотодиссоциация кислорода происходит при поглощении коротковолнового (ультрафиолетового) излучения ($\lambda < 241 \text{ нм}$). Кроме фотодиссоциации кислорода, также происходит ионизация газов:



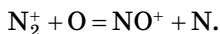
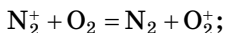
Ионизация газов приводит к появлению плазмы в верхних слоях атмосферы, которая обуславливает распространение радиоволн.

Как показывают расчеты, фотоионизация указанных газов возможна при поглощении фотонов с длиной волн 130–180 нм и ниже.

Образующиеся ионы затем рекомбинируют с образованием атомов:



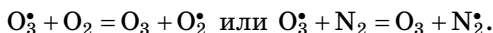
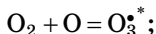
Кроме того, идут реакции переноса заряда и обмена, например:



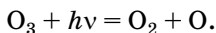
В верхних слоях атмосферы наиболее распространены атомарные кислород и азот, а также ионы NO^+ .

Рассмотренные выше реакции имеют огромное значение для жизни на Земле, так как в результате их протекания поглощается значительная часть губительных для всего живого коротковолновых солнечных лучей. Часть коротковолнового излучения проходит через этот слой и поглощается нижележащим озоновым слоем.

Озоновый слой образуется в основном по реакциям:



Скорость образования озона в стратосфере максимальна на высоте 30–50 км. Озон в свою очередь поглощает коротковолновое излучение и при этом диссоциирует

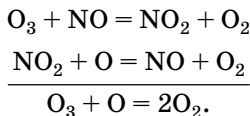


Этот процесс фотодиссоциации озона исключительно важен, так как иначе коротковолновые лучи попадали бы

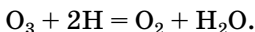
* Знак «*» означает, что частица находится в возбужденном состоянии.

на Землю. Растения и животные погибают под воздействием такого излучения.

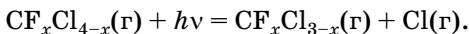
Однако озон может разлагаться при взаимодействии с некоторыми газами, и прежде всего с оксидом азота и водородом:



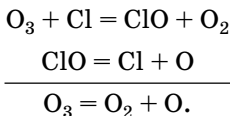
Как видно, оксиды азота при этом не расходуются, играя роль катализаторов процесса. Под воздействием водора озон восстанавливается до кислорода и воды:



Указанные процессы являются природными процессами, в результате которых установилось равновесие, обеспечивающее определенную концентрацию озона в атмосфере (или определенную толщину озонового слоя). Ученными обнаружены так называемые озоновые дыры, т. е. области с пониженной концентрацией озона или области с пониженной толщиной озонового слоя. Многие ученые связывают появление озоновых дыр с деятельностью человека, и прежде всего с неблагоприятным воздействием антропогенных хлорфторметанов (фреонов), а также антропогенного оксида азота. Хлорфторметаны оказывают неблагоприятное воздействие на озоновый слой из-за фотоллиза:



Образующийся хлор ускоряет разложение O_3 :

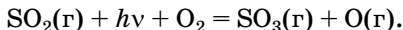


Как видно, хлор ведет себя как катализатор процесса, аналогично монооксиду азота.

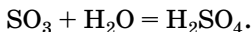
Фотохимические реакции в нижних слоях атмосферы. В тропосферу (на высоте ниже 10 км) проникает солнечное излучение с длинами волн более 300 нм. Эти лучи

взаимодействуют с компонентами тропосферы, и прежде всего с антропогенными веществами*: SO_2 , NO_2 , углеводородами и др.

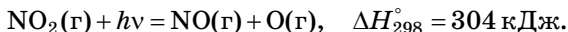
Диоксид серы окисляется до триоксида серы:



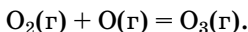
Триоксид серы реагирует с H_2O с образованием H_2SO_4 :



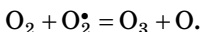
Серная кислота, растворенная в воде, выпадает на землю в виде «кислотных» дождей, вызывая многие неприятные экологические последствия. Диоксид азота разлагается под действием излучения с длиной волны ниже 393 нм:



Образующийся атомарный кислород взаимодействует с молекулярным кислородом с образованием озона:

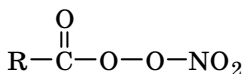


Кроме того, происходит возбуждение кислорода, который реагирует со стабильным кислородом:



Таким образом, в воздухе накапливаются активные окислители, особенно O_3 и NO . С увеличением их концентрации опасность для живых организмов возрастает.

Атомарный кислород окисляет углеводороды до альдегидов: формальдегида, ацетальдегида и др. Кроме того, при взаимодействии органических соединений с атомарным кислородом, озоном и оксидами азота образуются свободные радикалы, которые участвуют в различных реакциях с органическими соединениями, вызывающих появление очень вредных компонентов, например пероксидилнитратов:



* Антропогенные вещества — это продукты деятельности человека.

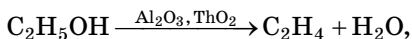
Указанные выше соединения являются составными частями фотохимического смога, возникающего в крупных городах.

Итак, под воздействием света могут протекать реакции, характеризующиеся положительным значением изменения энергии Гиббса. Световое излучение, вызывая образование свободных радикалов, также ускоряет многие химические реакции. Фотохимические реакции играют важную роль в атмосферных процессах. В верхних слоях атмосферы они поглощают энергию коротковолновых лучей, в нижних слоях атмосферы вызывают образование многих экологически вредных соединений. Благодаря энергии солнечных лучей протекает фотосинтез, обеспечивающий Землю кислородом и биологически важными веществами. Фотохимические реакции нашли широкое применение в фотографии, лазерной технике, устройствах регистрации и передачи информации и др.

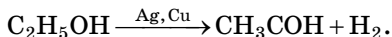
5.5. КАТАЛИЗ

Основные понятия. Наиболее мощным средством интенсификации химических реакций является применение *катализаторов*, т. е. веществ, которые ускоряют химические реакции, но не испытывают химических превращения в их результате. Явление изменения скорости реакции под воздействием катализаторов называется *катализом*.

Кроме способности ускорять реакции, многие катализаторы обладают селективностью (избирательностью). Под влиянием катализаторов реакции могут протекать избирательно, т. е. с увеличением выхода определенных продуктов. Например, этанол в присутствии оксидов алюминия и тория разлагается на этилен и воду:



а в присутствии никеля, железа, серебра или меди — на ацетальдегид и водород:



Каталитическая активность, т. е. способность ускорять реакции, многих катализаторов возрастает при добавлении небольших количеств некоторых веществ, называемых промоторами, которые без катализатора могут быть каталитически неактивными. Например, скорость окисления SO_2 на катализаторе оксиде ванадия V_2O_5 возрастает в сотни раз при добавлении в систему сульфатов щелочных металлов.

В то же время имеются вещества, которые ухудшают каталитическую активность. Их называют каталитическими ядами. Например, каталитическими ядами платиновых катализаторов являются соединения серы, мышьяка и ртути.

Следует отметить одну очень важную особенность катализаторов. Они не влияют на термодинамику реакции, т. е. не изменяют энтальпию и энергию Гиббса системы. Если изменение энергии Гиббса реакции положительно, то в присутствии катализаторов реакция не станет самопроизвольной. Катализаторы могут ускорять наступление химического равновесия, но не влияют на константу равновесия. Катализатор увеличивает константу скорости химической реакции. Так как константа равновесия равна отношению констант скоростей прямой и обратной реакций и от катализатора не зависит, следовательно, катализатор в одинаковой степени влияет на константу скоростей прямой и обратной реакций.

Механизм многих каталитических реакций очень сложен и для некоторых из них до сих пор не выяснен, однако имеются некоторые общие закономерности каталитических процессов. В настоящее время общепризнанно, что катализаторы уменьшают полную энергию активации процесса, так как каталитический процесс идет по другому пути, через другое переходное состояние, с образованием других промежуточных частиц. Активированный комплекс с участием катализаторов ABK^\ddagger имеет меньшую энергию, чем комплекс AB^\ddagger без катализаторов, поэтому энергия активации каталитической реакции ниже, чем энергия некаталитической реакции, т. е. $E_a > E_{a,k}$ (рис. 5.6).

В некоторых случаях каталитические реакции протекают с образованием не одного, а двух и более активиро-

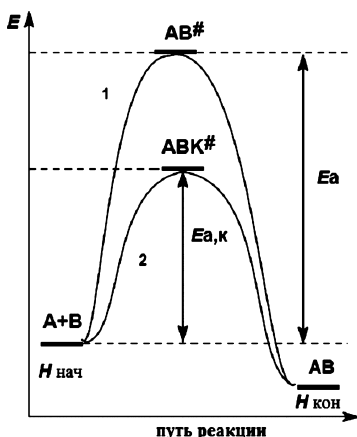


Рис. 5.6
Энергетическая диаграмма
некаталитической (1) и ката-
литической (2) реакции

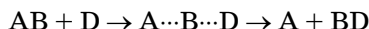
ванных комплексов. Однако суммарная энергия активации каталитического процесса все равно ниже, чем процесса без катализаторов.

Механизм катализа зависит от типа реакции. Различают гомогенный и гетерогенный катализ.

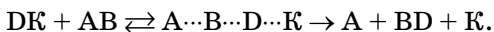
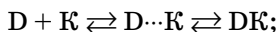
Итак, катализаторы ускоряют реакции, не изменяя термодинамику процесса. Катализаторы могут повышать выход тех или иных продуктов реакции. На активность катализатора влияют промоторы и каталитические яды. Ускорение ката-

литической реакции в основном вызывается уменьшением ее энергии активации.

Гомогенный катализ. Катализаторы, которые находятся в системе в том же фазовом состоянии, что и реагенты, называются гомогенными. Механизм гомогенного катализа можно объяснить на основе теории промежуточных соединений, большой вклад в разработку этой теории внесли П. Сабатье (Франция) и Н. Д. Зелинский (Россия). Согласно этой теории катализатор образует с реагентами промежуточные соединения, причем разложение последнего является лимитирующей стадией. Это приводит к уменьшению энергии активации реакции. Например, реакция



в присутствии катализатора К может проходить по схеме:

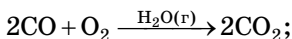


Как видим, сначала катализатор образует с реагентом промежуточное соединение DK, а затем — активирован-

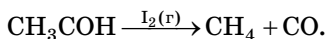
ный комплекс $A \cdots B \cdots D \cdots K$, который распадается с образованием продуктов. В суммарное уравнение реакции катализатор K не входит, т. е. в результате реакции он не изменяется.

Примерами газофазных каталитических гомогенных реакций могут быть:

- реакции окисления оксида углерода в присутствии паров воды

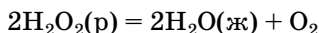


- разложение ацетальдегида, катализируемое парами иода



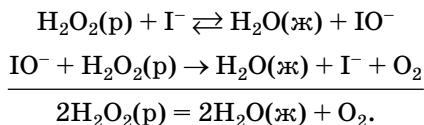
Ранее были приведены реакции разложения озона, катализируемые монооксидом азота и атомарным хлором.

Весьма распространены гомогенные каталитические реакции в жидкой фазе. Например, реакция разложения пероксида водорода:



ускоряется иодид-ионами.

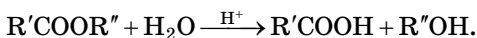
Эту реакцию можно записать в виде схемы:



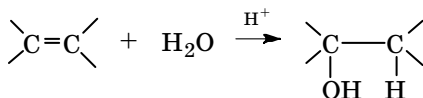
Как видно, иодид-ион в результате реакции не расходуется. Каталитическое разложение пероксида водорода под воздействием катализатора иона Fe^{2+} протекает через четыре стадии с образованием промежуточных частиц: Fe^{3+} , OH^- , HO^\bullet , HO_2^\bullet и O_2 . Суммарная энергия активации реакции уменьшается с 70 до 42 кДж/моль, а скорость реакции возрастает почти на четыре порядка. Энергия активации реакции разложения аммиака при использовании катализатора (W) снижается с 340 до 162 кДж.

Роль катализатора в растворах могут играть растворители, особенно вода, ионы водорода и гидроксид-ионы.

Катализ ионами H^+ и OH^- называют кислотно-основным. Например, ионы водорода ускоряют реакцию гидролиза эфиров:



К гомогенным каталитическим реакциям относятся также окисление этилена в водном растворе до ацетальдегида в присутствии ионов меди и ионов палладия, гидратация олефиновых углеводов, катализируемая кислотами:



Таким образом, гомогенные каталитические реакции протекают через образование промежуточных соединений, в котором участвует катализатор.

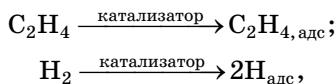
Ферментный катализ. Многие процессы, идущие в организме человека, катализируются ферментами, например превращение крахмала в глюкозу, гидролиз эфиров, расщепление белков, разложение пероксида водорода, дегидратация CO_2 из крови и др. Ферменты являются полимерами (белками) или комплексами полимеров с низкомолекулярными соединениями. Размеры их значительно превышают размеры ионов и молекул в растворах, поэтому ферменты иногда называют микрогетерогенными катализаторами. Механизм их действия имеет свою специфику, например включает образование комплекса «активный центр фермента — реагент» по типу «замок — ключ». Поэтому ферментативные катализаторы обычно выделяют в особый класс катализаторов. Многие из них значительно активнее неферментативных катализаторов. Например, фермент каталаза снижает энергию активации реакции разложения пероксида водорода в 10 раз, а скорость реакции увеличивает на более чем 10 порядков.

Гетерогенный катализ. Если катализаторы и реагенты находятся в разных фазах и имеют границу раздела, то катализ называется гетерогенным. Гетерогенными обычно являются твердые катализаторы, на поверхности которых реагируют газообразные или жидкие вещества.

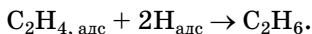
Суммарная скорость химического превращения на гетерогенном катализаторе зависит от площади его поверхности, поэтому обычно применяются катализаторы с развитой поверхностью или катализаторы, нанесенные на подложки с большой площадью поверхности (пористые угли, силикаты и др.).

Каталитический, как и любой гетерогенный процесс, включает стадию подвода реагентов в зону реакции. Если процесс лимитируется стадией переноса реагента, то применение активного катализатора теряет смысл, поэтому гетерогенные катализаторы применяют лишь для процессов, которые не лимитируются стадией переноса реагентов или продуктов реакции.

Механизм каталитических гетерогенных реакций очень сложен и зависит от природы реакции. Все каталитические гетерогенные реакции включают в себя стадии адсорбции и десорбции. За счет энергии адсорбционного взаимодействия с поверхностными атомами катализатора ослабляются, а иногда и разрываются химические связи реагирующих частиц. Например, реакция гидрогенизации этилена на катализаторе протекает через стадии адсорбции:



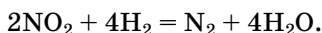
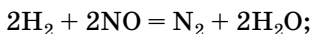
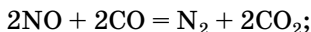
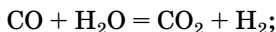
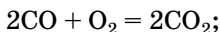
и десорбции:



Имеется несколько теорий гетерогенного катализа. Согласно теории А. А. Баландина (Россия), необходимо геометрическое соответствие между параметрами кристаллической решетки катализатора и длинами химических связей реагентов и продуктов реакции. Кроме того, должно быть оптимальное соотношение между энергиями химических связей реагентов и продуктов реакции и энергией адсорбции. В большинстве теорий предполагается, что реакция идет не на всей поверхности, а на активных центрах, т. е. на участках, на которых обеспечиваются оптимальные условия реакции. Число активных центров определяется составом поверхностного слоя, способом при-

готовления катализатора и обработки его поверхности. Обычно применяют тонкоизмельченные порошки, пористые структуры с высокоразвитой поверхностью, в том числе пористые носители с нанесенным тонким слоем катализатора, кластерного соединения или безлигандных ультрадисперсных металлических частиц (наночастиц).

Подбор катализаторов для тех или иных реакций — дело очень сложное, так как необходимы активные, стабильные, а иногда селективные катализаторы. Кроме того, важную роль играет их стоимость. Например, при подборе катализаторов нейтрализации выхлопных газов автомобилей необходимо было обеспечить селективное протекание реакции окисления CO и углеводородов и восстановления NO и NO₂:



Катализаторы нейтрализации газов не должны ускорять реакции окисления SO₂ до SO₃ и восстановления NO до NH₃. Кроме того, катализаторы должны быть устойчивы к каталитическим ядам, например к свинцу, входящему в состав антидетонационных добавок к бензину. Последнюю задачу пока не удалось решить, поэтому выпускаемые нейтрализаторы могут применяться лишь на автомобилях, работающих на бензине без добавок соединений свинца. В качестве катализаторов нейтрализации используются платиновые металлы и оксиды, например Al₂O₃ и CuO с Pt и Pd или Rh.

К наиболее распространенным промышленным катализаторам относятся Pt, Pd, Ph, Fe, Ni, CuO, RuO₂, V₂O₅, NiO, Fe₂O₃, ZnO, SiO₂, Cr₂O₃, Al₂O₃, AlCl₃, Ag₂O, WO₃, алюмосиликаты, цеолиты, комплексы и кластеры металлов. Их используют при получении аммиака, азотной и серной кислот, метанола, водорода, хлора, этилена и других продуктов химической промышленности, при крекинге угле-

водородов, получении маргарина. Расширение каталитических процессов и улучшение катализаторов обеспечивает экономию энергии и сырья. Например, применение нового катализатора в реакции синтеза метанола позволило снизить давление в 10 раз, а температуру с 350 до 270°C. Уже сейчас катализ используется при решении экологических задач, например при очистке выбросов автомобилей и сточных вод.

В дальнейшем применение катализаторов поможет также в создании экологически чистых малоотходных технологий. Важное значение имеет решение задачи увеличения срока службы катализаторов, которые с течением времени могут изменять химический и фазовый состав и дисперсность.

Итак, гетерогенные каталитические реакции начинаются со стадии адсорбции, в результате которой ослабляются или разрываются химические связи в молекулах реагентов. Для ускорения реакции применяются катализаторы с развитой поверхностью. В настоящее время нашли широкое применение различные катализаторы.

ПРИМЕРЫ РЕШЕНИЯ ЗАДАЧ

Задача 5.1. За один и тот же промежуток времени в результате гомогенных реакций в первом реакторе объемом $V_1 = 3$ л образовалось 0,03 г N_2 , во втором реакторе ($V_2 = 10$ л) — 0,51 г H_2S , в третьем реакторе ($V_3 = 5$ л) — 0,28 г CO . Какое из веществ образуется в данных условиях с наибольшей скоростью?

Решение. Скорость химической реакции равна изменению количества вещества в единицу времени в единице реакционного пространства. Для гомогенной реакции:

$$v = \pm \frac{\Delta n}{V \cdot \Delta \tau},$$

где Δn — изменение количества вещества; V — реакционный объем; $\Delta \tau$ — время протекания реакции.

Рассчитаем количество образовавшихся веществ в каждом из реакторов:

$$n_{\text{N}_2} = \frac{m_{\text{N}_2}}{M_{\text{N}_2}} = \frac{0,03}{28} = 0,001 \text{ моль};$$

$$n_{\text{H}_2\text{S}} = \frac{m_{\text{H}_2\text{S}}}{M_{\text{H}_2\text{S}}} = \frac{0,51}{34} = 0,015 \text{ моль};$$

$$n_{\text{CO}} = \frac{m_{\text{CO}}}{M_{\text{CO}}} = \frac{0,28}{28} = 0,01 \text{ моль}.$$

Так как время протекания реакций $\Delta\tau = \text{const}$, достаточно рассчитать и сравнить концентрации образовавшихся веществ в каждом реакторе:

$$c_{\text{N}_2} = \frac{n_{\text{N}_2}}{V_1} = \frac{0,001}{3} = 3,3 \cdot 10^{-4} \text{ моль/л};$$

$$c_{\text{H}_2\text{S}} = \frac{n_{\text{H}_2\text{S}}}{V_2} = \frac{0,015}{10} = 1,5 \cdot 10^{-3} \text{ моль/л};$$

$$c_{\text{CO}} = \frac{n_{\text{CO}}}{V_3} = \frac{0,01}{5} = 2 \cdot 10^{-3} \text{ моль/л}.$$

Таким образом, за одно и то же время ($\Delta\tau$) в единице реакционного пространства (1 л) в первом реакторе образуется $3,3 \cdot 10^{-4}$ моль, во втором реакторе — $1,5 \cdot 10^{-3}$ моль, в третьем реакторе — $2 \cdot 10^{-3}$ моль вещества. Следовательно, скорость образования угарного газа CO (в третьем реакторе) наибольшая.

Задача 5.2. Запишите кинетическое уравнение и определите общий порядок элементарной реакции, протекающей в газовой фазе:



Решение. Скорость реакции определяется уравнением

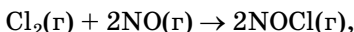
$$v = k c_{\text{A}}^a \cdot c_{\text{B}}^b.$$

Порядок реакции равен $n = a + b$, где a — частный порядок реакции по веществу А; b — частный порядок реакции по веществу В. Так как реакция элементарная, то частные порядки по веществам равны их стехиометрическим коэффициентам, т. е. $a = 2$, $b = 1$, и порядок реакции равен $n = 2 + 1 = 3$.

Таким образом, кинетическое уравнение данной реакции записывается в виде

$$v = k c_A^2 \cdot c_B.$$

Задача 5.3. Как изменится скорость прямой элементарной реакции:



если парциальное давление хлора уменьшить, а оксида азота (II) увеличить в 2 раза? Реакция проводится при постоянной температуре.

Решение. Запишем кинетическое уравнение данной реакции:

$$v = k c_{\text{Cl}_2} \cdot c_{\text{NO}}^2.$$

Связь между концентрацией и парциальным давлением для идеального газа выражается уравнением

$$c_i = p_i / RT.$$

Подставим в кинетическое уравнение концентрации реагентов, выраженные через их парциальные давления:

$$v = k c_{\text{Cl}_2} \cdot c_{\text{NO}}^2 = k p_{\text{Cl}_2} \cdot p_{\text{NO}}^2 / (RT)^3.$$

При неизменной температуре величина $k' = k / (RT)^3$ остается постоянной и выражение для скорости реакции через парциальные давления реагентов принимает вид

$$v = k' p_{\text{Cl}_2} \cdot p_{\text{NO}}^2.$$

Так как парциальное давление хлора уменьшается, а оксида азота увеличивается в 2 раза, то скорость реакции будет равна

$$v_1 = k' \frac{1}{2} p_{\text{Cl}_2} \cdot (2 p_{\text{NO}})^2 = 2 k' p_{\text{Cl}_2} \cdot p_{\text{NO}}^2 = 2v.$$

Следовательно, скорость реакции увеличивается в 2 раза.

Задача 5.4. Повышение давления в обратимой газофазной реакции $3\text{A} \rightleftharpoons \text{B}$ приводит к смещению равновесия в сторону образования продукта реакции (вещества В). Докажите это, определив, как изменяются скорости прямой и обратной реакций при увеличении давления в 5 раз.

Решение. Запишем выражение для скорости прямой и обратной реакций через парциальные давления веществ, так как концентрация вещества пропорциональна его парциальному давлению согласно уравнению $c_i = p_i/RT$:

$$\bar{v} = \bar{k} \cdot p_A^3 \quad \text{и} \quad \bar{v} = \bar{k} \cdot p_B.$$

При увеличении давления в 5 раз, соответственно вырастут и парциальные давления веществ, следовательно:

$$\bar{v}_1 = \bar{k} \cdot (5p_A)^3 = 125\bar{v} \quad \text{и} \quad \bar{v}_1 = \bar{k} \cdot 5p_B = 5\bar{v}.$$

Таким образом, скорость прямой реакции ($3A \rightarrow B$) возросла в 125 раз, а обратной ($B \rightarrow 3A$) только в 5 раз, что подтверждает смещение равновесия в сторону образования продукта реакции (вещества B).

Задача 5.5. Известно, что при некоторой температуре T константа скорости реакции:



равна $k = 0,025 \text{ с}^{-1}$.

Определите время, за которое разложилось 70% исходного вещества.

Решение. Определим порядок реакции по размерности константы ее скорости:

$$v = kc^n,$$

следовательно,

$$[v] = [k] \cdot [c]^n.$$

Подставив единицы измерения скорости и концентрации: $[\text{моль} \cdot \text{л}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}] = [\text{с}^{-1}] \cdot [\text{моль} \cdot \text{л}^{-1}]^n$, находим значение $n = 1$.

Для реакции первого порядка используем уравнение

$$\ln c = \ln c_0 - k\tau,$$

где c — концентрация вещества A в момент времени τ ; c_0 — его начальная концентрация.

Рассчитаем концентрацию вещества A в момент времени τ :

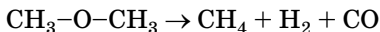
$$c = c_0 - 0,7c_0 = 0,3c_0.$$

Определим τ :

$$\ln(0,3c_0) = \ln c_0 - 0,025\tau;$$

$$\tau = \frac{\ln \frac{c_0}{0,3c_0}}{0,025} = 48 \text{ с.}$$

Задача 5.6. Допустим, что через 17 мин после начала реакции разложения диметилового эфира при $T = 504^\circ\text{C}$:



общее давление в системе удвоилось по сравнению с начальным, равным 1 атм.

Определите начальную скорость и скорость реакции в момент времени $\tau = 17$ мин.

Решение. Реакция разложения диметилового эфира относится к реакциям первого порядка. Учитывая, что концентрация вещества и его парциальное давление связаны соотношением $c_i = p_i/RT$, запишем выражение для скорости реакции через давление эфира:

$$v = k \cdot c_{\text{Эф}} = k \frac{p_{\text{Эф}}}{R \cdot T}.$$

Рассчитаем парциальное давление эфира ($p_{\text{Эф}}$) через 17 мин после начала реакции. Общее давление реакционной смеси p будет равно сумме парциальных давлений неразложившегося эфира $p_{\text{Эф}}$ и образовавшихся продуктов реакции:

$$p = p_{\text{Эф}} + p_{\text{CH}_4} + p_{\text{H}_2} + p_{\text{CO}}.$$

По уравнению реакции количество молей каждого из продуктов равно количеству молей разложившегося эфира, а так как парциальное давление пропорционально количеству вещества, то можно записать, что

$$p_{\text{CH}_4} = p_{\text{H}_2} = p_{\text{CO}} = p_0 - p_{\text{Эф}}.$$

Подставим найденные значения парциальных давлений продуктов реакции в уравнение для общего давления:

$$p = p_{\text{Эф}} + p_{\text{CH}_4} + p_{\text{H}_2} + p_{\text{CO}} = p_{\text{Эф}} + 3(p_0 - p_{\text{Эф}}).$$

По условию задачи $p_0 = 1$ атм, а $p = 2p_0 = 2$ атм, следовательно, $p_{\text{Эф}} = 0,5$ атм. Константу скорости первого порядка определим из уравнения

$$k = \frac{\ln(c_0/c)}{\tau} = \frac{\ln(p_0/p)}{\tau} = \frac{\ln(1/0,5)}{17 \cdot 60} = \frac{0,693}{1020} = 6,79 \cdot 10^{-4} \text{ с}^{-1}.$$

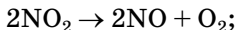
Найдем начальную скорость и скорость реакции в момент времени τ (универсальная газовая постоянная $R = 0,082 \text{ л} \cdot \text{атм} / \text{моль} \cdot \text{К}$):

$$\begin{aligned} v_0 &= k \cdot c_{0, \text{Эф}} = k \frac{p_{0, \text{Эф}}}{R \cdot T} = 6,79 \cdot 10^{-4} \frac{1}{0,082 \cdot 777} = \\ &= 1,07 \cdot 10^{-5} \text{ моль} / \text{л} \cdot \text{с}; \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} v &= k \cdot c_{\text{Эф}} = k \frac{p_{\text{Эф}}}{R \cdot T} = 6,79 \cdot 10^{-4} \frac{0,5}{0,082 \cdot 777} = \\ &= 0,53 \cdot 10^{-5} \text{ моль} / \text{л} \cdot \text{с}. \end{aligned}$$

Задача 5.7. В реакторе объемом 10 л нагрели 13,8 г двуокиси азота. Через 15 мин в результате реакции разложения NO_2 на NO и O_2 образовалось 2,4 г кислорода. Определите константу скорости, если порядок реакции равен $n = 2$.

Решение. Запишем уравнение химической реакции разложения двуокиси азота и кинетическое уравнение:



$$v_{\text{NO}_2} = k c_{\text{NO}_2}^2.$$

Для определения константы скорости второго порядка воспользуемся уравнением

$$k = \frac{1}{\tau} \left(\frac{1}{c} - \frac{1}{c_0} \right).$$

Время реакции $\tau = 15 \text{ мин} = 900 \text{ с}$. Рассчитаем начальные количество и концентрацию двуокиси азота:

$$n_{\text{NO}_2}^0 = \frac{m}{M} = \frac{13,8}{46} = 0,3 \text{ моль};$$

$$c_{0, \text{NO}_2} = \frac{n_{\text{NO}_2}^0}{V} = \frac{0,3}{10} = 0,03 \text{ моль} / \text{л}.$$

Чтобы определить количество разложившейся за 15 мин двуокиси азота найдем количество образовавшегося кислорода:

$$n_{\text{O}_2} = \frac{m}{M} = \frac{2,4}{32} = 0,075 \text{ моль}$$

и составим пропорцию по уравнению химической реакции:

2 моль NO_2 — 1 моль O_2 ;

x моль NO_2 — 0,075 моль O_2 .

Решая пропорцию, находим: $x = 2 \cdot 0,075 = 0,15$ моль.

Рассчитаем количество и концентрацию неразложившейся двуокиси азота:

$$n_{\text{NO}_2} = n_{\text{NO}_2}^0 - x = 0,3 - 0,15 = 0,15 \text{ моль};$$

$$c_{\text{NO}_2} = \frac{n_{\text{NO}_2}}{V} = \frac{0,15}{10} = 0,015 \text{ моль/л.}$$

Подставим найденные значения c_0 , c и τ в уравнение для расчета константы скорости:

$$\begin{aligned} k &= \frac{1}{\tau} \left(\frac{1}{c} - \frac{1}{c_0} \right) = \frac{1}{900} \left(\frac{1}{0,015} - \frac{1}{0,03} \right) = \\ &= \frac{0,03 - 0,015}{900 \cdot 0,015 \cdot 0,03} = \frac{0,015}{0,405} = 0,037 \text{ моль/л} \cdot \text{с.} \end{aligned}$$

Задача 5.8. Рассчитайте изменение скорости химической реакции при повышении температуры от 150 до 320°C, если энергия активации $E_a = 80$ кДж/моль.

Р е ш е н и е. Запишем уравнение, связывающее скорости реакции при двух температурах:

$$\ln(v_2 / v_1) = \frac{E_a}{R} \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right).$$

Выразим значения температур в Кельвинах: $T_1 = 150 + 273 = 423$ К и $T_2 = 320 + 273 = 593$ К. Подставим найденные величины в уравнение:

$$\ln(v_2 / v_1) = \frac{E_a}{R} \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right) = \frac{80 \cdot 10^3}{8,31} \left(\frac{1}{423} - \frac{1}{593} \right) = 6,52.$$

Рассчитаем увеличение скорости при повышении температуры от 150 до 320°C:

$$\frac{v_2}{v_1} = e^{6,52} = 678,6.$$

Задача 5.9. Скорость химической реакции уменьшилась в 10,5 раз при понижении температуры от 400 до 360 К. Определите температурный коэффициент реакции и энергию активации.

Решение. Для определения температурного коэффициента запишем правило Вант-Гоффа:

$$\frac{v_2}{v_1} = \gamma^{(T_2 - T_1)/10},$$

где v_2 и v_1 — скорости реакции при температурах T_2 и T_1 ; γ — температурный коэффициент реакции.

Подставим данные из условия задачи:

$$\frac{v_2}{v_1} = \frac{1}{10,5} = \gamma^{(360 - 400)/10} = \gamma^{-4}$$

и рассчитаем температурный коэффициент:

$$\gamma = \sqrt[4]{10,5} = 1,8.$$

Определим энергию активации по уравнению

$$E_a = \frac{R \cdot T_1 \cdot T_2 \cdot \ln \frac{v_2}{v_1}}{T_2 - T_1} = \frac{8,31 \cdot 400 \cdot 360 \cdot \ln \frac{1}{10,5}}{360 - 400} = 70,3 \text{ кДж}.$$

Задача 5.10. Как изменится скорость реакции, протекающей при $T = 373$ К, если ее энергию активации уменьшить на 10 кДж?

Решение. Пусть v_1 — скорость реакции с энергией активации E_a . Зависимость скорости реакции от энергии активации и температуры (при неизменной концентрации реагентов) описывается уравнением

$$v_1 = v_0 e^{-E_a/(RT)}.$$

Если уменьшить энергию активации на 10 кДж, то скорость реакции будет равна

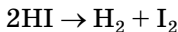
$$v_2 = v_0 e^{-(E_a - 10000)/(RT)}.$$

Разделим второе уравнение на первое и получим

$$\frac{v_2}{v_1} = e^{10000/(RT)} = e^{10000/(8,31 \cdot 373)} = e^{3,23} = 25.$$

Таким образом, при понижении энергии активации на 10 кДж скорость реакции при $T = 373$ К увеличивается в 25 раз.

Задача 5.11. Определите концентрацию реагента, при которой скорость реакции



равна $54 \cdot 10^{-8}$ моль \cdot л $^{-1} \cdot$ с $^{-1}$ (константа скорости $6 \cdot 10^{-6}$ л \cdot моль $^{-1} \cdot$ с $^{-1}$).

Решение. Определим порядок реакции по размерности константы ее скорости:

$$v = kc^n,$$

следовательно, $[v] = [k] \cdot [c]^n$.

Подставив единицы измерения скорости и концентрации: $[\text{моль} \cdot \text{л}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}] = [\text{л} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}] \cdot [\text{моль} \cdot \text{л}^{-1}]^n$, находим значение $n = 2$ (т. е. порядок реакции совпадает со стехиометрическим коэффициентом в уравнении реакции). Запишем кинетическое уравнение и рассчитаем концентрацию реагента:

$$v = kc_{\text{HI}}^2;$$

$$c_{\text{HI}} = \sqrt{\frac{v}{k}} = \sqrt{\frac{54 \cdot 10^{-8}}{6 \cdot 10^{-6}}} = 0,3 \text{ моль / л.}$$

Задача 5.12. В реакции разложения второго порядка при температуре 80°C за 15 мин было израсходовано 90% исходного вещества с начальной концентрацией 0,6 моль/л. Определите температуру, при которой такая же степень превращения будет достигнута за 1 мин, если начальная концентрация вещества равна 0,8 моль/л, а энергия активации данной реакции составляет 176 кДж/моль.

Решение. Если в результате реакции было израсходовано 90% вещества, то концентрация неразложившегося вещества будет равна $c = c_0 - 0,9c_0 = 0,1c_0$. Используя условия задачи, рассчитаем константу скорости реакции второго порядка при температуре $T_1 = 80 + 273 = 353 \text{ K}$:

$$k_1 = \frac{1}{\tau} \left(\frac{1}{c} - \frac{1}{c_0} \right) = \frac{c_0 - c}{\tau \cdot c \cdot c_0} = \frac{0,6 - 0,1 \cdot 0,6}{15 \cdot 60 \cdot 0,6 \cdot 0,1 \cdot 0,6} = \frac{0,54}{32,4} =$$

$$= 16,67 \cdot 10^{-3} \text{ л} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}.$$

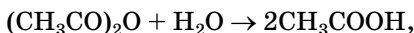
Найдем константу скорости реакции при неизвестной температуре T_2 :

$$k_2 = \frac{1}{\tau} \left(\frac{1}{c} - \frac{1}{c_0} \right) = \frac{c_0 - c}{\tau \cdot c \cdot c_0} = \frac{0,8 - 0,1 \cdot 0,8}{1 \cdot 60 \cdot 0,8 \cdot 0,1 \cdot 0,8} = \frac{0,72}{38,4} = 18,75 \cdot 10^{-2} \text{ л} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}.$$

Для определения температуры T_2 воспользуемся уравнением

$$\begin{aligned} \ln(k_2 / k_1) &= \frac{E_a}{R} \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right); \\ T_2 &= \frac{E_a \cdot T_1}{E_a - RT_1 \ln \frac{k_2}{k_1}} = \\ &= \frac{176 \cdot 10^3 \cdot 353}{176 \cdot 10^3 - 8,31 \cdot 353 \ln \frac{18,75 \cdot 10^{-2}}{16,67 \cdot 10^{-3}}} = 368 \text{ К}. \end{aligned}$$

Задача 5.13. Установите порядок реакции



если известны начальная концентрация уксусного ангидрида $c_0 = 0,4$ моль/л и зависимость концентрации образовавшейся уксусной кислоты c_k от времени τ

| τ , мин | 5 | 10 | 15 | 20 |
|----------------|-------|-------|-------|-------|
| c_k , моль/л | 0,161 | 0,290 | 0,388 | 0,475 |

Р е ш е н и е. Предположим, что данная реакция 1-го порядка, тогда константа скорости рассчитывается по уравнению

$$k_1 = \frac{1}{\tau} \ln \frac{c_0}{c}.$$

Для определения концентрации уксусного ангидрида в момент времени τ воспользуемся стехиометрическими коэффициентами в уравнении реакции: из 1 моль уксусного ангидрида образуется 2 моль уксусной кислоты, следовательно, концентрация уксусного ангидрида $c = c_0 - 0,5c_k$. Рассчитаем для каждого момента времени τ концентрацию реагента и константу скорости:

$$\tau = 5 \text{ мин}, \quad c = 0,4 - 0,5 \cdot 0,161 = 0,320 \text{ моль/л},$$

$$k_1 = \frac{1}{5} \ln \frac{0,4}{0,32} = 0,045 \text{ мин}^{-1};$$

$$\tau = 10 \text{ мин}, \quad c = 0,4 - 0,5 \cdot 0,290 = 0,255 \text{ моль/л},$$

$$k_1 = \frac{1}{10} \ln \frac{0,4}{0,255} = 0,045 \text{ мин}^{-1};$$

$$\tau = 15 \text{ мин}, \quad c = 0,4 - 0,5 \cdot 0,388 = 0,206 \text{ м/моль},$$

$$k_1 = \frac{1}{15} \ln \frac{0,4}{0,206} = 0,044 \text{ мин}^{-1};$$

$$\tau = 20 \text{ мин}, \quad c = 0,4 - 0,5 \cdot 0,475 = 0,163 \text{ моль/л},$$

$$k_1 = \frac{1}{20} \ln \frac{0,4}{0,163} = 0,045 \text{ мин}^{-1}.$$

На основании постоянства значения константы скорости можно сделать вывод, что порядок реакции $n = 1$.

Задача 5.14. Во сколько раз скорость реакции третьего порядка



при начальных концентрациях реагентов $c_{0A} = 3$ моль/л и $c_{0B} = 2,8$ моль/л будет больше скорости реакции, когда концентрация вещества А уменьшится до $c_A = 2$ моль/л?

Решение. Запишем кинетическое уравнение реакции:

$$v = kc_A^2 c_B.$$

Рассчитаем скорость реакции при начальных концентрациях реагентов:

$$v_1 = kc_{0A}^2 c_{0B} = k(3)^2 \cdot 2,8 = 25,2k.$$

Чтобы определить скорость реакции в момент времени, когда концентрация вещества А уменьшится до 2 моль/л, надо знать, как изменилась концентрация вещества В. Из уравнения реакции следует, что вещества А и В реагируют в мольных отношениях 2:1. Если концентрация вещества А уменьшилась на 1 моль/л ($3 - 2 = 1$), то концентрация вещества В уменьшилась на 0,5 моль/л и стала равна $c_B = 2,8 - 0,5 = 2,3$.

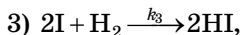
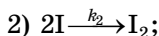
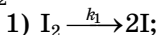
Рассчитаем скорость реакции:

$$v_2 = kc_A^2 c_B = k(2)^2 \cdot 2,3 = 9,2k.$$

Определим, во сколько раз скорость реакции v_1 больше v_2 :

$$\frac{v_1}{v_2} = \frac{k \cdot 25,2}{k \cdot 9,2} = 2,7.$$

Задача 5.15. На основании предложенного механизма газофазной реакции образования иодида водорода $H_2 + I_2 \rightarrow 2HI$:



выведите выражение для скорости образования продукта, используя метод стационарных концентраций.

Решение. В соответствии с предложенным механизмом скорость реакции образования продукта реакции определяется скоростью третьей стадии:

$$v_{HI} = k_3 \cdot c_I^2 \cdot c_{H_2}.$$

В это уравнение входит концентрация атомов иода I (промежуточного вещества — интермедиата). Атомы иода участвуют во всех трех стадиях реакции: на первой стадии интермедиат образуется, а на второй и третьей — расходуется.

Согласно принципам материального баланса и независимости протекания реакций скорость изменения концентрации промежуточного вещества будет равна:

$$v_I = k_1 c_{I_2} - k_2 c_I^2 - k_3 c_I^2 c_{H_2}.$$

Выразим концентрацию промежуточного вещества, используя метод стационарных концентраций (концентрация промежуточных частиц постоянна во времени, а скорость их образования равна скорости расходования), т. е. $v_I = 0$:

$$v_I = k_1 c_{I_2} - k_2 c_I^2 - k_3 c_I^2 c_{H_2} = 0;$$

$$c_I^2 = \frac{k_1 c_{I_2}}{k_2 + k_3 c_{H_2}}.$$

Тогда скорость образования продукта реакции будет равна

$$v_{HI} = k_3 \cdot c_I^2 \cdot c_{H_2} = \frac{k_3 k_1 c_{I_2} c_{H_2}}{k_2 + k_3 c_{H_2}}.$$

Задача 5.16. Определите квантовый выход реакции фотолиза галогенметана под действием излучения с длиной волны $\lambda = 182$ нм, если поглощение 805 Дж энергии привело к разложению двух молей вещества.

Решение. Квантовый выход (Φ) фотохимической реакции равен числу молекул, прореагировавших при поглощении одного кванта света.

Энергия одного кванта равна

$$E = h\nu = hc/\lambda = 6,626 \cdot 10^{-34} \cdot 3 \cdot 10^8 / 182 \cdot 10^{-9} = 1,1 \cdot 10^{-18} \text{ Дж},$$

где h — постоянная Планка, $h = 6,626 \cdot 10^{-34}$ Дж·с; c — скорость света в вакууме, $c = 3 \cdot 10^8$ м/с; λ — длина волны излучения, $\lambda = 182 \cdot 10^{-9}$ м.

Найдем число поглощенных квантов света: $x = 805 / 1,1 \cdot 10^{-18} = 732 \cdot 10^{18}$. Согласно условию задачи поглощение веществом $732 \cdot 10^{18}$ квантов света привело к разложению $2N_A = 2 \cdot 6,02 \cdot 10^{23}$ молекул галогенметана, следовательно, при поглощении одного кванта света прореагирует Φ молекул:

$$\Phi = 2 \cdot 6,02 \cdot 10^{23} / 732 \cdot 10^{18} = 1,6 \cdot 10^3.$$

Один моль вещества содержит $6,02 \cdot 10^{23}$ (N_A — число Авогадро) молекул, а два моля — $2 \cdot N_A = 2 \cdot 6,02 \cdot 10^{23}$ молекул.

Рассчитаем квантовый выход (Φ) реакции, т. е. сколько молекул прореагирует при поглощении одного кванта света:

$$\Phi = 2 \cdot 6,02 \cdot 10^{23} / 732 \cdot 10^{18} = 1,6 \cdot 10^3.$$

Такое значение квантового выхода характерно для цепных реакций.

ЗАДАЧИ ДЛЯ САМОСТОЯТЕЛЬНОГО РЕШЕНИЯ

5.1. Скорость реакции: $\text{Cl}_2(\text{г}) + 2\text{NO}(\text{г}) \rightarrow 2\text{NOCl}(\text{г})$, рассчитанная по изменению концентрации хлора, равна v_{Cl_2} . Определите, во сколько раз будет больше или меньше скорость реакции, рассчитанная по изменению концентрации оксида азота (II).

5.2. Рассчитайте коэффициенты в уравнении элементарной реакции: $aA + bB \rightarrow cC + dD$, если известны относительные скорости реакции, рассчитанные по изменению концентраций веществ А, В, С и D: $v_A = 7,5$; $v_B = 5$; $v_C = 2,5$; $v_D = 10$.

5.3. Какая из реакций разложения протекает быстрее, если в реакторах одного объема за одинаковый промежуток времени были израсходованы 20 г сероводорода и 30 г сернистого газа?

5.4. Запишите кинетическое уравнение для элементарной реакции: $2Cl_2O(g) + F_2(g) \rightarrow 2FCIO_2(g)$. Определите частные порядки по реагентам и общий порядок реакции.

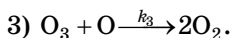
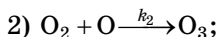
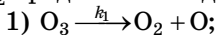
5.5. Приведено кинетическое уравнение реакции: $v = kc_A^2c_B$. Определите порядок реакции и размерность ее константы.

5.6. Выведите кинетическое уравнение реакции $aA + bB \rightarrow cC$, если при повышении концентрации вещества А в 2 раза скорость реакции увеличилась в 4 раза, а при понижении концентрации вещества В в 2 раза скорость реакции не изменилась.

5.7. Как повлияет увеличение давления в 2 раза ($T = \text{const}$) на скорость газофазной реакции (прямой и обратной): $A + B \rightleftharpoons 2D$? Приведет ли повышение давления к смещению равновесия в данной системе?

5.8. В элементарной гомогенной реакции $A + B \rightarrow 2C$ при начальных концентрациях веществ А и В, равных по 2,5 моль/л, скорость реакции составляет $3,34 \cdot 10^{-5}$ моль·л⁻¹·с⁻¹. Рассчитайте константу скорости и скорость реакции, когда концентрация вещества С будет равна 1,4 моль/л.

5.9. Для реакции термического разложения озона $2O_3 \rightarrow 3O_2$ предложен следующий механизм:



Выведите уравнение для скорости распада O_3 , используя метод стационарных концентраций.

5.10. Энергия активации реакции разложения перекиси водорода $2H_2O_2 \rightarrow 2H_2O + O_2$ в присутствии фермента

каталазы уменьшается на 63 кДж. Определите, как при этом изменяется скорость этой реакции при $T = 298 \text{ К}$?

5.11. Изотоп ^{210}Po имеет период полураспада $\tau_{1/2} = 138$ суток. Рассчитайте константу скорости распада и время, в течение которого активность изотопа уменьшится на 30%. Реакции радиоактивного распада описываются кинетическим уравнением первого порядка.

5.12. Как изменилась энергия активации процесса разложения перекиси водорода $2\text{H}_2\text{O}_2 \rightarrow 2\text{H}_2\text{O} + \text{O}_2$ в присутствии платинового катализатора, если скорость реакции увеличилась в 10^6 раз при 298 К ?

5.13. За три дня активность изотопа ^{131}I уменьшилась на 23%. Определите константу скорости распада, период полураспада и время, в течение которого распадается 75% исходного количества изотопа. Реакции радиоактивного распада описываются кинетическим уравнением первого порядка.

5.14. Известно, что константа скорости прямой реакции при 298 К равна $\bar{k} = 4,51 \cdot 10^{-3}$, а константа скорости обратной реакции — $\bar{k} = 1,32 \cdot 10^{-5}$. Определите изменение стандартной энергии Гиббса реакции при 298 К .

5.15. При некоторой температуре T и начальных концентрациях реагентов $c_{\text{H}_2} = c_{\text{I}_2} = 0,05$ моль/л скорость реакции $\text{H}_2 + \text{I}_2 \rightarrow 2\text{HI}$ равна $4,99 \cdot 10^{-5}$ моль/л·с. Определите константу скорости и время, в течение которого концентрация реагентов уменьшится в 5 раз.

5.16. Определите скорость химической реакции $\text{A} + \text{B} \rightarrow \text{C}$ в момент времени $\tau_{1/2}$, когда прореагировала половина исходного вещества А, если начальные концентрации веществ $c_{0\text{A}} = c_{0\text{B}} = 0,4$ моль·л $^{-1}$, а константа скорости $4,3 \cdot 10^{-4}$ л·моль $^{-1}$ ·с $^{-1}$. Рассчитайте время полупревращения $\tau_{1/2}$.

5.17. Для реакции первого порядка $\text{N}_2\text{O}_5 \rightarrow 2\text{NO}_2 + 1/2\text{O}_2$ найдите энергию активации и предэкспоненциальный множитель, если известны константы скорости при двух температурах: $k_1 = 3,46 \cdot 10^{-5} \text{ с}^{-1}$ при $T = 298 \text{ К}$ и $k_2 = 1,5 \cdot 10^{-3} \text{ с}^{-1}$ при $T = 328 \text{ К}$.

5.18. Квантовый выход фотохимической реакции: $2[\text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]^{3-} \rightarrow 2\text{Fe}^{2+} + 5\text{C}_2\text{O}_4^{2-} + 2\text{CO}_2$ равен 0,01 при об-

лучении красным светом с длиной волны $\lambda = 700$ нм. Определите объем выделившегося углекислого газа (условия считать нормальными), если полная энергия, поглощенная оксалатным комплексом Fe^{3+} , равна 374 кДж.

5.19. Рассчитайте константу скорости и определите порядок реакции образования фосгена $\text{CO} + \text{Cl}_2 \rightarrow \text{COCl}_2$ на основании зависимости общего давления в системе от времени протекания процесса при $T = 300$ К. Для проведения реакции использовали равные концентрации реагентов.

| | | | | |
|------------------------|-------|-------|-------|-------|
| τ , мин | 0 | 10 | 20 | 30 |
| $P_{\text{общ}}$, атм | 0,492 | 0,487 | 0,483 | 0,479 |

5.20. Для проведения фотолиза 5 молей вещества потребовалось 2030 кДж энергии. Определите длину волны излучения, с помощью которого можно провести данную реакцию, если квантовый выход реакции равен единице.

5.21. При температуре T определена зависимость времени полупревращения эфира от его начальной концентрации c_0 :

| | | | |
|----------------|------|-------|-------|
| $\tau_{1/2}$ | 18 с | 45 с | 3 мин |
| c_0 , моль/л | 0,01 | 0,004 | 0,001 |

Определите константу скорости и порядок реакции: $\text{CH}_3\text{COOC}_2\text{H}_5 + \text{NaOH} \rightarrow \text{CH}_3\text{COONa} + \text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$. Начальные концентрации щелочи и эфира равны.

5.22. Элементарная реакция $3\text{A} \rightarrow \text{B} + \text{C}$ завершается на 50% в течение 48 мин, если начальная концентрация вещества А равна 0,3 моль/л. Какой должна быть начальная концентрация вещества А, чтобы время полупревращения сократилось до 6 мин при той же температуре?

МНОГОВАРИАНТНЫЕ ЗАДАЧИ

5.1. Запишите кинетическое уравнение, определите порядок элементарной односторонней реакции и размерность константы ее скорости.

5.2. Используя значения v_0 (начальная скорость реакции при T_1) и $c_{0\text{A}}$ (начальная концентрация вещества А), определите константу скорости и период полупревращения при T_1 (табл. 5.1).

Таблица 5.1

Исходные данные к задачам

| № варианта | Реакция | c_{0A} , моль/л | T_1 , °C | v_0 , моль/л·с | $c_{тв}$, моль/л | E_a , кДж/моль | ΔE_a | T_2 , °C |
|------------|-----------------------------|-------------------|------------|----------------------|-------------------|------------------|--------------|------------|
| 1 | $A \rightarrow B$ | 0,3 | 10 | $1,2 \cdot 10^{-4}$ | 0,1 | 67 | -17 | 69 |
| 2 | $2A \rightarrow B + C + 2D$ | 1,2 | 41 | $1,44 \cdot 10^{-3}$ | 0,2 | 101 | +19 | 72 |
| 3 | $3A \rightarrow 2B$ | 2,4 | 18 | $8,3 \cdot 10^{-3}$ | 0,4 | 72 | -12 | 89 |
| 4 | $2A \rightarrow B + 2C$ | 0,8 | 32 | $6,32 \cdot 10^{-3}$ | 0,1 | 138 | +22 | 78 |
| 5 | $A \rightarrow B + 2C + D$ | 1,9 | 12 | $4,56 \cdot 10^{-3}$ | 0,6 | 231 | -31 | 93 |
| 6 | $2A \rightarrow B$ | 1,3 | 16 | $2,21 \cdot 10^{-3}$ | 0,3 | 83 | +17 | 87 |
| 7 | $A \rightarrow B + 2C + D$ | 2,1 | 9 | $4,62 \cdot 10^{-3}$ | 0,7 | 103 | -33 | 66 |
| 8 | $3A \rightarrow B + C$ | 0,6 | 39 | $3,02 \cdot 10^{-3}$ | 0,02 | 236 | +24 | 91 |
| 9 | $A \rightarrow B + C + 2D$ | 1,5 | 43 | $3,75 \cdot 10^{-3}$ | 0,9 | 94 | -14 | 95 |
| 10 | $3A \rightarrow B$ | 0,9 | 26 | $2,11 \cdot 10^{-2}$ | 0,1 | 58 | +52 | 86 |
| 11 | $A \rightarrow B + C + 2D$ | 2,0 | 52 | $1,4 \cdot 10^{-3}$ | 0,8 | 102 | -22 | 94 |
| 12 | $2A \rightarrow 2B + C$ | 0,7 | 4 | $9,8 \cdot 10^{-4}$ | 0,3 | 197 | +13 | 73 |
| 13 | $A \rightarrow 2B$ | 2,8 | 29 | $5,88 \cdot 10^{-3}$ | 0,9 | 97 | -27 | 85 |
| 14 | $3A \rightarrow B + C + D$ | 1,4 | 12 | $8,23 \cdot 10^{-3}$ | 0,06 | 278 | +22 | 92 |
| 15 | $2A \rightarrow B + C$ | 2,6 | 5 | $1,22 \cdot 10^{-2}$ | 0,5 | 147 | -37 | 68 |

Продолжение табл. 5.1

| № варианта | Реакция | c_{0A} , моль/л | T_1 , °C | v_0 , моль/л·с | $c_{тB}$, моль/л | E_a , кДж/моль | ΔE_a | T_2 , °C |
|------------|-----------------------------|-------------------|------------|----------------------|-------------------|------------------|--------------|------------|
| 16 | $3A \rightarrow B + 2C + D$ | 1,1 | 34 | $1,2 \cdot 10^{-2}$ | 0,03 | 285 | +15 | 79 |
| 17 | $A \rightarrow B + C$ | 2,3 | 28 | $5,29 \cdot 10^{-3}$ | 0,7 | 42 | -12 | 93 |
| 18 | $3A \rightarrow B + C + D$ | 1,6 | 49 | $1,15 \cdot 10^{-2}$ | 0,15 | 68 | +32 | 88 |
| 19 | $2A \rightarrow 3B$ | 2,7 | 6 | $5,83 \cdot 10^{-3}$ | 0,6 | 256 | -46 | 96 |
| 20 | $3A \rightarrow 2B + C$ | 1,8 | 44 | $1,75 \cdot 10^{-3}$ | 0,14 | 103 | +17 | 98 |
| 21 | $2A \rightarrow 2B + C + D$ | 0,2 | 30 | $7,6 \cdot 10^{-4}$ | 0,03 | 90 | -20 | 74 |
| 22 | $A \rightarrow 3B$ | 2,2 | 27 | $3,3 \cdot 10^{-3}$ | 0,9 | 74 | +16 | 61 |
| 23 | $2A \rightarrow B + C + D$ | 1,1 | 45 | $3,15 \cdot 10^{-3}$ | 0,07 | 269 | -19 | 86 |
| 24 | $3A \rightarrow 2B + C + D$ | 2,5 | 15 | $2,5 \cdot 10^{-2}$ | 0,26 | 152 | +18 | 72 |
| 25 | $2A \rightarrow B + 2C + D$ | 0,4 | 56 | $1,41 \cdot 10^{-3}$ | 0,02 | 247 | -27 | 99 |
| 26 | $A \rightarrow 2B + C$ | 2,9 | 7 | $7,83 \cdot 10^{-3}$ | 0,5 | 85 | +15 | 67 |
| 27 | $3A \rightarrow B + 2C$ | 1,7 | 35 | $5,40 \cdot 10^{-4}$ | 0,2 | 96 | -26 | 100 |
| 28 | $A \rightarrow B + C + D$ | 2,4 | 46 | $4,8 \cdot 10^{-3}$ | 0,8 | 291 | +19 | 75 |
| 29 | $2A \rightarrow B + C + D$ | 3,0 | 8 | $4,5 \cdot 10^{-3}$ | 0,1 | 70 | -20 | 56 |
| 30 | $A \rightarrow 2B + C + D$ | 0,5 | 17 | $5 \cdot 10^{-4}$ | 0,4 | 129 | +31 | 71 |

5.3. Определите промежуток времени τ , в течение которого концентрация продукта реакции В достигнет значения c_{TB} при T_1 . Рассчитайте скорость реакции в момент времени τ и сравните ее с начальной скоростью. Сделайте вывод о влиянии концентрации реагента на величину скорости реакции.

5.4. Используя значение энергии активации реакции E_a , определите предэкспоненциальный множитель в уравнении Аррениуса. Во сколько раз изменится скорость реакции при повышении или понижении энергии активации на величину ΔE_a при T_1 ? Сделайте вывод о влиянии энергии активации на величину скорости реакции.

5.5. Определите константу скорости реакции при T_2 . Рассчитайте, во сколько раз изменится начальная скорость реакции при повышении температуры от T_1 до T_2 . Сделайте вывод о влиянии температуры на величину скорости реакции.

ОТВЕТЫ НА ЗАДАЧИ ДЛЯ САМОСТОЯТЕЛЬНОГО РЕШЕНИЯ К ГЛАВЕ 5

5.1. Увеличится в 2 раза. **5.2.** $a = 3$, $b = 2$, $c = 1$, $d = 4$.
5.3. $\nu_{\text{H}_2\text{S}} > \nu_{\text{SO}_2}$. **5.4.** $\nu = kC_{\text{Cl}_2\text{O}}^2 \cdot C_{\text{F}_2}$, $n = 2 + 1 = 3$. **5.5.** $n = 3$,
 $[k] = \text{л}^2 \cdot \text{моль}^{-2} \cdot \text{с}^{-1}$. **5.6.** $\nu = kC_{\text{A}}^2$. **5.7.** Увеличится в 4 раза;
 нет. **5.8.** $k = 5,34 \cdot 10^{-6} \text{ л} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$; $\nu = 1,73 \cdot 10^{-5} \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$.
5.9. $\nu_{\text{O}_3} = \frac{2k_3k_1c_{\text{O}_3}^2}{k_2c_{\text{O}_2} + k_3c_{\text{O}_3}}$. **5.10.** Увеличится в 10^{11} раз. **5.11.** $k =$
 $= 5 \cdot 10^{-3} \text{ сут}^{-1}$, $\tau = 71 \text{ сут}$. **5.12.** 34 кДж. **5.13.** $k = 8,66 \cdot 10^{-2}$
 сут^{-1} , $\tau_{1/2} = 8 \text{ сут}$, $\tau = 16 \text{ сут}$. **5.14.** 14,45 кДж. **5.15.** $k =$
 $= 19,95 \cdot 10^{-3} \text{ л} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$, $\tau_{1/2} = 66,8 \text{ мин}$. **5.16.** $\nu = 1,72 \cdot 10^{-5}$
 $\text{моль} \cdot \text{л}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$; $\tau_{1/2} = 97 \text{ мин}$. **5.17.** $E_a = 102 \text{ кДж}$, $k_0 =$
 $= 2,86 \cdot 10^{13} \text{ с}^{-1}$. **5.18.** $V = 0,5 \text{ л}$. **5.19.** $k = 0,003 \text{ л} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$;
 $n = 2$. **5.20.** $\lambda = 295 \text{ нм}$. **5.21.** $n = 2$; $k = 5,56 \text{ л} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$.
5.22. $c_{\text{O}_A} = 0,85 \text{ моль/л}$.

ГЛАВА 6

РАСТВОРЫ

6.1. ОБЩИЕ ПОНЯТИЯ

Растворы — это гомогенные многокомпонентные системы, состав которых может в некоторых пределах непрерывно меняться без скачкообразного изменения свойств. Окружающий нас мир во многом состоит из растворов. Атмосферу, Мировой океан, многие минералы можно рассматривать как композиции растворов. *Истинные растворы* содержат атомы, молекулы, ионы, размеры которых обычно не превышают $5 \cdot 10^{-9}$ м (5 нм). Различают *газовые*, *жидкие* и *твердые* растворы. Все компоненты растворов термодинамически равноценны. Условно их обычно делят на *растворенные вещества* и *растворитель*, который не меняет своего фазового состояния при образовании раствора и концентрация которого выше, чем других компонентов.

Газовые растворы, или газовые смеси. В газообразном состоянии частицы слабо взаимодействуют друг с другом, поэтому газовый 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 невысоких давлениях газы смешиваются друг с другом в любых соотношениях.

Твердые растворы. Твердые растворы — это фазы переменного состава, в которых атомы различных элемен-

тов расположены в общей кристаллической решетке. Кристаллические тела способны образовывать твердые растворы в большинстве случаев с узкими пределами концентраций растворяющегося компонента. Однако известны системы с полной взаимной растворимостью, например Cu–Ag и Ag–Au.

Различают твердые растворы *замещения* и *внедрения*. В твердых растворах замещения частицы растворяющегося компонента (атомы, ионы, молекулы) замещают в узлах решетки частицы основного компонента. Растворы замещения образуются, когда размеры частиц примерно одинаковы и кристаллические решетки однотипны, в том числе и по характеру химической связи. Если частицы компонентов существенно различаются по размерам, то происходит внедрение частиц одного компонента в междоузлия решетки другого компонента и образуется твердый раствор внедрения. Примерами твердых растворов внедрения могут служить растворы водорода, азота, кислорода и других неметаллов в металлах.

Жидкие растворы. К жидким растворам относят растворы газов, жидкостей и твердых веществ в жидких растворителях. В зависимости от природы растворителя различают *водные* и *неводные* растворы.

По наличию или отсутствию электролитической диссоциации растворенного вещества на ионы различают *растворы электролитов* и *растворы неэлектролитов*.

Многие химические реакции, в том числе технические и жизненно важные, протекают в жидких растворах. Свойства таких растворов, особенно водных, являются наиболее изученными и будут рассмотрены подробнее ниже.

6.2. КОНЦЕНТРАЦИЯ РАСТВОРОВ

Концентрацией называют отношение количества или массы вещества, содержащегося в растворе, к объему или массе раствора или растворителя. Наиболее распространены следующие способы выражения концентрации растворов:

- *молярная концентрация*, c_B — отношение числа молей вещества, содержащегося в растворе, к объему раствора, [моль/м³], [моль/л];
- *молярная концентрация эквивалента* (нормальная концентрация), $c_{\text{эк}}$ — отношение числа молей эквивалентов вещества, содержащегося в растворе, к объему этого раствора, [моль/м³], [моль/л];
- *моляльность*, c_m — отношение числа молей растворенного вещества к массе растворителя, [моль/кг];
- *молярная доля вещества*, x_B — отношение числа молей одного из компонентов раствора к сумме молей всех компонентов раствора, может быть выражена в долях единицы (x_B), в процентах (%), промилле (‰) и в миллионных долях (млн⁻¹), или ppm;
- *титр раствора*, T_B — отношение массы растворенного вещества (в граммах) к объему раствора (в мл), [г/мл];
- *массовая доля вещества*, ω_B — отношение массы растворенного вещества к общей массе раствора, может быть выражена в долях единицы, процентах, промилле и миллионных долях.

Все виды концентраций взаимосвязаны (задачи 6.1, 6.2).

6.3.

ОБЩИЕ СВОЙСТВА РАСТВОРОВ

Общими являются свойства растворов, которые зависят от концентрации и практически не зависят от природы растворенных веществ. Они также называют *коллигативными* (коллективными). Такие свойства могут проявляться в полной мере в идеальных растворах. *Идеальным называют раствор, в котором не происходят химические реакции между компонентами, а силы межмолекулярного взаимодействия между компонентами одинаковы.* Образование таких растворов не сопровождается тепловым эффектом ($\Delta H = 0$), и каждый компонент ведет себя в растворе независимо от других компонентов. К идеальным растворам по своим свойствам приближаются лишь очень разбавленные растворы неэлектролитов.

К общим свойствам растворов относятся *понижение давления насыщенного пара растворителя над раство-*

ром и температуры замерзания, повышение температуры кипения и осмотическое давление. Эти свойства проявляются в случае растворов нелетучих растворенных веществ, т. е. веществ, давлением паров которых можно пренебречь.

Закон Рауля. Молекулы нелетучего растворенного компонента раствора препятствуют испарению из раствора молекул растворителя. Французский ученый Р. Рауль открыл закон, согласно которому понижение давления насыщенного пара растворителя А над раствором Δp_A пропорционально молярной доле растворенного нелетучего вещества x_B :

$$p_A^\circ - p_A = \Delta p_A = p_A^\circ x_B, \quad (6.1)$$

где p_A° и p_A — давления насыщенного пара растворителя над чистым растворителем и над раствором соответственно; Δp_A — разность между давлениями насыщенного пара растворителя над чистым растворителем и над раствором. Из уравнения (6.1) следует, что с увеличением содержания нелетучего растворенного компонента давление пара растворителя над раствором уменьшается.

Из закона Рауля возникают два следствия. Согласно первому следствию *температура кипения раствора выше температуры кипения растворителя*. Это обусловлено тем, что давление насыщенного пара растворителя над раствором становится равным атмосферному давлению (условие кипения жидкости) при более высокой температуре, чем в случае чистого растворителя (рис. 6.1). Повышение температуры кипения $\Delta T_{\text{кип}}$ пропорционально моляльности раствора c_m :

$$\Delta T_{\text{кип}} = K_z c_m, \quad (6.2)$$

где K_z — эбулиоскопическая постоянная растворителя.

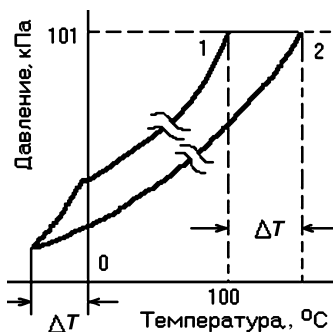


Рис. 6.1

Зависимость давления насыщенного пара растворителя от температуры над чистым растворителем (водой) (1) и над раствором нелетучего компонента (2)

Согласно второму следствию из закона Рауля, *температура замерзания (кристаллизации) раствора ниже температур замерзания (кристаллизации) чистого растворителя*. Это обусловлено более низким давлением пара растворителя над раствором, чем над растворителем (рис. 6.1). Понижение температуры замерзания (кристаллизации) $\Delta T_{\text{зам}}$ пропорционально моляльности раствора:

$$\Delta T_{\text{зам}} = K_{\text{к}} c_m, \quad (6.3)$$

где $K_{\text{к}}$ — криоскопическая постоянная.

Значения $K_{\text{э}}$ и $K_{\text{к}}$ зависят от природы растворителя (табл. 6.1).

Таблица 6.1

Эбулиоскопические и криоскопические постоянные
некоторых растворителей

| Постоянные растворителей, кг·К·моль ⁻¹ | Растворитель | | | |
|---|--------------|--------|--------|-------------------------|
| | вода | этанол | бензол | тетрахлорид углерода |
| $K_{\text{э}}$ | 0,52 | 1,22 | 2,53 | 5,02 |
| $K_{\text{к}}$ | 1,85 | 1,99 | 5,12 | 29,8 |

Используя уравнения (6.2) и (6.3), можно определить молярную массу вещества. Для этого экспериментально определяют повышение температуры кипения или замерзания раствора. Если известна масса растворенного вещества $m_{\text{в}}$ и растворителя $m_{\text{а}}$, то молярную массу растворенного вещества $M_{\text{в}}$ определяют по уравнению

$$M_{\text{в}} = \frac{10^3 K}{\Delta T} \cdot \frac{m_{\text{в}}}{m_{\text{а}}} [\text{г/моль}], \quad (6.4)$$

где $K = K_{\text{э}}$ либо $K = K_{\text{к}}$.

Более точные данные получают по измерению температуры замерзания.

Осмотическое давление. Самопроизвольный переход растворителя через полупроницаемую мембрану, разделяющую раствор и растворитель или два раствора с различной концентрацией растворенного вещества, называется *осмосом*. Осмос обусловлен диффузией молекул раствори-

теля через полупроницаемую перегородку, которая пропускает только молекулы растворителя. Молекулы растворителя диффундируют из растворителя в раствор или из менее концентрированного раствора в более концентрированный, поэтому концентрированный раствор разбавляется, при этом увеличивается и высота его столба (рис. 6.2). Количество осмос характеризуется осмотическим давлением, равным силе, приходящейся на единицу площади поверхности, и заставляющей молекулы растворителя проникать через полупроницаемую перегородку. Оно равно давлению столба раствора в осмометре высотой h (рис. 6.2). При равновесии внешнее давление уравнивает осмотическое давление. В этом случае скорости прямого и обратного переходов молекул через полупроницаемую перегородку становятся одинаковыми. Если внешнее давление, приложенное к более концентрированному раствору, выше осмотического p , т. е. $p_{\text{внеш}} > \pi$, то скорость перехода молекул растворителя из концентрированного раствора будет больше, и растворитель будет переходить в разбавленный раствор (или чистый растворитель). Этот процесс, называемый *обратным осмосом*, используется для очистки природных и сточных вод, для получения питьевой воды из морской воды. Осмотическое давление возрастает с увеличением концентрации растворенного вещества и температуры. Вант-Гофф установил, что для *осмотического давления* можно применить *уравнение состояния идеального газа*:

$$\pi V = nRT$$

или

$$\pi = \frac{n}{V} RT.$$

Отсюда

$$\pi = cRT, \quad (6.5)$$

где π — осмотическое давление, кПа; c — молярная концентрация раствора, моль/л.

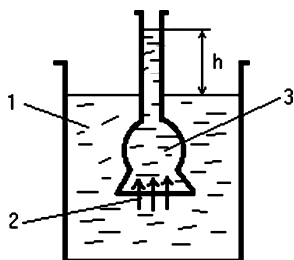


Рис. 6.2

Схема осмометра:

1 — вода; 2 — полупроницаемая мембрана; 3 — раствор.

Осмоз играет очень важную роль в биологических процессах, обеспечивая поступление воды в клетки и другие структуры. Растворы с одинаковым осмотическим давлением называются *изотоническими*. Если осмотическое давление выше внутриклеточного, то оно называется *гипертоническим*, если ниже внутриклеточного — *гипотоническим*. Например, среднее осмотическое давление крови при 36°C равно 780 кПа.

Активность. Рассмотренные выше законы строго соблюдаются лишь в разбавленных растворах неэлектролитов. По мере повышения концентрации растворенного вещества возрастают отклонения от законов идеальных растворов. Эти отклонения обусловлены различного рода взаимодействиями между частицами растворенного вещества, а также растворенного вещества и растворителя. Учет влияния на свойства растворов этих взаимодействий очень сложен и не всегда практически осуществим. Поэтому было предложено сохранить для описания свойств реальных растворов все общие закономерности, применимые к идеальным растворам, но вместо входящих в них концентраций компонентов ввести *активности*. Активность a связана с концентрацией следующим соотношением:

$$a = \gamma c, \quad (6.6)$$

где γ — *коэффициент активности*, который формально учитывает все виды взаимодействия частиц в данном растворе, приводящие к отклонению от свойств идеального раствора. В уравнениях, в которых активность стоит под знаком логарифма, а также в выражениях для констант равновесия используют относительную безразмерную величину активности, равную

$$\bar{a} = \frac{a \text{ моль/л}}{1 \text{ моль/л}}.$$

Коэффициент активности вычисляют по экспериментальным данным. Для этого измеряют какое-либо из свойств реального раствора (например, температуру кипения или замерзания) и определяют коэффициент активности как частное от деления экспериментально полученной вели-

чины на теоретически рассчитанную для идеального раствора:

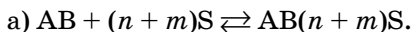
$$\gamma = \frac{\text{экспериментальная величина}}{\text{теоретическая величина}}. \quad (6.7)$$

Числитель и знаменатель имеют одни и те же единицы измерения, поэтому коэффициент активности — безразмерная величина.

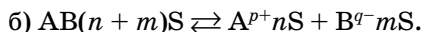
6.4. ХИМИЧЕСКИЕ РАВНОВЕСИЯ В РАСТВОРАХ

Сольватация. Взаимодействие между молекулами и ионами растворяемого вещества и молекулами растворителя (сольватация) может состоять из нескольких процессов, протекающих последовательно или одновременно: *молекулярной диссоциации, образования сольватов, ионизации и электролитической диссоциации*. В зависимости от типа растворяющихся веществ число стадий может изменяться. Так, в случае ионных кристаллов стадии образования сольватов и электролитическая диссоциация совмещены.

В случае ассоциированных молекулярных веществ первой стадией является *молекулярная диссоциация* растворенного вещества. Процесс молекулярной диссоциации происходит вследствие химического взаимодействия между молекулами растворяемого вещества АВ и $(n + m)$ молекулами растворителя S с образованием сольватированной молекулы $AB(n + m)S$:



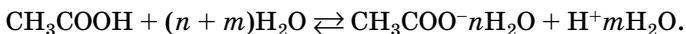
Далее образовавшийся сольват может диссоциировать на сольватированные ионы (стадия *электролитической диссоциации*):



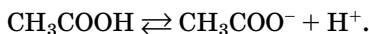
Если процесс сольватации останавливается на стадии (а), то система представляет собой *раствор неэлектролита*. Она характеризуется отсутствием ионов в растворе и соответственно не обладает ионной электрической про-

водимостью. Разбавленные растворы неэлектролитов подчиняются законам идеальных растворов (см. выше). Примерами растворов неэлектролитов могут служить растворы кислорода и сахара в воде, углеводов в углеводородах.

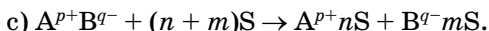
Если в процессе сольватации имеет место стадия (б), то система является *раствором электролита*, т. е. происходит электролитическая диссоциация с образованием ионов. Идея этого процесса была выдвинута С. Аррениусом. Уравнение электролитической диссоциации обычно записывают, опуская промежуточные стадии и указывая лишь начальные и конечные продукты реакции. Например, процесс диссоциации уксусной кислоты в воде записывают следующим образом:



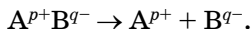
Особенностью сольватов является то, что коэффициенты n и m меняются с изменением концентрации, температуры и других параметров раствора, т. е. приведенные выше формулы сольватов не отражают их истинного стехиометрического состава. Поэтому в уравнениях химических реакций молекулы растворителя при символах ионов обычно опускают:



При растворении ионного соединения процесс сольватации и электролитической диссоциации может протекать практически необратимо:



Обычно подобные уравнения записывают, опуская молекулы растворителя:



Примерами растворов электролитов могут служить растворы щелочей, солей и кислот в воде, растворы ряда солей в жидком аммиаке и некоторых органических растворителях, например ацетонитриле.

Степень диссоциации электролитов. Выше было дано понятие электролитов и неэлектролитов и показано, что

некоторые электролиты диссоциируют обратимо, а некоторые — практически необратимо. Для количественной характеристики электролитической диссоциации было введено понятие *степени диссоциации*. *Отношение числа молекул, диссоциированных на ионы, к общему числу молекул растворенного электролита называется степенью диссоциации α* . По степени диссоциации в растворах все электролиты делятся на две группы. К первой относят электролиты, степень диссоциации которых в растворах равна *единице* и почти не зависит от концентрации раствора. Их называют *сильными электролитами*. К сильным электролитам в водных растворах принадлежит подавляющее большинство солей, щелочи, т. е. основания, образованные металлами семейства *s*-элементов, кроме Mg и Be ($\text{LiOH} \dots \text{CsOH}$ и $\text{Ca(OH)}_2 \dots \text{Ba(OH)}_2$), а также такие кислоты, как HNO_3 , H_2SO_4 , HCl , HBr , HI , HClO_4 , HClO_3 и некоторые другие.

Электролиты, степень диссоциации которых в растворах меньше единицы и падает с ростом концентрации, называют *слабыми электролитами*. К ним относят воду, ряд кислот, основания *p*-, *d*- и *f*-элементов (Приложение 3). Между этими двумя группами нет четкой границы, одно и то же вещество в одном растворителе может быть сильным, а в другом — слабым электролитом. Например, хлорид лития и иодид натрия, имеющие ионную кристаллическую решетку, при растворении в воде ведут себя как типичные сильные электролиты, при растворении же в ацетоне или керосине эти вещества являются слабыми электролитами со степенью диссоциации в растворах меньше единицы.

Изменение энтальпии и энтропии системы при растворении. Растворение следует рассматривать как совокупность физических и химических явлений, выделяя при этом три основных процесса:

- 1) разрушение химических и межмолекулярных связей в растворяющихся газах, жидкостях или твердых телах (в том числе и связей в кристаллах), требующее затраты энергии, $\Delta H_1 > 0$;

- 2) химическое взаимодействие растворителя с растворяющимся веществом, вызванное образованием новых

соединений — сольватов (или гидратов) и сопровождающееся выделением энергии, $\Delta H_2 < 0$;

3) самопроизвольное перемешивание раствора или равномерное распределение сольватов (гидратов) в растворителе путем диффузии, требующее затраты энергии, $\Delta H_3 > 0$.

Суммарный тепловой эффект процесса растворения может быть как положительным (эндотермическое растворение), так и отрицательным (экзотермическое растворение), и вычисляется по формуле

$$\Delta_p H = \Delta H_1 + \Delta H_2 + \Delta H_3.$$

Если в воде растворяются газы или жидкости, то энергия ΔH_1 , затрачиваемая на разрыв межмолекулярных связей, невелика и процесс растворения сопровождается выделением теплоты ($\Delta_p H < 0$). При растворении газов к тому же происходит убыль энтропии ($\Delta_p S < 0$). Согласно уравнению $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$ самопроизвольному течению процесса растворения газов в воде способствуют низкие температуры.

Если растворяются кристаллические вещества, разрушение решетки требует значительных затрат энергии. Поэтому растворение твердых веществ в воде часто проходит с поглощением теплоты ($\Delta_p H > 0$) и является эндотермическим процессом. Обычно такие процессы сопровождаются ростом энтропии ($\Delta_p S > 0$). Согласно уравнению $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$, самопроизвольному растворению подобных кристаллических веществ в воде способствуют высокие температуры.

Теплота растворения, отнесенная к одному молю растворенного вещества, зависит от количества растворителя. Так, например, теплота растворения серной кислоты в воде меняется таким образом:

| m , г H_2O на 1 моль кислоты | 100 | 1000 | 10 000 |
|-----------------------------------|--------|--------|--------|
| ΔH_{298}° , кДж/моль | -53,39 | -73,41 | -76,96 |

Растворимость. Растворение — процесс самопроизвольный и сопровождается уменьшением энергии Гиббса ($\Delta_p G < 0$). С другой стороны, процесс растворения обратим.

На границе раздела «вещество — растворитель» идут два процесса: растворение и выделение вещества из раствора. В результате может быть достигнуто состояние равновесия, когда скорости обоих процессов сравниваются, при этом свободная энергия системы достигает минимального значения и изменение энергии Гиббса $\Delta_p G = 0$.

Раствор, в котором еще возможно самопроизвольное растворение вещества, является *ненасыщенным*. Раствор, в котором в данных условиях дальнейшее самопроизвольное растворение невозможно, называют *насыщенным*. Значение концентрации насыщенного раствора при определенных условиях называют *растворимостью* вещества в данных условиях, c_p . Растворимость вещества определяется его природой, природой растворителя и является функцией температуры, а если растворяемое вещество газообразное, то и функцией давления газа над раствором. (Для невысоких давлений растворимость газов в жидкости пропорциональна их парциальному давлению над жидкостью — *закон Генри*.)

Растворимость большинства твердых веществ возрастает с увеличением температуры, а газообразных — уменьшается. Однако c_p ряда солей, щелочей, кислот снижается с ростом температуры. Это зависит от того, какое значение, отрицательное или положительное, имеет энтальпия растворения $\Delta_p H$.

Растворимость жидкостей в жидкостях определяется прежде всего характером связей между молекулами этих жидкостей. Вещества с одинаковым характером связей имеют большую тенденцию к взаимной растворимости: «подобное растворяется в подобном». Так, полярные и ионные вещества хорошо растворимы в полярных растворителях, неполярные — в неполярных растворителях. Однако общей теории растворимости до сих пор не существует, и эта характеристика определяется экспериментально.

Теории кислот и оснований. Существует несколько теорий кислотно-основных взаимодействий. Основные из них: теория электролитической диссоциации, протонная и электронная теории кислот и оснований.

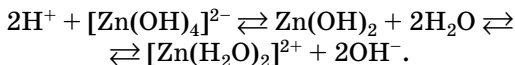
Согласно теории электролитической диссоциации, применимой к водным растворам, кислотой является электролит, который диссоциирует с образованием ионов H^+ . Сильные кислоты (HCl , HNO_3 , H_2SO_4) диссоциируют практически полностью, у слабых кислот диссоциирована лишь часть молекул. О силе кислот можно судить по константе диссоциации (Приложение 3). Чем больше константа диссоциации, тем более диссоциирована кислота.

Основанием называется электролит, который диссоциирует с образованием ионов OH^- . Сильные основания (LiOH , NaOH , KOH) диссоциируют полностью, у слабых оснований диссоциирована лишь часть молекул.

Существуют электролиты, которые могут диссоциировать и как кислоты, и как основания:

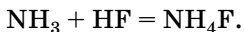


Такие электролиты называют *амфотерными электролитами*. Амфотерность соединений объясняется малым различием прочности связей $\text{R}-\text{H}$ и $\text{O}-\text{H}$. Пример амфотерного электролита — гидроксид цинка:

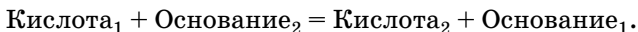


К амфотерным электролитам относятся гидроксиды: $\text{Al}(\text{OH})_3$, $\text{Pb}(\text{OH})_2$, $\text{Sn}(\text{OH})_2$ и др.

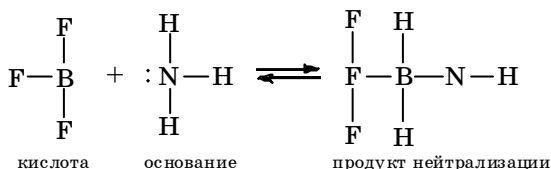
Теория электролитической диссоциации неприменима к взаимодействиям, не сопровождающимся диссоциацией на ионы. Например, аммиак, не имея в своем составе гидроксидной группы, ведет себя как основание:



Согласно протонной теории (Д. Бренстед, 1923), кислоту считают донором протонов, а основание — акцептором протонов. Таким образом, при взаимодействии кислоты отдает, а основание принимает протон: основание + протон \rightleftharpoons кислота. Основание и кислота, связанные данным соотношением, называются *сопряженными*. Взаимодействие между кислотой и основанием согласно протонной теории обозначается схемой

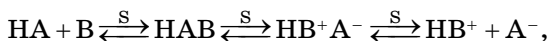


Согласно *электронной теории* (Дж. Льюис, 1924), кислота является акцептором, а основание — донором электронов. Если в состав кислоты входит водород, то она называется *водородной*. Если кислота не содержит водорода, то она называется *апротонной*. Взаимодействие кислоты и основания (по Льюису) приводит к образованию ковалентной связи по донорно-акцепторному механизму. Например,



Электронная теория охватывает более широкий круг соединений, чем протонная теория. Например, к кислотно-основным можно отнести взаимодействия между комплексообразователем (кислотой) и лигандами (основаниями).

В соответствии с современной теорией равновесия в растворах взаимодействие кислоты НА и основания В можно представить как совокупность нескольких последовательных стадий:



где S — растворитель.

Процесс кислотно-основного взаимодействия может остановиться на любой стадии приведенной схемы: может образоваться как раствор неэлектролита, т. е. молекула НАВ или ионизированный комплекс $\text{НВ}^+ \text{А}^-$, так и раствор электролита, т. е. ионы НВ^+ и А^- .

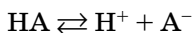
6.5.

ВОДНЫЕ РАСТВОРЫ ЭЛЕКТРОЛИТОВ

Вода является растворителем для многих веществ. Это обусловлено полярным характером молекул воды и способностью ее молекул образовывать химические связи с другими молекулами. Учитывая широкое распространение

водных растворов электролитов и их большую важность для науки и техники, рассмотрим эти растворы более подробно.

Слабые электролиты и константа диссоциации. В растворах слабых электролитов устанавливается равновесие между ионами и недиссоциированными молекулами. К нему можно применить закон действующих масс, а относительные активности ионов вследствие их малой величины заменить относительными равновесными концентрациями. Так, для процесса диссоциации кислоты



константа равновесия K_c равна

$$K_c = K_d = \frac{[\overline{\text{H}^+}][\overline{\text{A}^-}]}{[\text{HA}]}. \quad (6.8a)$$

Константа равновесия для процесса диссоциации называется константой диссоциации K_d или константой кислотности. Для процесса диссоциации слабого основания

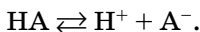


константа равновесия, называемая константой диссоциации основания, равна

$$K_c = K_d = \frac{[\overline{\text{R}^+}][\overline{\text{OH}^-}]}{[\text{ROH}]}. \quad (6.8b)$$

Константа диссоциации зависит от природы диссоциирующего вещества и растворителя, а также от температуры и не зависит от концентрации раствора. С повышением температуры константа диссоциации обычно уменьшается, что в соответствии с принципом Ле Шателье свидетельствует об экзотермическом характере реакции. В Приложении 3 приведены значения констант диссоциации слабых электролитов в воде при $T = 25^\circ\text{C}$. Чем меньше константа диссоциации, тем слабее диссоциирует электролит, тем меньше концентрация ионов в растворе.

Степень диссоциации α меняется с разбавлением раствора. Рассмотрим процесс диссоциации кислоты по 1-й ступени:



Принимая исходную концентрацию кислоты равной c , а степень диссоциации α , получаем, что концентрация части кислоты, которая диссоциирована, равна αc . Так как при диссоциации одной молекулы кислоты образуется по одному иону H^+ и HCOO^- , то равновесные концентрации ионов будут одинаковы и равны αc . Концентрация недиссоциированной кислоты равна

$$c - \alpha c = c(1 - \alpha).$$

Подставив значения равновесных концентраций в уравнение (6.8а), получим

$$K_{\text{Д}} = \frac{\alpha^2 \bar{c}^2}{\bar{c}(1 - \alpha)} = \frac{\alpha^2 \bar{c}}{1 - \alpha} = \frac{\alpha^2}{(1 - \alpha)V}, \quad (6.9)$$

где $V = 1/\bar{c}$.

Уравнение (6.9) было получено Оствальдом и называется *законом Оствальда*. Если $\alpha \ll 1$, то уравнение (6.9) упрощается

$$K_{\text{Д}} \approx \alpha^2 \bar{c} \quad (6.10a)$$

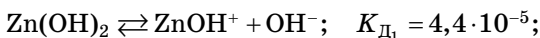
и

$$\alpha = \sqrt{K_{\text{Д}}/\bar{c}}. \quad (6.10б)$$

Уравнение (6.10б) называется *законом разбавления Оствальда*. Из него следует, что степень диссоциации уменьшается с увеличением концентрации слабого электролита. Аналогичное уравнение можно получить для слабого основания.

Многоосновные слабые кислоты и основания диссоциируют ступенчато, причем константа диссоциации по каждой последующей ступени всегда на несколько порядков ниже, чем предыдущей. Например:

- 1-я ступень



- 2-я ступень

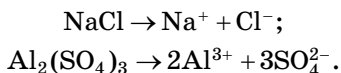


Это значит, что концентрация ионов, образующихся по 1-й ступени, на несколько порядков выше, чем концентрация ионов, образующихся по 2-й ступени диссоциации.

Тем не менее следует иметь в виду, что в растворе присутствуют все виды указанных ионов и раствор имеет сложный ионно-молекулярный состав.

Сильные электролиты. В растворах слабых электролитов взаимодействие ионов друг с другом относительно мало вследствие их незначительной концентрации. В растворах сильных электролитов из-за полной их диссоциации концентрация ионов велика.

В уравнении диссоциации электролита стрелка указывает только на прямой процесс, например:



Свойства таких растворов существенно зависят от степени взаимодействия входящих в их состав ионов как друг с другом, так и с полярными молекулами растворителя. Согласно теории П. Дебая и Э. Хюккеля, взаимодействие ионов в растворах сильных электролитов приводит к тому, что катионы и анионы испытывают взаимное притяжение, а ионы одного знака заряда отталкиваются друг от друга.

Ионы, взаимодействующие с произвольно выбранным центральным ионом, располагаются вокруг него не в виде кристаллической решетки, а в виде сферы, которая называется *ионной атмосферой* (рис. 6.3).

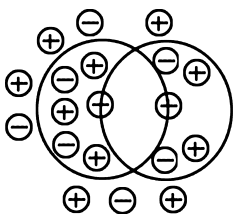


Рис. 6.3
Модель ионной
атмосферы

В состав ионной атмосферы входят катионы и анионы. Однако преобладают ионы, противоположные по знаку заряда центральному иону. Суммарный заряд ионной атмосферы равен по величине заряду центрального иона и противоположен ему по знаку. Все ионы в растворе равноправны, поэтому каждый из них является центральным ионом и одновременно входит

в состав ионной атмосферы другого иона. За счет теплового движения ионы, входящие в состав ионной атмосферы, постоянно меняются местами с ионами, находящимися за ее пределами, т. е. ионная атмосфера имеет статистический характер.

Понятие «ионная атмосфера», введенное П. Дебаем и Э. Хюккелем, позволило значительно упростить расчеты, связанные с растворами сильных электролитов. Энергия межионного взаимодействия зависит от плотности заряда ионной атмосферы и ее среднего радиуса. С увеличением концентрации раствора электролита плотность заряда ионной атмосферы растет, а ее средний радиус уменьшается, что повышает энергию взаимодействия центральных ионов с их ионными атмосферами.

С ростом концентрации электролита более сильное влияние на свойства раствора начинает оказывать процесс образования гидратов, в результате которого изменяются размеры растворенных частиц, плотность их заряда, а также вязкость всего раствора в целом. С увеличением концентрации раствора электролита уменьшается среднее расстояние между противоположно заряженными ионами. При этом растет вероятность образования длительно существующих ионных пар, так называемых ионных двойников, основное отличие которых от молекул заключается в большей длине связи и наличии взаимодействующих с ионной парой молекул растворителя.

Таким образом, при увеличении концентрации раствора электролита более важную роль во взаимодействии между растворенными частицами начинают играть близкодействующие силы химической связи. Природа и энергия этих сил зависят от специфических свойств взаимодействующих частиц, поэтому увеличивается различие в свойствах растворов разного химического состава.

Активность электролитов в водных растворах. Как указывалось в параграфе 6.4, для применения законов идеальных растворов к реальным системам было введено понятие активности a (6.6).

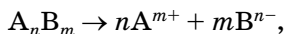
Метод вычисления коэффициента активности по экспериментальным данным (6.7) позволяет определить лишь значения средних коэффициентов активности электролита (табл. 6.2). В настоящее время не существует методов экспериментального определения коэффициентов активности *отдельных* ионов. При необходимости расчета этих величин обычно принимают, что средний коэффициент

Таблица 6.2

Коэффициенты активности некоторых электролитов в растворах при 298 К

| Концентрация, моль/1000 г Н ₂ O | Коэффициенты активности для электролитов | | | | | | |
|---|--|-------|-------|-------|-------|--------------------------------|-------------------|
| | NaCl | KCl | NaOH | KOH | HCl | H ₂ SO ₄ | CaCl ₂ |
| 0,001 | 0,965 | 0,966 | 0,966 | 0,966 | 0,966 | 0,830 | 0,840 |
| 0,01 | 0,874 | 0,901 | 0,900 | 0,900 | 0,904 | 0,544 | 0,580 |
| 0,1 | 0,778 | 0,769 | 0,776 | 0,766 | 0,796 | 0,265 | 0,518 |
| 0,5 | 0,681 | 0,651 | 0,693 | 0,712 | 0,758 | 0,156 | 0,448 |
| 1 | 0,657 | 0,607 | 0,679 | 0,735 | 0,809 | 0,132 | 0,500 |
| 2 | 0,668 | 0,576 | 0,700 | 0,683 | 1,010 | 0,128 | 0,792 |
| 5 | 0,874 | — | 1,060 | 1,670 | 2,380 | 0,208 | 0,890 |

активности электролита представляет собой среднее геометрическое коэффициентов активности образующих его ионов. Так, для электролита A_nB_m , диссоциирующего по уравнению



коэффициент активности ионов γ равен

$$\gamma_{\pm} = \sqrt[n+m]{\gamma_{A^{m+}}^n \gamma_{B^{n-}}^m}. \quad (6.11)$$

Коэффициенты активности зависят от природы растворителя и растворенного вещества, от концентрации раствора, а также от температуры (табл. 6.2).

Как видно из таблицы 6.2, коэффициенты активности меняются в очень широких пределах: в области разбавленных растворов они стремятся к единице, в то время как в области высококонцентрированных растворов они могут достигать единиц и десятков. В области разбавленных растворов (ниже 0,1 моль/л) коэффициенты активности зависят главным образом от концентрации и заряда ионов в растворе и мало зависят от природы растворенных веществ. Эта закономерность известна в теории растворов под названием *правила ионной силы*. Согласно этому правилу ионы одинакового заряда, независимо от их природы, в разбавленных растворах с одинаковой ионной силой имеют равные коэффициенты активности (табл. 6.3).

Ионной силой раствора называется полусумма произведений относительных концентраций всех ионов, присутствующих в растворе, на квадрат их заряда:

$$I = 0,5 \sum \bar{c}_i z_i^2. \quad (6.12)$$

Таблица 6.3

Коэффициенты активности ионов в водных растворах при 298 К

| Ионы | Коэффициент активности для ионной силы | | | | | |
|--------------|--|------|------|------|------|------|
| | 0,001 | 0,01 | 0,02 | 0,05 | 0,07 | 0,1 |
| Однозарядные | 0,98 | 0,92 | 0,89 | 0,85 | 0,83 | 0,80 |
| Двухзарядные | 0,77 | 0,58 | 0,50 | 0,50 | 0,36 | 0,30 |
| Трехзарядные | 0,73 | 0,47 | 0,37 | 0,37 | 0,25 | 0,21 |

Правило ионной силы позволяет рассчитать коэффициенты активности отдельных ионов в разбавленных растворах. Коэффициенты активности ионов уменьшаются с увеличением ионной силы растворов и заряда ионов (табл. 6.3).

Расчеты ионной силы и коэффициентов активности ионов подробно рассмотрены в задачах 6.10, 6.11.

Коэффициенты активности сами по себе не раскрывают природы процессов, протекающих в реальных системах. Они просто позволяют, используя простые соотношения, рассчитать свойства реальных растворов.

Строго говоря, для расчета константы равновесия любого обратимого процесса, протекающего в растворе, вместо относительных концентраций следует использовать соответствующие относительные активности. Так, для обратимого процесса:



суммарная константа диссоциации слабого электролита будет равна

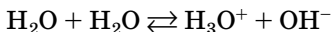
$$K_D = \frac{\bar{a}_{A^{m+}}^n \cdot \bar{a}_{B^{n-}}^m}{\bar{a}_{A_n B_m}}. \quad (6.13)$$

Однако, учитывая сложный ионно-молекулярный состав растворов многоосновных слабых электролитов в разбавленных растворах с малой ионной силой, можно с уверенностью пользоваться соотношениями (6.8a) и (6.8б).

6.6.

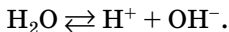
ЭЛЕКТРОЛИТИЧЕСКАЯ ДИССОЦИАЦИЯ ВОДЫ. ВОДОРОДНЫЙ ПОКАЗАТЕЛЬ СРЕДЫ

Ионное произведение воды. Вода является очень слабым электролитом. Обратимый процесс:



называется *самоионизацией* или *автопротолизом*.

Диссоциацию воды часто записывают в более простом виде:



Константа диссоциации воды может быть вычислена по уравнению

$$K_{\text{д}} = \frac{\bar{a}_{\text{H}^+} \cdot \bar{a}_{\text{OH}^-}}{\bar{a}_{\text{H}_2\text{O}}}. \quad (6.14)$$

Учитывая, что при комнатной температуре на ионы распадается примерно одна из 10^8 молекул воды, активности ионов в уравнении могут быть заменены их концентрациями, а концентрацию нераспавшихся молекул воды можно считать равной исходной концентрации молекул воды. Концентрацию молекул воды можно рассчитать, разделив массу 1 л воды на ее молярную массу:

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

Относительная равновесная концентрация воды равна

$$[\text{H}_2\text{O}] = [\text{H}_2\text{O}]/1 \text{ моль/л} = 55,56.$$

Считая эту величину постоянной, уравнение (6.14) можно записать в виде

$$K_{\text{д}} \cdot 55,56 = [\text{H}^+] \cdot [\text{OH}^-] = K_{\text{в}}, \quad (6.15\text{a})$$

где $K_{\text{в}}$ — *ионное произведение воды*, постоянная, зависящая от температуры.

Так как в соответствии с уравнением диссоциации концентрации ионов H^+ и OH^- в воде одинаковы, их можно определить, зная ионное произведение воды при данной температуре. При 295 К ионное произведение воды равно 10^{-14} .

Отсюда

$$[\text{H}^+] = [\text{OH}^-] = \sqrt{K_{\text{в}}} = 10^7.$$

Диссоциация воды — процесс эндотермический, поэтому константа $K_{\text{в}}$ существенно возрастает с ростом температуры (табл. 6.4).

Таблица 6.4

Значения ионного произведения воды
при разных температурах

| $T, \text{ К}$ | 273 | 293 | 298 | 323 | 353 | 373 |
|-------------------------------|------|------|------|------|------|------|
| $K_{\text{в}} \cdot 10^{-14}$ | 0,11 | 0,68 | 1,11 | 5,55 | 25,1 | 55,0 |

При расчетах, связанных с водными растворами электролитов, используют не концентрации, а активности ионов:

$$K_B = \bar{a}_{H^+} \cdot \bar{a}_{OH^-}. \quad (6.156)$$

Как всякая константа равновесия, константа K_B не зависит от активностей ионов H^+ и OH^- в растворе. Так, если в воду добавить кислоты, активность ионов H^+ резко возрастает. Тогда за счет подавления диссоциации воды равновесие этого процесса сместится влево и активность ионов OH^- в растворе уменьшится, но ионное произведение воды останется неизменным.

Водородный показатель среды рН. В соответствии с теорией электролитической диссоциации ионы H^+ являются носителями кислотных свойств, а ионы OH^- — носителями основных свойств. Поэтому раствор будет:

- *нейтральным*, когда $\bar{a}_{H^+} = \bar{a}_{OH^-} = \sqrt{K_B}$;
- *кислым*, когда $\bar{a}_{H^+} > \bar{a}_{OH^-}$;
- *щелочным (основным)*, когда $\bar{a}_{H^+} < \bar{a}_{OH^-}$.

Для характеристики кислотности среды введен специальный параметр — водородный показатель, или рН. *Водородным показателем*, или рН, называется взятый с обратным знаком десятичный логарифм относительной активности ионов водорода в растворе:

$$pH = -\lg \bar{a}_{H^+}. \quad (6.16)$$

Водородный показатель определяет реакцию среды раствора. Например, при 295 К среда является нейтральной при рН 7 ($\bar{a}_{H^+} = 10^{-7}$), кислой — при рН < 7 ($\bar{a}_{H^+} > 10^{-7}$), щелочной — при рН > 7 ($\bar{a}_{H^+} < 10^{-7}$). Значение рН 7 соответствует нейтральному раствору только при 295 К (табл. 6.4). С изменением температуры меняются K_B (см. выше) и концентрация ионов H^+ в нейтральном растворе. Например, при 353 К $K_B = 25,1 \cdot 10^{-14}$ и в нейтральном растворе активность ионов водорода равна $\bar{a}_{H^+} = 5 \cdot 10^{-7}$ и рН 6,3.

По уравнению (6.156) можно по известным значениям активности ионов H^+ рассчитать активность ионов OH^- :

$$\bar{a}_{OH^-} = K_B / \bar{a}_{H^+}. \quad (6.17)$$

По аналогии с рН введен показатель рОН:

$$pOH = \lg \bar{a}_{OH^-} \quad (6.18)$$

и показатель pK_B :

$$pK_B = -\lg K_B. \quad (6.19)$$

Из уравнений (6.15б)–(6.19) следует

$$pK_B = pH + pOH. \quad (6.20)$$

Таким образом, зная pOH , можно легко рассчитать pH , и наоборот.

Водородный показатель имеет важное значение для большинства процессов, протекающих в жидкой фазе, так как ионы H^+ и OH^- непосредственно участвуют во многих из этих процессов. Кроме того, эти ионы являются гомогенными катализаторами многих реакций. Величина pH может служить критерием силы кислоты или основания. В ряду кислот более сильной будет та, у которой при одинаковой молярной концентрации активность ионов H^+ выше (т. е. pH ниже).

Расчеты pH слабых и сильных кислот и оснований. При расчете pH слабых электролитов обычно принимают, что $a_{H^+} \approx [H^+]$. В этом случае

$$pH \approx -\lg[H^+]. \quad (6.21)$$

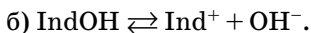
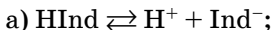
Концентрация ионов водорода в растворе слабых кислот с молярной концентрацией c равна: $[H^+] = \alpha c$. Степень диссоциации α определяют по уравнению Оствальда (6.9) или (6.10а) и (6.10б). Для слабых оснований значения pH находят по уравнению (6.20).

Расчет pH сильных кислот и оснований проводят по уравнениям (6.16), (6.18) и (6.20). Для определения активности ионов водорода или гидроксида определяют ионную силу раствора по уравнению (6.12) и коэффициенты активности γ_{H^+} или γ_{OH^-} по таблице 6.3 (задачи 6.7–6.12).

Кислотно-основные индикаторы. Для точного определения pH растворов имеются приборы pH -метры, с помощью которых можно измерить pH с точностью до 0,01 единицы pH .

В химическом анализе для оценки реакции среды широко применяются индикаторы. Кислотно-основными индикаторами или просто индикаторами, называют вещества, меняющие свою окраску в определенной области зна-

чений pH раствора. Индикаторами могут быть слабые органические кислоты HInd и основания IndOH, молекулы и ионы которых имеют разную окраску. Будучи введенными в исследуемый раствор, индикаторы диссоциируют по одному из следующих механизмов:



Так как процесс диссоциации слабых электролитов обратим, положение равновесия в системах (а) и (б) зависит от кислотности исследуемого раствора. В кислых растворах индикаторы, представляющие собой слабые кислоты, в соответствии с принципом Ле Шателье находятся преимущественно в виде молекул и окраска раствора соответствует молекулярной форме индикатора HInd. Индикаторы, являющиеся слабыми основаниями, в растворах кислот напротив будут находиться в своей ионной форме Ind⁺, которая обуславливает окраску раствора.

Так константа диссоциации кислотного индикатора записывается в виде

$$K_{\text{Д}} = \frac{\bar{a}_{\text{H}^+} \cdot \bar{a}_{\text{Ind}^-}}{\bar{a}_{\text{HInd}}} \quad \text{или} \quad \frac{\bar{a}_{\text{Ind}^-}}{\bar{a}_{\text{HInd}}} = \frac{K_{\text{Д}}}{\bar{a}_{\text{H}^+}}. \quad (6.22)$$

Как видно из (6.22):

- если $K_{\text{Д}} > \bar{a}_{\text{H}^+}$, то $\bar{a}_{\text{Ind}^-} > \bar{a}_{\text{HInd}}$ и раствор имеет окраску иона;
- если $K_{\text{Д}} < \bar{a}_{\text{H}^+}$, то $\bar{a}_{\text{Ind}^-} < \bar{a}_{\text{HInd}}$, раствор имеет окраску недиссоциированной кислоты;
- если $K_{\text{Д}} = \bar{a}_{\text{H}^+}$, то $\bar{a}_{\text{Ind}^-} = \bar{a}_{\text{HInd}}$, происходит смена окраски.

Некоторые наиболее распространенные индикаторы приведены в таблице 6.5.

Окраска универсального индикатора (смеси индикаторов) изменяется от красной (pH < 3,4) через оранжевую (pH 3,4–4,7), желтую (pH 4,7–6,2), зеленую (pH 6,2–7,2), голубую (pH 7,2–8,5) до фиолетовой (pH > 8,5).

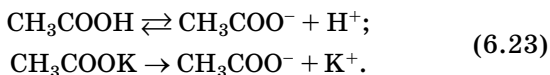
Буферные растворы. Буферными называют растворы, pH которых относительно мало изменяется при добавле-

Таблица 6.5

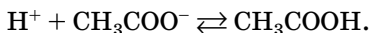
Окраска и области перехода ряда индикаторов

| Индикатор | Область перехода, pH | Окраска | |
|---------------------|----------------------|-------------------------|---------------------------|
| | | в более кислом растворе | в более щелочном растворе |
| Пикриновая кислота | 0–2 | Бесцветная | Желтая |
| Метиловый оранжевый | 3,1–4,4 | Красная | Желтая |
| Метиловый красный | 4,2–6,3 | Красная | Желтая |
| Лакмус | 6–8 | Красная | Синяя |
| Феноловый красный | 6,8–8,4 | Желтая | Красная |
| Фенолфталеин | 8,2–10 | Бесцветная | Малиновая |
| Ализариновый желтый | 10,1–12,1 | Желтая | Оранжевая |

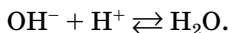
нии небольших количеств кислот или оснований. Как правило, они представляют собой смесь слабой кислоты и ее соли, например CH_3COOH и CH_3COOK , или слабого основания и его соли, например NH_4OH и NH_4Cl . В таких растворах соль диссоциирована полностью, а слабый электролит диссоциирован в очень малой степени, так как равновесие его диссоциации практически полностью смещено влево. Например, в ацетатном буфере:



При добавлении сильной кислоты в такой буферный раствор ее ионы водорода связываются в слабую кислоту буфера ионами соли:



При добавлении в буферный раствор основания его гидроксид-ион связывается ионами H^+ буфера в слабый электролит — воду:



Образование слабых электролитов при добавлении в буферный раствор кислоты или основания и обуславливает устойчивость рН.

Запишем выражение для константы диссоциации уксусной кислоты:

$$K_D = \frac{\bar{a}_{H^+} \cdot \bar{a}_{CH_3COO^-}}{\bar{a}_{CH_3COOH}} \quad \text{или} \quad \frac{\bar{a}_{CH_3COO^-}}{\bar{a}_{CH_3COOH}} = \frac{K_D}{\bar{a}_{H^+}}. \quad (6.24)$$

Преобразовав это выражение относительно \bar{a}_{H^+} и логарифмируя его, получаем

$$pH = pK_D + \lg \left(\frac{\bar{a}_{CH_3COO^-}}{\bar{a}_{CH_3COOH}} \right), \quad (6.25)$$

где $pK_D = -\lg K_D$.

Так как соль полностью диссоциирована, а доля диссоциированной кислоты ничтожно мала, можно считать, что концентрация ионов CH_3COO^- в буферном растворе равна концентрации соли: $c_{CH_3COO^-} = c_{\text{соли}}$. Поскольку диссоциация кислоты подавлена, можно принять, что концентрация недиссоциированной кислоты равна исходной концентрации кислоты: $c_{CH_3COOH} = c_{\text{кислоты}}$. В первом приближении можно заменить активности концентрациями в выражении (6.24).

В результате получаем

$$\frac{\bar{a}_{CH_3COO^-}}{\bar{a}_{CH_3COOH}} \approx \frac{\bar{c}_{CH_3COO^-}}{\bar{c}_{CH_3COOH}} = \frac{\bar{c}_{\text{соли}}}{\bar{c}_{\text{кислоты}}}.$$

Соответственно имеем выражение для расчета рН буферного раствора:

$$pH = pK_D + \lg \left(\frac{\bar{c}_{\text{соли}}}{\bar{c}_{\text{кислоты}}} \right). \quad (6.26)$$

Аналогичным образом для рН буферной системы, состоящей из слабого основания и его соли, получим

$$pH = 14 - pK_D + \lg \left(\frac{\bar{c}_{\text{основания}}}{\bar{c}_{\text{соли}}} \right). \quad (6.27)$$

Как видно из формул (6.26) и (6.27), при равных концентрациях соли и слабого электролита в буфере $pH = pK_D$ —

для кислоты и $\text{pH} = 14 - \text{pK}_\text{д}$ — для слабого основания. Выражения (6.26) и (6.27) используются для расчета количеств слабого электролита и его соли, необходимых для приготовления буферных растворов с заданным pH , и для расчета константы диссоциации слабого электролита по измеренному значению pH . Область pH , в котором буфер эффективен, обычно составляет ± 1 от $\text{pK}_\text{д}$. Под буферной емкостью Ω обычно понимают чувствительность pH буфера к добавлению сильной кислоты или щелочи и определяют как

$$\Omega = \Delta c / \Delta \text{pH}, \quad (6.28)$$

где Δc — количество добавленных к буферу ионов H^+ или OH^- в пересчете на моль/л; ΔpH — изменение pH при этом.

Из формулы (6.28) вытекает менее строгое, но более наглядное толкование буферной емкости как количества кислоты или щелочи, которое нужно добавить к 1 л раствора, чтобы изменить (уменьшить или увеличить) его pH на единицу (задачи 6.14 и 6.15).

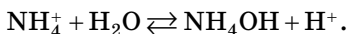
Во многих природных системах буферы играют важную роль. В плазме крови одной из важнейших буферных систем является бикарбонатная система, поддерживающая pH крови в пределах 7,2–7,6.

6.7.

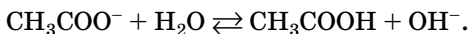
РАВНОВЕСИЯ В РАСТВОРАХ ЭЛЕКТРОЛИТОВ

Гидролиз солей. *Гидролизом солей* называют реакции обмена между водой и растворенными солями. Практически все соли являются сильными электролитами, в воде они полностью диссоциируют, поэтому гидролизу подвергаются ионы. В этом плане все соли можно разделить на четыре типа.

Соли, образуемые сильными кислотами и слабыми основаниями (NH_4NO_3 , AlCl_3 , CuSO_4 и т. д.). Соли этого типа при растворении в воде образуют *кислый* раствор ($\text{pH} < 7$). С молекулами воды взаимодействуют катионы соли, в результате чего образуется слабое основание и избыточное количество ионов водорода:

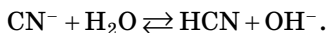
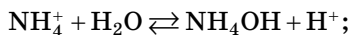


Соли, образуемые слабыми кислотами и сильными основаниями (K_2SiO_3 , Na_2S , $Ba(CH_3COO)_2$ и т. д.). Соли этого типа при растворении в воде образуют основной раствор ($pH > 7$). С молекулами воды реагируют анионы соли, в результате чего образуется слабая кислота и избыточное количество ионов гидроксида:



Соли, образуемые сильными кислотами и сильными основаниями (KI , $NaBr$, $CsCl$, $RbNO_3$ и т. д.). При растворении в воде солей этого типа образуется нейтральный раствор. Поскольку ни катионы, ни анионы таких солей не вступают в обменные реакции с водой, в растворе не происходит образования избыточного количества ни ионов водорода, ни гидроксид-ионов. Поэтому раствор остается нейтральным и имеет pH около 7.

Соли, образуемые слабыми кислотами и слабыми основаниями (NH_4CN , $PbCO_3$, Al_2S_3 и т. д.). Водные растворы солей этого типа могут быть слабокислыми, слабоосновными или нейтральными. С молекулами воды взаимодействуют одновременно и катионы, и анионы соли, например при гидролизе соли NH_4CN :



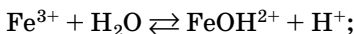
Реакция среды растворов таких солей определяется соотношением констант диссоциации продуктов гидролиза. В данном случае $K_{д,NH_4OH} > K_{д,HCN}$, поэтому ион CN^- связывает большее число ионов водорода, чем ион NH_4^+ гидроксид-ионов. В результате раствор гидроксида аммония имеет слабоосновную реакцию среды.

Если в результате гидролиза могут образоваться труднорастворимые или газообразные вещества, то равновесие полностью смещается в сторону продуктов гидролиза и делает его необратимым. Например

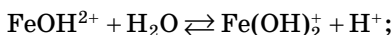


Гидролиз многозарядных ионов протекает ступенчато, например:

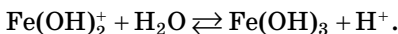
- 1-я ступень



- 2-я ступень



- 3-я ступень



В обычных условиях (комнатная температура, не слишком разбавленный раствор) гидролиз идет преимущественно по 1-й ступени. Сместить гидролитическое равновесие в сторону усиления гидролиза можно путем разбавления (увеличения концентрации H_2O), повышения температуры (эндотермическая реакция) или удаления продуктов гидролиза из сферы реакции. Например, при сильном разбавлении раствора, при нагревании или добавлении оснований равновесие приведенных выше реакций гидролиза иона железа (III) смещается вправо и гидролиз может идти вплоть до выпадения осадка малорастворимого $\text{Fe}(\text{OH})_3$.

Количественной характеристикой глубины протекания гидролиза является *степень гидролиза* β :

$$\beta = \frac{c_{\Gamma}}{c_0}, \quad (6.29)$$

где c_{Γ} — равновесная концентрация гидролизированных ионов; c_0 — исходная концентрация ионов соли, подвергающихся гидролиза. По определению $\beta < 1$.

Гидролитическое равновесие можно описать соответствующей константой равновесия — *константой гидролиза* K_{Γ} , которая, строго говоря, представляет собой отношение произведения равновесных активностей продуктов гидролиза к активности негидролизированных ионов. Однако при расчетах для упрощения обычно принимают $a_{\text{иона}} \approx c_{\text{иона}}$. Например, выражение для константы гидролиза иона Fe^{3+} по 1-й ступени (см. выше) можно записать так:

$$K_{\Gamma_1} = \frac{[\overline{\text{FeOH}^{2+}}][\overline{\text{H}^+}]}{[\overline{\text{Fe}^{3+}}]}.$$

Если умножить и числитель, и знаменатель этой дроби на $[\text{OH}^-]$ и учесть, что согласно (6.15а) $K_B = [\text{H}^+] \cdot [\text{OH}^-]$, можно получить формулу для расчета константы гидролиза иона Fe^{3+} по 1-й ступени:

$$K_{\Gamma_1} = \frac{[\overline{\text{FeOH}^{2+}}][\overline{\text{H}^+}] \cdot [\overline{\text{OH}^-}]}{[\overline{\text{Fe}^{3+}}][\overline{\text{OH}^-}]} = \frac{K_B}{K_{\text{Д,FeOH}^{2+}}} = \frac{K_B}{K_{\text{Д}_3,\text{Fe}(\text{OH})_3}},$$

где $K_{\text{Д,FeOH}^{2+}}$ характеризует равновесие $\text{FeOH}^{2+} \rightleftharpoons \text{Fe}^{3+} + \text{OH}^-$.

Нетрудно показать аналогичным образом, что константы гидролиза иона Fe^{3+} по 2-й и 3-й ступеням следует рассчитывать по формулам:

$$K_{\Gamma_2} = \frac{K_B}{K_{\text{Д,Fe}(\text{OH})_2^+}} = \frac{K_B}{K_{\text{Д}_2,\text{Fe}(\text{OH})_3}}; \quad K_{\Gamma_3} = \frac{K_B}{K_{\text{Д,Fe}(\text{OH})_3}} = \frac{K_B}{K_{\text{Д}_1,\text{Fe}(\text{OH})_3}}.$$

То есть константа гидролиза иона соли по определенной ступени равна ионному произведению воды, деленному на константу диссоциации слабого электролита, образующегося по данной ступени гидролиза:

$$K_{\Gamma} = K_B / K_{\text{Д}}. \quad (6.30)$$

Если соль образована слабым основанием и слабой кислотой, то

$$K_{\Gamma} = K_B / K_{\text{ДК}} \cdot K_{\text{ДО}}, \quad (6.31)$$

где $K_{\text{ДК}}$ и $K_{\text{ДО}}$ — константы диссоциации слабой кислоты и слабого основания — продуктов гидролиза.

Степень гидролиза β связана с константой гидролиза K_{Γ} и исходной концентрацией гидролизующихся ионов c_0 соотношением, аналогичным закону Оствальда:

$$K_{\Gamma} = \beta^2 \cdot \bar{c}_0 / (1 - \beta). \quad (6.32)$$

Если $\beta \ll 1$, то

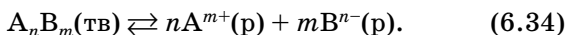
$$K_{\Gamma} = \beta^2 \cdot \bar{c}_0 \quad \text{и} \quad \beta = \sqrt{K_{\Gamma} / \bar{c}_0}. \quad (6.33)$$

Из формулы (6.33) следует, что с уменьшением концентрации гидролизующейся соли степень гидролиза (т. е. глубина его протекания) увеличивается.

Константа гидролиза (как и любая константа равновесия) определяется природой реагентов и зависит от температуры. Поскольку гидролиз — процесс эндотермический ($\Delta H_{\Gamma} < 0$), с ростом температуры K_{Γ} увеличивается, выход продуктов гидролиза растет.

Расчеты характеристик растворов гидролизующихся солей приведены в задачах 6.16–6.19.

Малорастворимые электролиты. В насыщенных растворах сильных электролитов между твердой фазой и ионами, перешедшими в раствор, устанавливается равновесие:



Этот процесс является гетерогенным, так как протекает на поверхности раздела двух фаз, поэтому величина его константы равновесия определяется только произведением активностей ионов в растворе и не зависит от активности твердого компонента, которая есть величина постоянная. Практическое значение имеет величина константы равновесия для *малорастворимых электролитов*. Для насыщенного раствора она называется *произведением растворимости* ПР. Так, для малорастворимого электролита A_nB_m ПР имеет вид

$$K_c = \text{ПР}_{A_nB_m} = \bar{a}_{A^{m+}}^n \cdot \bar{a}_{B^{n-}}^m. \quad (6.35a)$$

Чем меньше ПР, тем труднее растворимо данное вещество в воде. Как всякая константа равновесия, ПР зависит от природы электролита и растворителя, от температуры и не зависит от активностей ионов. В Приложении 4 приведены значения произведений растворимости некоторых малорастворимых электролитов в водных растворах при 25°C.

В разбавленных растворах малорастворимых солей с незначительной ионной силой (в отсутствие других электролитов) можно принять $\gamma_{A^{m+}} = \gamma_{B^{n-}} = 1$. В других случаях для расчетов коэффициентов активности отдельных ионов применяют правило ионной силы.

Напомним, что растворимость c_p — это концентрация вещества в насыщенном растворе электролита. Поскольку

в насыщенном растворе (согласно уравнению (6.34)) относительные концентрации компонентов равны

$$\bar{c}_{A^{m+}} = n\bar{c}_{A_nB_m} = n\bar{c}_p \quad \text{и} \quad \bar{c}_{B^{n-}} = m\bar{c}_{A_nB_m} = m\bar{c}_p,$$

выражение для ПР имеет вид

$$\text{ПР} = (\gamma_{A^{m+}})^n \cdot (\gamma_{B^{n-}})^m \cdot n^n \cdot m^m \cdot (c_p)^{n+m}. \quad (6.356)$$

Для случая $\gamma \rightarrow 1$:

$$\bar{c}_p = \sqrt[n+m]{\text{ПР} / n^n \cdot m^m}. \quad (6.36)$$

Таким образом, зная ПР, можно определить растворимость соответствующего электролита и, наоборот, имея величину c_p , легко рассчитать ПР малорастворимой соли.

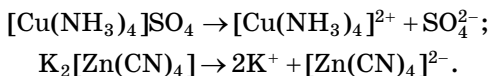
Зная активности ионов малорастворимого электролита в растворе, можно оценить, выпадет ли в данных условиях осадок. Для этого необходимо вычисленное произведение активности ионов в данном растворе сравнить с табличным ПР. Осадок выпадет, если полученное значение произведения активностей ионов превышает табличное.

Еще раз подчеркнем, что активности ионов в насыщенном растворе электролита при постоянной температуре могут изменяться лишь таким образом, чтобы произведение растворимости оставалось постоянным. Следовательно, если увеличить концентрацию (активность) одного из ионов путем введения в раствор хорошо растворимой соли, содержащей данный ион, то концентрация (активность) другого иона резко снизится. Напомним, что растворимость (c_p) электролита как целого определяется концентрацией иона, который присутствует в меньшем количестве. Поэтому *растворимость малорастворимой соли падает в присутствии хорошо растворимого электролита, содержащего общий ион с этой солью*. На этом явлении в химии основано разделение элементов методом осаждения. Например, растворимость солей CaCO_3 и MgCO_3 уменьшается при введении в раствор хорошо растворимых K_2CO_3 или Na_2CO_3 и ионы жесткости Ca^{2+} и Mg^{2+} удаляются из раствора.

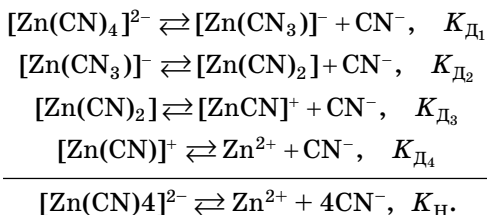
С другой стороны, растворимость малорастворимых солей увеличивается с ростом ионной силы раствора, так

как при этом уменьшаются коэффициенты активности ионов, а ПР должно оставаться постоянным. Следовательно, для увеличения концентрации соответствующих ионов некоторое их количество должно перейти из твердой фазы в раствор. Поэтому *при введении в раствор хорошо растворимого электролита, не имеющего общих ионов с мало-растворимым соединением, растворимость последнего повышается.*

Равновесия с участием комплексных ионов. Комплексные соединения диссоциируют в растворах как сильные электролиты на внешнюю и внутреннюю сферы (комплексы). Например:



Комплексы (комплексные ионы) в свою очередь диссоциируют как слабые электролиты, причем диссоциация их происходит как многоступенчатый процесс, например:



Константа суммарной реакции диссоциации комплекса $K_{\text{Н}}$ называется *константой нестойкости* и равна произведению констант диссоциации по отдельным ступеням

$$K_{\text{Н}} = K_{\text{Д}_1} K_{\text{Д}_2} K_{\text{Д}_3} K_{\text{Д}_4}. \quad (6.37)$$

В соответствии с уравнением суммарной диссоциации комплекса константу равновесия реакции можно выразить уравнением

$$K_{\text{Н}} = \frac{\bar{a}_{\text{Zn}^{2+}} \cdot \bar{a}_{\text{CN}^-}^4}{\bar{a}_{\text{[Zn(CN)}_4\text{]}^{2-}}},$$

или в общем виде для диссоциации комплекса:



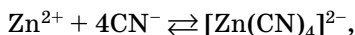
$$K_{\text{H}} = \frac{\bar{a}_{\text{M}^{n+}} \cdot \bar{a}_{\text{X}^m}^n}{\bar{a}_{[\text{MX}_n]^z}}, \quad (6.38)$$

где z — заряд комплекса; n^+ — заряд комплексообразователя; m — заряд лиганда.

Значения констант нестойкости некоторых комплексных ионов приведены в Приложении 5. Чем ниже константа нестойкости комплекса, тем прочнее комплекс, тем меньше концентрация в растворе простых ионов, образующихся при диссоциации комплекса.

Концентрацию ионов, образующихся при диссоциации комплекса, легко определить из уравнения (6.38), если принять, что активности ионов равны концентрациям и в растворе нет избытка лигандов (задача 6.23). В растворах прочных комплексов концентрация ионов комплексообразователя обычно очень мала.

Константа процесса, обратного диссоциации комплекса, т. е. процесса образования комплекса, называется *константой устойчивости* комплекса. Например, константа образования цианистого комплексного иона цинка по реакции



или константа устойчивости этого комплекса, равна

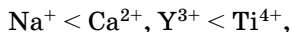
$$K_{\text{y}} = \frac{a_{[\text{Zn}(\text{CN})_4]^{2-}}}{\bar{a}_{\text{Zn}^{2+}} \cdot \bar{a}_{\text{CN}^-}^4}; \quad (6.39)$$

$$K_{\text{y}} = \frac{1}{K_{\text{H}}}.$$

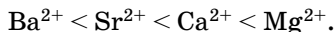
Константа устойчивости и соответственно прочность комплекса зависят от природы лигандов и комплексообразователей, а также от значения координационного числа.

Хелатные комплексы обычно прочнее нехелатных комплексов. Прочность ацидокомплексов обычно растет с уменьшением констант диссоциации кислот. Наименее склонны к комплексообразованию анионы сильных кислот со сложными анионами, такие как HClO_4 , HBrO_4 ,

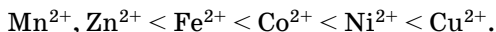
HBF_4 , HPF_6 . При одинаковых лигандах прочность комплексов растет с увеличением заряда иона, например в ряду



и с уменьшением размера ионов, например в ряду



Прочность высокоспиновых комплексов растет с повышением расщепления d -подуровня, например в ряду



Прочность комплекса возрастает с увеличением его координационного числа. Для многих комплексов справедливо *правило 18 электронов*, согласно которому комплекс будет устойчив, если сумма электронов, предоставляемых лигандами, и электронов внешней и предвнешней (для переходных металлов) оболочки равна 18, поскольку в этом случае возникает электронная конфигурация, соответствующая конфигурации атомов благородных газов (Kr и Xe). В качестве примера комплексов, в которых соблюдается правило 18 электронов, можно привести $[\text{Cr}(\text{CO})_6]$, $[\text{Fe}(\text{CO})_5]$, $[\text{Ni}(\text{CO})_4]$, $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$, $[\text{Co}_2(\text{CO})_8]$, $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_5]^{2+}$, $[\text{Zn}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$, $[\text{Cd}(\text{CN})_4]^{2-}$.

Образование комплексов широко используется для растворения трудно растворимых солей, в частности в энергетике, в фотографии, в химическом анализе, для разделения ионов металлов и для других целей.

6.8. ДИСПЕРСНЫЕ СИСТЕМЫ

Рассмотренные выше *истинные растворы* представляют собой гомогенные системы. Они содержат молекулы или ионы, размеры которых обычно не превышают 5 нм. При увеличении размеров частиц система становится гетерогенной, состоящей из двух или более фаз с сильно развитой поверхностью раздела. Такие системы получили название *дисперсных систем*. Все дисперсные системы состоят из сплошной фазы, называемой *дисперсионной*

средой, и прерывистой фазы (частиц), называемой *дисперсной фазой*. В зависимости от размера частиц дисперсные системы подразделяют на группы:

- *взвеси* (суспензии, эмульсии), у которых частицы имеют размер 1000 нм (10^{-6} м) и более;
- *коллоидные системы*, размер частиц которых лежит в пределах от 1 до 500 нм (10^{-9} – $5 \cdot 10^{-7}$ м).

Дисперсные системы также классифицируются по агрегатным состояниям дисперсной фазы и дисперсионной среды (табл. 6.6).

Таблица 6.6

Типы дисперсных систем

| Тип дисперсной системы | Фазовое состояние | | Примеры |
|------------------------|---------------------|-----------------|-----------------|
| | дисперсионной среды | дисперсной фазы | |
| Аэрозоль | Газ | Жидкая | Туман, облака |
| Аэрозоль | Газ | Твердая | Дым, пыль |
| Пена | Жидкая | Газ | Взбитые сливки |
| Эмульсия | Жидкая | Жидкая | Молоко, майонез |
| Золь | Жидкая | Твердая | Краски |
| Твердая эмульсия | Твердая | Жидкая | Масло |
| Гель | Твердая | Жидкая | Желе, агар-агар |

Коллоидные растворы обладают особыми свойствами, отличными от свойств истинных растворов. Коллоидные частицы имеют сложное строение. Поэтому свойства коллоидных систем рассматривают в специальных разделах физической химии.

ПРИМЕРЫ РЕШЕНИЯ ЗАДАЧ

Задача 6.1. Имеется раствор H_3PO_4 с массовой долей $\omega_{\text{р-ра}} = 30\%$ и плотностью $\rho = 1,18 \text{ г/см}^3$. Каковы молярная концентрация, молярная концентрация эквивалента, титр, моляльность и молярная доля вещества этого раствора?

Р е ш е н и е. Масса 1 л раствора равна

$$m_{\text{р-ра}} = \rho_{\text{р-ра}} V_{\text{р-ра}} = 1,18 \cdot 1000 = 1180 \text{ г.}$$

По определению массовой доли в 100 г раствора содержится 30 г H_3PO_4 , следовательно, в 1180 г (т. е. в 1 л) соответственно $(1180 \cdot 30)/100 = 354$ г. Молярная масса H_3PO_4 — $M(\text{H}_3\text{PO}_4) = 98$ г/моль. Таким образом, в 1 л раствора содержится $354/98 = 3,61$ моль H_3PO_4 и молярная концентрация раствора $c_{\text{H}_3\text{PO}_4}$ равна 3,61 моль/л.

Эквивалент молекулы H_3PO_4 равен $1/3$ молекулы: $\text{Э}(\text{H}_3\text{PO}_4) = 1/3 \text{H}_3\text{PO}_4$. Соответственно 1 моль-эквивалент составляет $1/3$ часть моля H_3PO_4 . Следовательно, в одном моле H_3PO_4 содержится 3 моль-эквивалента, а в 1 л данного раствора $3,61 \cdot 3 = 10,83$ моль-экв H_3PO_4 . Молярная концентрация эквивалента c_z (или нормальная концентрация) равна 10,83 моль/л или 10,83 н.

Поскольку выше было найдено, что в 1000 мл раствора содержится 354 г растворенного вещества, то в 1 мл находится $354/1000 = 0,354$ г H_3PO_4 и титр раствора $T_{\text{H}_3\text{PO}_4} = 0,354$ г/моль.

По условию в 100 г раствора содержится 30 г H_3PO_4 и 70 г H_2O . Тогда на 1000 г H_2O приходится $(1000 \cdot 30)/70 = 428,5$ г H_3PO_4 . Это составляет $428,5/98 = 4,37$ моль. Следовательно, в 1000 г растворителя H_2O содержится 4,37 моля растворенного вещества H_3PO_4 и моляльность раствора c_m по определению равна 4,37 моль/1000 г H_2O .

Из исходных и полученных данных следует, что в 1 л раствора содержится $1180 - 354 = 826$ г H_2O . Это составляет $826/18 = 45,89$ моль. Откуда молярная доля H_3PO_4 в растворе $x = 3,61/(3,61 + 45,89) = 0,073$.

Задача 6.2. Сколько граммов Na_2SO_4 потребуется для приготовления 500 мл раствора с концентрацией:

- 1) 0,4 моль/л;
- 2) 0,4 моль экв/л;
- 3) с массовой долей 16% ($\rho = 1,141$ г/см³)?

Р е ш е н и е.

1. Молярная масса сульфата натрия $M(\text{Na}_2\text{SO}_4) = 142$ г/моль. По определению в 1 л 0,4 М раствора содержится 0,4 моля Na_2SO_4 . Соответственно в 500 мл такого раствора

содержится 0,2 моль соли. Следовательно, для приготовления заданного объема 0,4 М раствора нужно взять: $142 \times 0,2 = 28,4$ г Na_2SO_4 .

2. Эквивалент молекулы сульфата натрия: $\mathcal{E}(\text{Na}_2\text{SO}_4) = 1/2 \text{Na}_2\text{SO}_4$. Поэтому молярная масса эквивалента: $M_{\mathcal{E}}(\text{Na}_2\text{SO}_4) = 1/2 \cdot 142 = 71$ г/моль. По аналогии с предыдущим расчетом, в 500 мл второго раствора содержится 0,2 моль эквивалента соли, что составляет: $m = 71 \cdot 0,2 = 14,2$ г Na_2SO_4 . Таким образом, для приготовления 500 мл 0,4 н. раствора необходимо 14,2 г Na_2SO_4 .

3. По определению в растворе с массовой долей 16% растворенная соль Na_2SO_4 составляет 16% от общей массы раствора. Зная плотность такого раствора из условия, определим массу 500 мл 16% раствора: $m_{\text{р-ра}} = 1,141 \cdot 500 = 570,5$ г.

Возьмем от этой массы 16% :

$$m_{\text{Na}_2\text{SO}_4} = \frac{570,5 \cdot 16\%}{100\%} = 91,28 \text{ г.}$$

Таким образом, для приготовления 500 мл 16% раствора необходимо 91,28 г Na_2SO_4 .

Задача 6.3. Чему равно давление насыщенного пара бензола над раствором нафталина C_{10}H_8 в бензоле при 40°C, если в 400 г раствора содержится 128 г нафталина, а давление насыщенного пара чистого бензола при указанной температуре равно 24 144,6 Па?

Р е ш е н и е. Для решения задачи следует применить закон Рауля (6.1) в виде

$$p_A = p_A^\circ x_A,$$

где p_A — искомое давление насыщенного пара растворителя А над раствором; p_A° — давление насыщенного пара чистого растворителя; x_A — молярная доля растворителя А.

Найдем молярную долю x_A бензола в данном растворе. Молярная масса нафталина: $M(\text{C}_{10}\text{H}_8) = 128$ г/моль. Следовательно, число молей нафталина в 400 г раствора: $n(\text{C}_{10}\text{H}_8) = 128/128 = 1$.

Молярная масса бензола: $M(\text{C}_6\text{H}_6) = 78$ г/моль. Следовательно, число молей бензола в 400 г раствора: $n(\text{C}_6\text{H}_6) =$

$= (400 - 128)/78 = 3,49$. По определению молярная доля бензола:

$$x_A = n(\text{C}_6\text{H}_6)/[n(\text{C}_{10}\text{H}_8) + n(\text{C}_6\text{H}_6)] = \\ = 3,49/(1 + 3,49) = 0,78.$$

Искомое давление бензола над раствором:

$$p_A = 24\,144,6 \cdot 0,78 = 18\,832,8 \text{ Па}.$$

Задача 6.4. Рассчитайте температуру кипения $T_{\text{кип}}$ и температуру замерзания $T_{\text{зам}}$ водного раствора глицерина $\text{C}_3\text{H}_8\text{O}_3$ с массовой долей $\omega_{\text{C}_3\text{H}_8\text{O}_3} = 15\%$.

Решение. Согласно следствию из закона Рауля повышение температуры кипения $\Delta T_{\text{кип}}$ и понижение температуры замерзания $\Delta T_{\text{зам}}$ раствора по сравнению с чистым растворителем пропорциональны моляльности c_m растворенного вещества: $\Delta T_{\text{кип}} = K_э c_m$ (6.2) и $\Delta T_{\text{зам}} = K_к c_m$ (6.3). Для H_2O из таблицы 6.1: эбулиоскопическая константа $K_э = 0,516$ и криоскопическая константа $K_к = 1,86$.

Молярная масса глицерина равна: $M(\text{C}_3\text{H}_8\text{O}_3) = 92$ г/моль. Рассчитаем моляльность данного раствора. По условию в 85 г воды содержится 15 г глицерина, следовательно, в 1000 г H_2O содержится: $m = 15 \cdot 1000/85 = 177$ г глицерина. Следовательно, число молей $\text{C}_3\text{H}_8\text{O}_3$ в 1 кг воды равно: $\nu = 177/92 = 1,92$, что соответствует моляльности раствора $c_m = 1,92$ моль/кг H_2O .

Находим повышение температуры кипения:

$$\Delta T_{\text{кип}} = 0,516 \cdot 1,92 = 0,99 \text{ К};$$

понижение температуры замерзания:

$$\Delta T_{\text{зам}} = 1,86 \cdot 1,92 = 3,57 \text{ К}.$$

Искомые величины:

$$T_{\text{зам}} = 269,43 \text{ К или } -3,57^\circ\text{C}; \\ T_{\text{кип}} = 373,99 \text{ К или } \approx 101^\circ\text{C}.$$

Задача 6.5. Чему равно осмотическое давление раствора сахарозы при 0°C , если при 20°C осмотическое давление этого же раствора равно $1,066 \cdot 10^5$ Па?

Решение. Согласно закону Вант-Гоффа, осмотическое давление $\pi = cRT$ (6.5), где c — молярная концентрация,

моль/л; R — универсальная газовая постоянная 8,31 Дж/(моль·К); T — температура, К.

Вычислим концентрацию данного раствора сахарозы по уравнению Вант-Гоффа:

$$c = \pi_1 / (RT_1) = 106,6 / (8,3 \cdot 293) = 0,044 \text{ (моль/л)}.$$

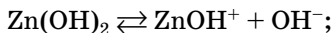
Найдем по уравнению (6.5) π при температуре 0°C:

$$\pi_2 = cRT_2 = 0,044 \cdot 8,3 \cdot 273 = 99,33 \text{ кПа} = 99\,330 \text{ Па}.$$

Задача 6.6. Запишите выражения для констант диссоциации слабого основания $\text{Zn}(\text{OH})_2$ по отдельным ступеням. По какой из ступеней диссоциация происходит сильнее?

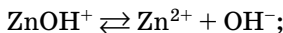
Решение. Молекулы многоосновных кислот и оснований диссоциируют ступенчато. Каждая равновесная стадия характеризуется своей константой равновесия — константой диссоциации:

- 1-я ступень



$$K_{\text{д}_1} = \frac{[\text{OH}^-][\text{ZnOH}^+]}{[\text{Zn}(\text{OH})_2]};$$

- 2-я ступень



$$K_{\text{д}_2} = \frac{[\text{OH}^-][\text{Zn}^{2+}]}{[\text{ZnOH}^+]}.$$

В результате 1-й ступени отрицательная частица OH^- отщепляется от нейтральной молекулы $\text{Zn}(\text{OH})_2$, в результате 2-й ступени частица OH^- отщепляется уже от положительного иона ZnOH^+ , что, очевидно, требует гораздо большей затраты энергии. Поэтому количество ионов, образующихся по 2-й стадии, будет значительно меньше, чем по 1-й, т. е. диссоциация по 2-й стадии протекает в меньшей степени. Этот качественный вывод подтверждается численными значениями соответствующих констант диссоциации (Приложение 3):

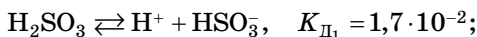
$$K_{\text{д}_1} = 4,4 \cdot 10^{-5}; \quad K_{\text{д}_2} = 1,5 \cdot 10^{-9}; \quad K_{\text{д}_1} \gg K_{\text{д}_2}.$$

Задача 6.7. Оцените степень диссоциации α в 0,005 М и 0,05 М растворах сернистой кислоты H_2SO_3 с молярными концентрациями: $c = 0,005$ моль/л и $c = 0,05$ моль/л. Рассчитайте рН этих растворов.

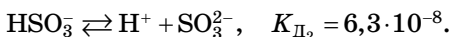
Решение. Напомним, что α — это отношение концентрации молекул, продиссоциировавших на ионы, к общей концентрации слабого электролита. Для решения следует использовать закон разведения Оствальда (6.9), (6.10) и табличные величины констант диссоциации (Приложение 3).

Сернистая кислота — слабый электролит, диссоциирует ступенчато:

- 1-я ступень



- 2-я ступень



Поскольку $K_2 \ll K_1$, то при расчетах диссоциацией кислоты по 2-й ступени можно в первом приближении пренебречь. С другой стороны, значение $K_{\text{Д}_1}$ относительно велико ($> 10^{-4}$), поэтому расчет α для 1-й ступени следует проводить по строгой формуле Оствальда (6.9).

Тогда для $c = 0,005$ моль/л:

$$\begin{aligned} \alpha_1 &= \frac{-K_{\text{Д}} + \sqrt{K_{\text{Д}}^2 + 4\bar{c}_1 \cdot K_{\text{Д}}}}{2\bar{c}_1} = \\ &= \frac{-1,7 \cdot 10^{-2} + \sqrt{(1,7 \cdot 10^{-2})^2 + 4 \cdot 5 \cdot 10^{-3} \cdot 1,7 \cdot 10^{-2}}}{2 \cdot 5 \cdot 10^{-3}} = 0,81. \end{aligned}$$

Расчет по приближенной формуле (6.106) дает величину $\alpha > 1$, что не имеет смысла.

Для раствора $c = 0,05$ моль/л

$$\alpha_2 = \frac{-K_{\text{Д}} + \sqrt{K_{\text{Д}}^2 + 4\bar{c}_2 \cdot K_{\text{Д}}}}{2\bar{c}_2} = 0,44.$$

Расчет по приближенной формуле дает $\alpha \approx 0,58$, что существенно отличается от рассчитанного выше. Нетрудно видеть, что с уменьшением концентрации слабого элек-

тролита α увеличивается и при бесконечном разбавлении раствора стремится к единице: $\alpha_{\infty} = 1$.

Рассчитаем рН 0,005 М раствора, учитывая только 1-ю ступень диссоциации. При расчетах рН растворов слабых электролитов можно с достаточной степенью точности использовать формулу (6.21):

$$\text{pH} \approx -\lg[\overline{\text{H}^+}].$$

В соответствии с уравнением диссоциации H_2SO_3 по 1-й ступени, концентрация ионов H^+ равна концентрации HSO_3^- .

Тогда по определению:

$$\alpha = [\overline{\text{H}^+}] / \bar{c}_0;$$

$$[\overline{\text{H}^+}] = \alpha \cdot \bar{c}_0 = 0,81 \cdot 0,005 = 0,004.$$

Искомое значение:

$$\text{pH} = -\lg 0,004 = 2,4.$$

Рассчитаем рН 0,05 М раствора:

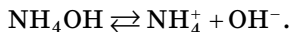
$$[\overline{\text{H}^+}] = \alpha \cdot \bar{c}_0 = 0,44 \cdot 0,5 = 0,022.$$

Искомое значение:

$$\text{pH} = -\lg 0,022 = 1,66.$$

Задача 6.8. Рассчитайте, как изменится рН раствора NH_4OH ($c = 0,005$ моль/л) при разбавлении его в 10 раз.

Решение. NH_4OH — слабое основание, диссоциирует обратимо:



Из уравнения диссоциации видно, что для расчета рН следует рассчитать равновесную концентрацию OH^- -ионов, а затем воспользоваться соотношением $\text{pH} = \text{p}K_{\text{в}} - \text{pOH} = 14 - \text{pOH}$.

Найдем рН 0,005 М раствора NH_4OH . $K_{\text{д}, \text{NH}_4\text{OH}} = 1,8 \cdot 10^{-5}$ (Приложение 3). Поскольку $K_{\text{д}1} < 10^{-4}$, в данном случае можно рассчитать α по упрощенному выражению:

$$\alpha_1 = \sqrt{K_{\text{д}} / \bar{c}_1} = \sqrt{1,8 \cdot 10^{-5} / 5 \cdot 10^{-2}} = 6 \cdot 10^{-2}.$$

Имеем:

$$\begin{aligned}\overline{[\text{OH}^-]} &= \alpha_1 \cdot \bar{c}_1 = 3 \cdot 10^{-4}; \\ \text{pOH} &= -\lg 3 \cdot 10^{-4} = 3,52.\end{aligned}$$

Искомое значение:

$$\text{pH} = 14 - 3,52 = 10,48.$$

Рассчитаем pH раствора, разбавленного в 10 раз ($c_2 = 5 \cdot 10^{-4}$ моль/л):

$$\alpha_2 = \sqrt{K_{\text{Д}} / \bar{c}_2} = \sqrt{1,8 \cdot 10^{-5} / 5 \cdot 10^{-5}} = 0,19.$$

Полученное значение α немногим меньше 1, поэтому расчет корректнее проводить по полной формуле Оствальда:

$$\alpha_2 = \frac{-K_{\text{Д}} + \sqrt{K_{\text{Д}}^2 + 4\bar{c}_2 \cdot K_{\text{Д}}}}{2\bar{c}_2} = 0,17.$$

Имеем:

$$\begin{aligned}\overline{[\text{OH}^-]} &= \alpha_2 \cdot \bar{c}_2 = 1,7 \cdot 10^{-1} \cdot 5 \cdot 10^{-4} = 8,5 \cdot 10^{-5}; \\ \text{pOH} &= -\lg 8,5 \cdot 10^{-5} = 4,1.\end{aligned}$$

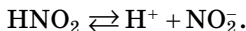
Искомое значение:

$$\text{pH} = 14 - 4,1 = 9,9.$$

Итак, значение pH уменьшилось с 10,48 до 9,9.

Задача 6.9. Рассчитайте концентрацию азотистой кислоты HNO_2 в растворе с pH 2,7. Эта задача — обратная разобранной выше.

Решение. Азотистая кислота — слабый электролит, диссоциирует обратимо:



Найдем равновесные концентрации продуктов диссоциации. Из уравнения диссоциации видно, что при распаде одной молекулы кислоты возникает один катион H^+ и один анион NO_2^- . Так как по условию pH раствора равен 2,7, относительная концентрация образовавшихся ионов составляет

$$\overline{[\text{H}^+]} = \overline{[\text{NO}_2^-]} = 10^{-2,7}.$$

Относительная концентрация диссоциированной кислоты также составляет $10^{-2,7}$.

Найдем равновесную концентрацию недиссоциированной кислоты. Обозначив исходную концентрацию кислоты через \bar{x} и принимая, что в начальный момент продуктов диссоциации не было, находим, что при равновесии

$$[\overline{\text{HNO}_2}] = (\bar{x} - 10^{-2,7}); \quad [\overline{\text{H}^+}] = [\overline{\text{NO}_2^-}] = 10^{-2,7}.$$

Запишем выражение для константы диссоциации азотистой кислоты:

$$K_{\text{д, HNO}_2} = \frac{[\overline{\text{H}^+}][\overline{\text{NO}_2^-}]}{[\overline{\text{HNO}_2}]}.$$

Подставив в это выражение значение $K_{\text{д}} = 4,6 \cdot 10^{-4}$ (Приложение 3) и относительные равновесные концентрации реагентов, имеем

$$4,6 \cdot 10^{-4} = \frac{10^{-2,7} \cdot 10^{-2,7}}{\bar{x} - 10^{-2,7}},$$

найдем

$$\bar{x} = 0,00214.$$

Таким образом, концентрация раствора HNO_2 равна 0,00214 моль/л.

Задача 6.10. Рассчитайте pH 0,03 М раствора H_2SO_4 .

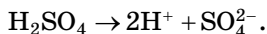
Решение. H_2SO_4 — сильная двухосновная кислота. Расчет pH растворов сильных кислот и оснований следует проводить по строгой формуле (6.16):

$$\text{pH} = -\lg \bar{a}_{\text{H}^+},$$

где $\bar{a}_{\text{H}^+} = \gamma_{\text{H}^+} \cdot [\overline{\text{H}^+}]$.

Напомним, что \bar{a}_{H^+} — относительная (безразмерная) активность ионов водорода; γ_{H^+} — коэффициент активности ионов водорода, который является функцией ионной силы раствора I и может быть определен по правилу ионной силы из таблицы 6.3.

Определим ионную силу раствора. Сильные электролиты в растворе или расплаве полностью распадаются на ионы, и уравнение диссоциации записывают как необратимый процесс:



Согласно уравнению при полном распаде на ионы концентрация ионов SO_4^{2-} составит 0,03 моль/л, а концентрация ионов H^+ — в 2 раза больше, т. е. 0,06 моль/л. Ионная сила такого раствора:

$$I = 1/2 \sum c_i z_i^2 = 1/2(0,06 \cdot 1 + 0,03 \cdot 4) = 0,09.$$

Найдем коэффициент активности γ_{H^+} по правилу ионной силы из таблицы 6.3. В таблице имеются данные для γ_{H^+} при $I = 0,05$ и $I = 0,1$. Значение γ для $I = 0,09$ определяется методом интерполяции, допуская линейную зависимость γ от I в данном интервале. Таким образом, для $I = 0,09$ $\gamma_{\text{H}^+} = 0,847$.

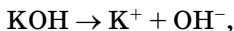
Рассчитаем рН, по определению

$$\text{pH} = -\lg \bar{a}_{\text{H}^+} = -\lg 0,847 \cdot 0,06 = 1,3.$$

Задача 6.11. Рассчитайте, как изменится рН 0,05 М раствора КОН при введении в него 0,05 моль/л KCl.

Решение. При добавлении к раствору щелочи сильного электролита KCl молярная концентрация ионов OH^- не изменится. Однако возрастет ионная сила раствора, что приведет к уменьшению коэффициента активности ионов, снижению активности a_{OH^-} и, следовательно, к изменению рН.

Рассчитаем сначала рН раствора чистой щелочи. Согласно уравнению диссоциации



концентрация ионов OH^- равна 0,05 моль/л.

Ионная сила данного раствора:

$$I = 1/2(0,05 \cdot 1^2 + 0,05 \cdot 1^2) = 0,05.$$

В таблице 6.2 для однозарядных ионов находим коэффициент активности $\gamma = 0,85$.

Тогда

$$\bar{a}_{\text{OH}^-} = \gamma_{\text{OH}^-} \cdot [\text{OH}^-] = 0,85 \cdot 0,05 = 0,043;$$

$$\text{pOH} = \lg \bar{a}_{\text{OH}^-} = -\lg 0,043 = 1,37.$$

Водородный показатель среды равен

$$\text{pH} = 14 - 1,37 = 12,63.$$

Рассчитаем рН после добавления в раствор КОН соли KCl. Хлористый калий диссоциирует нацело:



и дает в раствор 0,05 моль/л ионов K^+ и столько же ионов Cl^- . Следовательно, ионная сила такого раствора с учетом всех видов ионов станет равной $I = 0,1$.

При такой ионной силе $\gamma_{\text{OH}^-} = 0,8$ (см. табл. 6.2),

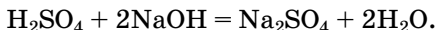
$$\text{pOH} = -\lg 0,8 \cdot 0,05 = 1,4;$$

$$\text{pH} = 14 - 1,4 = 12,6.$$

Следовательно, рН уменьшится с 12,63 до 12,6.

Задача 6.12. Рассчитайте рН раствора, полученного при сливании 50 мл 0,05 М раствора серной кислоты и 50 мл 0,07 М раствора гидроксида натрия.

Решение. При сливании произойдет реакция нейтрализации:



В 50 мл 0,05 М раствора H_2SO_4 содержится

$$50 \cdot 0,05/1000 = 2,5 \cdot 10^{-3} \text{ моль } \text{H}_2\text{SO}_4.$$

В 50 мл 0,08 М раствора NaOH содержится

$$50 \cdot 0,08/1000 = 4 \cdot 10^{-3} \text{ моль NaOH}.$$

Поскольку кислота и щелочь реагируют в молярном соотношении 1:2, то в растворе после реакции останется

$$2,5 \cdot 10^{-3} - 2 \cdot 10^{-3} = 0,5 \cdot 10^{-3} \text{ моль кислоты}.$$

Принимаем, что объем конечного раствора равен сумме сливаемых растворов, т. е. 100 мл. Тогда концентрация кислоты в конечном растворе составит $5 \cdot 10^{-3}$ моль/л. рН такого раствора, рассчитанный в соответствии с задачей 6.10, равен 2,01.

Задача 6.13. Рассчитайте концентрацию основания $\text{Ba}(\text{OH})_2$ в растворе с рН = 11,3, если коэффициент активности $\gamma_{\text{OH}^-} = 0,965$.

Решение. $\text{Ba}(\text{OH})_2$ — щелочь, сильный электролит, диссоциирует полностью по уравнению



Определим сначала рОН раствора и активность ионов OH^- :

$$\text{pOH} = 14 - 11,3 = 2,7,$$

откуда

$$\bar{a}_{\text{OH}^-} = 10^{-2,7} \text{ моль/л.}$$

Из соотношения $\bar{a}_{\text{OH}^-} = \gamma_{\text{OH}^-} \cdot \overline{[\text{OH}^-]}$ находим относительную концентрацию OH^- -ионов:

$$\overline{[\text{OH}^-]} = 10^{-2,7} / 0,965 = 0,002.$$

Рассчитаем теперь концентрацию щелочи. Поскольку каждая молекула $\text{Ba}(\text{OH})_2$ при диссоциации дает два иона OH^- , то

$$[\text{Ba}(\text{OH})_2] = [\text{OH}^-] / 2 = 0,002 / 2 = 0,001 \text{ моль/л.}$$

Задача 6.14. Рассчитайте буферную емкость ацетатного буферного раствора, если при добавлении к 50 мл такого буфера 2 мл 0,5 М HCl рН раствора изменился на 0,4 единицы рН.

Решение. Напомним, что буферная емкость равна количеству кислоты или щелочи, которое нужно добавить к 1 л раствора, чтобы изменить (снизить или увеличить) его рН на единицу.

Рассчитаем, как изменилась концентрация сильной кислоты:

$$\Delta c = (0,5 \cdot 0,002) / (50 + 2) 10^{-3} = 1,9 \cdot 10^{-2} \text{ моль/л.}$$

Рассчитаем буферную емкость такого буфера по кислоте:

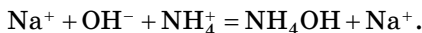
$$\Omega = 1,9 \cdot 10^{-2} / 0,4 = 0,0475 \text{ моль/л.}$$

Задача 6.15. Как изменится рН аммиачного буферного раствора, содержащего 0,1 М NH_4OH и 0,1 М NH_4Cl , если в этот раствор добавить NaOH с концентрацией 10^{-2} моль/л?

Вначале согласно (6.27) рассчитаем рН исходного буферного раствора:

$$\begin{aligned} \text{pH} &= 14 - \text{p}K_{\text{д}} + \lg(\bar{c}_{\text{основания}} / \bar{c}_{\text{соли}}) = \\ &= 14 - \text{p}K_{\text{д}} + \lg 1 = 14 - 4,75 = 9,25. \end{aligned}$$

После добавления сильной щелочи NaOH концентрация соли уменьшится на 10^{-2} моль/л вследствие реакции:



При этом концентрация слабого основания NH_4OH увеличится на 10^{-2} моль/л.

Таким образом, после добавления сильной щелочи:

$$\begin{aligned} \text{pH} &= 14 - \text{p}K_{\text{д}} + \lg(0,1 + 10^{-2}) / (0,1 - 10^{-2}) = \\ &= 9,25 + \lg(0,11/0,09) = 9,33. \end{aligned}$$

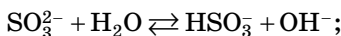
Как видно, pH изменился всего на 0,08 единицы. Если такое количество NaOH добавить в дистиллированную воду, то ее pH изменился бы от 7 до 12, т. е. на 5 единиц!

Задача 6.16. Рассчитайте константу гидролиза $K_{\text{Г}}$ сульфит-иона SO_3^{2-} по двум ступеням. Сделайте вывод о возможности протекания гидролиза по 2-й ступени при комнатных температурах. Какие факторы усиливают гидролиз?

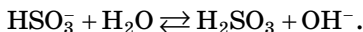
Решение. Сульфит-ион SO_3^{2-} — кислотный остаток слабой сернистой кислоты, поэтому он взаимодействует с молекулами воды с образованием этого слабого электролита.

Запишем уравнения гидролиза. Многочargedные ионы гидролизуются ступенчато:

- 1-я ступень



- 2-я ступень



Из уравнения реакций следует, что в результате гидролиза образуются OH^- -ионы, поэтому среда будет основная, $\text{pH} > 7$ (при условии, что катионы не гидролизуются).

Константы гидролиза описывают гидролитическое равновесие соответствующих стадий и численно равны ионному произведению воды $K_{\text{В}}$, деленному на константу диссоциации $K_{\text{д}}$ слабого электролита — продукта гидролиза (уравнение (6.30)).

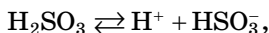
Для 1-й ступени:

$$K_{\text{Г}_1} = \frac{[\text{HSO}_3^-][\text{OH}^-]}{[\text{SO}_3^{2-}]} = \frac{K_{\text{В}}}{K_{\text{д,HSO}_3^-}}.$$

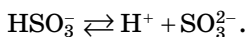
Для 2-й ступени:

$$K_{\Gamma_2} = \frac{[\overline{\text{H}_2\text{SO}_3}][\overline{\text{OH}^-}]}{[\overline{\text{HSO}_3^-}]} = \frac{K_{\text{В}}}{K_{\text{Д, H}_2\text{SO}_3}}.$$

В данном случае $K_{\text{Д, H}_2\text{SO}_3}$ соответствует константе диссоциации H_2SO_3 по 1-й ступени:



а $K_{\text{Д, HSO}_3^-}$ есть не что иное, как константа диссоциации H_2SO_3 по 2-й ступени:



Используя значения констант диссоциации из Приложения 3, найдем константы гидролиза:

$$K_{\Gamma_1} = 10^{-14} / 6,3 \cdot 10^{-8} = 1,59 \cdot 10^{-7};$$

$$K_{\Gamma_2} = 10^{-14} / 1,7 \cdot 10^{-2} = 5,9 \cdot 10^{-13}.$$

Таким образом, для расчета K_{Γ} по 1-й ступени следует взять константу диссоциации слабого электролита по последней ступени и наоборот.

Как можно видеть, $K_{\Gamma_1} \gg K_{\Gamma_2}$. Малая величина K_{Γ_2} свидетельствует о том, что гидролиз SO_3^{2-} по 2-й ступени практически не идет. Для сдвига равновесия в сторону усиления гидролиза (вправо) следует повышать температуру (эндотермическая реакция) и разбавлять раствор (увеличивать концентрацию H_2O).

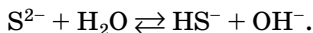
Задача 6.17. Оцените степень гидролиза β соли K_2S по 1-й ступени в 0,1 М и 0,01 М водных растворах K_2S и сделайте вывод по полученным значениям.

Р е ш е н и е. Запишем уравнение диссоциации K_2S и определим начальные концентрации ионов, подвергающихся гидролизу. Соль K_2S , являясь сильным электролитом, полностью диссоциирует на ионы:



Гидролизу подвергается ион S^{2-} . Следовательно, исходная концентрация c_0 сульфид-ионов равна: в 0,1 М растворе — 0,1 моль/л и в 0,01 М растворе — 0,01 моль/л.

Запишем уравнение гидролиза иона S^{2-} по 1-й ступени:



Из уравнения реакции следует, что в результате гидролиза образуются OH^- -ионы, среда основная, $pH > 7$.

Вычислим константу гидролиза 1-й ступени по формуле

$$K_{Г1} = \frac{[HS^-][OH^-]}{[S^{2-}]} = \frac{K_B}{K_{Д,HS^-}}.$$

Для расчета возьмем $K_{Д,H_2S}$ по 2-й ступени (задача 6.16). Из Приложения 3 имеем $K_{Д2,H_2S} = 1 \cdot 10^{-14}$, откуда

$$K_{Г1} = \frac{10^{-14}}{10^{-14}} = 1.$$

Поскольку полученное значение $K_{Г}$ относительно велико, расчет β следует проводить по строгой формуле (6.32).

1. Для $c_0 = 0,1$ моль/л имеем

$$K_{Г1} = \frac{0,1 \cdot \beta^2}{1 - \beta} = 1,$$

откуда $\beta = 0,916$.

Так как β по определению представляет собой отношение концентрации гидролизированных ионов к общей концентрации ионов, подвергающихся гидролизу, то значение β , близкое к единице, говорит о том, что большая часть сульфид-ионов гидролизирована.

2. Для $c_0 = 0,01$ моль/л имеем

$$K_{Г1} = \frac{0,01 \cdot \beta^2}{1 - \beta} = 1,$$

откуда $\beta = 0,999$.

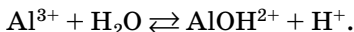
Таким образом, степень гидролиза возрастает с разбавлением раствора, и в 0,01 М растворе сульфид-ионы гидролизированы практически полностью. Расчет по приближенной формуле $\beta = \sqrt{K_{Г}/c_0}$ приводит к величине $\beta > 1$, что не имеет смысла.

Задача 6.18. Рассчитайте pH 0,5 М раствора $AlBr_3$, учитывая только 1-ю ступень гидролиза.

Решение. В растворе соль AlBr_3 полностью диссоциирует на ионы:



Гидролизу подвергается ион Al^{3+} (1-я ступень):



Из уравнения реакции следует, что среда раствора кислая, $\text{pH} < 7$.

Для расчета pH следует определить равновесную концентрацию ионов H^+ , образующихся по 1-й ступени (ионами H^+ , образующимися по 2-й и 3-й ступеням, можно пренебречь по условию). Вычислим константу гидролиза по 1-й ступени:

$$K_{\Gamma_1} = \frac{[\overline{\text{AlOH}^{2+}}][\overline{\text{H}^+}]}{[\overline{\text{Al}^{3+}}]} = \frac{K_{\text{B}}}{K_{3\text{Al}(\text{OH})_3}} = \frac{10^{-14}}{1,38 \cdot 10^{-9}} = 7,25 \cdot 10^{-6}.$$

Поскольку полученное значение K_{Γ} очень мало, оценим степень гидролиза β по приближенной формуле:

$$\beta = \sqrt{K_{\Gamma} / \bar{c}_0} = \sqrt{7,25 \cdot 10^{-6} / 5 \cdot 10^{-1}} = 3,81 \cdot 10^{-3}.$$

Полученная величина много меньше единицы, следовательно, расчет по приближенной формуле правомерен.

В соответствии со стехиометрией реакции гидролиза:

$$[\overline{\text{H}^+}] = [\overline{\text{AlOH}^{2+}}] = \bar{\beta} \cdot c_0 = 3,81 \cdot 10^{-3} \cdot 0,5 = 1,91 \cdot 10^{-3}.$$

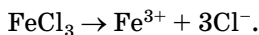
Рассчитаем pH раствора по приближенной формуле (6.21).

Искомое значение:

$$\text{pH} \approx -\lg[\overline{\text{H}^+}] = -\lg 1,91 \cdot 10^{-3} = 2,6.$$

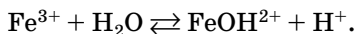
Задача 6.19. Рассчитайте концентрацию раствора FeCl_3 , pH которого равен 2,5. Учитывайте только 1-ю ступень гидролиза.

Решение. Соль FeCl_3 полностью диссоциирует на ионы:



Обозначим через c_0 искомую концентрацию соли. В соответствии со стехиометрией реакции в результате диссоциации исходная концентрация ионов Fe^{3+} , которые под-

вергаются гидролизу, также равна c_0 . Запишем уравнение гидролиза по 1-й ступени:



Найдем равновесные концентрации продуктов гидролиза. Из уравнения видно, что при гидролизе одного иона Fe^{3+} образуется один гидролизированный ион FeOH^{2+} и один катион H^+ . Так как по условию pH раствора равен 2,5, относительная концентрация образовавшихся ионов составляет

$$[\overline{\text{H}^+}] = [\overline{\text{FeOH}^{2+}}] = 10^{-2,5}.$$

Равновесная концентрация негидролизированных ионов Fe^{3+} будет равна

$$[\overline{\text{Fe}^{3+}}] = \bar{c}_0 - [\overline{\text{FeOH}^{2+}}] = \bar{c}_0 - 10^{-2,5}.$$

Запишем выражение для константы гидролиза по 1-й ступени

$$K_{\Gamma_1} = \frac{[\overline{\text{FeOH}^{2+}}][\overline{\text{H}^+}]}{[\overline{\text{Fe}^{3+}}]} = \frac{10^{-2,5} \cdot 10^{-2,5}}{\bar{c}_0 - 10^{-2,5}}.$$

Рассчитаем константу гидролиза по 1-й ступени:

$$K_{\Gamma_1} = \frac{K_{\text{В}}}{K_{\text{Д, FeOH}^{2+}}} = \frac{K_{\text{В}}}{K_{\text{Д}_3, \text{Fe}(\text{OH})_3}} = \frac{10^{-14}}{1,35 \cdot 10^{-12}} = 7,4 \cdot 10^{-3}.$$

Найдем c_0 , приравняв оба выражения и решив относительно c_0 :

$$c_{0, \text{FeCl}_3} = 4,5 \cdot 10^{-3} \text{ моль/л.}$$

Задача 6.20. Рассчитайте растворимость соединения CaF_2 в воде, если $\text{ПР}_{\text{CaF}_2} = 4 \cdot 10^{-11}$.

Решение. Учитывая малую величину ПР, можно в 1-м приближении при отсутствии других ионов в растворе считать активности ионов Ca^{2+} и F^- равными их концентрациям: $a_{\text{Ca}^{2+}} \approx [\text{Ca}^{2+}]$ и $a_{\text{F}^-} = [\text{F}^-]$.

Из уравнения диссоциации сильного электролита:



следует, что в насыщенном растворе $[\text{Ca}^{2+}] = c_p$ и $[\text{F}^-] = 2c_p$, где c_p — растворимость CaF_2 , т. е. концентрация насыщенного раствора соли.

Запишем выражение для ПР, подставляя относительные величины:

$$\text{ПР} = (\bar{a}_{\text{Ca}^{2+}}) \cdot (\bar{a}_{\text{F}^{-}})^2 = [\bar{\text{Ca}^{2+}}] \cdot [\bar{\text{F}^{-}}]^2 = (c_p) \cdot (2c_p)^2 = 4c_p^3 = 4 \cdot 10^{-11}.$$

Откуда

$$\bar{c}_p = \sqrt[3]{\text{ПР}/4} = \sqrt[3]{4 \cdot 10^{-11}/4} = 2,15 \cdot 10^{-4};$$

$$c_p = 2,15 \cdot 10^{-4} \text{ моль/л.}$$

Задача 6.21. Определите, можно ли приготовить раствор $\text{Ca}(\text{OH})_2$ концентрации $c = 3 \cdot 10^{-3}$ моль/л.

Решение. Для ответа на вопрос следует определить для электролита общей формулы A_nB_m произведение активностей ионов заданной концентрации по формуле

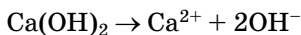
$$\text{ПА}_{\text{A}_n\text{B}_m} = \bar{a}_{\text{A}^{m+}}^n \cdot \bar{a}_{\text{B}^{n+}}^m,$$

а затем сравнить полученную величину со справочным значением ПР. Если $\text{ПА} > \text{ПР}_{\text{табл}}$, то раствор такой концентрации приготовить нельзя (избыток ионов окажется в твердой фазе). Если же рассчитанное $\text{ПА} < \text{ПР}_{\text{табл}}$, то заданное количество вещества можно растворить полностью.

Из Приложения 4 имеем $\text{ПР}_{\text{Ca}(\text{OH})_2} = 6 \cdot 10^{-6}$.

Предположим, что раствор заданной концентрации можно приготовить.

Тогда молярная концентрация ионов с учетом полной диссоциации



равна

$$[\text{Ca}^{2+}] = c_{\text{Ca}(\text{OH})_2} = 3 \cdot 10^{-3} \text{ моль/л};$$

$$[\text{OH}^{-}] = 2c_{\text{Ca}(\text{OH})_2} = 6 \cdot 10^{-3} \text{ моль/л.}$$

Рассчитаем ионную силу раствора по формуле (6.12):

$$I = 1/2(3 \cdot 10^{-3} \cdot 4 + 6 \cdot 10^{-3} \cdot 1) = 9 \cdot 10^{-3}.$$

По правилу ионной силы определим коэффициенты активности ионов в таком растворе по таблице 6.3. Имеем для двухзарядных ионов $\gamma_{\text{M}^{2+}} = \gamma_{\text{Ca}^{2+}} \approx 0,6$, для однозарядных — $\gamma_{\text{OH}^{-}} \approx 0,93$.

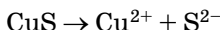
Найдем произведение активностей ионов для раствора требуемой концентрации:

$$\begin{aligned} \text{ПА} &= \bar{a}_{\text{Ca}^{2+}} \cdot \bar{a}_{\text{OH}^-}^2 = (\gamma_{\text{Ca}^{2+}} \cdot [\text{Ca}^{2+}]) \cdot (\gamma_{\text{OH}^-} \cdot [\text{OH}^-])^2 = \\ &= (0,6 \cdot 3 \cdot 10^{-3}) \cdot (0,93 \cdot 6 \cdot 10^{-3})^2 = 5,6 \cdot 10^{-8}. \end{aligned}$$

Полученная величина ПА существенно меньше табличного значения ПР, следовательно, вещество растворится полностью и раствор $3 \cdot 10^{-3}$ М $\text{Ca}(\text{OH})_2$ можно приготовить.

Задача 6.22. В каком объеме воды можно растворить 10 г сульфида меди?

Решение. Из Приложения 4 имеем $\text{ПР}_{\text{CuS}} = 4 \cdot 10^{-38}$. Учитывая необратимость диссоциации сильного электролита:



и чрезвычайно малую его растворимость можно записать выражение для ПР:

$$\text{ПР} = [\text{Cu}^{2+}] \cdot [\text{S}^{2-}] = \bar{c}_p \cdot \bar{c}_p = \bar{c}_p^2,$$

где \bar{c}_p — относительная растворимость сульфида меди.

Тогда

$$\bar{c}_p = \sqrt{\text{ПР}} = 2 \cdot 10^{-19}.$$

Определим число молей CuS в 10 г этой соли. Поскольку $M(\text{CuS}) = 64 + 32 = 96$ г/моль, $\nu_{\text{CuS}} = 10/96 = 1,04 \cdot 10^{-1}$ моль.

Рассчитаем объем раствора, в котором может содержаться $1,04 \cdot 10^{-1}$ моль CuS с учетом найденной растворимости:

- в 1 л насыщенного раствора содержится $2 \cdot 10^{-19}$ моль CuS ;
- в x л содержится $1,04 \cdot 10^{-1}$ моль.

Решая пропорцию, получаем

$$x = 1,04 \cdot 10^{-1} / 2 \cdot 10^{-19} = 5,2 \cdot 10^{17} \text{ л.}$$

Учитывая малое содержание соли, можно объем раствора приравнять к объему воды. То есть 10 г CuS можно растворить в $5,2 \cdot 10^{17}$ л H_2O .

Задача 6.23. Рассчитайте концентрацию ионов Cu^{2+} в 0,05 М растворе $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]\text{SO}_4$:

- 1) в отсутствие избытка лиганда;
- 2) при наличии избытка аммиака концентрации 1 моль/л.

Решение. Константа нестойкости комплексного иона $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ для суммарной диссоциации равна $2,14 \cdot 10^{-13}$ (Приложение 5).

1. Обозначим через x искомую концентрацию Cu^{2+} . Тогда в соответствии с уравнением суммарной диссоциации



равновесная концентрация аммиака $[\text{NH}_3]$ равна $4x$, а концентрация недиссоциированного комплексного иона равна $(0,05 - x)$. Поскольку значение K_{H} очень мало, величиной x по сравнению с $0,05$ можно пренебречь.

С учетом вышеизложенного запишем выражение для K_{H} , подставляя в него относительные величины:

$$K_{\text{H}} = \frac{[\text{Cu}^{2+}][\text{NH}_3]^4}{[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}} = \frac{\bar{x} \cdot (4\bar{x})^4}{0,05} = 2,14 \cdot 10^{-13}.$$

Откуда $x = [\text{Cu}^{2+}] = 5,3 \cdot 10^{-4}$ моль/л.

2. Концентрацию ионов Cu^{2+} при наличии избытка лиганда рассчитываем аналогично, только принимаем $[\text{NH}_3] = 1$ моль/л:

$$K_{\text{H}} = x \cdot 1^4 / 0,05 = 2,14 \cdot 10^{-13}.$$

Откуда $x = 1,07 \cdot 10^{-14}$ моль/л.

Таким образом, в децимолярном растворе аммиака концентрация свободных ионов меди будет более чем на 10 порядков ниже.

ЗАДАЧИ ДЛЯ САМОСТОЯТЕЛЬНОГО РЕШЕНИЯ

6.1. Рассчитайте молярную концентрацию, молярную концентрацию эквивалента и молярную долю вещества в водном растворе с массовой долей сульфата алюминия $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \omega = 25\%$. Плотность раствора $\rho = 1,26$ г/см³.

6.2. Какой объем 3 н. H_2SO_4 потребуется для нейтрализации 300 мл 0,5 М раствора KOH ?

6.3. В воде объемом 33,3 мл растворили серную кислоту массой 16,7 г. Плотность полученного раствора 1,282 г/см³.

Рассчитайте титр, массовую долю (в %), молярную концентрацию и молярную концентрацию эквивалента этого раствора.

6.4. Сколько молей воды и хлористого калия KCl нужно взять для приготовления 500 мл раствора с массовой долей KCl 20% и плотностью $1,133 \text{ г/см}^3$?

6.5. Насыщенный при 40°C водный раствор хлористого калия содержит 28,6% соли. Какова растворимость этой соли в $\text{г/100 г H}_2\text{O}$?

6.6. При 18°C осмотическое давление π водного раствора глицерина равно $3,039 \cdot 10^5 \text{ Па}$. Чему будет равно π , если раствор разбавить в 3 раза, а температуру повысить до 37°C ?

6.7. Осмотическое давление раствора, в 250 мл которого содержится 2,3 г растворенного неэлектролита, при 27°C равно 249 кПа. Вычислите молярную массу вещества.

6.8. При 315 К давление насыщенного пара над водой равно 82 кПа. На сколько понизится давление насыщенного водяного пара при указанной температуре, если в 540 г воды растворить 36 г глюкозы $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$?

6.9. Насколько повысится $T_{\text{кип}}$ и $T_{\text{зам}}$ раствора по сравнению с чистой водой, если в 100 г воды растворить 9 г глюкозы $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$?

6.10. Рассчитайте понижение температуры замерзания $\Delta T_{\text{зам}}$ и повышение температуры кипения $\Delta T_{\text{кип}}$ водного раствора глицерина $\text{C}_3\text{H}_8\text{O}_3$ с массовой долей 10%.

6.11. Определите молярную массу мочевины, если известно, что в водном растворе с массовой долей мочевины 5% снижение температуры замерзания $\Delta T_{\text{зам}}$ составляет около 1,6 К.

6.12. Чему равна масса этилового спирта, содержащегося в 1 л раствора, если этот раствор при 20°C изотоничен раствору анилина $\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2$, в 4 л которого содержится 18,6 г анилина?

6.13. Растворимость аммиака в воде при 293 К и 101,3 кПа составляет 710 ($\text{м}^3/\text{м}^3$ воды). Сколько граммов аммиака может раствориться в 5 л воды при таких условиях?

6.14. Вычислите степень диссоциации NH_4OH в 0,05 М и 0,5 М растворах при 298 К. Сформулируйте определе-

ние степени диссоциации и ее зависимости от концентрации электролита.

6.15. Вычислите pH 0,01 М LiOH и 0,01 М NH_4OH . Во сколько раз различаются концентрации гидроксид-ионов в этих растворах? Объясните такое различие.

6.16. Вычислите pH 0,05 М раствора HNO_3 и 0,05 М раствора CH_3COOH . Во сколько раз различаются концентрации ионов водорода в этих растворах? Объясните такое различие.

6.17. Определите активности ионов H^+ и OH^- в некотором растворе, если при 295 К его pH 4,6.

6.18. Рассчитайте ионную силу и активности всех ионов в растворах следующего состава:

- 1) 0,002 М H_2SO_4 + 0,001 М K_2SO_4 ;
- 2) 0,001 М $\text{Ba}(\text{OH})_2$ + 0,001 М BaCl_2 .

6.19. Определите массу гидроксида натрия, растворенного в 500 мл раствора NaOH, если pH этого раствора равен 12 ($\gamma \approx 1$).

6.20. Рассчитайте буферную емкость гидрокарбонатного буфера, если при добавлении 5 мл 1 М HCl к 100 мл такого буфера pH изменился на 0,5 единиц. Напишите уравнения реакций, которые обуславливают буферные свойства раствора.

6.21. Рассчитайте, какую массу гидрокарбоната натрия следует добавить в 0,5 л раствора угольной кислоты с pH 4, чтобы приготовить буфер с pH 7,4, соответствующим pH крови.

6.22. Напишите уравнения гидролиза солей NaNO_2 , K_2CO_3 , ZnCl_2 , $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ (по всем возможным степеням). Укажите реакцию среды растворов этих солей. Рассчитайте значение $K_{\text{г}}$ этих солей по 1-й ступени. Какая из солей гидролизуетесь в наибольшей, а какая в наименьшей степени?

6.23. Рассчитайте степень гидролиза β гипобромита натрия NaOBr при концентрациях водного раствора 10^{-4} , 10^{-3} и 10^{-2} моль/л. По полученным данным сделайте вывод о зависимости β от концентрации раствора электролита.

6.24. Рассчитайте концентрацию раствора $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$, pH которого равен 3,5, учитывая только 1-ю ступень гидролиза.

6.25. Рассчитайте pH 0,02 М раствора $\text{CH}_3\text{COONH}_4$.

6.26. Рассчитайте степень гидролиза и pH 10^{-3} М раствора $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$.

6.27. Раствор, содержащий в 5 л 0,625 г селенида натрия Na_2Se , имеет pH 10,8. Рассчитайте по этим данным константу гидролиза этой соли по 1-й ступени и константу диссоциации селеноводорода H_2Se по 2-й ступени.

6.28. Рассчитайте pH растворов, полученных при сливании: 20 мл 0,01 М H_2SO_4 и 10 мл 0,05 М LiOH .

6.29. Рассчитайте pH раствора, содержащего одновременно 0,05 моль/л NH_4OH и 0,1 моль/л NH_4Cl .

6.30. Константы диссоциации уксусной и муравьиной кислот равны соответственно $1,8 \cdot 10^{-5}$ и $1,8 \cdot 10^{-4}$. При какой молярной концентрации раствор уксусной кислоты имеет такое же значение pH, как и 0,01 М раствор муравьиной кислоты?

6.31. Можно ли приготовить раствор MgCO_3 концентрации:

1) 10^{-3} М;

2) $5 \cdot 10^{-3}$ М?

6.32. Чему равна растворимость соли Ag_2SO_4 (моль/л), если $\text{ПР}_{\text{Ag}_2\text{SO}_4} = 7,7 \cdot 10^{-5}$?

6.33. В каком объеме воды можно растворить 5 г соли BaCO_3 ?

6.34. Растворимость (в моль/л) какой соли больше: CaF_2 или AgCl ?

6.35. Определите концентрацию ионов Fe^{2+} в растворе, который содержит 0,1 М $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ и 0,1 М CN^- .

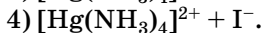
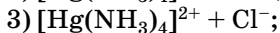
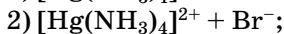
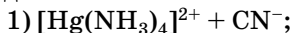
6.36. Определите, выпадет ли осадок при сливании растворов одинаковых объемов 0,01 М NaCl и 0,01 М $\text{Na}[\text{Ag}(\text{CN})_2]$.

6.37. Рассчитайте концентрацию ионов комплексообразователя в 0,1 М растворе $\text{Na}_2[\text{Ni}(\text{CN})_4]$ в отсутствие других электролитов.

6.38. Вычислите концентрации ионов Cl^- , $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$, Co^{2+} и молекул NH_3 в 0,01 М растворе комплексной соли $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_2$ в отсутствие избытка лиганда ($K_{\text{H}} = 7,8 \cdot 10^{-6}$).

6.39. Рассчитайте pH насыщенного раствора $\text{Ca}(\text{OH})_2$ (принимая полную диссоциацию вещества на ионы).

6.40. Определите возможность реакции замещения лигандов в комплексах:



6.41. Разделите указанные ниже системы на две группы:

а) те, которые являются истинными растворами;

б) те, которые являются дисперсными системами.

Пыль в воздухе, выхлопные газы автомобилей, жирный бульон, физиологический раствор, вода из-под крана, подсахаренная вода, газированная вода с пузырьками газа, воздух с выбросами газообразных оксидов азота и серы?

6.42. Определите тип дисперсной системы, к которой относится атмосферный воздух с частичками цементной пыли размером $2 \cdot 10^{-6}$ м.

6.43. Определите тип дисперсной системы, к которой относится кровь, если она содержит в плазме клетки размером от 100 до 500 нм.

МНГОВАРИАТНЫЕ ЗАДАЧИ

6.1. Из четырех веществ (столбцы 1–4 таблицы 6.7) вашего варианта выберите сильные и слабые электролиты и составьте уравнение диссоциации их в водном растворе. Дайте определение сильных и слабых электролитов.

6.2. В столбце 1а даны молярные концентрации для растворов электролитов из столбца 1. Зная молярную концентрацию своего раствора, определите молярную концентрацию эквивалента, моляльность, молярную долю, массовую долю вещества и титр раствора, принимая его плотность равной единице. Рассчитайте массу электролита, необходимую для приготовления 600 мл раствора с молярной концентрацией столбца 1а, принимая его плотность равной единице.

6.3. Рассчитайте pH растворов электролитов из столбцов 1 и 2 для соответствующих концентраций, приведенных в столбцах 1а и 2а. Для раствора сильного электролита

Таблица 6.7

Исходные данные к задачам

| № варианта | Наименование вещества | | | | Концентрация вещества | | | |
|------------|--------------------------------|--|---|---|-----------------------|-------|--------------------|-------|
| | 1 | 2 | 3 | 4 | 1а | 2а | 3а | 4а |
| 1 | CsOH | H ₂ C ₂ O ₄ | SrSO ₄ | Na ₂ SeO ₃ | 0,002 | 0,01 | 5·10 ⁻⁵ | 0,03 |
| 2 | HBr | HOBr | PbBr ₂ | Na ₃ BO ₃ | 0,002 | 0,04 | 5·10 ⁻⁵ | 0,02 |
| 3 | Sr(OH) ₂ | H ₃ BO ₃ | Ag ₂ C ₂ O ₄ | K ₂ S | 0,003 | 0,02 | 5·10 ⁻⁵ | 0,04 |
| 4 | RbOH | CH ₃ COOH | PbI ₂ | Pb(NO ₃) ₂ | 0,004 | 0,08 | 5·10 ⁻⁵ | 0,06 |
| 5 | Ca(OH) ₂ | HCOOH | PbCl ₂ | Al ₂ (SO ₄) ₃ | 0,001 | 0,06 | 5·10 ⁻⁶ | 0,02 |
| 6 | H ₂ SO ₄ | NH ₄ OH | BaCrO ₄ | NaNO ₂ | 0,08 | 0,08 | 5·10 ⁻⁶ | 0,03 |
| 7 | LiOH | H ₃ PO ₄ | Ca ₃ (PO ₄) ₂ | HCOOLi | 0,005 | 0,02 | 5·10 ⁻⁶ | 0,009 |
| 8 | HI | H ₂ SO ₄ | CaCO ₃ | Na ₂ SiO ₃ | 0,003 | 0,01 | 5·10 ⁻⁶ | 0,07 |
| 9 | Ba(OH) ₂ | HCN | CaSO ₄ | K ₂ SO ₃ | 0,008 | 0,005 | 5·10 ⁻³ | 0,08 |
| 10 | HClO ₄ | NH ₄ OH | MgCO ₃ | (NH ₄) ₂ SO ₄ | 0,005 | 0,07 | 5·10 ⁻³ | 0,05 |
| 11 | HCl | H ₂ Se | Ag ₂ SO ₄ | Na ₂ CO ₃ | 0,002 | 0,002 | 5·10 ⁻³ | 0,04 |
| 12 | NaOH | H ₂ SiO ₃ | BaSO ₄ | FeCl ₂ | 0,004 | 0,008 | 1·10 ⁻⁵ | 0,03 |
| 13 | KOH | HNO ₂ | Ag ₂ CrO ₄ | Ba(NO ₂) ₂ | 0,006 | 0,02 | 1·10 ⁻⁶ | 0,05 |
| 14 | HNO ₃ | HALO ₂ | SrSO ₄ | KNO ₂ | 0,002 | 0,007 | 1·10 ⁻⁵ | 0,02 |

Продолжение табл. 6.7

| № варианта | Наименование вещества | | | | Концентрация вещества | | | |
|------------|--------------------------------|---------------------------------|---|---|-----------------------|-------|--------------------|-------|
| | 1 | 2 | 3 | 4 | 1а | 2а | 3а | 4а |
| 15 | HClO ₄ | HOCl | CoS | Ca(NO ₂) ₂ | 0,03 | 0,009 | 1·10 ⁻⁶ | 0,02 |
| 16 | HCl | H ₂ CO ₃ | Ag ₃ PO ₄ | Na ₂ S | 0,04 | 0,02 | 1·10 ⁻⁶ | 0,03 |
| 17 | Sr(OH) ₂ | H ₂ SeO ₃ | ZnS | AlCl ₃ | 0,005 | 0,007 | 1·10 ⁻⁶ | 0,04 |
| 18 | HI | HF | CaF ₂ | K ₂ CO ₃ | 0,03 | 0,04 | 1·10 ⁻⁵ | 0,05 |
| 19 | KOH | H ₂ S | BaCO ₃ | NH ₄ Cl | 0,07 | 0,01 | 1·10 ⁻⁶ | 0,06 |
| 20 | Ba(OH) ₂ | H ₃ PO ₄ | PbSO ₄ | CrCl ₃ | 0,007 | 0,06 | 1·10 ⁻⁴ | 0,08 |
| 21 | CsOH | H ₂ SO ₄ | Ag ₂ SO ₄ | ZnCl ₂ | 0,005 | 0,06 | 1·10 ⁻⁴ | 0,03 |
| 22 | Ca(OH) ₂ | HCN | Ag ₂ S | NiSO ₄ | 0,001 | 0,006 | 1·10 ⁻⁴ | 0,09 |
| 23 | H ₂ SO ₄ | HAIO ₂ | CdS | NaCl | 0,006 | 0,008 | 2·10 ⁻⁴ | 0,08 |
| 24 | HBr | HNO ₂ | PbI ₂ | Al ₂ (SO ₄) ₃ | 0,02 | 0,07 | 2·10 ⁻⁴ | 0,05 |
| 25 | RbOH | HF | AgCl | (NH ₄) ₂ SO ₄ | 0,007 | 0,02 | 2·10 ⁻⁴ | 0,009 |
| 26 | NaOH | HOCl | SrSO ₄ | Na ₂ SO ₃ | 0,009 | 0,007 | 2·10 ⁻³ | 0,005 |
| 27 | LiOH | H ₃ BO ₃ | AgI | CuSO ₄ | 0,006 | 0,02 | 7·10 ⁻³ | 0,09 |
| 28 | HClO ₃ | H ₂ TeO ₃ | Ca ₃ (PO ₄) ₂ | K ₂ Se | 0,002 | 0,003 | 7·10 ⁻⁴ | 0,008 |
| 29 | HClO ₄ | H ₂ Te | AgBr | Na ₂ Te | 0,007 | 0,006 | 4·10 ⁻⁴ | 0,06 |
| 30 | HNO ₃ | NH ₄ OH | PbCl ₂ | KCN | 0,04 | 0,009 | 5·10 ⁻⁴ | 0,07 |

определите ионную силу раствора и активность катионов и анионов. Для раствора слабого электролита рассчитайте степень диссоциации по строгой и приближенной формуле Оствальда и сделайте вывод по полученным значениям. Напишите выражение для констант диссоциации слабого электролита по всем возможным ступеням и дайте определение константы диссоциации.

6.4. В столбце 3 таблицы 6.7 приведены малорастворимые электролиты. Напишите выражение для произведения растворимости (ПР) электролита своего варианта. Определите, можно ли приготовить раствор этого электролита молярной концентрации, указанной в столбце 3а. Оцените, в каком объеме воды можно растворить 5 г данного малорастворимого вещества.

6.5. Напишите уравнение гидролиза соли, данной в столбце 4, по всем возможным ступеням и выражение для констант гидролиза по этим ступеням. Оцените (при наличии необходимых табличных данных) значения констант гидролиза для отдельных стадий. Сделайте вывод по полученным значениям.

6.6. Рассчитайте pH раствора соли из столбца 4 для концентрации из столбца 4а, учитывая только 1-ю ступень гидролиза. Укажите реакцию среды раствора. Определите (качественно), как будет изменяться pH раствора при нагревании.

ОТВЕТЫ НА ЗАДАЧИ ДЛЯ САМОСТОЯТЕЛЬНОГО РЕШЕНИЯ К ГЛАВЕ 6

6.1. 0,92 моль/л; 5,52 моль экв/л; 0,017. **6.2.** 0,05 л.
6.3. 0,428 г/мл; 33,4%; 4,37 моль/л; 8,74 моль экв/л.
6.4. 25,2 моль H₂O; 1,52 моль KCl. **6.5.** 40,05 г KCl/100 г H₂O.
6.6. 107,9 кПа. **6.7.** 92 г/моль. **6.8.** Na 0,54 кПа.
6.9. $\Delta T_{\text{кип}} = 0,28 \text{ К}$, $\Delta T_{\text{зам}} = 0,925$. **6.10.** $\Delta T_{\text{кип}} = 0,68 \text{ К}$;
 $\Delta T_{\text{зам}} = 2,24$. **6.11.** 60,5 г/моль. **6.12.** 2,3 г/л. **6.13.** 2510 г.
6.14. $1,9 \cdot 10^{-2}$; $6 \cdot 10^{-3}$. **6.15.** 11,96; 10,63. **6.16.** 1,36; 3,03.
6.17. $2,51 \cdot 10^{-5}$; $4 \cdot 10^{-10}$. **6.18.** 1) $I = 0,009$; $a_{\text{H}^+} = 0,0013$; $a_{\text{SO}_4^{2-}} = 0,0018$; $a_{\text{K}^+} = 0,00185$; 2) $I = 0,006$; $a_{\text{OH}^-} = 0,0019$; $a_{\text{Ba}^{2+}} = 0,0013$; $a_{\text{Cl}^-} = 0,0019$. **6.19.** 0,087 г. **6.20.** 0,095 моль/л.

6.21. 10,65 г. 6.22. 1) $2,2 \cdot 10^{-11}$; 2) $2,1 \cdot 10^{-4}$; 3) $2,2 \cdot 10^{-8}$; 4) $6,7 \cdot 10^{-6}$; 5) $2,3 \cdot 10^{-10}$; 6) $3,3 \cdot 10^{-7}$; 7) $1 \cdot 10^{-11}$. 6.23. 0,22; 0,07; 0,022. 6.24. 0,014 моль/л. 6.25. 7,005. 6.26. 0,06; 3,92. 6.27. $K_{\Gamma_1} = 10^{-3}$; $K_{\Gamma_2} = 1 \cdot 10^{-11}$. 6.28. 11,47. 6.29. 8,95. 6.30. 0,1 моль/л. 6.31. 1) Можно; 2) нельзя. 6.32. $2,7 \cdot 10^{-2}$ моль/л. 6.33. 280 л. 6.34. CaF_2 . 6.35. $[\text{Fe}^{2+}] = 10^{-19}$ моль/л. 6.36. Выпадает. 6.37. $[\text{Ni}^{2+}] \approx 3,8 \cdot 10^{-4}$ моль/л. 6.38. $[\text{Cl}^-] = 0,02$ моль/л; $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{2+} = 10^{-4}$ моль/л; $[\text{Co}^{2+}] = 0,01$ моль/л; $[\text{NH}_3] = 0,12$ моль/л. 6.39. 12,34. 6.40. 1) Возможно; 2) возможно; 3) невозможно; 4) возможно.

ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЕ ПРОЦЕССЫ

7.1. ОКИСЛИТЕЛЬНО-ВОССТАНОВИТЕЛЬНЫЕ ПРОЦЕССЫ

Степень окисления. Для характеристики состояния элементов в соединениях введено понятие степени окисления. Под *степенью окисления* (С. О.) понимается условный электростатический заряд атома в соединении, вычисленный исходя из предположения, что соединение состоит из ионов. Определение степени окисления проводят, используя следующие правила:

1) степень окисления элемента в простом веществе, например, в металле или в газе, равна нулю. Так, С. О. железа в металлическом железе равна 0, С. О. водорода в H_2 тоже равна нулю;

2) степень окисления элемента в виде одноатомного иона в соединении, имеющем ионное строение, равна заряду данного иона. Например, С. О. натрия в NaI равна +1, а С. О. иода в NaI равна -1;

3) в соединениях с ковалентными полярными связями отрицательный заряд относят к более электроотрицательному элементу. При этом общепринятой степенью окисления является:

- для фтора равная -1;
- для кислорода равная -2, за исключением: пероксидов, где С. О. кислорода равна -1, надпероксидов и озонидов, где С. О. кислорода равна -0,5, фторида кислорода OF_2 , где С. О. кислорода равна +2;

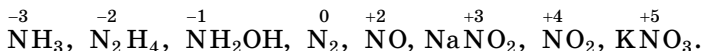
- для водорода равная +1, за исключением солеобразных гидридов, например LiH, где С. О. водорода равна -1;
- для щелочных и щелочноземельных металлов С. О. равная +1 и +2 соответственно;

4) алгебраическая сумма степеней окисления элементов в молекуле равна нулю, в сложном ионе — заряду иона.

Так, суммируя С. О. всех элементов в молекуле, кроме интересующего, и считая сумму С. О. всех элементов равной нулю можно найти неизвестное значение С. О. В качестве примера рассчитаем С. О. азота в соединении KNO_2 . Так как С. О. калия в соединении равна +1, а С. О. кислорода равна -2, то С. О. азота (x) в KNO_2 определяется из:

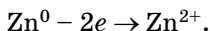
$$1 + x + 2(-2) = 0; \quad x = +3.$$

Аналогичным способом можно определить степень окисления элементов в любых соединениях. Понятие С. О. для большинства соединений имеет условный характер, так как не отражает реальный эффективный заряд атома, однако это понятие весьма широко используется в химии. Большинство элементов могут проявлять переменную С. О. в соединениях. Для примера приведем соединения азота с разными степенями окисления азота:

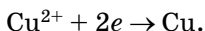


Величины максимальной, а для неметаллов и минимальной степени окисления элементов находятся в периодической зависимости от порядкового номера элементов в периодической системе, что обусловлено электронным строением их атомов (см. гл. 1).

Окислительно-восстановительные реакции. Любая окислительно-восстановительная реакция состоит из процессов окисления и восстановления. *Окисление* — это отдача электронов веществом, протекающая с повышением степени окисления элемента. Вещества, отдающие свои электроны в процессе реакции, называют *восстановителями*. В качестве примера рассмотрим реакцию окисления цинка:

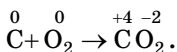


Металлический цинк отдает электроны и его С. О. повышается от 0 до +2, т. е. восстановителем является металлический цинк. Восстановленная форма превращается в окисленную форму, которой являются ионы цинка Zn^{2+} . К типичным восстановителям относятся щелочные и щелочноземельные металлы, алюминий, кремний, водород, углерод и ряд других простых веществ, атомы которых имеют малую электроотрицательность ЭО; соединения и ионы, содержащие элементы с низкой или низшей степенью окисления, например H_2S , NH_3 , N_2H_4 , PH_3 , CO , CH_4 , I^- , S^{2-} , SO_3^{2-} , NO_2^- , Sn^{2+} , Fe^{2+} . *Восстановление* — это смещение электронов к веществу, протекающее с понижением степени окисления элемента. Вещество, принимающее электроны, называется *окислителем*. В качестве примера рассмотрим реакцию восстановления иона меди:



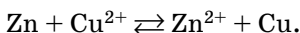
Ионы меди принимают электроны, С. О. меди понижается от +2 до 0, т. е. ионы Cu^{2+} являются окислителем. Окисленная форма превращается в восстановленную, которой является металлическая медь. К типичным окислителям относятся как простые вещества, атомы которых характеризуются высокой электроотрицательностью ЭО, например галогены, сера, кислород, озон, так и соединения, например пероксиды, фториды кислорода, галогенов, благородных газов, азота, соли и комплексные соединения, содержащие элементы с высокой С.О., например Fe^{3+} , Pb^{4+} , Ce^{4+} , NO_3^- , CrO_4^{2-} , ClO_4^- , MnO_4^- , $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$, H^+ и некоторые кислоты, например HNO_3 , HClO_4 .

Пространственно разделенное протекание реакций окисления и восстановления происходит лишь в электрохимических процессах. В обычных химических окислительно-восстановительных реакциях восстановитель отдает свои электроны непосредственно окислителю. Например, в реакции окисления углерода кислородом электроны перемещаются от углерода к кислороду:



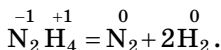
При взаимодействии металлического цинка с ионами меди (рис. 7.1) восстановитель (Zn) отдает свои электроны окислителю — ионам меди (Cu^{2+}).

Суммарная реакция:

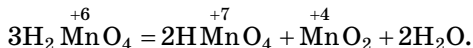


Медь выделяется на поверхности цинка, а ионы цинка переходят в раствор.

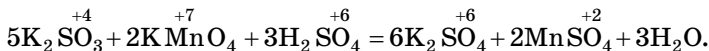
В данной реакции участвовали разные вещества. Реакции, в которых окислители и восстановители представляют собой разные вещества, называют *межмолекулярными*. В некоторых реакциях окислителями и восстановителями могут быть атомы одной и той же молекулы. Такие реакции называют *внутримолекулярными*. Обычно это реакции разложения веществ, например



В данной реакции С. О. азота увеличивается в результате окисления, а С. О. водорода уменьшается в результате восстановления. В некоторых окислительно-восстановительных реакциях происходит окисление и восстановление атомов или ионов одного и того же элемента, например



В окислительно-восстановительных реакциях наряду с окислителями и восстановителями могут участвовать ионы или молекулы среды. Например, в реакции окисления сульфита калия перманганатом калия участвует серная кислота:



Составление уравнений окислительно-восстановительных реакций. Окислительно-восстановительные реакции обычно имеют сложную стехиометрию, поэтому состав-

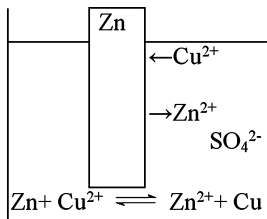


Рис. 7.1

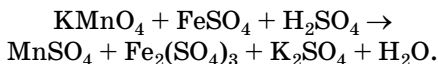
Взаимодействие цинка с ионами меди (контактное осаждение меди на цинке из раствора)

ление их уравнений представляет иногда непростую задачу. Предложено несколько методов составления этих уравнений. Рассмотрим часто применяемый на практике для определения стехиометрических коэффициентов *метод электронно-ионного баланса*. При использовании этого метода учитывают, что сумма электронов, отдаваемых всеми восстановителями, равна сумме электронов, принимаемых всеми окислителями, а число одноименных атомов в левой и правой частях уравнения одинаково; при участии в реакции атомов кислорода учитывают число молекул воды (в кислой среде) и число ионов гидроксида (в щелочной среде).

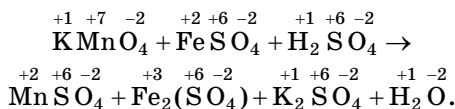
Составление уравнений окислительно-восстановительных реакций легче провести в несколько стадий:

- установление формул исходных веществ и продуктов реакции;
- определение степени окисления элементов в исходных веществах и продуктах реакции;
- определение числа электронов, отдаваемых восстановителем и принимаемых окислителем, и коэффициентов при восстановителях и окислителях;
- определение коэффициентов при всех исходных веществах и продуктах реакции исходя из баланса атомов в левой и правой частях уравнения.

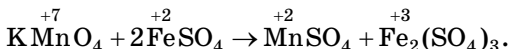
Составим уравнение реакции окисления сульфата железа (II) перманганатом калия в кислой среде. Так как реакция протекает в кислой среде, то в левой части уравнения, кроме окислителя и восстановителя, должна быть кислота. Продуктами реакции являются сульфаты марганца (II), калия, железа (III) и вода. Записываем схему реакции без коэффициентов:



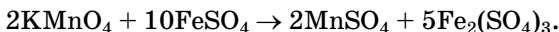
Определяем С. О. элементов:



Как видно, С. О. меняется только у марганца и железа, у первого она понижается в результате восстановления, у второго — повышается в результате окисления. Определяем число электронов, отдаваемых восстановителем FeSO_4 и принимаемых окислителем KMnO_4 :



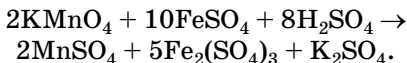
Как видно, Mn^{7+} принимает пять электронов, а два иона Fe^{2+} отдают два электрона. Кратное число отдаваемых и принимаемых электронов равно 10. Находим коэффициенты перед окислителем, восстановителем и подставляем их в схему реакции:



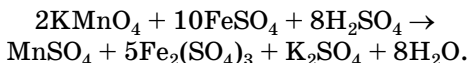
Подводим баланс всех атомов в левой и правой частях уравнения и определяем коэффициенты при всех веществах. В левой части уравнения имеются два атома калия, поэтому для баланса по калию следует записать в правую часть уравнения молекулу сульфата калия:



Видно, что число групп SO_4^{2-} в правой части уравнения стало на 8 больше, чем в левой. Для баланса по группе SO_4^{2-} в левую часть уравнения записываем 8 молекул H_2SO_4 :



А поскольку в правой части уравнения нет атомов водорода для баланса по водороду, в правую часть уравнения записываем 8 молекул H_2O :



Число атомов в левой и правой частях уравнения одинаково, поэтому данное уравнение является окончательным.

Рассмотренный многоступенчатый метод составления уравнений окислительно-восстановительных реакций приведен для понимания логики решения этой задачи. По мере

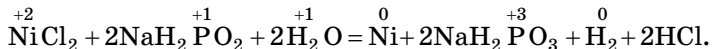
появления опыта число промежуточных уравнений может быть уменьшено и все ступени могут быть выполнены при написании лишь одного уравнения.

Направление окислительно-восстановительных реакций. В рассмотренном методе составления уравнений реакций априори предполагалось, что та или иная окислительно-восстановительная реакция возможна. Можно ли предсказать направление окислительно-восстановительных реакций? Как было показано в главе 3, такую возможность предоставляет второй закон термодинамики. Если изменение энергии Гиббса окислительно-восстановительной реакции ниже нуля ($\Delta_r G < 0$), то реакция может протекать в прямом направлении. Если изменение указанной энергии выше нуля, то прямая реакция в данных условиях невозможна, а возможна лишь обратная реакция. Изменение энергии Гиббса реакции можно рассчитать, зная энергии Гиббса реакций образования продуктов и исходных веществ, которые для стандартных состояний приводятся в справочниках (см. Приложение 1). Однако следует помнить, что термодинамический расчет указывает только направление процессов. Реальная скорость процессов зависит от их кинетических констант и условий проведения реакции (см. гл. 5).

Роль окислительно-восстановительных процессов. Окислительно-восстановительные реакции играют важную роль в природе и технике. В качестве примеров окислительно-восстановительных процессов, протекающих в природных биологических системах, можно привести реакцию фотосинтеза у растений и процессы дыхания у животных и человека. Процессы горения топлива, протекающие в топках котлов тепловых электростанций, двигателях внутреннего сгорания и реактивных двигателях ракет, являются примерами технически важных окислительно-восстановительных реакций. Окислительно-восстановительные процессы, протекающие в природе и технике, нередко наносят огромный ущерб природе и человеку. В качестве примера таких процессов могут служить коррозия металлов (см. гл. 8), лесные и торфяные пожары, окисление азота при сжигании топлива с образованием чрезвычайно

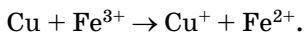
токсичных диоксинов. При помощи окислительно-восстановительных реакций получают металлы, органические и неорганические соединения, проводят анализ различных веществ, очищают многие вещества, природные и сточные воды, газовые выбросы электростанций и заводов и т. п.

В качестве примера рассмотрим получение металлических покрытий на поверхности металлических и неметаллических изделий химическим способом, основанным на реакциях окисления — восстановления. При таком способе изделие помещается в водный раствор, содержащий соль металла-покрытия и восстановитель, например гипофосфит натрия NaH_2PO_2 , или гидразин N_2H_4 , или формальдегид CH_2O . В результате окислительно-восстановительной реакции происходит восстановление ионов металла-покрытия до металла и окисление восстановителя. Так, при получении на изделие никелевого покрытия протекает реакция



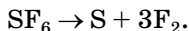
В результате этой реакции происходит окисление гипофосфита, восстановление ионов никеля до металлического никеля и ионов H^+ (из воды) до газообразного водорода. Рассмотренный способ получения никелевых покрытий называется химическим никелированием. Этот способ широко используется в электронной и вычислительной технике, радиотехнике, автоматике и электротехнике, для получения печатных схем, нанесения покрытий на поверхностях диэлектриков и полупроводников, при изготовлении микросхем.

Химическим способом получают также покрытия различных изделий серебром, медью и палладием. Так, при изготовлении печатных плат производят избирательное травление (окисление) пленки меди, нанесенной на полимер. В качестве окислителя обычно служит трихлорид железа. Основной реакцией этого процесса является следующая:



Остающаяся на поверхности полимера медь образует полосы определенной заданной конфигурации.

Окислительно-восстановительные реакции лежат в основе действия химических лазеров — устройств для прямого преобразования энергии химической реакции в энергию когерентного электромагнитного излучения. К таким реакциям относятся, например, реакции между H_2 и Cl_2 , H_2 и F_2 , Cl_2 и HI , CO и O_2 . Так, в химическом фтороводородном лазере в нагретый до 1000°C поток азота вводится гексафторид серы SF_6 , при этом происходит диссоциация SF_6 по реакции



При последующей реакции фтора с водородом образуется HF , возбуждающийся за счет выделения огромного количества энергии. В оптическом резонаторе (системе из двух зеркал) HF отдает энергию в виде лазерного луча. Схема химического лазера приведена на рисунке 7.2. Основным достоинством химических лазеров является высокая концентрация энергии.

Исследование космоса стало возможно вследствие использования реакций между такими сильными восстановителями, как водород, гидразин, керосин и окислителями — кислородом и фтором.

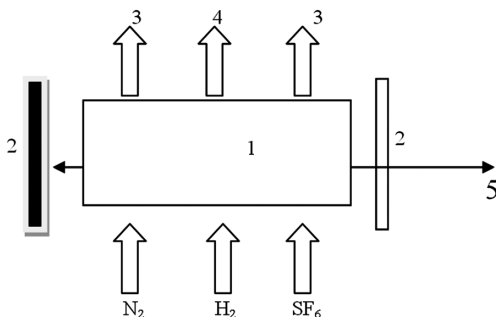


Рис. 7.2

Схема химического лазера:

1 — реактор; 2 — зеркала (непрозрачное и полупрозрачное); 3 — отвод теплоты; 4 — отвод продуктов реакции; 5 — лазерный луч.

Итак, в окислительно-восстановительных реакциях происходит перемещение электронов от одних частиц к другим с изменением С. О. элементов. Для составления уравнений окислительно-восстановительных реакций используют различные методы, в частности метод электронно-ионного баланса. Можно предсказать направление окислительно-восстановительных реакций, если известно изменение энергии Гиббса этой реакции.

7.2. ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЕ ПРОЦЕССЫ

Процессы взаимного превращения химической и электрической форм энергии называют *электрохимическими процессами*. Раздел химии, изучающий электрохимические процессы, называют *электрохимией*.

Электрохимические процессы можно разделить на две основные группы:

1) процессы превращения химической энергии в электрическую, протекающие в электрохимических устройствах, называемых *химическими источниками тока*;

2) процессы превращения электрической энергии в химическую, протекающие в электрохимических устройствах, называемых *электролизерами*.

Простейшее электрохимическое устройство (система, ячейка), состоит из двух электродов, внешней и внутренней цепей. *Электродом* называют проводник 1-го рода, находящийся в контакте с ионным проводником (проводником 2-го рода). *Внешняя цепь* — это металлический проводник, соединяющий электроды и обеспечивающий прохождение тока между ними. *Внутренняя цепь* — это ионный проводник между электродами (растворы или расплавы электролитов, а также твердые электролиты). Рассмотрим основные закономерности протекания электрохимических процессов в устройствах обоих типов, описывающие их термодинамику, кинетику и позволяющие проводить количественные расчеты.

Законы Фарадея. В 1833–1834 гг. английский ученый М. Фарадей открыл законы, определяющие зависимость

между количеством прошедшего электричества и количеством вещества, испытавшего при этом химические превращения.

С учетом современной терминологии законы Фарадея можно сформулировать следующим образом:

1. Количество вещества, испытавшего электрохимические превращения на электроде, прямо пропорционально количеству прошедшего электричества.

2. Массы веществ, прореагировавших на электродах при постоянном количестве электричества относятся друг к другу как молярные массы их эквивалентов.

Из второго закона следует, что при превращении на электроде одного моля эквивалентов любого вещества через электрод проходит 96 484, или округленно 96 500 Кл. Эта величина называется *постоянной Фарадея* (F). Постоянную Фарадея F можно рассчитать исходя из того, что один моль эквивалентов вещества несет $6,022 \cdot 10^{23}$ элементарных зарядов (постоянная Авогадро), а элементарный заряд равен $1,602 \cdot 10^{-19}$ Кл. Отсюда

$$F = 6,0220 \cdot 10^{23} \cdot 1,602 \cdot 10^{-19} = 96\,484 \approx \\ \approx 96\,500 \text{ Кл/моль-экв.}$$

Для количественных расчетов процессов в электрохимических системах широко используется *объединенное уравнение двух законов Фарадея*:

$$m_j = M_{\text{эк}j} Q / F, \quad (7.1)$$

где m_j — масса прореагировавшего на электроде j -го вещества; $M_{\text{эк}j}$ — молярная масса эквивалента j -го вещества; Q — количество прошедшего электричества.

На практике при протекании на электроде нескольких параллельных реакций фактическая масса превращенного j -го вещества $m_{j\text{факт}}$ меньше, чем рассчитанная m_j , так как на превращение j -го вещества в этом случае тратится лишь определенная *доля* общего количества прошедшего электричества V_j , называемая *выходом по току вещества j* :

$$V_j = Q_j / Q \quad (7.2a)$$

или

$$B_j = m_{j\text{факт}}/m_j, \quad (7.26)$$

где Q_j — количество электричества, израсходованное на превращение вещества j .

Если на электроде протекает только одна реакция, то выход по току превращенного вещества j равен 1 или 100%.

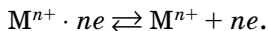
Для случая, когда $B_j < 1$, уравнение (7.1) записывают в следующем виде:

$$m_j = M_{\text{эк}j} Q \cdot B_j / F. \quad (7.3)$$

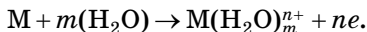
Таким образом, зная количество затраченного электричества, можно рассчитать количество (массу, объем) вещества, превращенного на электроде и наоборот, зная количество превращенного вещества можно рассчитать количество электричества, которое прошло через электрохимическую систему.

На законах Фарадея основаны расчеты электрохимических установок, а на их базе созданы счетчики количества электричества (кулонометры, интеграторы тока) и другие устройства.

Понятие об электродном потенциале. Рассмотрим процессы, протекающие при погружении металла в водный раствор собственных ионов. В главе 2 показано, что в узлах кристаллической решетки металла расположены катионы металла, находящиеся в равновесии со свободными электронами:



При погружении металла в раствор начинается сложное взаимодействие металла с компонентами раствора. Наиболее важной является реакция поверхностных ионов металла, находящихся в узлах решетки, с полярными молекулами воды, ориентированными у поверхности электрода. В результате взаимодействия происходит окисление металла и его гидратированные ионы переходят в раствор, оставляя в металле электроны, заряд которых не скомпенсирован положительно заряженными ионами в металле:



Металл становится заряженным отрицательно, а раствор — положительно. Положительно заряженные ионы из раствора притягиваются к отрицательно заряженной поверхности металла. На границе раздела «металл — раствор» возникает двойной электрический слой (рис. 7.3), характеризующийся разностью потенциалов, которая называется *электродным потенциалом*, или *потенциалом электрода*.

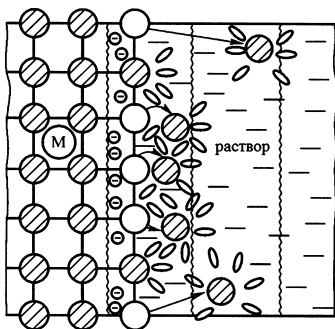
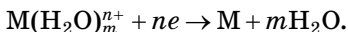


Рис. 7.3
Двойной электрический слой
на границе раздела
«металл (М) — раствор»

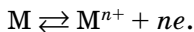
По мере перехода ионов в раствор растет отрицательный заряд поверхности металла и положительный заряд раствора, что препятствует окислению металла. Наряду с этой реакцией протекает обратная реакция — восстановление ионов металла до атомов:



С увеличением скачка потенциала между электродом и раствором скорость прямой реакции падает, а обратной реакции растет. При некотором значении электродного потенциала скорость прямого процесса будет равна скорости обратного процесса и установится равновесие:



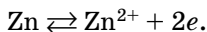
Обычно в уравнение реакции не включают гидратационную воду, и оно записывается в следующем виде:



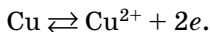
Равновесие имеет динамический характер, процессы при равновесии идут с одинаковой скоростью в прямом и обратном направлениях. Потенциал, устанавливающийся в условиях равновесия электродной реакции, называется *равновесным электродным потенциалом*, а ионы M^{n+} — *потенциалопределяющими ионами*. Абсолютные значения электродных потенциалов экспериментально

определить невозможно. Однако можно определить разность электродных потенциалов. Поэтому для характеристики электродных процессов пользуются *относительными значениями электродных потенциалов*. Для этого находят разность потенциалов измеряемого электрода и электрода, потенциал которого условно принимают равным нулю.

Гальванический элемент Даниэля — Якоби. Простейшим химическим источником тока является источник одностороннего действия — гальванический элемент. Примером может служить гальванический элемент Даниэля — Якоби (рис. 7.4). Он состоит из медной пластины, погруженной в водный раствор CuSO_4 , и цинковой пластины, погруженной в водный раствор ZnSO_4 . На поверхности цинковой пластины возникает двойной электрический слой и устанавливается равновесие:



В результате протекания этого процесса возникает электродный потенциал цинка. На поверхности медной пластины также возникает двойной электрический слой и устанавливается равновесие:



Возникает электродный потенциал меди. Потенциал цинкового электрода имеет более отрицательное значение, чем потенциал медного электрода, поэтому при замыкании внешней цепи, т. е. при соединении цинка с медью металлическим проводником, электроны будут переходить от цинка к меди. В результате перехода электронов от цинка к меди равновесие на цинковом электроде сместится вправо и в раствор перейдет дополнительное количество ионов цинка. В то же время равновесие на медном электроде сместится влево и произойдет восстановление (разряд) ионов меди.

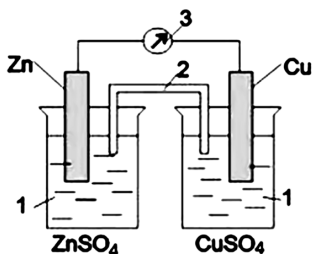


Рис. 7.4

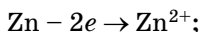
Схема гальванического элемента Даниэля — Якоби:

- 1 — водный раствор соли;
- 2 — электролитический мост;
- 3 — вольтметр.

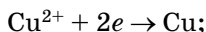
Таким образом, при замыкании внешней цепи возникают самопроизвольные процессы растворения цинка на цинковом электроде и выделения меди на медном электроде. Данные процессы будут продолжаться до тех пор, пока не выравняются потенциалы электродов или не растворится весь цинк (или не высадится на медном электроде вся медь).

Итак, при работе элемента Даниэля — Якоби протекают следующие процессы:

- реакция окисления цинка

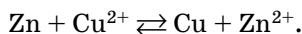


- реакция восстановления ионов меди



- движение электронов во внешней цепи;
- движение ионов в растворе: анионов SO_4^{2-} к цинку по электролитическому мосту, катионов Cu^{2+} к меди.

Движение ионов в растворе замыкает электрическую цепь гальванического элемента. Суммируя электродные реакции, получаем уравнение суммарной реакции:



Суммарную химическую реакцию, протекающую в гальваническом элементе, благодаря которой возникает электрический ток, называют *токообразующей*.

Процессы окисления в электрохимии получили название *анодных процессов*, а электроды, на которых идут процессы окисления, называют *анодами*. В элементе Даниэля — Якоби анодом является цинковый электрод. Процессы восстановления в электрохимии получили название *катодных процессов*, а электроды, на которых идут процессы восстановления, называют *катодами*. В данном элементе катодом является медный электрод.

При схематической записи гальванического элемента, заменяющей рисунок, границу раздела между проводником 1-го рода и проводником 2-го рода обозначают одной вертикальной чертой, а границу раздела между проводниками 2-го рода — двумя чертами. Например, схема

записи гальванического элемента Даниэля — Якоби выглядит следующим образом:



Для упрощения в схемах обычно не показывают внешнюю цепь.

Итак, в гальваническом элементе происходит превращение химической энергии в электрическую и с его помощью можно совершать электрическую работу.

Электродвижущая сила элемента. Если весь получаемый в гальваническом элементе ток будет превращаться в работу, то электрическая работа будет равна произведению разности потенциалов электродов на количество прошедшего электричества. Максимальная разность потенциалов электродов, которая может быть получена при работе гальванического элемента, называется *электродвижущей силой* (ЭДС) элемента $E_{\text{Э}}$. Она равна разности равновесных потенциалов катода $E_{\text{К}}$ и анода $E_{\text{А}}$ элемента:

$$E_{\text{Э}} = E_{\text{К}} - E_{\text{А}}. \quad (7.4)$$

Если на электродах испытывает превращение один моль вещества, то по закону Фарадея через систему протекает количество электричества, равное nF , где n — число молей эквивалентов в одном моле вещества (или число молей электронов, участвующих в токообразующей реакции). Таким образом, максимальная электрическая работа гальванического элемента при превращении одного моля вещества $A_{\text{Э}}^{\text{max}}$ равна

$$A_{\text{Э}}^{\text{max}} = nFE_{\text{Э}}. \quad (7.5)$$

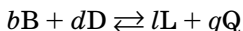
В то же время известно (см. гл. 3), что максимальная полезная работа A_p^{max} , которую может совершить система при протекании реакции при постоянном давлении, равна изменению энергии Гиббса реакции $\Delta_r G$, т. е.

$$A_p^{\text{max}} = -\Delta_r G.$$

Поскольку $A_p^{\text{max}} = A_{\text{Э}}^{\text{max}}$, то, приравнивая правые части последних уравнений, получаем:

$$-\Delta_r G = nFE_{\text{Э}}. \quad (7.6)$$

Таким образом, при известных значениях энергии Гиббса реакции можно рассчитать ЭДС и наоборот. Уравнение (7.6) показывает связь между химической и электрической энергиями. Изменение энергии Гиббса реакции $\Delta_r G$ зависит от активностей или парциальных давлений реагентов и продуктов реакции. Например, для реакции



изменение энергии Гиббса согласно уравнению Вант-Гоффа равно

$$\Delta_r G = \Delta_r G^\circ - RT \ln \left(\frac{\bar{a}_B^b \cdot \bar{a}_D^d}{\bar{a}_L^l \cdot \bar{a}_Q^q} \right) \quad (7.7a)$$

или

$$\Delta_r G = \Delta_r G^\circ - RT \ln \left(\frac{\bar{p}_B^b \cdot \bar{p}_D^d}{\bar{p}_L^l \cdot \bar{p}_Q^q} \right), \quad (7.7б)$$

где $\Delta_r G^\circ$ — изменение стандартной энергии Гиббса реакции.

Подставляя уравнение (7.7a) в уравнение (7.6), получаем:

$$E_\Theta = -\frac{\Delta_r G^\circ}{nF} + \frac{[RT \ln(\bar{a}_B^b \cdot \bar{a}_D^d / \bar{a}_L^l \bar{a}_Q^q)]}{nF}. \quad (7.8)$$

При стандартных состояниях веществ, т. е. при активностях реагентов и продуктов реакции, равных единице, это уравнение приобретает следующий вид:

$$E_\Theta = \frac{-\Delta_r G^\circ}{nF} = E_\Theta^\circ, \quad (7.9)$$

где E_Θ° — стандартная ЭДС гальванического элемента.

Из уравнений (7.8) и (7.9) получаем уравнение для расчета ЭДС элемента

$$E_\Theta = E_\Theta^\circ + \frac{[RT \ln(\bar{a}_B^b \cdot \bar{a}_D^d / \bar{a}_L^l \bar{a}_Q^q)]}{nF}. \quad (7.10)$$

Для реакций с участием газообразных веществ в уравнении (7.10) активности заменяют относительными парциальными давлениями соответствующих веществ.

При активностях или относительных парциальных давлениях реагентов и продуктов реакции, равных единице ($\bar{a}_B = \bar{a}_D = \bar{a}_L = \bar{a}_Q = 1$ или $\bar{p}_B = \bar{p}_D = \bar{p}_L = \bar{p}_Q = 1$), получаем

$$E_\Theta = E_\Theta^\circ.$$

Стандартной называется ЭДС элемента, в котором относительные парциальные давления исходных веществ и продуктов реакции или их активности равны единице. Значение стандартной ЭДС можно вычислить по уравнению (7.9), если известно значение изменения стандартной энергии Гиббса реакции $\Delta_r G^\circ$. Последнюю легко рассчитать, зная энергию Гиббса образования продуктов реакции и исходных веществ $\Delta_f G^\circ$.

Так, ЭДС элемента Даниэля — Якоби равна

$$E_{\text{Э}} = E_{\text{Э}}^\circ + \frac{[RT \ln(\bar{a}_{\text{Zn}} \cdot \bar{a}_{\text{Cu}^{2+}} / \bar{a}_{\text{Zn}^{2+}} \cdot \bar{a}_{\text{Cu}})]}{nF}.$$

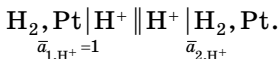
Твердые медь и цинк, участвующие в реакции, являются практически чистыми индивидуальными веществами, активность которых постоянна и равна единице ($\bar{a}_{\text{Zn}} = \bar{a}_{\text{Cu}} = 1$). Поэтому последнее уравнение можно упростить:

$$E_{\text{Э}} = E_{\text{Э}}^\circ + \frac{[RT \ln(\bar{a}_{\text{Cu}^{2+}} / \bar{a}_{\text{Zn}^{2+}})]}{nF}.$$

Стандартную ЭДС элемента Даниэля — Якоби $E_{\text{Э}}^\circ$ при 298 К можно рассчитать, используя справочные значения энергий Гиббса образования веществ (Приложения 1, 2) по уравнению (7.9):

$$\begin{aligned} E_{\text{Э}}^\circ &= \frac{-\Delta_r G^\circ}{nF} = -\left(\frac{-212,3 \text{ кДж/моль}}{2 \cdot 96\,500 \text{ Кл/моль}} \right) = \\ &= \frac{212,3 \cdot 10^3 \text{ Вт} \cdot \text{с/моль}}{193\,000 \text{ А} \cdot \text{с/моль}} = 1,1 \text{ В}. \end{aligned}$$

Концентрационный гальванический элемент. Для создания гальванического элемента можно использовать электроды из одного материала и раствор одного вещества, но разной концентрации. В этом случае гальванический элемент называется *концентрационным*, он работает за счет выравнивания концентрации растворов. Примером концентрационного элемента может служить элемент, составленный из двух водородных электродов:



Если $\bar{p}_{\text{H}_2} = 1$ и $\bar{a}_{2,\text{H}^+} < \bar{a}_{1,\text{H}^+}$, то согласно уравнению (7.10) ЭДС такого элемента равна

$$E_{\text{Э}} = E_{\text{Э}}^{\circ} + \frac{[RT \ln(\bar{a}_1 / \bar{a}_2)]}{nF}.$$

Переходя от натуральных логарифмов к десятичным и подставляя в данное уравнение соответствующие значения R , F для температуры 298 К получаем, что

$$E_{\text{Э}} = 0,059 \lg(\bar{a}_1 / \bar{a}_2) = -0,059 \lg \bar{a}_{2,\text{H}^+} = 0,059 \text{ рН}.$$

Такие элементы используют для определения рН среды и измерения концентраций ионов в растворах.

Измерение ЭДС гальванических элементов. Прямым измерением разности потенциалов на клеммах гальванического элемента с помощью обычного вольтметра можно получить значение напряжения U , которое не равно ЭДС элемента ($U < E_{\text{Э}}$). Разница между ЭДС и напряжением обусловлена падением напряжения внутри элемента при прохождении тока. Поэтому измерение ЭДС обычно проводят компенсационным методом, при котором ток, протекающий через элемент, близок к нулю. Для этого к элементу от внешнего источника тока подводят ЭДС с противоположным знаком, значение которой можно регулировать тем или иным способом. В измерительную цепь включаются также гальванометр для регистрации тока и вольтметр для измерения напряжения. В момент, когда выходное напряжение внешнего источника тока равно ЭДС гальванического элемента (момент компенсации ЭДС), ток в цепи равен нулю. Измеренное в этот момент вольтметром напряжение на клеммах гальванического элемента равно его ЭДС. Более простой и менее точный метод измерения ЭДС заключается в прямом измерении напряжения на клеммах гальванического элемента вольтметром, имеющим высокое сопротивление (высокоомным вольтметром). Вследствие высокого сопротивления вольтметра мал ток, протекающий через элемент, поэтому невелика разница между ЭДС и напряжением элемента. Метод измерения ЭДС элементов очень удобен для экспериментального определения термодинамических функций токообразующих реакций.

Таким образом, электрохимические процессы можно охарактеризовать количественно, используя законы Фарадея и понятие электродного потенциала. Абсолютные значения электродных потенциалов определить невозможно, но можно либо теоретически рассчитать, либо экспериментально определить разность равновесных электродных потенциалов. Электрический ток в гальваническом элементе возникает вследствие протекания на электродах окислительно-восстановительной реакции, движения электронов во внешней цепи и ионов внутри элемента. Количественной характеристикой элемента является ЭДС, которую можно рассчитать и измерить.

7.3. ПОТЕНЦИАЛЫ МЕТАЛЛИЧЕСКИХ И ГАЗОВЫХ ЭЛЕКТРОДОВ

Поскольку ЭДС элемента равна разности равновесных потенциалов катода и анода, то если потенциал одного из электродов принять равным нулю, относительный потенциал второго электрода будет равен ЭДС. В настоящее время известны лишь относительные электродные потенциалы. Наиболее часто при определении относительных потенциалов электродов за нуль принимают потенциал стандартного водородного электрода.

Стандартный водородный электрод. Такой электрод (рис. 7.5) состоит из платинированной платины*, при температуре 298 К контактирующей с газообразным водородом, находящимся под давлением 100 кПа ($\bar{p}_{\text{H}_2} = 1$), и раствором, в котором активность ионов H^+ равна единице ($a_{\text{H}^+} = 1$ моль/л или $\bar{a}_{\text{H}^+} = 1$).

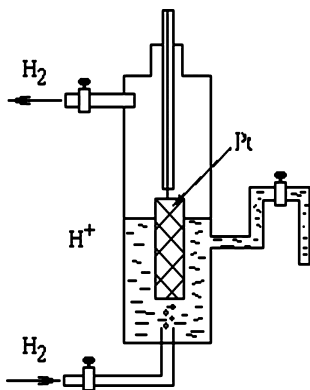
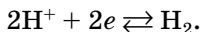


Рис. 7.5
Схема стандартного
водородного электрода

* Платинированную платину получают нанесением на поверхность платины слоя высокодисперсной платины (черни).

Водородный электрод относится к *газовым электродам*, т. е. электродам, в которых по крайней мере один из реагентов является газообразным. Так как для протекания электродной реакции необходим подвод и отвод электронов, то газовые электроды содержат проводники 1-го рода, которые непосредственно в реакции не участвуют (их ионы не переходят в раствор) и в ходе реакции не меняются. В качестве проводника 1-го рода в стандартном водородном электроде используют платину. 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 и раствором. Наряду с переходом ионов в раствор идет обратный процесс восстановления ионов H^+ с образованием молекул водорода. Схема водородного электрода: $H_2, Pt | H^+$. Равновесие на водородном электроде можно представить в виде уравнения



Абсолютное значение потенциала стандартного водородного электрода неизвестно и его условно принимают равным нулю.

Водородная шкала потенциалов. Для определения потенциалов электродов по водородной шкале собирают гальванический элемент, одним из электродов которого является исследуемый электрод, а другим — стандартный водородный электрод. Схема для измерения потенциала цинкового электрода относительно стандартного водородного электрода приведена на рисунке 7.6.

По *международной конвенции* для элемента, изображенного на рисунке 7.6, принята условная запись в виде $H_2, Pt | H^+ || Zn^{2+} | Zn$, в которой справа располагается исследуемый электрод, а слева — стандартный водородный, потенциал которого принят равным нулю. Поскольку, как утверждалось ранее, ЭДС гальванического элемента равна разности потенциалов электродов, то электродвижущей

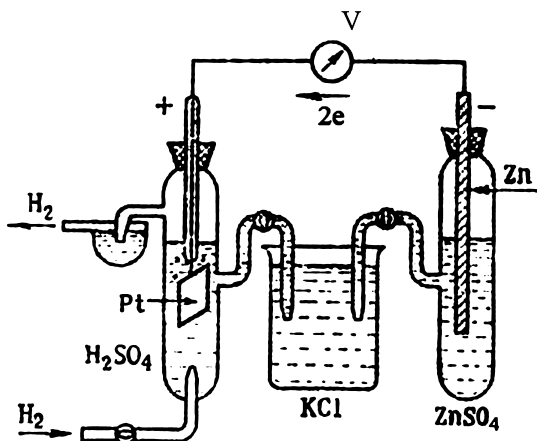


Рис. 7.6

Гальванический элемент для определения потенциалов электродов по водородной шкале

силой элемента будет потенциал правого электрода относительно левого: $E_{\mathcal{E}} = E_{\text{правого эл.}}$. При этом знак электродного потенциала такой же, как знак ЭДС. ЭДС системы принято считать положительной, если электрический ток течет слева направо. В нашем случае при замыкании системы, представленной последней схемой, во внешней цепи электроны потекут справа налево, поэтому ЭДС такой системы отрицательна. Следовательно, и потенциал исследуемого электрода отрицателен.

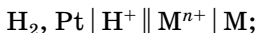
Итак, потенциал исследуемого электрода по водородной шкале будет равен ЭДС элемента, одним из электродов которого является стандартный водородный.

ЭДС элемента и соответственно потенциал электрода по водородной шкале можно определить не только экспериментально, но и термодинамически по известному значению изменения энергии Гиббса токообразующей реакции. Изменение энергии Гиббса $\Delta_r G$ токообразующей реакции можно найти по термодинамическим данным и по уравнению (7.6) рассчитать ЭДС элемента. Значение ЭДС элемента в свою очередь можно рассчитать и как разность равновесных потенциалов катода E_K и анода E_A , полу-

ченных по водородной шкале. Например, ЭДС элемента Даниэля — Якоби равна

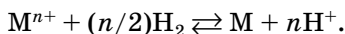
$$E_{\text{Э}} = E_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}} - E_{\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}}.$$

Потенциалы металлических электродов. Как было показано выше, для измерения равновесного потенциала металла по водородной шкале нужно собрать гальванический элемент, схема которого следующая:



$$\bar{p}_{\text{H}_2} = 1, \quad \bar{a}_{\text{H}_2} = 1.$$

Пусть токообразующей в элементе является реакция:



Поскольку $E_{\text{H}^+/\text{H}_2}^\circ = 0$, ЭДС элемента равна потенциалу металлического электрода по водородной шкале:

$$E_{\text{Э}} = E_{\text{M}^{n+}/\text{M}}.$$

Зная, что $E_{\text{Э}} = E_{\text{К}} - E_{\text{А}}$ и $E_{\text{Э}}^\circ = E_{\text{К}}^\circ - E_{\text{А}}^\circ$, уравнение для расчета ЭДС (7.10) принимает вид

$$E_{\text{Э}} = E_{\text{M}^{n+}/\text{M}} = E_{\text{M}^{n+}/\text{M}}^\circ + (RT/nF) \ln \bar{a}_{\text{M}^{n+}}, \quad (7.11a)$$

где $\bar{a}_{\text{M}^{n+}}$ — активность ионов металла.

Уравнение (7.11a) называется *уравнением Нернста* для расчета потенциала металлического электрода. После перехода от натуральных логарифмов к десятичным и подстановки постоянных для температуры 298 К получаем

$$E_{\text{M}^{n+}/\text{M}} = E_{\text{M}^{n+}/\text{M}}^\circ + (0,059/n) \lg \bar{a}_{\text{M}^{n+}}. \quad (7.11b)$$

Для разбавленных растворов, в которых активности мало отличаются от концентраций, в уравнении (7.11) активность можно заменить концентрацией. Величина $E_{\text{M}^{n+}/\text{M}}^\circ$ называется стандартным потенциалом металлического электрода. Согласно уравнению (7.11) значение $E_{\text{M}^{n+}/\text{M}}^\circ$ можно получить при активности потенциалопределяющих ионов равной 1, поскольку $\lg \bar{a}_{\text{M}^{n+}} = \lg 1 = 0$. Следовательно, *стандартным потенциалом металлического электрода* называют потенциал этого электрода в растворе собственных ионов, активность которых равна единице.

Стандартные потенциалы металлических электродов в водных растворах приведены в таблице Приложения 6. Ряд металлов, расположенных в порядке возрастания их стандартных потенциалов, называют *рядом напряжений металлов*. Поскольку причиной возникновения потенциала является окислительно-восстановительный процесс на границе раздела фаз, то величины потенциалов указывают на меру окислительно-восстановительной способности металла и его ионов. Чем более отрицательное значение имеет потенциал металла, тем более сильной восстановительной способностью он обладает. Например литий, имеющий наиболее отрицательный стандартный потенциал, относится к наиболее сильным восстановителям. И наоборот, чем более положителен потенциал металлического электрода, тем более сильной окислительной способностью обладают его ионы. Из приведенных данных видно, что к наиболее сильным окислителям принадлежат ионы золота, платины, палладия, серебра и ртути.

Потенциалы газовых электродов. Газовые электроды состоят из проводника 1-го рода, контактирующего одновременно с газом и раствором, содержащим ионы этого газа. Проводник 1-го рода служит для подвода и отвода электронов и, кроме того, является катализатором электродной реакции (ускоряет установление равновесия на электроде). Проводник 1-го рода не должен посылать в раствор собственные ионы. Лучше всего удовлетворяют этому условию платина и платиновые металлы, поэтому они чаще всего используются при создании газовых электродов. Так как в равновесных электродных реакциях в газовых электродах участвуют газообразные компоненты, то электродные потенциалы этих электродов зависят от парциальных давлений газов. Это можно показать на примерах водородного и кислородного электродов.

Уравнение для расчета потенциала водородного электрода можно вывести так же, как было выведено уравнение для расчета потенциала металлического электрода. Оно имеет вид

$$E_{\text{H}^+/\text{H}_2} = (RT/2F)\ln(\bar{a}_{\text{H}^+}^2 \bar{p}_{\text{H}_2}). \quad (7.12a)$$

После подстановки постоянных для температуры 298 К уравнение принимает вид

$$E_{\text{H}^+/\text{H}_2} = (0,059/2) \lg(\bar{a}_{\text{H}^+}^2 / \bar{p}_{\text{H}_2}), \quad (7.126)$$

где \bar{a}_{H^+} — активность ионов H^+ в электролите; \bar{p}_{H_2} — относительное парциальное давление водорода.

Учитывая, что $\lg \bar{a}_{\text{H}^+} = -\text{pH}$, получаем

$$E_{\text{H}^+/\text{H}_2} = -0,0295 \lg \bar{p}_{\text{H}_2} - 0,059 \text{pH}. \quad (7.13)$$

Из уравнения видно, что с увеличением давления водорода и pH потенциал водородного электрода становится отрицательнее. Уравнение (7.13) для $\bar{p}_{\text{H}_2} = 1$ имеет вид

$$E_{\text{H}^+/\text{H}_2} = -0,059 \text{pH}.$$

Зависимость потенциала водородного электрода от pH раствора приведена на рисунке 7.7.

Аналогично водородному электроду можно создать кислородный и другие газовые электроды. Так, для создания кислородного электрода проводник 1-го рода, например Pt, необходимо привести в контакт с кислородом и

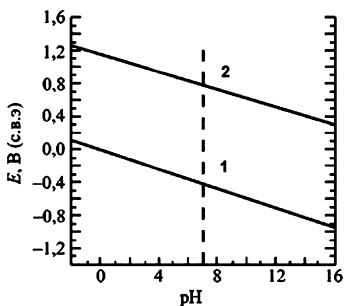
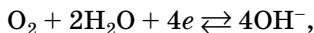


Рис. 7.7

Зависимости потенциалов водородного (1) и кислородного (2) электродов от pH среды при $\bar{p}_{\text{H}_2} = \bar{p}_{\text{O}_2} = 1$ (100 кПа) и 298 К

раствором, содержащим ионы, которые образуются при восстановлении кислорода (ионы OH^-). Схема электрода: $\text{O}_2, \text{Pt} | \text{OH}^-$.

Если на кислородном электроде на границе раздела фаз протекает реакция по уравнению



то уравнение Нернста для расчета равновесного потенциала кислородного электрода при 298 К имеет вид

$$E_{\text{O}_2/\text{OH}^-} = E_{\text{O}_2/\text{OH}^-}^\circ + (0,059/4) [\lg(\bar{p}_{\text{O}_2} \bar{a}_{\text{H}_2\text{O}}^2 / \bar{a}_{\text{OH}^-}^4)]. \quad (7.14)$$

Так как активность воды в ходе реакции меняется мало, то ее считают величиной постоянной и значение

$(0,059/4)\lg \bar{a}_{\text{H}_2\text{O}}^2$ вводят в выражение для $E_{\text{O}_2/\text{OH}^-}^\circ$, получая уравнение

$$E_{\text{O}_2/\text{OH}^-} = E_{\text{O}_2/\text{OH}^-}^\circ + (0,0147)[\lg(\bar{p}_{\text{O}_2} / \bar{a}_{\text{OH}^-}^4)], \quad (7.15)$$

где $E_{\text{O}_2/\text{OH}^-}^\circ$ — стандартный потенциал кислородного электрода, равный 0,401 В (при $\bar{a}_{\text{OH}^-} = 1$ и 298 К).

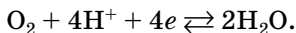
Подставляя в уравнение (7.15) значения $\bar{a}_{\text{OH}^-} = K_{\text{B}} / \bar{a}_{\text{H}^+}$ и $E_{\text{O}_2/\text{OH}^-}^\circ$, заменяя $\lg \bar{a}_{\text{H}^+}$ на $-\text{pH}$, получаем уравнение

$$E_{\text{O}_2/\text{OH}^-} = 1,23 + 0,0147 \lg \bar{p}_{\text{O}_2} - 0,059 \text{pH}. \quad (7.16\text{a})$$

При $\bar{p}_{\text{O}_2} = 1$ уравнение (7.16) принимает вид

$$E_{\text{O}_2/\text{OH}^-} = 1,23 - 0,059 \text{pH}. \quad (7.16\text{б})$$

Такие же уравнения для расчета потенциала кислородного электрода можно получить при восстановлении кислорода в кислой среде:



Потенциал кислородного электрода принимает более положительное значение с увеличением давления кислорода и уменьшением pH (рис. 7.7). По уравнению (7.16) можно рассчитать потенциал кислородного электрода при любых значениях pH и давления кислорода. Например, при pH 7,0 и давлении кислорода $\bar{p}_{\text{O}_2} = 0,21$, получим

$$E_{\text{O}_2/\text{OH}^-} = 1,23 + 0,0147 \lg 0,21 - 0,059 \cdot 7 = 0,8 \text{ В}.$$

Таким образом, из-за невозможности определения абсолютных значений потенциалов используют относительную шкалу потенциалов, в которой за нулевое значение принимают потенциал стандартного водородного электрода. Потенциалы электродов определяются природой электродных процессов и температурой. Потенциалы металлических электродов зависят от активностей ионов металла в ионном проводнике, а потенциалы газовых электродов — от активности ионов реагирующих газов в ионном проводнике и от парциальных давлений этих газов над электролитом. Стандартные электродные потенциалы являются мерой окислительно-восстановительной способности металлов и их ионов, газов и их ионов.

7.4. ПОТЕНЦИАЛЫ ОКИСЛИТЕЛЬНО-ВОССТАНОВИТЕЛЬНЫХ ЭЛЕКТРОДОВ (РЕДОКС-ЭЛЕКТРОДОВ)

Любая электродная реакция в принципе представляет собой окислительно-восстановительную реакцию. Однако к окислительно-восстановительным (редокс-) электродам относят только те электроды, в реакциях которых не принимают непосредственного участия металлы и газы. Такие электроды состоят из проводника 1-го рода (в основном платины), контактирующего с раствором, содержащим окислители и восстановители. К проводнику 1-го рода в редокс-электродах предъявляются те же требования, что и к проводнику 1-го рода в газовых электродах.

В общем виде равновесие на редокс-электроде для простых систем записывается уравнением

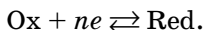
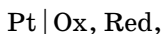


Схема электрода соответственно может быть записана в форме

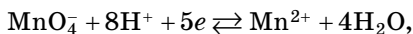


где Ox — окисленная форма вещества; Red — восстановленная форма вещества.

Уравнение Нернста для расчета потенциала редокс-электрода имеет вид

$$E_{\text{Ox}/\text{Red}} = E_{\text{Ox}/\text{Red}}^{\circ} + (2,3RT/nF) \lg(\bar{a}_{\text{Ox}}/\bar{a}_{\text{Red}}). \quad (7.17)$$

В случае участия в редокс-процессах ионов OH^- или H^+ редокс-потенциалы, как и потенциалы кислородного и водородного электродов, зависят от pH. Например, для системы



в которой ионы MnO_4^- являются окисленной формой вещества, а ионы Mn^{2+} — восстановленной формой вещества, потенциал определяется уравнением

$$E_{\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+}} = E_{\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+}}^{\circ} + (2,3RT/5F) \lg \left(\frac{\bar{a}_{\text{MnO}_4^-} \cdot \bar{a}_{\text{H}^+}^8}{\bar{a}_{\text{Mn}^{2+}}} \right).$$

Под знаком логарифма в последнем уравнении отсутствует активность воды, которая при электродных реакциях (за исключением очень концентрированных растворов) остается практически постоянной и учитывается значением E° . Подставляя в уравнение величины постоянных R , F , заменяя $\lg \bar{a}_{H^+}$ на $-\text{pH}$ для температуры 298 К получаем его упрощенный вид:

$$E_{\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+}} = E_{\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+}}^\circ + 0,012 \lg(\bar{a}_{\text{MnO}_4^-} / \bar{a}_{\text{Mn}^{2+}}) - 0,094 \text{pH}.$$

Как видно, редокс-потенциал относительно мало зависит от активностей ионов MnO_4^- и Mn^{2+} и существенно меняется с изменением pH раствора.

Значения стандартных потенциалов некоторых редокс-электродов приведены в справочной таблице Приложения 7. Потенциал редокс-электродов служит мерой окислительной и восстановительной способности систем. Окислительная способность систем возрастает со сдвигом редокс-потенциала в сторону положительных значений. Восстановительная способность систем растет со сдвигом потенциала в сторону отрицательных значений. Как видно из таблицы Приложения 7, наиболее сильными окислителями являются ионы $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$, Co^{3+} , MnO_4^- , диоксид свинца PbO_2 . Кроме природы, в соответствии с уравнением Нернста (7.17) окислительно-восстановительная способность системы зависит от активности окисленной и восстановительной форм вещества, температуры, а для реакций с участием ионов H^+ и OH^- и от pH. Например, окислительная способность ионов MnO_4^- , CrO_7^{2-} , NO_3^- растет с уменьшением pH. Для определения направления окислительно-восстановительных процессов необходимо рассчитать разность потенциалов редокс-электродов (ЭДС), участвующих в данном процессе. Реакция будет протекать в направлении, в котором ЭДС положительна. Например, для определения направления реакции



при $\bar{a}_{\text{Sn}^{2+}} = \bar{a}_{\text{Fe}^{3+}} = \bar{a}_{\text{Fe}^{2+}} = \bar{a}_{\text{Sn}^{4+}} = 1$ и 298 К рассчитаем ЭДС по справочным данным Приложения:

$$E_\Theta^\circ = E_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}}^\circ - E_{\text{Sn}^{4+}/\text{Sn}^{2+}}^\circ = 0,77 - 0,15 = 0,62 \text{ В}.$$

ЭДС положительна, следовательно, реакция пойдет в прямом направлении при условии, что электрод $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ является катодом, т. е. электродом-окислителем.

Итак, потенциалы редокс-электродов определяются природой редокс-процессов, температурой, зависят от соотношения активностей окисленной и восстановленной форм веществ. В реакциях с участием ионов H^+ или OH^- потенциалы зависят и от pH раствора.

7.5. КИНЕТИКА ЭЛЕКТРОДНЫХ ПРОЦЕССОВ. ПОЛЯРИЗАЦИЯ

Поляризация и перенапряжение. Равновесные потенциалы электродов могут быть определены в условиях отсутствия в цепи тока. При прохождении электрического тока потенциалы электродов изменяются. Изменение потенциала электрода при прохождении тока называется *поляризацией*:

$$\Delta E = E_i - E, \quad (7.18)$$

где ΔE — поляризация; E_i — потенциал электрода при прохождении тока; E — равновесный потенциал.

Термин «поляризация» употребляется не только для обозначения величины изменения потенциала, но и самого явления изменения потенциала при прохождении тока. Поскольку поляризация может наблюдаться как на катоде, так и на аноде, то различают катодную и анодную поляризации ΔE_K и ΔE_A . Изменение потенциала при прохождении тока также называется *перенапряжением*. Этот термин обычно употребляют, когда известна причина изменения потенциала. Его также относят к некоторым конкретным процессам, например к катодному выделению водорода (водородное перенапряжение).

Для экспериментального определения поляризации строят кривую зависимости потенциала электрода от протекающего через электрод тока. Из закона Фарадея следует, что ток пропорционален количеству вещества, прореагировавшего на электроде в единицу времени, т. е.

скорости электрохимической реакции. Поэтому значение тока может быть использовано для количественной оценки скорости электрохимической реакции. Так как электроды могут быть разными по площади, то в зависимости от площади электрода при одном и том же потенциале могут быть разные токи. Поэтому скорость реакции обычно относят к единице площади поверхности. Отношение тока I к площади электрода S — это плотность тока i ($i = I/S$). Графическую зависимость потенциала от плотности тока называют *поляризационной кривой*.

На рисунках 7.8 и 7.9 представлены поляризационные кривые электродов гальванического элемента и электролизера. Величину поляризации электрода можно определить по разности между потенциалом при прохождении тока и равновесным потенциалом. Так, при некоторой плотности тока поляризация анода равна ΔE_A , а катода — ΔE_K . При одной и той же плотности тока поляризация электродов может быть разной.

Из данных рисунка 7.8 видно, что для получения большего тока в гальваническом элементе необходимо большее отклонение потенциала от его равновесного значения и разность потенциалов электродов при работе гальванического элемента меньше ЭДС.

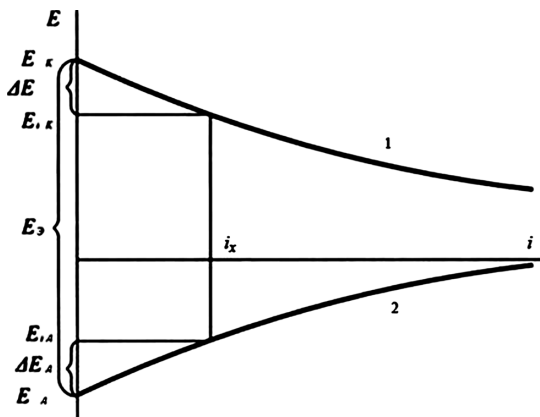


Рис. 7.8
Поляризационные кривые электродов
гальванического элемента:

1 — катода; 2 — анода.

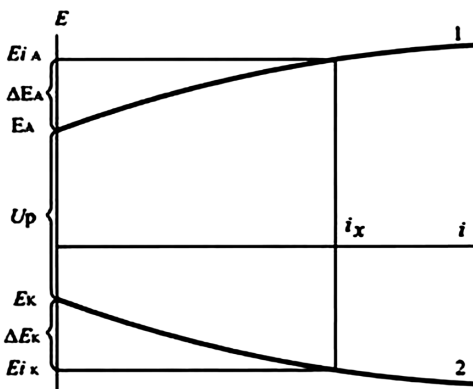


Рис. 7.9
Поляризационные кривые электродов
электролизера:

1 — анода; 2 — катода.

Из данных рисунка 7.9 следует, что в работающем электролизере разность потенциалов электродов больше *минимальной разности равновесных потенциалов* U_P — *напряжения разложения*. С увеличением плотности тока поляризация электродов возрастает, растут и омические потери.

Напряжение U на клеммах работающего гальванического элемента равно

$$U = E_{\text{Э}} - \Delta E_{\text{К}} - \Delta E_{\text{А}} - I(r_1 + r_2), \quad (7.19)$$

где r_1 и r_2 — сопротивления проводников 1-го и 2-го рода.

В свою очередь напряжение U работающего электролизера равно

$$U = U_P + \Delta E_{\text{К}} + \Delta E_{\text{А}} + I(r_1 + r_2). \quad (7.20)$$

Разница между U и $E_{\text{Э}}$ в гальваническом элементе (или между U и U_P в электролизере) приводит к снижению КПД электрохимической системы. Из уравнений (7.19) и (7.20) следует, что, уменьшив сопротивление проводников и снизив катодную и анодную поляризацию электродов, можно сократить эту разницу и увеличить КПД. Поскольку поляризация связана со скоростью электрохимического процесса или плотностью тока, то снижение поляризации

возможно за счет создания условий, при которых процесс протекает максимально быстро.

Скорость и механизм протекания электрохимических реакций изучает *электрохимическая кинетика*, или кинетика электродных процессов. Особенностью электрохимических реакций служит влияние потенциала на их скорость. Любая электрохимическая реакция протекает минимум в три стадии:

- 1) подвод реагентов к электроду;
- 2) электрохимическая стадия (стадия разряда — ионизации), которая может включать в себя и химические реакции;
- 3) отвод продуктов реакции от электрода.

Если бы все эти стадии протекали мгновенно, то потенциал электрода при прохождении тока не изменялся бы и соответственно поляризация была бы равна нулю, но все три стадии протекают с конечными скоростями, причем одна из них часто лимитирует всю реакцию. Следовательно, возникновение поляризации обусловлено замедленностью лимитирующей стадии.

Поляризацию, обусловленную замедленностью стадий массопереноса (1) или (3), называют *концентрационной*, а поляризацию, обусловленную замедленностью стадии разряда — ионизации (2), называют *электрохимической*. Для определения лимитирующей стадии и ее ускорения сравнивают закономерности протекания исследуемой реакции с известными теоретическими закономерностями и создают условия, при которых лимитирующая стадия протекает максимально быстро.

Концентрационная поляризация. Изменение потенциала электрода вследствие изменения концентрации реагентов в приэлектродном слое при прохождении тока называется *концентрационной поляризацией*. В свою очередь изменение концентрации реагирующих веществ в приэлектродном слое вызывается замедленностью подвода реагентов к электроду или отвода продуктов реакции от электрода. Так как по уравнению Нернста потенциал электрода пропорционален логарифму активности ионов (в разбавленных растворах — концентрации ионов), то

концентрационная поляризация должна быть пропорциональна разности логарифмов активностей (концентраций) ионов в приэлектродном слое a_S и в объеме раствора a_V :

$$\Delta E_{\text{конц}} = (RT/nF)\ln(a_S/a_V) \sim (RT/nF)\ln(c_S/c_V). \quad (7.21)$$

Концентрацию ионов у поверхности c_S , ввиду сложности ее определения, выражают как функцию плотности тока. В соответствии с законами Фика и Фарадея плотность тока i , проходящего через электрод, определяется коэффициентом диффузии D , толщиной диффузионного слоя δ (слой раствора около поверхности электрода, в котором происходит изменение концентрации реагента лишь путем диффузии), а также концентрацией реагента у поверхности электрода c_S и в объеме c_V :

$$i = nFD(c_V - c_S)/\delta. \quad (7.22)$$

Если $c_S \sim 0$, то получается выражение для максимальной предельно возможной плотности тока $i_{\text{пр}}$, который может проходить через электрод:

$$i_{\text{пр}} = nFDc_V/\delta. \quad (7.23)$$

Поделив выражение (7.22) на выражение (7.23), получаем уравнение

$$i/i_{\text{пр}} = 1 - c_S/c_V \text{ или } c_S/c_V = 1 - i/i_{\text{пр}}. \quad (7.24)$$

Последнее уравнение дает возможность заменить в уравнении (7.21) отношение концентраций:

$$\Delta E_{\text{конц}} = (RT/nF)\ln(1 - i/i_{\text{пр}}). \quad (7.25)$$

Из этого уравнения следует, что концентрационная поляризация растет с увеличением плотности тока и существенна лишь при больших плотностях тока. Как видно из уравнения (7.21), концентрационная поляризация снижается при выравнивании концентраций c_S и c_V , т. е. при уменьшении толщины диффузионного слоя δ . Толщина этого слоя уменьшается при перемешивании раствора.

На рисунке 7.10 приведены типичные кривые зависимости «потенциал — плотность тока» для концентрационной поляризации, из которых видно, как перемешива-

ние влияет на предельный ток $i_{пр}$ и концентрационную поляризацию ΔE .

Электрохимическая поляризация (перенапряжение). Изменение потенциала, обусловленное замедленностью собственно электрохимических стадий реакций, называется *электрохимической поляризацией (перенапряжением)*. Крупный вклад в разработку теории замедленной электрохимической стадии разряда (теории замедленного разряда) внес российский ученый А. Н. Фрумкин.

Замедленность электрохимических стадий объясняется существенной перестройкой структуры реагирующих частиц в ходе реакции. Как и при химической реакции, электрохимические процессы происходят лишь тогда, когда реагирующие частицы обладают энергией, которая больше или равна энергии активации.

Скорость электрохимических реакций, как и химических, может быть увеличена повышением температуры и применением катализатора. При повышении температуры растет доля активных молекул, в случае применения катализатора снижается энергия активации. Энергия активации электрохимической реакции может быть также снижена при изменении потенциала электрода по сравнению с его равновесным потенциалом, т. е. при поляризации. И чем больше энергия активации процесса, т. е. чем медленнее процесс протекает в прямом и обратном направлениях при равновесии, тем бóльшая поляризация требуется для обеспечения определенной скорости электрохимического процесса (плотности тока).

Связь между электрохимическим перенапряжением $\Delta E_{эл}$ и плотностью тока i выражается *уравнением Тафеля*, которое вначале было получено эмпирически, а позднее выведено теоретически:

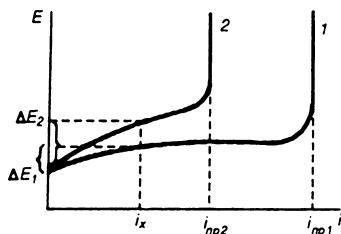


Рис. 7.10

Кривые зависимости потенциала E от плотности тока i при концентрационной поляризации с перемешиванием (1) и без перемешивания (2)

$$\Delta E_{эл} = a + b \lg i. \quad (7.26)$$

Константа b зависит от природы реакции и температуры; при 298 К обычно имеет значение 0,03–0,15 (чаще всего 0,10–0,12). Константа a зависит от природы реакции, материала электрода, состава раствора и температуры. Из

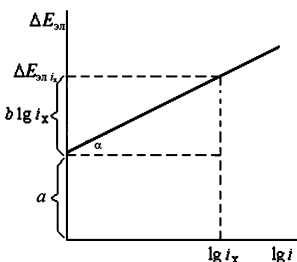


Рис. 7.11

Зависимость электрохимической поляризации $\Delta E_{эл}$ электродов от $\lg i$

уравнения (7.26) следует, что при $i = 1$ поляризация $\Delta E_{эл} = a$. Константы a и b уравнения Тафеля для изучаемой реакции определяют из графика зависимости поляризации электрода $\Delta E_{эл}$ от логарифма плотности тока (рис. 7.11). Кривая $\Delta E_{эл} = f(\lg i)$ отсекает на оси ординат значение константы a , а тангенс угла (α) наклона прямой к оси абсцисс равен константе b . В Приложении 8 приведены

значения a и b для реакции катодного выделения водорода на различных металлах.

Минимальное водородное перенапряжение в кислых растворах наблюдается на платине и палладии, максимальное перенапряжение — на свинце, ртути и кадмии. Перенапряжение меняется при замене кислотных растворов на щелочные.

Электрохимическое перенапряжение может быть снижено применением электродов-катализаторов. Например, водородное перенапряжение можно снизить использованием электродов из платины, палладия и металлов группы железа. Электрохимическое перенапряжение уменьшается с увеличением температуры и концентрации реагента и не зависит от перемешивания раствора. Поскольку плотность тока при одном и том же токе снижается с увеличением поверхности электрода, то перенапряжение может быть снижено увеличением площади электродов.

Итак, при прохождении тока потенциал электрода изменяется, т. е. возникает поляризация электрода, которая обусловлена замедленностью какой-либо из стадий процесса: подвода реагентов, отвода продуктов реакций, химической или собственно электрохимической стадии процесса. В зависимости от типа замедленной стадии по-

ляризация может быть снижена перемешиванием раствора, применением катализаторов, увеличением температуры, концентрации реагентов и площади поверхности электродов.

7.6. ЭЛЕКТРОЛИЗ

Общие понятия. *Электролизом* называют процессы, происходящие на электродах под действием электрического тока, подаваемого от внешнего источника. При электролизе происходит превращение электрической энергии в химическую. Ячейка для электролиза, называемая *электролизером*, состоит из двух электродов и электролита (рис. 7.12). Электрод, на котором идет реакция восстановления (катод), подключен к отрицательному полюсу внешнего источника тока. Электрод, на котором протекает реакция окисления (анод), подключен к положительному полюсу источника тока.

Рассмотрим электродные реакции на примере электролиза расплава хлорида натрия*. При плавлении происходит термическая диссоциация соли:



Если погрузить в расплавленную соль два нерастворимых электрода и подключить их к полюсам внешнего источника тока, то в электролите начнется направленное движение ионов и на электродах будут протекать следующие реакции:

- восстановление ионов Na^+ до металлического натрия (катодный процесс) на отрицательном электроде, т. е.

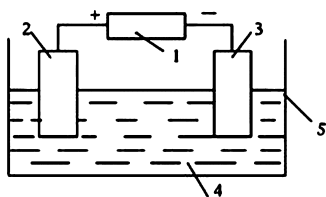


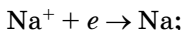
Рис. 7.12

Схема электролиза:

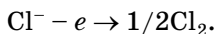
1 — источник тока; 2 — анод; 3 — катод; 4 — электролит; 5 — электролизер.

* Для снижения температуры плавления электролита и растворимости натрия в электролит вводят хлорид кальция или хлорид калия и фторид натрия.

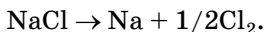
электроде, на который поступают электроны от внешнего источника тока



- окисление хлорид-ионов Cl^- до газообразного хлора (анодный процесс) на положительном электроде, с которого электроны идут во внешнюю цепь



Суммарная реакция:



Электролиз подчиняется законам Фарадея и уравнениям кинетики электродных процессов. При прохождении тока изменяются потенциалы электродов электролизера, т. е. возникает электродная поляризация. Вследствие катодной поляризации потенциал катода становится более отрицательным, а из-за анодной поляризации потенциал анода становится более положительным (рис. 7.9). Поэтому разность потенциалов электродов при прохождении тока ($E_{iA} - E_{iK}$) при электролизе больше, чем разность равновесных потенциалов электродов ($E_A - E_K$).

Напряжение работающего электролизера согласно уравнения (7.20) складывается из разности равновесных потенциалов, поляризации анода и катода и омических потерь напряжения в проводниках 1-го и 2-го рода. Таким образом, напряжение электролизера с увеличением тока возрастает вследствие поляризации и сопротивления проводников и электролита.

Увеличение напряжения по сравнению с напряжением разложения приводит к перерасходу электрической энергии по сравнению с энергией, рассчитанной по уравнениям химической термодинамики.

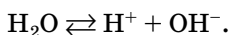
Из уравнения (7.20) следует, что напряжение может быть снижено уменьшением сопротивления электродов и электролита, а также поляризации электродов.

Внутреннее сопротивление электролизера можно снизить применением электролита с высокой удельной электрической проводимостью, повышением температуры и уменьшением расстояния между электродами.

Поляризация (концентрационная и электрохимическая) может быть снижена увеличением поверхности электродов, температуры, концентрации реагента, перемешиванием, а также уменьшением тока и применением электродов-катализаторов.

Иногда поляризация при электролизе играет и положительную роль. Например, вследствие поляризации при выделении H_2 удастся осадить на катоде в водных растворах некоторые металлы, имеющие отрицательный потенциал (см. ниже).

Последовательность электродных процессов. В рассмотренном примере электролиза расплава NaCl в электролите находились лишь один вид катионов и один вид анионов, поэтому схема электролиза была простая. Часто в электролите присутствует несколько видов катионов и анионов. Например, в водных растворах солей, кроме анионов и катионов соли, всегда имеются ионы H^+ и OH^- , в результате диссоциации:

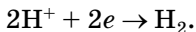


При наличии нескольких видов ионов или недиссоциированных молекул электрохимически активных веществ возможно протекание нескольких электродных реакций. Рассмотрим их последовательность.

Так как *на катоде* идет реакция восстановления, т. е. прием электронов окислителем, то *в первую очередь должны реагировать наиболее сильные окислители*. На катоде прежде всего протекает реакция с наиболее положительным потенциалом. Для катодного восстановления при электролизе водного раствора электролита все окислители можно разделить на три группы.

1. Ионы металлов, потенциалы которых существенно более отрицательны, чем потенциал водородного электрода. К ним относятся ионы щелочных, щелочноземельных и других металлов, стоящих в ряду стандартных электродных потенциалов выше алюминия.

В водных растворах разряд этих ионов на катоде практически не происходит, так как на катоде выделяется водород:



Перечисленные металлы могут быть получены электролизом их расплавленных солей, в которых ионы H^+ отсутствуют.

2. Окислители, потенциал которых более положителен, чем потенциал водородного электрода. К ним относятся ионы Cu^{2+} , Ag^+ , Hg^{2+} , Au^{3+} , платиновых металлов, а также кислород, галогены, диоксид свинца, перманганат-ион и др. (см. Приложение 6).

При наличии этих веществ в растворе или у электрода они разряжаются в первую очередь и разряд ионов H^+ не происходит.

3. Ионы, потенциал которых относительно мало отличается от потенциала водородного электрода. К ним относятся ионы Sn^{2+} , Pb^{2+} , Ni^{2+} , Co^{2+} , Zn^{2+} , Cd^{2+} и других металлов, находящихся в ряду стандартных электродных потенциалов между алюминием и водородом.

При сравнении стандартных потенциалов этих металлов и водорода можно было бы сделать вывод о невозможности выделения металлов на катоде. Однако следует учесть, что, во-первых, стандартный потенциал водородного электрода относится к активности ионов H^+ , равной 1, т. е. $pH = 0$. С увеличением pH потенциал водородного электрода становится отрицательнее (см. рис. 7.7).

Например, при $pH = 5$; $25^\circ C$; $\bar{p}_{H_2} = 1$:

$$E_{H^+ / H_2} = -0,059 \text{ pH} = -0,295 \text{ В.}$$

В то же время потенциалы металлов в области, где не происходит выпадения их нерастворимых гидроксидов, от pH не зависят. При $pH = 5,0$ потенциал водородного электрода становится отрицательнее стандартных потенциалов олова, свинца, кобальта и никеля. Выделение водорода на многих катодах происходит с более высоким перенапряжением по сравнению с поляризацией (перенапряжением) разряда многих металлов. При некоторой плотности тока потенциал выделения водорода становится отрицательнее, чем потенциал выделения металла. Как видно из рисунка 7.13, равновесный потенциал цинкового электрода отрицательнее потенциала водородного электрода, поэтому при малых плотностях тока на катоде выделяет-

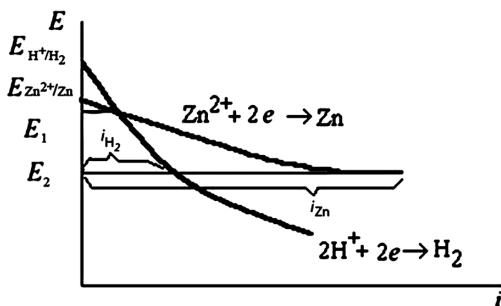


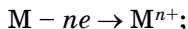
Рис. 7.13
Поляризационные кривые катодного выделения водорода и цинка

ся лишь один водород. Но водородное перенапряжение электрода больше, чем перенапряжение цинкового электрода, поэтому при повышении плотности тока начинает выделяться на электроде и цинк. При потенциале E_1 плотности токов выделения водорода и цинка одинаковы, а при потенциале E_2 на электроде выделяется в основном цинк: $i_{Zn} \gg i_{H_2}$. В данном примере электролиза часть прошедшего электричества Q_{H_2} расходуется на выделение водорода, часть Q_{Zn} — на выделение цинка. Согласно уравнению (7.2а) выход по току цинка $B_{Zn} < 1$ ($< 100\%$).

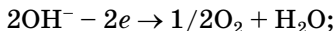
Из данных рисунка 7.13 следует, что выход по току цинка растет с увеличением катодной поляризации. Для данного примера высокое водородное перенапряжение — явление положительное. Вследствие этого из водных растворов удастся выделять на катоде марганец, цинк, хром, железо, кадмий, кобальт, никель, олово и другие металлы.

На аноде протекают реакции окисления восстановителей, т. е. отдача электронов восстановителем, поэтому в первую очередь на аноде должны реагировать наиболее сильные восстановители — вещества, имеющие наиболее отрицательный потенциал. На аноде при электролизе водных растворов может протекать несколько процессов:

- растворение металла:



- окисление ионов OH^- :



- окисление других веществ, присутствующих в растворе или около электрода:



Если потенциал металлического анода имеет более отрицательное значение, чем потенциал окисления ионов OH^- или других веществ, присутствующих в растворе, в газовой фазе около электрода или на электроде, то происходит растворение металла. При этом протекает электролиз с растворимым анодом.

Если потенциал окисления металлического анода близок к потенциалу других возможных анодных процессов (разница $< 1 \text{ В}$), то наряду с растворением металла на аноде протекают и другие процессы, например разряд ионов OH^- . В этом случае также говорят об электролизе с растворимым анодом, с учетом и других анодных процессов.

Если потенциал металла или другого проводника первого рода, используемого в качестве анода, намного положительнее потенциалов окисления других веществ, то протекает электролиз с нерастворимым анодом.

В качестве нерастворимых анодов применяют золото и платиновые металлы, диоксид свинца, оксид рутения, графит и другие вещества, имеющие положительные значения равновесных электродных потенциалов.

Некоторые металлы практически не растворяются из-за пассивации, вызывающей высокую анодную поляризацию, например никель и железо в щелочном растворе, свинец в H_2SO_4 , титан, тантал, нержавеющая сталь.

Пассивностью металла называется явление торможения анодного растворения металла из-за образования защитных слоев на поверхности металла.

При электролизе с нерастворимым анодом на электроде могут окисляться ионы OH^- и другие ионы либо недиссоциированные молекулы восстановителей, присутствующие в растворе. Как видно из рисунка 7.7, потенциал кислородного электрода в широкой области pH отрицательнее потенциалов галогенидных ионов (за исключением иона I^-). Однако при наличии в растворе ионов I^- , Br^- вследствие высокой поляризации реакции выделения кислорода на аноде в первую очередь выделяется иод, затем — бром.

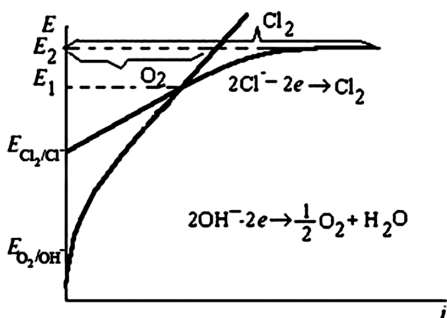


Рис. 7.14
 Поляризационные кривые анодного
 выделения кислорода и хлора

При наличии ионов Cl^- в растворе при малых плотностях тока идет выделение кислорода, при высоких плотностях тока наряду с этой реакцией идет также окисление ионов Cl^- и выделение Cl_2 (рис. 7.14). Фтор из-за положительного значения потенциала не может быть выделен из водных растворов на аноде, его получают электролизом расплавленных фторидов. На аноде не окисляются также ионы SO_4^{2-} , PO_4^{3-} , NO_3^- , поэтому в их присутствии в растворе на нерастворимом аноде протекает лишь реакция выделения кислорода*.

Из данных рисунка 7.14 видно, что равновесный потенциал кислородного электрода отрицательнее равновесного потенциала хлорного электрода. Однако выделение кислорода протекает со значительно более высокой поляризацией, чем выделение хлора, поэтому при малых плотностях тока выделяется лишь кислород, при потенциале E_1 токи на выделение хлора и кислорода сравниваются, а при потенциале E_2 (высокая плотность тока) выделяется в основном хлор.

Итак, под действием электрического тока на электродах происходят процессы, называемые электролизом. Последовательность электродных процессов определяется значениями потенциалов этих процессов и поляризации при их протекании.

* Ионы SO_4^{2-} могут окислять до $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ при высоком анодном потенциале (см. Приложение 6), который обычно не достигается.

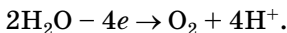
7.7. ПРИМЕНЕНИЕ ЭЛЕКТРОЛИЗА

Электролиз широко используется в различных областях промышленности. Практически нет ни одной отрасли техники, где бы он ни применялся. Остановимся на некоторых широко распространенных областях применения электролиза.

Электролиз в металлургии. Электролизом водных растворов солей получают медь, цинк, кадмий, никель, кобальт, марганец и другие металлы. На катоде происходит разряд ионов металла из растворов, которые получают в результате физической и химической обработки руд:



В этих процессах используют нерастворимые аноды, на которых обычно выделяется кислород:



Метод электролиза используют для рафинирования (очистки) металлов: меди, серебра, золота, свинца, олова и др. Анодом при рафинировании служит очищаемый металл. На аноде растворяются основной металл и примеси, потенциал которых отрицательнее потенциала основного металла. Примеси, имеющие более положительный потенциал, не растворяются и выпадают из анода в виде шлама. На катоде в первую очередь выделяется металл, имеющий наиболее положительный потенциал. Так как потенциалы золота, меди, серебра, свинца и олова положительнее, чем потенциалы других металлов (примесей), то эти металлы в первую очередь выделяются на катоде, а примеси остаются в растворе. При малой концентрации примесей их потенциалы в соответствии с уравнением Нернста сдвигаются в сторону отрицательных значений, что способствует преимущественному выделению на катоде основного металла.

Электролизом расплавов соединений получают алюминий, магний, натрий, литий, бериллий, кальций, а также сплавы некоторых металлов. При получении некоторых металлов электролизом расплавов возникают серьезные

экологические трудности. Например, при электролитическом получении алюминия из расплавов, содержащих фтор, в атмосферу могут улетучиваться токсичные соединения фтора. При использовании графитовых анодов последние окисляются с образованием некоторых токсичных соединений (оксида углерода, синильной кислоты и т. д.). При замене графитовых анодов на полупроводниковые оксидные на последних выделяется кислород и соответственно производство становится менее вредным. При электролитическом получении магния может образоваться очень токсичный диоксин, для предупреждения этого выделяющийся на аноде хлор не должен контактировать с ароматическими органическими соединениями.

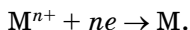
Электролиз в химической промышленности. К наиболее крупномасштабному электролитическому процессу в химической промышленности относится электролиз раствора NaCl с получением газообразных хлора на аноде, водорода на катоде и раствора щелочи в катодном пространстве. Кроме того, электролизом получают фтор из расплава смеси HF и NaF , водород и кислород из воды (для снижения сопротивления электролиз ведут в растворе NaOH), диоксид марганца из раствора MnSO_4 , окислители: пероксид водорода, перманганат калия, гипохлорит, хлораты, хроматы и т. п., некоторые органические вещества, например анилин из нитробензола.

Получение гальванопокрытий. Гальваническими называются металлические покрытия, наносимые на поверхность какого-либо изделия методом электролиза. Гальваническим способом можно получить покрытия всеми металлами и сплавами, которые могут выделяться на катоде. Толщина покрытий в зависимости от их назначения составляет от 1 до 100 мкм. Гальванические покрытия широко применяются во многих областях техники и имеют различные назначения:

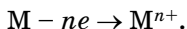
- защита основного металла от коррозии (цинкование, кадмирование, лужение и др.);
- защита основного металла от коррозии и придание ему красивого внешнего вида (никелирование, хромирование, серебрение и золочение);

- повышение электрической проводимости материала (меднение, серебрение, золочение);
- повышение твердости и износостойкости материала (хромирование, родирование, палладирование);
- получение магнитных пленок на материале (осаждение сплавов никель-кобальт и железо-никель);
- улучшение отражательной способности поверхности материала (серебрение, родирование, палладирование, хромирование);
- улучшение способности металла к пайке (лужение, осаждение сплава олово-свинец);
- уменьшение коэффициента трения металла (свинцевание, хромирование, осаждение сплавов олово-свинец, индий-свинец) и др.

Нанесение гальванических покрытий проводится в электролизере, называемом *гальванической ванной*. Катодом служит изделие, на которое наносится покрытие. На катоде идет процесс восстановления находящихся в растворе электролита ионов металла (электроосаждение металла):



Анодом обычно служит такой же металл, что и металл покрытия. Процесс на аноде противоположен процессу на катоде:



Электролиз с растворимым анодом имеет большие достоинства, так как равновесные потенциалы анода и катода одинаковы и напряжение электролизера является лишь суммой поляризации и омических потерь. Кроме того, содержание ионов металла в растворе остается постоянным, так как расход ионов на катоде компенсируется поступлением их с анода.

Иногда применение растворимых анодов невозможно, например при хромировании, так как металлический хром очень быстро растворяется химически и раствор пересыщается солями хрома (VI). В таких случаях ведут электролиз с нерастворимыми анодами и на аноде выделяется кислород.

В состав растворов для получения гальванических покрытий, кроме соли металла, осаждаемого на катоде, вводятся добавки, увеличивающие электрическую проводимость раствора (например, серная кислота, сульфат натрия), активирующие анодный процесс (например, хлорид натрия), а также обеспечивающие постоянное значение рН раствора (буферные добавки).

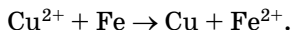
Введение добавок, называемых блескообразователями, позволяет получить на катоде металлические покрытия, не требующие механической или электрохимической полировки.

Если обрабатываемое изделие имеет сложную форму, то возникает задача обеспечения равномерного осаждения металла по всей поверхности изделия, так как плотность тока на выступах, расположенных ближе к аноду, соответственно и толщина осадка металла на выступах будут больше, чем в углублениях. Для более равномерного осаждения металла используют несколько способов, в том числе повышение катодной поляризации. Так как поляризация возрастает с увеличением плотности тока, то ее величина на выступающих участках будет выше, чем в углублениях. Это вызывает перераспределение тока и соответственно толщины осадка в сторону большей равномерности. Катодную поляризацию повышают, используя комплексные соединения и поверхностно-активные вещества.

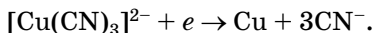
Для обеспечения прочного сцепления металла-покрытия с основным металлом необходимо перед нанесением покрытия удалить с поверхности основного металла загрязнения и оксиды. Это достигается обезжириванием поверхностей в органических растворителях или щелочах, травлением их в растворах кислот и тщательной промывкой в воде.

Никелирование ($\text{Ni}^{2+} + 2e \rightarrow \text{Ni}$) обычно проводят в растворах, содержащих сульфат или хлорид никеля, борную кислоту и хлорид натрия. Борная кислота обеспечивает сохранение рН раствора в пределах 4,5–5,5. Кроме того, в растворы никелирования нередко вводят блескообразователь, например кумарин, $\text{C}_9\text{H}_8\text{O}_2$ и *n*-толуолсульфамид $\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{SO}_2\text{NH}_2$.

Меднение изделий ($\text{Cu}^{2+} + 2e \rightarrow \text{Cu}$) осуществляется в сернокислотных или цианистых растворах. Первые, кроме сульфата меди, содержат серную кислоту, необходимую для повышения электрической проводимости раствора и предотвращения гидролиза соли меди. Достоинством меднения в сернокислотном растворе является высокая скорость процесса, поэтому такие растворы применяются для получения толстых покрытий. Однако потенциал меди в этих растворах положительнее потенциала железа, поэтому при погружении стальных изделий в раствор происходит контактное вытеснение меди с образованием рыхлого осадка металла:



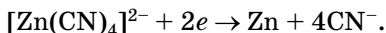
Для меднения стальных изделий необходим подслои меди, осаждаемый из цианистых растворов, в которых медь находится в основном в виде комплексных ионов $[\text{Cu}(\text{CN})_3]^{2-}$. Реакция на катоде может быть представлена уравнением



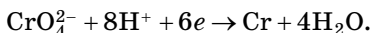
Константа нестойкости комплексного иона меди очень мала (см. Приложение 5), соответственно очень мала и концентрация «свободных» ионов меди Cu^+ . Электродный потенциал меди в цианистом растворе становится отрицательнее потенциала железа и контактное вытеснение меди из раствора не происходит, поэтому в таком растворе можно проводить меднение стальных изделий. Кроме того, электроосаждение меди из комплексных ионов протекает с высокой поляризацией, что обеспечивает равномерное распределение металла по поверхности изделия сложной формы. Но: **цианистые растворы очень токсичны.**

Цинкование ($\text{Zn}^{2+} + 2e \rightarrow \text{Zn}$) проводят в основном в сульфатном или цианистом растворе. Сульфатный электролит содержит, кроме сульфата цинка, сульфат натрия, сульфат алюминия (буферная добавка), блескообразователь (декстрин и др.). В цианистом растворе цинк находится в виде комплексного иона $[\text{Zn}(\text{CN})_4]^{2-}$. Из такого раствора удастся осадить на катоде гладкие мелкокристал-

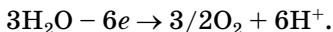
лические покрытия, равномерно распределенные по поверхности изделия. Суммарную реакцию на катоде в этом случае можно представить уравнением



Хромирование проводят из раствора, содержащего хромовую (H_2CrO_4) и серную кислоты (соотношение по массе примерно 100:1). Выход по току хрома на катоде составляет 10–20%, остальная доля электричества расходуется на выделение водорода. Суммарную реакцию осаждения хрома на катоде можно представить уравнением



Анодом служит листовой свинец, устойчивый в растворе для хромирования. На аноде выделяется кислород:

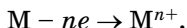


Хромовые покрытия отличаются высокой твердостью, износостойкостью и красивым внешним видом, поэтому, несмотря на сложность процесса хромирования, он широко применяется в различных областях техники.

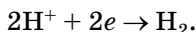
Электрохимическая анодная обработка металлов и сплавов. Для изменения размеров и формы, а также состояния поверхности металлических изделий используют электрохимические способы обработки, при которых производится электроокисление металлических изделий: электрохимическая размерная обработка, анодирование и др.

Анодная обработка изделий для придания им требуемой формы получила название *электрохимической обработки* металлов (ЭХОМ). Этот способ обработки металлов позволяет обрабатывать детали сложной конфигурации и металлы, которые механически или вообще не могут быть обработаны или обрабатываются с большим трудом (например, очень твердые металлы и сплавы). Кроме того, инструмент (катод) при этом не изнашивается, а обработка не влечет изменения структуры металла. К недостаткам ЭХОМ относится большой расход энергии, поэтому этот метод не применяется для обработки обычных металлов, сплавов и изделий простой конфигурации. Как и при

обычном электролизе с растворимыми анодами, при ЭХОМ происходит анодное растворение металла:



На катоде, который при электрохимической обработке называют инструментом, обычно выделяется водород:



Особенностью ЭХОМ по сравнению с другими методами электролиза является высокая скорость растворения металлов. Плотность тока при электрохимической обработке металлов в сотни и тысячи раз выше плотности тока других электрохимических процессов. Для обеспечения высоких скоростей процесса (высоких плотностей тока) при относительно невысоких напряжениях необходимо снизить сопротивление и поляризацию электродов. Для этого уменьшается зазор между электродами (до 0,1 мм) и используется раствор электролита с высокой электрической проводимостью. Для снижения поляризации и предотвращения пассивации анода необходимо принудительно с высокой скоростью выводить продукты анодного растворения металла из зазора между анодом и катодом. Электрохимически обрабатываемое изделие служит анодом и растворяется при прохождении тока (рис. 7.15). К отрицательному полюсу источника тока подключается катод (инструмент), обычно изготавливаемый из стали. На катоде выделяется водород. Между электродами сохраняется небольшой зазор, по мере растворения анода передвигают катод, чтобы сохранить малое расстояние между анодом и катодом. В зазор между электродами подается под давлением раствор электролита, в данной установке через полость в центре катода. Раствор электролита выносит из межэлектродного

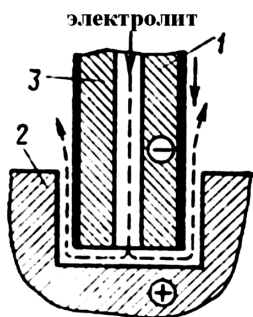


Рис. 7.15
Схема электрохимической обработки металлов:

1 — катод (инструмент); 2 — анод (изделие); 3 — изолирующий слой.

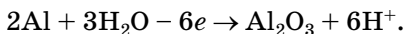
зазором между анодом и катодом. В зазор между электродами подается под давлением раствор электролита, в данной установке через полость в центре катода. Раствор электролита выносит из межэлектродного

пространства продукты анодного растворения и газообразные продукты катодной реакции. Последние затем удаляются в атмосферу, а продукты растворения тем или иным способом выводятся из раствора электролита.

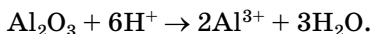
В качестве растворов электролитов для обработки сталей и многих цветных металлов (никель, медь, кобальт, титан) и их сплавов применяется раствор NaCl; для обработки алюминия, цинка, олова и их сплавов — раствор NaNO_3 , для обработки молибдена и вольфрама — раствор NaOH. В настоящее время ЭХОМ используется для обработки лопаток турбин, штампов и пресс-форм, твердых и тугоплавких металлов и сплавов, получения и обработки отверстий и полостей, для фрезерования, точения и шлифования изделий, заточки инструмента.

Анодное оксидирование (анодирование) широко применяется для обработки металлов, и прежде всего алюминия. Алюминиевое изделие играет роль анода электролизера. Электролитом служит раствор серной, ортофосфорной, хромовой, борной или щавелевой кислот, катодом может быть металл или сплав, не взаимодействующий с раствором электролита, например нержавеющая сталь или свинец. На катоде выделяется водород, на аноде происходит образование оксида алюминия Al_2O_3 .

Суммарный процесс на аноде можно представить следующим уравнением:



Механизм реакции имеет сложный характер. Электродная реакция протекает в несколько стадий. Наряду с образованием оксида происходит его частичное растворение в кислоте:



В результате пленка становится пористой, через поры пленки проникают ионы и процесс роста пленки продолжается. Полученная пленка Al_2O_3 имеет ценные свойства. Она весьма пориста, причем размеры пор очень малы. Вследствие этого пленка может быть пропитана различными составами, повышающими коррозионную стойкость

поверхности. Красители также могут придать поверхности разнообразную окраску, что используется при декоративной обработке алюминия и его сплавов. Оксидная пленка на алюминии имеет высокую твердость, поэтому после анодирования и пропитки оксидного слоя смазкой значительно повышается износостойкость деталей. В растворах борной, щавелевой и лимонной кислот получают тонкие плотные пленки с высоким электросопротивлением, например на алюминии высокой чистоты — пленки с электросопротивлением 10^{14} Ом·см. Поэтому оксидирование используется для получения изолирующих слоев на лентах, применяемых в электрических конденсаторах и других устройствах.

Кроме алюминия, электрохимическому оксидированию подвергают также магний, медь и титан.

Расход энергии W на превращение 1 кг вещества j при электролизе рассчитывают по формуле

$$W = F \cdot U \cdot 10^3 / M_{\text{эк}j}, \text{ Вт} \cdot \text{ч} / \text{кг}, \quad (7.27)$$

где U — напряжение на электролизере, В; $M_{\text{эк}j}$ — молярная масса эквивалента вещества j , г / моль; F — число Фарадея, равное 26,8 А·ч.

Электролиз нашел применение в различных отраслях в технике, причем области его использования непрерывно расширяются. Например, в последние годы разработаны электрохимические преобразователи информации и электрохромные устройства, в основе действия которых лежат законы электролиза.

7.8.

ХИМИЧЕСКИЕ ИСТОЧНИКИ ТОКА. ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЕ ЭНЕРГОУСТАНОВКИ

Одним из наиболее перспективных является электрохимический способ преобразования химической энергии в электрическую, который осуществляется в химических источниках тока (ХИТ). К достоинствам последних относятся высокий КПД, бесшумность, безвредность, возможность использования в космосе и под водой, в переносных

устройствах, на транспорте и т. п. К химическим источникам тока относят гальванические элементы, аккумуляторы и топливные элементы.

Гальванические первичные элементы. Гальваническими первичными элементами называют устройства для прямого преобразования химической энергии заключенных в них реагентов в электрическую. Реагенты (окислитель и восстановитель) входят непосредственно в состав гальванического элемента и расходуются в процессе его работы. После расхода реагентов элемент не может больше работать. Таким образом, это источник тока одноразового действия непрерывного или с перерывами, поэтому его еще называют первичным ХИТ. Гальванический элемент характеризуется ЭДС, напряжением, мощностью, емкостью и энергией, которую он может отдать во внешнюю цепь, а также сохраняемостью. ЭДС элемента определяется термодинамическими функциями протекающих в нем процессов. Напряжение элемента U меньше ЭДС из-за поляризации электродов и омических потерь, которые возрастают с увеличением плотности тока (см. выше). Таким образом, при увеличении плотности тока напряжение элемента падает. По мере работы элемента (разряда) уменьшается концентрация исходных реагентов и увеличивается концентрация продуктов реакции, поэтому в соответствии с уравнением Нернста ЭДС элемента уменьшается. Кроме того, возрастает поляризация элемента. Потому при разряде элемента напряжение его постепенно снижается. Кривая изменения напряжения во времени в процессе разряда называется разрядной кривой элемента. Чем меньше меняется напряжение при разряде элемента, тем больше возможностей его применения.

Емкость элемента — это количество электричества, которое источник тока отдает при разряде. При увеличении тока разряда и снижении температуры, особенно ниже нуля по Цельсию, степень превращения реагентов и емкость элементов снижаются.

Энергия элемента W равна произведению его емкости на напряжение. Она возрастает с увеличением количества вещества реагентов, запасенных в элементе и с увеличением

температуры (до определенных пределов). Увеличение тока разряда приводит к уменьшению энергии. Уменьшение рабочей температуры ниже нуля приводит к заметному снижению энергии элемента. Максимальная теоретическая энергия элемента равна

$$W = Q \cdot E_0, \text{ Вт}\cdot\text{с}, \quad (7.28)$$

где Q — максимальное количество электричества, которое может отдать элемент, Кл.

Для сравнения элементов используется *удельная энергия*, т. е. энергия, отнесенная к единице массы или объема элемента. Теоретическая удельная энергия W_m , получаемая с единицы массы окислителя $m_{\text{ок}}$ и восстановителя m_v , равна

$$W_m = W / (m_{\text{ок}} + m_v), \text{ Вт}\cdot\text{с/г}. \quad (7.29)$$

Более высокую удельную энергию можно получить в элементах с большим значением ЭДС, малой массой моля эквивалентов и высокими степенями превращения реагентов.

Сохраняемостью называют срок хранения элементов, в течение которого его характеристики остаются в заданных пределах. Ухудшение характеристик элементов вызывается коррозией электродов и другими побочными реакциями. С увеличением температуры сохраняемость элементов уменьшается. Восстановителями (анодами) обычно служат цинк, литий и магний, окислителями (катодами) — оксиды металлов (марганца, меди, серебра) и серы, хлориды (меди и свинца), сульфиды железа, а также кислород воздуха и пр.

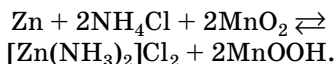
Наиболее массовым является производство сухих марганцево-цинковых элементов, широко применяемых для питания радиоаппаратуры, аппаратуры связи, магнитофонов, карманных фонарей и др. (рис. 7.16).

Анодом в элементе служит цинковый электрод, катодом — электрод из смеси диоксида марганца с графитом, токоотводом — графит. В качестве электролита используется паста, состоящая из раствора хлоридов аммония и цинка с добавкой муки или крахмала (загустителя), или

бумага, пропитанная электролитом. Схема элемента с солевым электролитом:



На аноде происходит анодное окисление цинка, на катоде Mn(IV) восстанавливается до Mn(III) . Суммарное уравнение токообразующей реакции:



Характеристики некоторых элементов приведены в Приложении 9. Элементы относительно недороги, но напряжение их заметно падает во времени с увеличением нагрузки

и особенно резко при минусовых температурах. Элементы с такими же реагентами, но с щелочным электролитом (KOH) имеют более высокие характеристики. При замене диоксида марганца пористым угольным электродом, содержащим катализатор восстановления кислорода воздуха, поступающего в элемент через специальные отверстия и каналы, параметры элемента существенно улучшаются.

Высокие напряжение и удельную энергию имеют серебряно-цинковые элементы, но они весьма дороги из-за высокой цены оксида серебра.

Напряжение элементов можно увеличить при использовании анодов, имеющих электроотрицательный потенциал, например магния. Такие аноды в водных растворах взаимодействуют с водой с выделением водорода, что приводит к потере емкости элемента при хранении (к саморазряду). Поэтому разработаны резервные элементы, которые приводятся в рабочее состояние (активируются) непосредственно перед началом их использования. Примером такого элемента может служить медно-хлоридно-магниевый, в котором анодом служит магний, а окислителем —

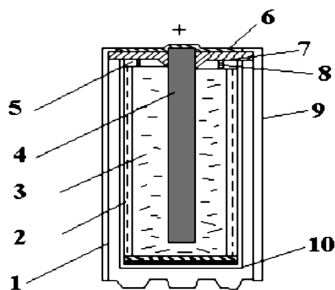


Рис. 7.16
Схема первичного элемента $\text{MnO}_2\text{-Zn}$ с солевым электролитом:

1 — цинковый анод; 2 — электролит; 3 — положительный электрод; 4 — графитовый токоотвод положительного электрода; 5 — пространство для сбора газов; 6 — крышка; 7 — уплотнение; 8 — стойка; 9 — футляр; 10 — дно.

хлорид меди (I), электролитом — сухой хлорид натрия. Элемент хранится в сухом состоянии и перед использованием заливается водой. Элементы могут храниться длительное время и имеют приемлемые характеристики (см. Приложение 9).

Возможную коррозию электродов можно предотвратить применением неводных растворов электролитов, в которых устойчивы даже щелочные металлы. Разработаны элементы с литиевыми анодами, неводными растворами электролитов (в пропиленкарбонате и др.) и катодными материалами на основе оксида марганца, оксида меди, сульфида железа, фтороуглерода (CF_x)_n, тионилхлорида (SOCl_2) и др. Такие элементы характеризуются стабильным напряжением, высокой удельной энергией, сохраняемостью (см. Приложение 9) и способностью работать при отрицательных температурах (до -50°C). Они используются в электронной аппаратуре, часах, портативных ЭВМ, кинокамерах, медицинских приборах, а также в военной технике.

Топливные элементы и электрохимические энергоустановки. Если окислитель и восстановитель хранятся вне элемента и в процессе работы подаются к электродам, которые не расходуются, то элемент может работать длительное время. Такие элементы называют топливными. В топливных элементах (ТЭ) химическая энергия восстановителя (топлива) и окислителя, непрерывно и раздельно

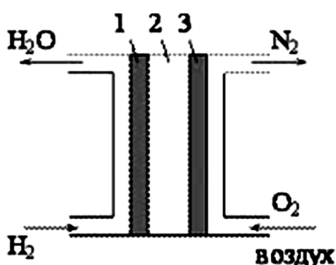


Рис. 7.17

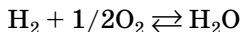
Схема кислородно-водородного топливного элемента:

1 — анод; 2 — электролит; 3 — катод.

подаваемых к электродам, непосредственно превращается в электрическую энергию. В ТЭ используют жидкие или газообразные восстановители (водород, метанол, метан) и окислители, обычно кислород воздуха.

Рассмотрим работу ТЭ на примере кислородно-водородной системы со щелочным электролитом (рис. 7.17). В таком элементе происходит

превращение химической энергии реакции окисления водорода:



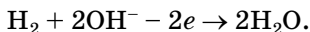
в электрическую энергию.

К аноду подводится топливо (восстановитель), в данном примере водород, к катоду — окислитель, обычно чистый кислород или кислород воздуха. Схема кислородно-водородного ТЭ может быть записана в виде

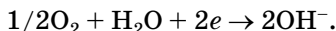


где М — проводник 1-го рода, играющий роль катализатора электродного процесса и токоотвода.

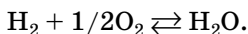
На аноде элемента протекает реакция окисления водорода по уравнению



На катоде восстанавливается кислород:



Во внешней цепи происходит движение электронов от анода к катоду, а в растворе — движение ионов OH^- от катода к аноду. Суммированием уравнений анодной и катодной реакций получаем уравнение токообразующей реакции:



В результате прохождения этой реакции в цепи генерируется постоянный ток и химическая энергия непосредственно превращается в электрическую.

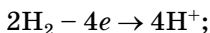
Топливные элементы характеризуются ЭДС, напряжением, мощностью и КПД. ЭДС элемента можно рассчитать по уравнению (7.9). Для большинства ТЭ ЭДС составляет 1–1,5 В. Напряжение элементов меньше ЭДС (см. уравнение (7.19)). Снижение поляризации ТЭ достигается применением катализаторов, увеличением площади поверхности электродов, повышением температуры и концентрации (или давления) реагентов. Для уменьшения сопротивления элемента применяют электролиты с высокой электрической проводимостью. Особую роль в топливных элементах играют электроды, поскольку они определяют

электродную поляризацию и соответственно поляризацию элемента. В развитии ТЭ важную роль играет применение наноматериалов и нанотехнологии. Для увеличения площади поверхности обычно применяют пористые электроды, изготовленные из ультрадисперсных порошков металла или угля. В качестве катализаторов электродов ТЭ используются металлы платиновой группы, нанесенные в виде кластерных наночастиц на пористые носители. На этих электродах уже при 25–100°C удается достичь высоких скоростей восстановления кислорода и окисления водорода при относительно невысоких поляризациях.

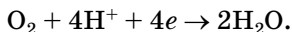
Топливные элементы, работающие при таких температурах, называют низкотемпературными. Ионными проводниками в них служат растворы КОН, H_3PO_4 или ионообменные мембраны (полимерные электролиты). Элементы с фосфорнокислым электролитом работают при температуре 200°C.

В таких топливных элементах протекают реакции:

- на аноде



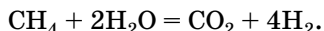
- на катоде



Природные виды топлива: нефть, природный газ и особенно уголь в низкотемпературных ТЭ практически не окисляются, процесс электроокисления этих видов топлива значительно ускоряется в высокотемпературных ТЭ, работающих при 500°C и выше. В таких элементах, естественно, не могут применяться водные растворы электролитов, поэтому используются или расплавленные соли ($\text{Li}_2\text{CO}_3 + \text{Na}_2\text{CO}_3$), или твердые ионные проводники, например смесь ZrO_2 и Y_2O_3 . Вместо Pt-катализаторов в высокотемпературных ТЭ применяют на аноде никель, а на катоде — оксид никеля, или соединения LaCoO_3 , $\text{La}_x\text{Sr}_{1-x}\text{MnO}_3$. Основная проблема в разработке высокотемпературных элементов — это повышение срока их службы.

Обычно природные виды топлива предварительно обрабатывают для получения электрохимически активных

веществ. Например, природный газ обрабатывают водяным паром (паровая конверсия) в присутствии катализаторов. В результате конверсии метана получают газы, содержащие водород, который затем направляется в топливный элемент:



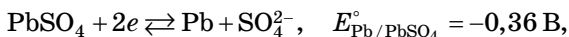
В отличие от гальванических, ТЭ не могут работать без вспомогательных устройств. Для увеличения напряжения и тока элементы соединяют в батареи. При обеспечении непрерывной работы батареи ТЭ необходимы устройства для подвода реагентов, отвода продуктов реакции, теплоты и др.

Установку, состоящую из батарей ТЭ, систем хранения, обработки и подвода топлива и окислителя, отвода продуктов реакции, поддержания и регулирования температуры в элементах, а также преобразования тока и напряжения, называют *электрохимической энергоустановкой*. Электрохимические энергоустановки обеспечивают прямое преобразование химической энергии в электрическую и имеют более высокий КПД (примерно в 1,5–2 раза) по сравнению с тепловыми машинами. Кроме того, они существенно меньше загрязняют окружающую среду. Наиболее разработаны кислородно-водородные энергоустановки, которые уже применяются на космических кораблях. Они обеспечивают космический корабль и космонавтов не только электроэнергией, но и водой, которая является продуктом реакции в топливном элементе. Удельная энергия этих установок составляет 400–800 Вт·ч/кг, а КПД — 60–70%. Построены и испытаны электрохимические энергоустановки и электростанции мощностью от 40 кВт до 11 МВт, работающие на природном топливе. В последние годы большое внимание уделяется разработке электрохимических энергоустановок для электромобилей, работающих на водороде или метаноле, и портативных ТЭ для энергообеспечения сотовых телефонов, ноутбуков и других приборов.

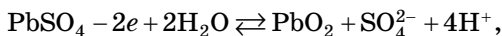
Аккумуляторы. Устройства, в которых электрическая энергия превращается в химическую, а химическая — сно-

ва в электрическую, называют *аккумуляторами*. В аккумуляторах под воздействием внешнего источника тока накапливается (аккумулируется) химическая энергия, которая затем переходит в электрическую. Процесс накопления химической энергии называют *зарядом* аккумулятора, процесс превращения химической энергии в электрическую — *разрядом* аккумулятора. При заряде аккумулятор работает как электролизер, при разряде — как гальванический элемент. Процессы заряда и разряда аккумуляторов осуществляются многократно. Аккумулятор в наиболее простом виде имеет два электрода (анод и катод) и ионный проводник между ними. На аноде как при разряде, так и при заряде протекают реакции окисления, на катоде — реакции восстановления. При разряде аккумулятор работает как гальванический элемент, поэтому его разрядные характеристики описываются уравнением (7.19). Напряжение аккумулятора при разряде меньше ЭДС из-за поляризации и сопротивления. Емкость аккумулятора зависит от природы и количества реагентов (активных масс) и уменьшается при увеличении плотности тока из-за снижения степени использования активных масс. Емкость также может падать при хранении из-за побочных реакций (саморазряд). Поскольку при заряде аккумулятор работает как электролизер, то его напряжение описывается уравнением для электролизера (7.20). Напряжение аккумулятора при заряде выше ЭДС и возрастает с увеличением плотности тока. В процессе разряда и заряда изменяется состав активных масс аккумулятора и соответственно ЭДС и напряжение. Разрядное напряжение уменьшается, а зарядное напряжение возрастает во времени. Кривые изменения напряжения аккумулятора во времени называют разрядными и зарядными кривыми. Кроме напряжения и емкости, аккумуляторы характеризуются мощностью и энергией и их удельными (на единицу массы и объема) значениями, КПД (отношением энергии, полученной при разряде, к энергии, подведенной при заряде), сроком службы (в годах или количествах разрядно-зарядных циклов) и стоимостью (см. Приложение 10).

В настоящее время наиболее распространенными являются свинцовые аккумуляторы, в которых в качестве электролита используется раствор H_2SO_4 , поэтому они называются еще кислотными. Электроды кислотного аккумулятора обычно представляют собой свинцовые решетки. Решетки вначале заполняются оксидом свинца, который при взаимодействии с H_2SO_4 превращается в PbSO_4 . Электроды разделяются друг от друга раствором H_2SO_4 и пористыми сепараторами. Аккумуляторы соединяют в батарею, которая помещается в баки из эбонита или полипропилена. При работе на аноде протекают реакции, при которых степень окисления свинца меняется от 2 до 0 и обратно:

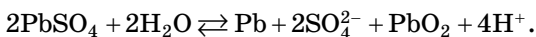


а на другом электроде — катоде степень окисления свинца меняется от 2 до 4 и обратно:



$$E_{\text{PbO}_2/\text{PbSO}_4}^\circ = 1,68 \text{ В}.$$

Суммарная реакция в аккумуляторе:

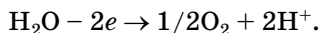
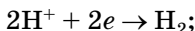


ЭДС аккумулятора, равная разности потенциалов электродов, может быть рассчитана по уравнениям (7.4) и (7.10):

$$E_{\text{Э}} = E_{\text{PbO}_2/\text{PbSO}_4} - E_{\text{Pb}/\text{PbSO}_4} = E_{\text{Э}}^\circ + (RT/2F) \ln \left(\frac{\bar{a}_{\text{H}^+}^4 \cdot \bar{a}_{\text{SO}_4}^2}{\bar{a}_{\text{H}_2\text{O}}^2} \right),$$

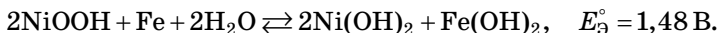
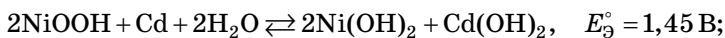
где $E_{\text{Э}}^\circ = E_{\text{PbO}_2/\text{PbSO}_4}^\circ - E_{\text{Pb}/\text{PbSO}_4}^\circ = 1,68 - (-0,36) = 2,04 \text{ В}$.

В результате заряда активная масса одного электрода превращается из PbSO_4 в Pb , а активная масса второго электрода из PbSO_4 превращается в PbO_2 . Напряжение при заряде выше ЭДС и растет в течение заряда. В конце заряда напряжение достигает значения, достаточного для электролиза воды, тогда начинается выделение водорода и кислорода:



В конце заряда происходит только электролиз воды, поэтому выделение пузырьков газа («кипение») служит признаком окончания заряда свинцового аккумулятора. В последние годы созданы герметизированные свинцовые аккумуляторы, из которых при заряде не выделяются газы. Свинцовый аккумулятор обладает существенными достоинствами (см. Приложение 10): высоким КПД, высокой ЭДС и относительно малым ее изменением при разряде, простотой и невысокой ценой. Недостатки свинцовых аккумуляторов: небольшая удельная энергия и саморазряд аккумулятора при хранении. Свинцовые аккумуляторы широко используются на автомобилях и других транспортных средствах, сельскохозяйственных и дорожных машинах (стартерные аккумуляторы), а также на электростанциях, телефонных станциях и других объектах.

Промышленность выпускает также щелочные аккумуляторы (Приложение 10). Наиболее распространенные из них никель-кадмиевые и никель-железные аккумуляторы. Положительный электрод содержит гидроксид никеля, отрицательный электрод — соответственно кадмий или железо. Ионным проводником служит 20–23%-ный раствор КОН. Суммарные реакции в наиболее простом виде можно записать уравнениями:



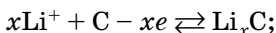
К достоинствам никель-кадмиевых и никель-железных аккумуляторов относятся большой срок службы (до 10 лет) и высокая механическая прочность, к недостаткам — невысокие КПД и напряжение (Приложение 10). Никель-железные аккумуляторы дешевле никель-кадмиевых, но имеют несколько худшие параметры. Они применяются для питания электрокар, погрузчиков и рудничных электровозов. Никель-кадмиевые аккумуляторы используются для питания аппаратуры связи, радиоприемников, магнитофонов и различной электронной аппаратуры.

Кадмий является высокотоксичным металлом, поэтому происходит замена никель-кадмиевых аккумуляторов на другие.

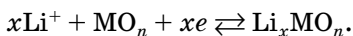
Проводятся исследования по совершенствованию существующих и созданию новых аккумуляторов. Это в значительной степени обусловлено необходимостью создания электромобилей, не дающих вредных выбросов в окружающую среду.

В последнее время созданы никель-металлогидридные аккумуляторы, в которых отрицательным электродом является гидрид металла (соединение водорода с интерметаллидами MH_x , например $LaNi_5H_6$). Такие аккумуляторы имеют достаточно высокие значения удельной массовой энергии (Приложение 10) и постепенно заменяют никель-кадмиевые аккумуляторы. В последние годы активно разрабатываются аккумуляторы с литиевым отрицательным электродом, неводным раствором электролита и положительным электродом на базе оксидов никеля, кобальта и марганца. Выпускаются литий-ионные аккумуляторы, в которых как на катоде, так и аноде происходит интеркаляция ионов лития в нанослой или наноканалы оксидов, графита:

- на аноде:



- на катоде:

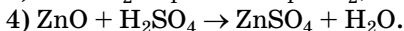
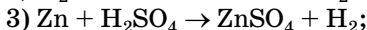
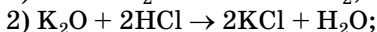
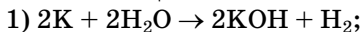


Достоинством их является высокая удельная энергия (Приложение 10). Они используются в электронной и другой слаботочковой аппаратуре. Недавно созданы более энергоемкие безопасные и гибкие литий-полимерные аккумуляторы (с полимерными электролитами). Разработаны и начинают применяться новые эффективные накопители энергии — электрохимические конденсаторы. Они состоят из двух электродов с высокоразвитой поверхностью и проводника 2-го рода между ними.

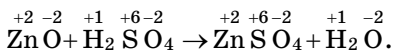
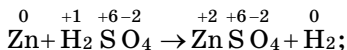
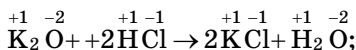
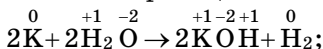
Таким образом, в технике широко используются различные химические источники тока. В последние годы созданы новые эффективные первичные элементы, аккумуляторы, конденсаторы и экологически чистые энергоустановки на основе топливных элементов.

ПРИМЕРЫ РЕШЕНИЯ ЗАДАЧ

Задача 7.1. Какие из реакций, уравнения которых приведены ниже, являются окислительно-восстановительными? В определенных реакциях укажите вещества-восстановители и вещества-окислители.



Решение. Так как окислительно-восстановительные реакции сопровождаются изменением С. О. элементов, определим, в каких именно реакциях изменяется С. О.



Видим, что изменение С. О. элементов имеет место в реакциях (1) и (3), следовательно, эти реакции являются окислительно-восстановительными. Поскольку восстановитель — вещество, отдающее электроны, то в реакции (1) восстановителем является калий, а в реакции (3) — цинк. Окислитель — вещество, принимающее электроны, поэтому в реакциях (1) и (3) им является ион H^+ .

Задача 7.2. Одним из процессов получения серной кислоты является окисление SO_2 до SO_3 кислородом. Составьте уравнение реакции; с помощью термодинамического расчета покажите возможность или невозможность ее протекания в прямом направлении при стандартных состояниях веществ и 298 К.

Решение. Составляем уравнение реакции:



Реакция может протекать в прямом направлении, если изменение энергии Гиббса окислительно-восстановительной реакции ниже нуля. Изменение энергии Гиббса реакции можно рассчитать, зная энергии Гиббса образования

продуктов и исходных веществ, которые для стандартных состояний веществ берем из справочника:

$$\begin{aligned}\Delta_r G^\circ &= \Delta_f G^\circ_{\text{SO}_3} - \Delta_f G^\circ_{\text{SO}_2} - 1/2 \Delta_f G^\circ_{\text{O}_2} = \\ &= -370,4 - (-300,4) = -70 \text{ кДж}.\end{aligned}$$

Так как $\Delta_r G < 0$ реакция термодинамически возможна при данных условиях.

Задача 7.3. Рассчитайте массу серебра, выделившегося на катоде при прохождении через электрохимическую систему количества электричества, равного $2F$, и выходе серебра по току, равного единице (100%)?

Решение. Согласно законам Фарадея при прохождении количества электричества, равного $2F$, выделится 2 моль эквивалента серебра, что составит:

$$m_{\text{Ag}} = M_{\text{экAg}} \cdot 2 = 108 \text{ г/моль} \cdot 2 \text{ моль} = 216 \text{ г}.$$

Задача 7.4. Определите выход по току водорода, выделенного на электроде при нормальных условиях, если объем его составил 112 л при прохождении через электрод количества электричества, равного 1000 А·ч.

Решение. Объем моль эквивалента водорода при н. у. составляет $22,4/2 = 11,2$ л. Для выделения такого объема водорода требуется количество электричества, равное $1F$ или 26,8 А·ч. Следовательно, для выделения 112 л требуется 268 А·ч и выход по току водорода составляет:

$$V_{\text{H}_2} = Q_{\text{H}_2} / Q = 268 \text{ А} \cdot \text{ч} / 1000 \text{ А} \cdot \text{ч} = 0,27 = 27\%.$$

Задача 7.5. Никелевая пластинка опущена в водный раствор соли NiSO_4 с концентрацией, равной 0,01 моль/л. Вычислите равновесный потенциал никелевого электрода при 298 К.

Решение. Равновесный потенциал рассчитываем по уравнению Нернста для металлических электродов:

$$E_{\text{Ni}^{2+}/\text{Ni}} = E_{\text{Ni}^{2+}/\text{Ni}} + (RT/2F) \ln \bar{a}_{\text{Ni}^{2+}}.$$

Активность ионов $a_{\text{Ni}^{2+}}$ найдем по формуле

$$a_{\text{Ni}^{2+}} = f_{\text{Ni}^{2+}} \cdot c_{\text{Ni}^{2+}},$$

где $f_{\text{Ni}^{2+}}$ — коэффициент активности, определяемый ионной силой раствора I .

$$I = 0,5 \left(c_{\text{Ni}^{2+}} \cdot z_{\text{Ni}^{2+}}^2 + c_{\text{SO}_4^{2-}} \cdot z_{\text{SO}_4^{2-}}^2 \right) =$$

$$= 0,5(0,01 \cdot 2^2 + 0,01 \cdot (-2)^2) = 0,04.$$

Согласно справочным данным $f_{\text{Ni}^{2+}} = 0,44$.

Следовательно,

$$a_{\text{Ni}^{2+}} = 0,44 \cdot 0,01 \text{ моль/л} = 4,4 \cdot 10^{-3} \text{ моль/л};$$

$$\bar{a}_{\text{Ni}^{2+}} = 4,4 \cdot 10^{-3}.$$

После подстановки постоянных в уравнение для расчета потенциала получаем

$$E_{\text{Ni}^{2+}/\text{Ni}} = -0,25 + (0,059/2) \lg 4,4 \cdot 10^{-3} = -0,32 \text{ В}.$$

Задача 7.6. Рассчитайте значение равновесного потенциала водородного электрода при 298 К, $\bar{p}_{\text{H}_2} = 5 \cdot 10^{-7}$, pH 2.

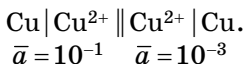
Решение. Рассчитываем по уравнению Нернста:

$$E_{\text{H}^+/\text{H}_2} = -0,0295 \lg \bar{p}_{\text{H}_2} - 0,059 \text{pH} =$$

$$= -0,0295 \lg 5 \cdot 10^{-7} - 0,059 \cdot 2 = -0,068 \text{ В}.$$

Задача 7.7. Определите ЭДС концентрационного медного элемента с активностями ионов меди, равными 10^{-1} моль/л у одного электрода и 10^{-3} моль/л у другого при температуре, равной 298 К.

Решение. Схема концентрационного элемента:



ЭДС определяется из уравнения

$$E_{\text{Э}} = E_{\text{К}} - E_{\text{А}}.$$

Рассчитаем равновесные потенциалы медных электродов по уравнению (7.3).

Для первого электрода:

$$E_{\text{Cu}^{2+}} = 0,337 + 0,0295 \lg 10^{-1} = 0,3075 \text{ В}.$$

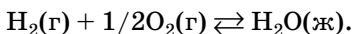
Для второго электрода:

$$E_{\text{Cu}^{2+}} = 0,337 + 0,0295 \cdot 10^{-3} = 0,2485 \text{ В}.$$

Из сравнения величин потенциалов видно, что первый электрод в данном элементе является катодом, второй — анодом и ЭДС равна

$$E_{\text{Э}} = E_{\text{К}} - E_{\text{А}} = 0,3075 - 0,2485 = 0,059 \text{ В.}$$

Задача 7.8. Рассчитайте стандартную ЭДС топливного элемента, в котором при 298 К протекает электрохимическая реакция:



Используя справочные термодинамические данные, вычислите константу равновесия этой реакции.

Решение. Стандартная ЭДС, соответствующая относительным парциальным давлениям газов $\bar{p}_{\text{H}_2} = \bar{p}_{\text{O}_2} = 1$ и активности воды $a_{\text{H}_2\text{O}} = 1$, рассчитывается по уравнению

$$\begin{aligned} E_{\text{Э}}^{\circ} &= \frac{-\Delta G^{\circ}}{nF} = \frac{-(\Delta G_{\text{H}_2\text{O}}^{\circ} - \Delta G_{\text{H}_2}^{\circ} - 1/2\Delta G_{\text{O}_2}^{\circ})}{nF} = \\ &= \frac{-(-237\,300 \text{ Вт} \cdot \text{с/моль})}{2 \cdot 96\,500 \text{ А} \cdot \text{с/моль}} = 1,23 \text{ В.} \end{aligned}$$

Константу равновесия рассчитываем по уравнению

$$\begin{aligned} \lg K_p &= \Delta G^{\circ} / (2,3RT) = \\ &= -237\,300 / (2,3 \cdot 8,3 \cdot 298) = 41,7, \end{aligned}$$

откуда $K_p = 10^{41,7}$.

Задача 7.9. Рассчитайте ЭДС медно-кадмиевого элемента, работающего при 298 К и активности ионов Cu^{2+} и Cd^{2+} , равных соответственно 0,1 и 0,01 моль/л. Определите теоретически возможное количество электричества, энергии и удельной энергии, которые можно получить при работе элемента с исходной массой кадмия, равной 11,2 г, и эквивалентной ей исходной массой ионов меди у медного электрода.

Решение. Так как $E_{\text{Cd}^{2+}/\text{Cd}}^{\circ} < E_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}}^{\circ}$ (см. Приложение 6), то кадмиевый электрод является анодом, а медный — катодом и токообразующей в данном элементе является реакция



ЭДС рассчитаем по уравнению

$$E_{\text{Э}} = E_{\text{Э}}^{\circ} + (RT/nF) \ln(a_{\text{Cu}^{2+}} / a_{\text{Cd}^{2+}});$$

$$E_{\text{Э}}^{\circ} = E_{\text{К}}^{\circ} - E_{\text{А}}^{\circ} = 0,337 + 0,403 = 0,74 \text{ В.}$$

Следовательно,

$$E_{\text{Э}} = 0,74 + 0,0295 \lg(0,1/0,01) = 0,71 \text{ В.}$$

Теоретически возможное количество электричества Q , которое можно получить, определяется законом Фарадея:

$$Q = m_{\text{эКCd}} F / M_{\text{эКCd}} =$$

$$= (11,2 \text{ г} \cdot 96\,500 \text{ А} \cdot \text{с/моль}) / (112/2) \text{ г/моль} =$$

$$= 19\,300 \text{ Кл} (0,2 \text{ F}).$$

Теоретическое максимальное количество энергии W , которое можно получить в элементе, найдем по уравнению

$$W = QE_{\text{Э}} = 19\,300 \text{ А} \cdot \text{с} \cdot 0,71 \text{ В} = 13\,703 \text{ Вт} \cdot \text{с.}$$

Удельную энергию $W_{\text{м}}$ рассчитаем по уравнению

$$W_{\text{м}} = \frac{W}{m_{\text{ок}} + m_{\text{в}}} = \frac{W}{m_{\text{Cu}^{2+}} + m_{\text{Cd}}}.$$

Массу ионов Cu^{2+} (Ох) определяем по закону эквивалентов:

$$m_{\text{Cd}} / M_{\text{эКCd}} = m_{\text{Cu}^{2+}} / M_{\text{эКCu}^{2+}}.$$

Откуда

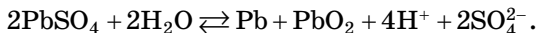
$$m_{\text{Cu}^{2+}} = \frac{11,2 \text{ г}}{56,2 \text{ г/моль}} \cdot 31,77 \text{ г/моль} = 6,33 \text{ г.}$$

Следовательно,

$$W_{\text{м}} = 13\,703 \text{ Вт} \cdot \text{с} / (11,2 + 6,33) \text{ г} = 0,781 \text{ Вт} \cdot \text{с/г.}$$

Задача 7.10. Рассчитайте ЭДС свинцового аккумулятора при 298 К, активностях ионов: $a_{\text{H}^{+}} = 4 \text{ моль/л}$, $a_{\text{SO}_4^{2-}} = 2 \text{ моль/л}$, $a_{\text{H}_2\text{O}} = 1 \text{ моль/л}$ и $E_{\text{Pb/PbSO}_4}^{\circ} = -0,36 \text{ В}$.

Решение. Суммарная электрохимическая реакция, протекающая в свинцовом аккумуляторе:



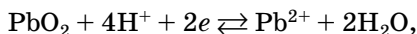
При разряде аккумулятор работает как гальванический элемент, ЭДС которого можно рассчитать по уравнению

$$E_{\text{э}} = E_{\text{э}}^{\circ} + (RT/2F) \ln \left(\frac{\bar{a}_{\text{H}^+}^4 \bar{a}_{\text{SO}_4^{2-}}^2}{\bar{a}_{\text{H}_2\text{O}}^2} \right).$$

Подставляя в это выражение исходные и справочные данные, получаем

$$E_{\text{э}} = [1,68 - (-0,36)] + 0,0295 \cdot \lg 4^4 \cdot 2^2/1^2 = 2,22 \text{ В.}$$

Задача 7.11. Рассчитайте равновесный потенциал электрода, на котором при 298 К протекает реакция



если активность ионов Pb^{2+} равна 0,1 моль/л, pH 10.

Решение. Потенциал определяем, используя уравнение

$$E_{\text{PbO}_2/\text{Pb}^{2+}} = E_{\text{PbO}_2/\text{Pb}^{2+}}^{\circ} + (RT/nF) \ln \left(\frac{\bar{a}_{\text{PbO}_2} \cdot \bar{a}_{\text{H}^+}^4}{\bar{a}_{\text{Pb}^{2+}} \cdot \bar{a}_{\text{H}_2\text{O}}^2} \right).$$

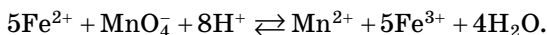
$\bar{a}_{\text{H}_2\text{O}}$ принимается постоянной и входит в E° , $\bar{a}_{\text{PbO}_2} = 1$.

Подставляя в уравнение числовые значения постоянных, заменяя $\lg \bar{a}_{\text{H}^+}$ на $-\text{pH}$, после подстановки исходных данных получаем

$$E_{\text{PbO}_2/\text{Pb}^{2+}} = 1,455 - 0,118\text{pH} - 0,0295 \lg 10^{-1} = 0,3 \text{ В.}$$

Задача 7.12. Можно ли при 298 К и стандартных состояниях веществ окислить ион Fe^{2+} до иона Fe^{3+} перманганат-ионом MnO_4^- , который при восстановлении в кислом растворе превращается в ион Mn^{2+} ? Составьте уравнение окислительно-восстановительной реакции и рассчитайте константу равновесия реакции при данных условиях.

Решение. Имеем два редокс-процесса. Их потенциалы согласно справочным данным равны $E_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}}^{\circ} = 0,77 \text{ В}$, $E_{\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+}}^{\circ} = 1,51 \text{ В}$. Окислительно-восстановительная реакция будет протекать в направлении, в котором разность потенциалов редокс-процессов положительна, т. е. реакция окисления возможна и будет идти по уравнению



Константа равновесия реакции K_c рассчитывается по формуле

$$\lg K_c = -\Delta G^\circ / 2,3RT = E^\circ_{\text{Э}} nF / 2,3RT = (E^\circ_{\text{Ок}} - E^\circ_{\text{Ред}}) nF / 2,3RT.$$

Окислителем в данной реакции является MnO_4^- , а восстановителем — Fe^{2+} . В реакции участвуют пять электронов. Подставляя в уравнение исходные и справочные данные, получаем

$$\lg K_c = \frac{[1,51 + 0,77] \cdot 5 \cdot 96\,500}{2,3 \cdot 8,3 \cdot 298} = 193,4.$$

Откуда $K_c = 10^{193,4}$.

Задача 7.13. Определите ток, протекающий через никелевый электрод поверхностью $S = 1 \text{ м}^2$, при выделении водорода из щелочного раствора с электрохимической поляризацией $\Delta E_{\text{эл}}$, равной 0,45 В.

Решение. Плотность тока i можно определить из уравнения Тафеля:

$$\Delta E_{\text{эл}} = a + b \lg i.$$

Согласно справочным данным для Ni: $a = 0,65$; $b = 0,1$. Следовательно,

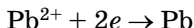
$$\lg i = (0,45 - 0,65) / 0,1 = -2;$$

$$i = 10^{-2} \text{ А/см}^2.$$

Ток равен:

$$I = iS = 10^{-2} \text{ А} \cdot \text{см}^{-2} \cdot 10^4 \text{ см}^2 = 10^2 \text{ А}.$$

Задача 7.14. Считая поляризацию электрода концентрационной $\Delta E_{\text{конц}}$, рассчитайте максимальную скорость катодного выделения свинца по реакции



из раствора, содержащего 2,07 г/л ионов Pb^{2+} . Коэффициент диффузии Pb^{2+} равен $10^{-9} \text{ м}^2/\text{с}$, толщина диффузного слоя $\delta = 10^{-4} \text{ м}$. Определите концентрационную поляризацию электрода при плотности тока i , равной 9 А/м², и 298 К. Рассчитайте массу свинца, который выделится на катоде, площадью $S = 0,5 \text{ м}^2$ за 10 ч.

Р е ш е н и е. Максимальная скорость процесса (или предельная плотность тока) равна

$$i_{\text{пр}} = nFDc_V/\delta = \\ = (2 \cdot 96\,500 \cdot 2,07 \cdot 10^{-9}) / (10^{-4} \cdot 207 \cdot 10^{-3}) = 19,3 \text{ А/м}^2.$$

Концентрационную поляризацию определим по уравнению

$$\Delta E_{\text{конц}} = (RT/nF)\ln(1 - i/i_{\text{пр}}) = \\ = 0,059/2 \lg(1 - 9/19,3) = 0,008 \text{ В}.$$

Массу свинца найдем по уравнению

$$m_{\text{Pb}} = M_{\text{экPb}} Q/F = M_{\text{экPb}} i S \tau / F = \\ = (207/2 \cdot 9 \cdot 0,5 \cdot 10) / 26,8 = 173,8 \text{ г}.$$

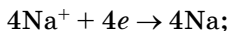
Задача 7.15. Определите время τ , необходимое для получения 1 кг металлического натрия на угольных электродах электролизом расплава NaOH при токе I , равном 2500 А; катодном выходе натрия по току B_{Na} , равном 85%; анодном выходе по току кислорода B_{O_2} , равном 100%. Определите объем выделившегося кислорода при нормальных условиях.

Р е ш е н и е. При высокой температуре NaOH диссоциирует на ионы:

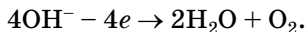


При пропускании постоянного тока через систему на электродах идут процессы:

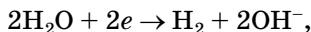
- на катоде



- на аноде



Образующийся водяной пар может восстанавливаться на катоде:



что понижает выход по току натрия.

Время, необходимое для получения 1 кг натрия, определяем из уравнения

$$m_{\text{Na}} = M_{\text{экNa}} Q/F; \\ \tau = m_{\text{Na}} F / M_{\text{экNa}} I B_{\text{Na}} = \\ = 1000 \cdot 96\,500 / 23 \cdot 2500 \cdot 0,85 = 1427 \text{ с}.$$

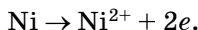
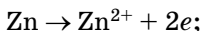
Объем выделившегося кислорода тоже рассчитываем по закону Фарадея:

$$V_{O_2} = \frac{V_{\text{эк}O_2} I \tau B_{O_2}}{F} = \frac{(22,4/4) \cdot 2500 \cdot 1427}{96500} = 206,9 \text{ л.}$$

Задача 7.16. На процесс электрохимического рафинирования в водном растворе H_2SO_4 поступил черновой никель, содержащий примеси цинка и меди. Какие процессы будут протекать на аноде и катоде? Какое время t необходимо для проведения рафинирования током $I = 1000 \text{ А}$, чтобы на электроде выделилось 10 кг никеля при выходе никеля по току $B_{Ni} = 0,98$?

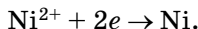
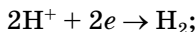
Решение. Ионный состав раствора: H^+ , SO_4^{2-} , OH^- . При рафинировании (очистке металла от примесей) очищаемый металл (Ni с примесями Zn и Cu) является анодом. Так как $E_{Zn^{2+}/Zn}^\circ < E_{Ni^{2+}/Ni}^\circ < E_{Cu^{2+}/Cu}^\circ < E_{O_2/OH^-}^\circ$ (Приложение 6), то первый процесс при рафинировании — это окисление примеси цинка, затем — основного металла — никеля. Примеси меди не растворяются, а выпадают в осадок (шлам) в виде частиц металла.

Анодные процессы:



Так как $E_{Zn^{2+}/Zn}^\circ < E_{Ni^{2+}/Ni}^\circ$ и концентрация ионов никеля выше, чем концентрация ионов цинка, то на катоде осаждается чистый никель. Однако в начале процесса, когда в растворе отсутствуют ионы никеля, на катоде выделяется водород.

Катодные процессы:



Согласно закону Фарадея время рафинирования равно

$$\begin{aligned} \tau &= m_{Ni} F / M_{\text{эк}Ni} I B_{Ni} = \\ &= 1000 \cdot 96500 / (59/2 \cdot 1000 \cdot 0,98) = 33340 \text{ с} \sim 9,27 \text{ ч.} \end{aligned}$$

Задача 7.17. Рассчитайте толщину никелевого покрытия на стальном изделии (поверхностью $S = 1 \text{ м}^2$) и изме-

нение толщины никелевого анода (поверхностью $S = 1 \text{ м}^2$) при электрохимическом никелировании в течение $\tau = 1 \text{ ч}$ из водного раствора на основе сульфата никеля, если катодная плотность тока составила 100 А/м^2 , анодная — 50 А/м^2 . Выход по току никеля B_{Ni} на катоде составил $0,8$; на аноде — $0,9$. Плотность никеля $\rho_{\text{Ni}} = 8,9 \text{ г/см}^3$.

Р е ш е н и е. Определим массу никелевого покрытия, используя уравнение

$$m_{\text{Ni}} = M_{\text{экNi}} I \tau B_{\text{Ni}} / F = \\ = ((58,71/2) \cdot 100 \cdot 1 \cdot 0,8) / 26,8 = 87,6 \text{ г.}$$

Толщина никелевого покрытия δ на изделии равна

$$\delta = m_{\text{Ni}} / \rho_{\text{Ni}} S = 87,6 \text{ г} / (8,9 \cdot 106) \cdot 1 = 9,84 \cdot 10^{-6} \text{ м} = \\ = 9,84 \text{ мкм.}$$

Определим массу растворившегося никелевого анода:

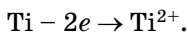
$$m_{\text{Ni}} = M_{\text{экNi}} I \tau B_{\text{Ni}} / F = \\ = (58,71/2 \cdot 50 \cdot 1 \cdot 0,9) / 26,8 = 49,3 \text{ г.}$$

Изменение толщины никелевого анода составило

$$\Delta \delta = m_{\text{Ni}} / \rho_{\text{Ni}} S = 49,3 (8,9 \cdot 10^6) \cdot 1 = 5,5 \cdot 10^{-6} \text{ м} = 5,5 \text{ мкм.}$$

Задача 7.18. Сколько времени необходимо для электрохимического фрезерования в титановой заготовке канавки длиной 10 см , шириной 1 см , глубиной $0,1 \text{ см}$ при токе, равном 110 А , и выходе по току 91% в водном растворе NaCl . Плотность титана ρ равна $4,5 \text{ г/см}^3$.

Р е ш е н и е. При электрохимической обработке металла инструмент является катодом, заготовка — анодом, между ними прокачивается электролит. Начальный ионный состав электролита Na^+ , H^+ , OH^- , Cl^- . Основной анодный процесс:



Расчет проводим по закону Фарадея:

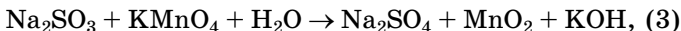
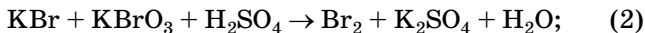
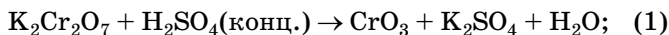
$$m_{\text{Ti}} = M_{\text{экTi}} I \tau B_{\text{Ti}} / F,$$

откуда

$$\tau = m_{\text{Ti}} F / M_{\text{экTi}} I B_{\text{Ti}} = V_{\text{Ti}} \rho_{\text{Ti}} F / M_{\text{экTi}} I B_{\text{Ti}} = \\ = (10 \cdot 1 \cdot 0,1 \cdot 4,5 \cdot 96\,500) / (48/2 \cdot 110 \cdot 0,91) = \\ = 180 \text{ с} = 3 \text{ мин.}$$

ЗАДАЧИ ДЛЯ САМОСТОЯТЕЛЬНОГО РЕШЕНИЯ

7.1. Какие из реакций, протекающих по схемам:



являются окислительно-восстановительными? Расставьте коэффициенты в уравнениях окислительно-восстановительных реакций. Укажите для каждой реакции, какое вещество является окислителем, какое — восстановителем.

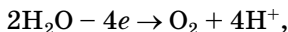
7.2. Концентрацию раствора Na_2SO_3 можно определить титрованием раствором KMnO_4 , при этом образуется Na_2SO_4 , MnSO_4 и другие вещества. Составьте уравнение окислительно-восстановительной реакции.

7.3. Рассчитайте изменение энергии Гиббса при растворении меди при 298 К с помощью трихлорида железа, принимая в качестве исходных веществ и продуктов реакции кристаллические вещества. Укажите пути ускорения данной реакции. Можете ли вы предложить другой окислитель для травления меди? Докажите, что окисление меди при стандартных состояниях веществ и 298 К этим выбранным окислителем возможно. Укажите достоинства предложенного способа.

7.4. Одной из реакций процесса получения серной кислоты является окисление SO_2 до SO_3 кислородом. Составьте уравнение этой реакции. С помощью термодинамического расчета покажите возможность или невозможность ее протекания в прямом направлении при стандартных состояниях веществ и 298 К.

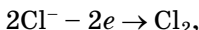
7.5. В сточных водах некоторых предприятий содержится фенол $\text{C}_6\text{H}_5\text{OH}$, являющийся экологически вредным веществом ($\text{ПДК} = 5 \text{ мг/м}^3$). Предложите окислитель, с помощью которого можно окислить фенол до воды и диоксида углерода. С помощью термодинамического расчета определите возможность протекания реакции с новым окислителем в прямом направлении при стандартных состояниях веществ и 298 К. Укажите пути ускорения реакции.

7.6. Рассчитайте, сколько моль эквивалентов кислорода выделилось при нормальных условиях на электроде в результате реакции



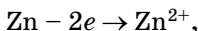
если через электрохимическую систему прошло 48 250 Кл электричества, а выход кислорода по току составил 80%.

7.7. Определите объем хлора, выделенного на электроде при нормальных условиях по реакции



если через электрохимическую систему прошло 26,8 А·ч электричества и выход хлора по току составил 70%.

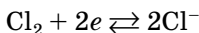
7.8. Определите выход по току цинка (в %) при его растворении по реакции



если при его растворении в процессе электролиза через электрохимическую систему прошло количество электричества, равное 1F, а изменение массы цинкового электрода составило 29,4 г.

7.9. Потенциал кадмиевого электрода при 298 К в растворе его соли равен -0,52 В. Рассчитайте активность ионов Cd^{2+} в растворе.

7.10. Рассчитайте потенциал электрода, на котором при температуре 298 К установилось равновесие:



при $\bar{p}_{\text{Cl}_2} = 10$ и $a_{\text{Cl}^-} = 10^{-2}$ моль/л.

7.11. Рассчитайте равновесный потенциал кислородного электрода при $p_{\text{O}_2} = 21\,000$ Па, pH 7, температуре 25°C.

7.12. Рассчитайте равновесный потенциал медного анода при 298 К в сернокислом электролите для меднения следующего состава: CuSO_4 — 0,01 моль/л, H_2SO_4 — 0,01 моль/л.

7.13. Рассчитайте равновесный потенциал цинкового электрода в сульфатном растворе цинкования при 50°C. Состав электролита следующий: ZnSO_4 — 0,05 моль/л, H_2SO_4 — 0,01 моль/л, $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ — 0,001 моль/л. Примите, что $E_{\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}}$ при 50°C равен $E_{\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}}^\circ$ при 298 К.

7.14. Составьте схему цинкового концентрационного элемента с активностями иона Zn^{2+} , равными 10^{-2} моль/л у одного электрода и 10^{-6} моль/л у другого электрода. Рассчитайте ЭДС этого элемента при 298 К.

7.15. Рассчитайте ЭДС серебряно-цинкового элемента, работающего при 298 К, токообразующей реакцией в котором является



Объясните, почему полученное значение не совпадает с напряжением этого элемента, равным 1,6 В.

7.16. Рассчитайте ЭДС элемента, в котором при 298 К установилось равновесие:



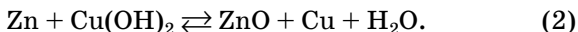
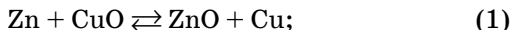
если известны активности ионов $a_{\text{Zn}^{2+}} = 10^{-4}$ моль/л и $a_{\text{Sn}^{2+}} = 10^{-2}$ моль/л.

Составьте уравнения электродных реакций.

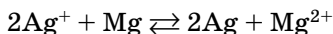
7.17. Составьте схему работы, уравнения электродных и токообразующей реакций гальванического элемента, у которого один из электродов — кобальтовый ($a_{\text{Co}^{2+}} = 10^{-1}$ моль/л), а другой — стандартный водородный. Рассчитайте ЭДС элемента при 25°C. Как изменится ЭДС, если активность ионов Co^{2+} уменьшить в 10 раз?

7.18. Составьте схемы двух гальванических элементов, в одном из которых кадмий является анодом, а в другом — катодом. Напишите уравнения электродных и токообразующей реакций. Вычислите ЭДС каждого элемента при стандартных состояниях веществ и 298 К, используя термодинамические справочные данные.

7.19. Проведя термодинамический расчет, определите, за счет какой из реакций (1) или (2) можно реализовать гальванический медно-цинковый элемент с большей ЭДС. Расчет проводите для стандартных состояний всех веществ и 298 К:



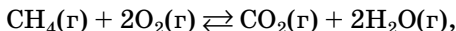
7.20. Рассчитайте константу равновесия реакции, протекающей в серебряно-магниево-элементе:



при стандартных состояниях веществ и 298 К.

Определите, чему равна максимальная полезная работа, которую можно совершить за счет протекания этой реакции ($p, T = \text{const}$).

7.21. Рассчитайте стандартную ЭДС кислородно-метанового элемента, в котором протекает реакция



при 298 К.

Вычислите константу равновесия данной реакции.

7.22. Рассчитайте ЭДС свинцового аккумулятора в качестве электролита, в котором используется раствор серной кислоты с активностью ионов H^+ , равной 6 моль/л, активностью ионов SO_4^{2-} — 3 моль/л и активностью воды — 0,72 моль/л.

7.23. Определите ЭДС концентрационного водородного элемента с активностью ионов водорода H^+ , равной 1 моль/л, при относительном парциальном давлении водорода у первого электрода, равном 1, и у второго — 10 при 298 К.

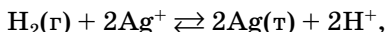
7.24. Используя схему гальванического элемента:



составьте уравнения электродных и токообразующей реакций.

Рассчитайте ЭДС элемента при 298 К при концентрации HCl , равной 0,1 моль/л, концентрации ZnCl_2 , равной 0,025 моль/л и давлении водорода $\bar{p}_{\text{H}_2} = 1$.

7.25. Вычислите максимальную полезную работу, которую можно совершить за счет протекания реакции



при pH раствора, равном 5, $\bar{p}_{\text{H}_2} = 10$, 298 К, $a_{\text{Ag}^+} = 0,1$ моль/л.

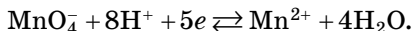
7.26. По величине ЭДС кадмий-хлорного элемента при 298 К, равной 1,821 В, определите активность иона Cd^{2+} в растворе, если активность иона Cl^- равна 1 моль/л, а $\bar{p}_{\text{Cl}_2} = 1$.

7.27. Для питания различной аппаратуры используется сухой марганцево-цинковый элемент:



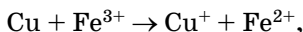
Какова должна быть минимальная масса цинкового анода для получения 3 Вт·ч энергии при ЭДС элемента, равной 1,5 В. Составьте уравнение анодной реакции.

7.28. Напишите уравнение Нернста для реакции:



Составьте уравнение зависимости потенциала данной реакции от pH и рассчитайте его значение для активностей ионов Mn^{2+} , MnO_4^- , равных 1, и pH среды, равной 1, и 10 при 298 К.

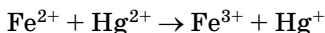
7.29. При изготовлении печатных плат производят избирательное травление (окисление) пленки меди, нанесенной на полимер. Определите, можно ли использовать в качестве окислителя трихлорид железа, т. е. пойдет ли реакция



при активностях ионов Fe^{3+} и Cu^+ , равных 1 моль/л, и 298 К.

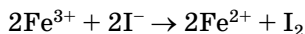
Предложите также другой окислитель для растворения меди.

7.30. Будет ли в стандартных условиях и 298 К идти реакция



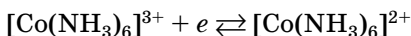
при смешивании растворов сульфата железа и сульфата ртути?

7.31. Будет ли при стандартных состояниях веществ и 298 К идти реакция



после добавления в раствор сульфата железа (III) и иодида натрия?

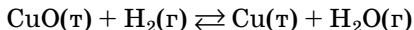
7.32. Составьте уравнение для расчета окислительно-восстановительного потенциала реакции



и рассчитайте значение потенциала при 298 К для случая, когда активности окисленной и восстановленной форм вещества равны 1 и 0,01 моль/л соответственно.

7.33. Известно получение некоторых металлов путем восстановления с помощью CO или H_2 . Подтвердите рас-

четом, используя справочные данные, возможность реакции восстановления меди:



при стандартных состояниях веществ и 298 К.

Рассчитайте массу восстановленной меди, если объем затраченного водорода составил 22,4 л (при нормальных условиях).

7.34. Известно применение растворов галидов железа (FeCl_3 , FeI_3 , FeBr_3) для снятия оксидов с поверхности некоторых металлов. Можно ли применить такие растворы для снятия следующих оксидов:

- а) AgO ;
- б) Au_2O_3 ;
- в) CoO ;
- г) NiO ?

Составьте уравнения возможных окислительно-восстановительных реакций, проведите необходимый расчет для стандартных состояний веществ при 298 К, используя справочные данные.

7.35. Предложите окислитель для обезвреживания токсичного хлора ($\bar{p}_{\text{Cl}_2} = 1$), имеющегося в растворе (используя справочные данные). Рассчитайте стандартную ЭДС элемента на основе двух редокс-электродов.

7.36. Вычислите теоретическое значение напряжения разложения водного раствора сульфата никеля (рН 6) на платиновых электродах при 298 К.

7.37. Рассчитайте ток в цепи при электролизе водного раствора поваренной соли на графитовых электродах, если за 1 ч 40 мин 25 с на катоде выделилось 1,4 л водорода, измеренного при нормальных условиях.

7.38. Как изменится количество цинка в водном растворе ZnSO_4 при электролизе с цинковыми электродами, если через раствор пропустить количество электричества, равное одному фарадею, при катодном выходе по току цинка, равном 50%, анодном — 100%?

7.39. Какая масса (в г) гидроксида калия образовалась у катода при электролизе водного раствора K_2SO_4 на нерастворимых электродах, если на аноде выделилось 11,2 л газа, измеренного при нормальных условиях?

7.40. Рассчитайте ток в цепи, массу вещества, которое подверглось разложению, и выход кислорода по току (в %) при электролизе водного раствора сульфата калия на никелевых электродах, если за 5 мин электролиза на катоде выделилось 4 мл газа, на аноде — 1,8 мл газа при 298 К и давлении, равном 99,67 кПа.

7.41. Какие вещества и в каких количествах выделяются на угольных катодах при последовательном прохождении тока через электролизеры с водными растворами AgNO_3 , K_2SO_4 , CuCl_2 , если известно, что в электролизере с раствором AgNO_3 выделилось 108 г Ag (при выходе Ag по току, равном 1)?

7.42. Какие вещества и в каком объеме можно получить при нормальных условиях на нерастворимых электродах при электролизе водного раствора КОН, если пропустить ток 13,4 А в течение 2 ч?

7.43. Составьте уравнения реакций кадмия:

а) с графитовым анодом, протекающих на электродах при электролизе водного раствора сульфата;

б) с кадмиевым анодом.

Как изменится количество кадмия в растворе в случае (а) и в случае (б) после прохождения количества электричества, равного 10 F, если выход по току кадмия на катоде равен 80% для (а) и (б), а на аноде — 0% для (а) и 100% для (б)?

7.44. Составьте уравнения реакций, протекающих на графитовых электродах при электролизе:

а) расплава хлорида кальция;

б) раствора хлорида кальция.

Сколько времени (в часах) потребуется для выделения на катоде вещества, массой 4 г для случаев (а) и (б) при токе 1 А?

7.45. Через водный раствор сульфата цинка пропущено 40 А·ч электричества. При этом на катоде выделилось 32,5 г цинка. Составьте уравнения реакций, протекающих на цинковых электродах, и рассчитайте катодный выход цинка по току (в %).

7.46. При электролизе расплава хлорида кальция на катоде выделилось 7 кг кальция (при выходе по току, рав-

ном 70%). Рассчитайте массу хлорида кальция (в кг), израсходованного на электролиз, если массовая доля примесей в нем составляла 30%.

7.47. Определите расход электроэнергии на получение 100 кг серебра при электролизе водного раствора нитрата серебра на угольных электродах, принимая выход по току серебра равным 1, если напряжение разложения составило 1,3 В.

7.48. При электрохимическом оксидировании магниевой детали в щелочном растворе выделилось 11,2 мл кислорода (измеренного при нормальных условиях). Каков выход по току магния (в %), если масса изделия уменьшилась при оксидировании на 100 мг?

7.49. При электрохимической обработке отверстия молибденовой детали в водном растворе на основе NaOH на катоде выделилось 2,24 л газа при температуре 80°C и давлении 99 272 Па. Какое количество металла растворилось (в моль-экв), если выход его по току составил 60%.

7.50. Определите ток, идущий на выделение водорода на платиновом (а) и свинцовом (б) электродах (площадь поверхности равна 1 м²) из щелочного раствора при электрохимической поляризации электродов, равной 0,5 В (используя константы уравнения Тафеля, приведенные в таблице Приложения). Рассчитайте объем выделившегося водорода за 1 ч на электродах (а) и (б), считая условия нормальными.

7.51. При рафинировании свинца с примесями серебра в водном растворе фторосиликата свинца $Pb[SiF_6]$ на свинцовом катоде за 0,5 ч выделилось 2,07 г свинца. Какова величина прошедшего тока и каков расход энергии на рафинирование, если напряжение при рафинировании составило 1 В, а катодный выход свинца по току — 98%? Где окажутся примеси серебра после рафинирования?

7.52. Сколько времени (в мин) нужно для электрохимического сверления в медной заготовке отверстия площадью 1 см², глубиной 0,1 см при токе 10 А и выходе по току меди, равном 100% в водном растворе $NaNO_3$? Плотность меди равна 8,9 г/см³.

7.53. Какое время (в часах) необходимо для рафинирования меди, содержащей примеси цинка и серебра, в водном

растворе H_2SO_4 , чтобы при токе 100 А на аноде растворилось 1,37 кг меди (анодный выход меди по току равен 99%)?

7.54. Чему равна величина электрохимической поляризации при выделении водорода из кислого раствора на серебряном электроде площадью 1 дм², если при 25°C ток составлял 10 А? При расчете используйте данные таблицы Приложения 8.

7.55. Используя значения ЭДС элемента



равное 1,4 В, рассчитайте максимальный объем восстановленного кислорода при получении 14 Вт·ч энергии при нормальных условиях.

Составьте уравнение катодной реакции.

7.56. Рассчитайте теоретически возможные количества электричества, энергии, удельной энергии на единицу массы Fe и NiOOH (Вт·ч/г), которые можно получить в никель-железном аккумуляторе, работающем при стандартных состояниях веществ, температуре 298 К, если ЭДС его составляет 1,48 В, исходная масса железного электрода 55,85 г, а масса NiOOH эквивалентна массе железного электрода.

7.57. Какой объем кислорода, измеренного при нормальных условиях, расходуется за 5 ч работы водородно-кислородного элемента, разряжающегося непрерывным током 0,1 А? Определите теоретически возможное количество электричества и энергии, которые можно получить в элементе на 1 моль кислорода при стандартных состояниях веществ и температуре 298 К.

7.58. Определите максимальное время работы элемента



разряжающегося непрерывным током, равным 0,5 А, если в элемент заложено 6,5 г цинка, которые будут полностью израсходованы.

Составьте токообразующую реакцию и рассчитайте стандартную ЭДС этого элемента при температуре 298 К, используя справочные термодинамические величины.

7.59. Определите ЭДС кислородно-водородного топливного элемента, работающего при температуре, равной 25°C,

рН 10 и $\bar{p}_{\text{O}_2} = \bar{p}_{\text{H}_2} = 10$. Рассчитайте максимальное время работы этого элемента при постоянном токе 0,27 А с исходным наличием в баллонах 11,2 л водорода и 5,6 л кислорода.

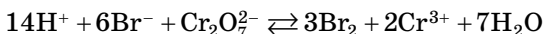
7.60. Исходя из схемы гальванического элемента



составьте уравнения электродных реакций и вычислите ЭДС элемента при использовании в элементе насыщенных при температуре 298 К водных растворов солей свинца.

7.61. Чему равно изменение плотности (г/см^3) 1 л раствора серной кислоты с первоначальной массой 1,2 кг, использованной при разряде свинцового аккумулятора, если фактическая емкость при разряде составила 80,4 А·ч?

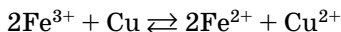
7.62. Рассчитайте константу равновесия реакции окисления иона брома дихроматом калия:



при активностях ионов Br^- , $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$, Cr^{3+} в растворе, равных 1 моль/л, температуре 298 К, относительном парциальном давлении брома $\bar{p}_{\text{Br}_2} = 1$.

Какое количество дихромата калия пошло на окисление, если выделилось 112 л брома, измеренного при нормальных условиях? Будет ли более эффективным другой окислитель, например PbO_2 ?

7.63. Рассчитайте константу равновесия реакции окисления меди ионом железа:



при активностях ионов Fe^{3+} , Fe^{2+} , Cu^{2+} , равных 1 моль/л, и 298 К.

Какова масса окисленной меди при условии полного использования 1 л раствора с массовой долей иона железа Fe^{3+} , равной 20%, и плотностью 1 г/см³.

7.64. Определите молярную концентрацию водного раствора сульфата олова, использованного для получения гальванического покрытия стального изделия оловом, если известно, что для выделения всего олова из 10 л раствора потребовалось пропускать ток 10 А в течение 5 ч при катодном выходе олова по току, равном 90%.

7.65. Электрохимическое хромирование проводят из раствора смеси хромовой H_2CrO_4 и серной H_2SO_4 кислот с использованием нерастворимого анода. Рассчитайте время, необходимое для получения хромового покрытия, толщиной 20 мкм на стальной ленте поверхностью, равной 1 м^2 , при плотности тока 1 кА/м^2 и выходе хрома по току, равном 0,3. Рассчитайте объем вещества (при нормальных условиях), выделившегося на аноде.

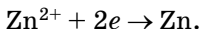
7.66. Какой должна быть минимальная молярная концентрация водного раствора нитрата серебра, необходимого для выделения из 100 л такого раствора всего серебра в виде электролитического покрытия толщиной 100 мкм проволоки длиной 100 м и диаметром 2 мм? Составьте уравнения реакций, протекающих на электродах при использовании нерастворимого анода и выходе по току серебра, равного 1. Плотность серебра $10,5 \text{ г/см}^3$.

7.67. При анодировании алюминиевого изделия с поверхностью, равной 1 м, использовали разбавленный раствор H_2SO_4 и нерастворимые PbO_2 — катоды. Сколько граммов алюминия окислилось, если при нормальных условиях на катоде выделилось 33,6 л газа? Какова толщина слоя анодированного алюминия Al_2O_3 , если плотность Al_2O_3 составляет $3,85 \text{ г/см}^3$ (при расчете примите, что растворения беспористого осадка Al_2O_3 не происходит).

7.68. При электрошлифовании никелированной стальной детали с поверхностью, равной 10 дм^2 , в водном растворе NaCl выделилось 560 мл кислорода (объем измерен при нормальных условиях). Какова глубина съема металла при шлифовании в течение 10 мин при плотности тока 30 А/дм^2 ? Плотность никеля равна $8,9 \text{ г/см}^3$.

7.69. Определите величину концентрационной поляризации и потенциал анода при электролизе водного раствора CuSO_4 с концентрацией $0,25 \text{ моль/л}$ на медных электродах площадью 2 м^2 при плотности тока 10 А/м^2 , температуре 25°C , выходе меди по току, равном 1. При расчете примите коэффициент диффузии равным $3,3 \cdot 10^{-10} \text{ м}^2/\text{с}$, толщину диффузного слоя — 100 мкм, активность ионов Cu^{2+} в растворе — $0,25 \text{ моль/л}$. Какова масса меди, растворенной за 1 ч электролиза?

7.70. Ионы цинка из сточных вод можно удалить их катодным восстановлением:



Рассчитайте максимальную скорость выделения цинка из водного раствора ZnSO_4 с концентрацией ионов Zn^{2+} , равной 0,1 моль/л, считая при 25°C поляризацию электродов чисто концентрационной, коэффициент диффузии, равным $2,8 \cdot 10^{-10}$ м²/с, толщину диффузного слоя — 100 мкм. Каково значение потенциала катода при плотности тока 10 А/м²?

МНОВОВАРИАНТНЫЕ ЗАДАЧИ

7.1. Для данного гальванического элемента (табл. 7.1):

1) определите анод и катод;

2) составьте уравнения процессов, протекающих на аноде и катоде в работающем гальваническом элементе; запишите уравнение токообразующей реакции;

Таблица 7.1

Исходные данные к задаче 7.1

| № варианта | Гальванический элемент | № варианта | Гальванический элемент |
|------------|---|------------|--|
| 1 | $\text{H}_2, \text{Pt} \mid \text{H}^+ \parallel \text{Zn}^{2+} \mid \text{Zn}$ | 16 | $\text{Ni} \mid \text{Ni}^{2+} \parallel \text{Zn}^{2+} \mid \text{Zn}$ |
| 2 | $\text{Cl}_2, \text{Pt} \mid \text{Cl}^- \parallel \text{Zn}^{2+} \mid \text{Zn}$ | 17 | $\text{Ni} \mid \text{Ni}^{2+} \parallel \text{Fe}^{2+} \mid \text{Fe}$ |
| 3 | $\text{Ag} \mid \text{Ag}^+ \parallel \text{Zn}^{2+} \mid \text{Zn}$ | 18 | $\text{Ni} \mid \text{Ni}^{2+} \parallel \text{Cd} \mid \text{Cd}$ |
| 4 | $\text{H}_2, \text{Pt} \mid \text{H}^+ \parallel \text{OH}^- \mid \text{O}_2, \text{Pt}$ | 19 | $\text{H}_2, \text{Pt} \mid \text{H}^+ \parallel \text{Cu}^{2+} \mid \text{Cu}$ |
| 5 | $\text{Cd} \mid \text{Cd}^{2+} \parallel \text{OH}^- \mid \text{O}_2, \text{Pt}$ | 20 | $\text{Ag} \mid \text{Ag}^+ \parallel \text{Mg}^{2+} \mid \text{Mg}$ |
| 6 | $\text{Ni} \mid \text{Ni}^{2+} \parallel \text{OH}^- \mid \text{O}_2, \text{Pt}$ | 21 | $\text{Cu} \mid \text{Cu}^{2+} \parallel \text{Mg}^{2+} \mid \text{Mg}$ |
| 7 | $\text{Ni} \mid \text{Ni}^{2+} \parallel \text{Mg}^{2+} \mid \text{Mg}$ | 22 | $\text{Ag} \mid \text{Ag}^+ \parallel \text{H}^+ \mid \text{H}_2, \text{Pt}$ |
| 8 | $\text{O}_2, \text{Pt} \mid \text{OH}^- \mid \text{Mg}^{2+} \mid \text{Mg}$ | 23 | $\text{Li} \mid \text{Li}^+ \parallel \text{Cl}^- \mid \text{Cl}_2, \text{Pt}$ |
| 9 | $\text{Ag} \mid \text{Ag}^+ \parallel \text{Cd}^{2+} \mid \text{Cd}$ | 24 | $\text{Mg} \mid \text{Mg}^{2+} \parallel \text{OH}^- \mid \text{O}_2, \text{Pt}$ |
| 10 | $\text{H}_2, \text{Pt} \mid \text{H}^+ \parallel \text{Cd}^{2+} \mid \text{Cd}$ | 25 | $\text{Al} \mid \text{Al}^{3+} \parallel \text{OH}^- \mid \text{O}_2, \text{Pt}$ |
| 11 | $\text{Cl}_2, \text{Pt} \mid \text{Cl}^- \parallel \text{Cd}^{2+} \mid \text{Cd}$ | 26 | $\text{Ni} \mid \text{Ni}^{2+} \parallel \text{Fe}^{3+} \mid \text{Fe}$ |
| 12 | $\text{Br}_2, \text{Pt} \mid \text{Br}^- \parallel \text{Zn}^{2+} \mid \text{Zn}$ | 27 | $\text{Li} \mid \text{Li}^+ \parallel \text{H}^+ \mid \text{H}_2, \text{Pt}$ |
| 13 | $\text{Zn} \mid \text{Zn}^{2+} \parallel \text{Cu}^{2+} \mid \text{Cu}$ | 28 | $\text{Li} \mid \text{Li}^+ \parallel \text{OH}^- \mid \text{O}_2, \text{Pt}$ |
| 14 | $\text{H}_2, \text{Pt} \mid \text{H}^+ \parallel \text{Cl}^- \mid \text{Cl}_2, \text{Pt}$ | 29 | $\text{Mn} \mid \text{Mn}^{2+} \parallel \text{Zn}^{2+} \mid \text{Zn}$ |
| 15 | $\text{I}_2, \text{Pt} \mid \text{I}^- \parallel \text{Cl}^- \mid \text{Cl}_2, \text{Pt}$ | 30 | $\text{Zn} \mid \text{Zn}^{2+} \parallel \text{OH}^- \mid \text{O}_2, \text{Pt}$ |

3) покажите ход поляризационных кривых и объясните причину изменения значений равновесных электродных потенциалов анодного и катодного процессов при прохождении тока;

4) рассчитайте стандартное изменение энергии Гиббса при протекании токообразующей реакции при 298 К и стандартную электродвижущую силу ЭДС (двумя способами);

5) предложите меры по увеличению напряжения.

7.2. Для водного раствора данного электролита (табл. 7.2):

1) определите его ионный состав и составьте уравнения предполагаемых процессов на заданных электродах при электролизе, с учетом значения катодного выхода металла по току V_M ;

2) определите потенциалы предполагаемых процессов и рассчитайте теоретическое напряжение разложения при стандартных условиях и 298 К для электролиза на заданных электродах;

3) покажите приблизительный ход поляризационных кривых при электролизе;

4) рассчитайте массу или объем веществ, которые выделятся на катоде и аноде, если электролиз вести при силе тока, равной I А, в течение τ часов;

5) определите, как будет меняться реакция среды у анода и катода в процессе электролиза;

6) определите, как изменится анодный процесс, если материал анода заменить на другой, указанный в таблице;

7) предложите условия, при которых возможно уменьшение напряжения в работающем электролизере.

Таблица 7.2

Исходные данные к задаче 7.2

| № варианта | Электролит | Заданные электроды | Выход по току, Вм | Сила тока I , А | Время τ , ч | Материал нового анода |
|------------|--------------------------------------|--------------------|-------------------|-------------------|------------------|-----------------------|
| 1 | CuSO_4 | Медные | 1 | 10 | 2,5 | Графит |
| 2 | $\text{K}[\text{Ag}(\text{CN})_2]$ | Серебряные | 0,98 | 20 | 5 | Платина |
| 3 | NiSO_4 | Никелевые | 0,9 | 15 | 2 | Графит |
| 4 | CdSO_4 | Кадмиевые | 0,9 | 5 | 2 | Графит |
| 5 | CdSO_4 | Кадмиевые | 0,9 | 6 | 1 | Платина |
| 6 | $\text{K}[\text{Ag}(\text{CN})_2]$ | Серебряные | 1 | 10 | 1,5 | Платина |
| 7 | $\text{H}_2[\text{PtCl}_6]$ | Платиновые | 0,98 | 2 | 1 | Графит |
| 8 | $\text{H}_2[\text{PtCl}_6]$ | Графитовые | 1 | 1 | 2 | Железо |
| 9 | SnSO_4 | Оловянные | 0,85 | 25 | 0,5 | Железо |
| 10 | AgNO_3 | Графитовые | 0,99 | 0,6 | 0,5 | Серебро |
| 11 | $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$ | Никелевые | 0,9 | 35 | 2,5 | Диоксид свинца |
| 12 | $[\text{Zn}(\text{CN})_4]\text{K}_2$ | Графитовые | 0,7 | 20 | 1 | Цинк |
| 13 | NiCl_2 | Железные | 0,8 | 15 | 0,5 | Никель |
| 14 | MgSO_4 | Графитовые | 0 | 10 | 3 | Платина |

Продолжение табл. 7.2

| № варианта | Электролит | Заданные электроды | Выход по току, Вм | Сила тока I , А | Время τ , ч | Материал нового анода |
|---------------|--|-----------------------|----------------------|----------------------|------------------|--------------------------|
| 15 | MgSO_4 | Графитовые | 0 | 5 | 5 | Никель |
| 16 | $\text{Na}[\text{Cu}(\text{CN})_2]$ | Медные | 0,9 | 20 | 5 | Уголь |
| 17 | ZnSO_4 | Цинковые | 0,7 | 10 | 1 | Диоксид рутения |
| 18 | ZnSO_4 | Цинковые | 0,8 | 25 | 2 | Графит |
| 19 | $[\text{Zn}(\text{CN})_4]\text{K}_2$ | Цинковые | 0,6 | 10 | 5 | Платина |
| 20 | NiSO_4 | Никелевые | 0,9 | 15 | 1 | Диоксид свинца |
| 21 | NiSO_4 | Железные | 0,8 | 20 | 3 | Графит |
| 22 | $[\text{Cu}(\text{CN})_2]\text{K}_2$ | Медные | 0,9 | 4 | 1,5 | Графит |
| 23 | SnSO_4 | Оловянные | 0,9 | 10 | 2 | Диоксид свинца |
| 24 | CoSO_4 | Графитовые | 0,7 | 5 | 5 | Железо |
| 25 | AgNO_3 | Графитовые | 1 | 1 | 1 | Платина |
| 26 | SnCl_2 | Графитовые | 0,95 | 2,5 | 0,5 | Олово |
| 27 | CuSO_4 | Графитовые | 0,98 | 1 | 3 | Медь |
| 28 | $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$ | Графитовые | 0,9 | 2 | 0,5 | Никель |
| 29 | $\text{H}_2\text{CrO}_4 + \text{H}_2\text{SO}_4$ | Железные | 0,1 | 40 | 2 | Диоксид свинца |
| 30 | $\text{H}_2\text{CrO}_4 + \text{H}_2\text{SO}_4$ | Железные | 0,2 | 20 | 5 | Графит |

**ОТВЕТЫ НА ЗАДАЧИ
ДЛЯ САМОСТОЯТЕЛЬНОГО РЕШЕНИЯ
К ГЛАВЕ 7**

7.1. (2), (3). 7.3. (-89) кДж. 7.6. 0,4 моль-экв. 7.7. 7,84 л.
7.8. 90%. 7.9. 10^{-4} моль/л. 7.10. 1,51 В. 7.11. 0,807 В.
7.12. 0,266 В. 7.13. $(-0,817)$ В. 7.14. 0,118. 7.15. 1,86 В.
7.16. 0,686 В. 7.17. 0,3 В; 0,0295. 7.20. 10^{107} ; 610,23 кДж.
7.21. 1,04 В; 10^{140} . 7.22. 2,15 В. 7.23. 0,0295 В. 7.24. 0,732 В.
7.25. 205,45 кДж. 7.26. 10^{-2} моль/л. 7.27. 2,4 г. 7.28. 1,41 В;
0,57 В. 7.32. 0,13 В. 7.33. 64 г. 7.36. 1,126 В. 7.37. 2 А. 7.38. Уве-
личится на 0,25 моль. 7.39. 112,2 г. 7.40. 0,1 А; $2,8 \cdot 10^{-3}$ г H_2O ;
90%. 7.41. $\text{Ag} - 1$, $\text{H}_2 - 1/2$, $\text{Cu} - 1/2$ моль. 7.42. $\text{H}_2 - 11,2$ л,
 $\text{O}_2 - 5,6$ л. 7.43. а) Уменьшится на 8 моль-экв; б) увеличится на
2 моль-экв. 7.44. а) 5,36 ч; б) 107,2 ч. 7.45. 67%. 7.46. 39,6 кг.
7.47. $3,23 \cdot 10^4$ Вт·ч. 7.48. 83,2%. 7.49. 0,09 моль-экв.
7.50. а) $7,9 \cdot 10^5$ А, $3,32 \cdot 10^5$ л; б) 3,6 А, 152 л. 7.51. 1,09 А;
0,55 Вт·ч. 7.52. 4,5 мин. 7.53. 11,6 ч. 7.54. 0,85 В. 7.55. 2,09 л.
7.56. 53,6 А·ч; 79,33 Вт·ч; 0,43 Вт·ч/г. 7.57. 0,104 л; 4F;
131,9 Вт·ч. 7.58. 10,74; 1,56 В. 7.59. 1,24 В; 99,26 ч.
7.60. 0,066 В. 7.61. 0,15 г/см³. 7.62. 10^{27} ; 10 моль-экв; да.
7.63. 10^{15} ; 43,93 г. 7.64. 0,08 моль/л. 7.65. 0,74 ч. 7.66. $6,1 \cdot 10^{-4}$
моль/л. 7.67. 27 г; 13,2 мкм. 7.68. 58,5 мкм. 7.69. 0,0009 В;
0,338 В; 11,9 г. 7.70. 54 А/м²; $(-0,789)$ В.

КОРРОЗИЯ И ЗАЩИТА МЕТАЛЛОВ

8.1.

ОПРЕДЕЛЕНИЕ И КЛАССИФИКАЦИЯ КОРРОЗИОННЫХ ПРОЦЕССОВ

Коррозия — это разрушение металла в результате его физико-химического взаимодействия с окружающей средой. При этом металлы окисляются и образуются продукты, состав которых зависит от условий коррозии.

Разрушение, происходящее по физическим причинам, не называется коррозией, а известно как эрозия, истирание или износ. В некоторых случаях химическое взаимодействие сопровождается физическим разрушением и называется коррозионной эрозией или коррозионным износом. Коррозия — самопроизвольный процесс и соответственно протекает с уменьшением энергии Гиббса системы. Энергия коррозионного разрушения металлов выделяется в виде теплоты и рассеивается в окружающем пространстве. Коррозия приводит к большим потерям в результате разрушения трубопроводов, цистерн, металлических частей машин, корпусов судов, морских сооружений и т. п. Безвозвратные потери металлов от коррозии составляют 15% от ежегодного их выпуска. Однако во многих случаях косвенные убытки от коррозии могут значительно превышать прямые потери за счет растворения металла. Замена прокорродировавшего котла или конденсатора на большой теплоэлектростанции может нанести энергосистеме существенный ущерб. Кроме того, к убыткам от коррозии можно отнести также стоимость потерян-

ного продукта, например масла, газа, воды из системы с прокорродированными трубами или антифриза через прокорродировавший радиатор. Выброс природного газа и других пожаро- и взрывоопасных веществ через отверстия, образованные вследствие коррозии, может привести к пожарам и даже к мощным взрывам с огромными материальными потерями и даже с человеческими жертвами.

В целом потери народного хозяйства от коррозии исчисляются миллиардами рублей ежегодно. Цель борьбы с коррозией — сохранение ресурсов металлов, мировые запасы которых ограничены. Изучение коррозии и разработка методов защиты металлов от нее представляют теоретический интерес и имеют большое народнохозяйственное значение.

По механизму протекания коррозионного процесса, зависящему от характера внешней среды, с которой взаимодействует металл, различают химическую и электрохимическую коррозии. При этом электрохимическая коррозия является преобладающей.

Химическая коррозия характерна для сред, не проводящих электрический ток. При химической коррозии происходит прямое гетерогенное взаимодействие металла с окислителем окружающей среды.

По условиям протекания коррозионного процесса можно выделить:

- газовую коррозию — в газах и парах без конденсации влаги на поверхности металла, обычно при высоких температурах;
- коррозию в неэлектролитах — агрессивных органических жидкостях, таких как сернистая нефть и др.;
- коррозию за счет продуктов сгорания топлива.

Электрохимическая коррозия характерна для сред, имеющих ионную проводимость. При электрохимической коррозии процесс взаимодействия металла с окислителем включает анодное растворение металла и катодное восстановление окислителя.

Электрохимическая коррозия может протекать:

- в электролитах — в водных растворах солей, кислот, щелочей, в морской воде;

- в атмосфере любого влажного газа;
- в почве.

Особым видом электрохимической коррозии следует считать коррозию за счет внешнего электрического тока. В качестве примеров подобного вида разрушений можно привести коррозию трубопроводов с токопроводящими жидкостями, нерастворимых анодов в электрохимических ваннах, подземных металлических сооружений.

Несмотря на то что механизм протекания коррозионного процесса в разных условиях различен, **по характеру разрушения поверхности металла** коррозию можно разделить на равномерную и местную.

Равномерная, или общая, коррозия распределяется более или менее равномерно по всей поверхности металла, в то время как местная коррозия сосредоточена на отдельных участках и проявляется в виде точек, язв или пятен. *Местная коррозия*, как правило, более опасна, чем равномерная коррозия, так как процесс проникает на большую глубину. Особыми видами коррозии являются *межкристаллическая коррозия* (коррозия по границам зерен), избирательная коррозия (растворение одного из компонентов сплава) и коррозионное растрескивание (коррозия при одновременном воздействии химических реагентов и высоких механических напряжений). Данные виды коррозии особенно опасны, так как могут привести к быстрому разрушению машины, аппарата или конструкции.

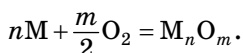
Скорость коррозии выражают несколькими способами. Наиболее часто пользуются *массовым* и *глубинным показателями* коррозии. Первый из них дает потерю массы (в г или кг) за единицу времени (с, ч, сут, год), отнесенную к единице площади (м^2) испытуемого образца. Глубинный показатель коррозии выражается уменьшением толщины металла в единицу времени. *Скорость электрохимической коррозии* можно также выразить величиной тока, приходящегося на единицу площади металла.

Итак, самопроизвольное разрушение металла (коррозия) приносит большие убытки. Коррозия протекает по различным механизмам и вызывает разные виды разрушений.

8.2. ХИМИЧЕСКАЯ КОРРОЗИЯ

Термодинамика химической коррозии. Химическая коррозия представляет собой самопроизвольное разрушение металлов в среде окислительного газа (например, кислорода, галогенов) при повышенных температурах или в жидких неэлектролитах. Сущность процессов химической коррозии сводится к окислительно-восстановительной реакции, осуществляемой непосредственным переходом электронов металла на окислитель.

Рассмотрим химическую коррозию в газах (газовую коррозию), в частности коррозию в атмосфере кислорода. Уравнение реакции окисления металлов кислородом можно записать в общем виде:



В соответствии с законами химической термодинамики эта реакция, как и другие реакции коррозии, может протекать лишь при условии уменьшения энергии Гиббса системы, т. е. при условии, если энергия Гиббса меньше нуля: $\Delta G < 0$. Так как по определению энергия Гиббса образования простых веществ равна нулю, то энергия Гиббса окисления металлов равна энергии Гиббса образования оксидов. Энергию Гиббса реакции окисления рассчитывают по уравнению

$$\Delta G = \Delta G^\circ - \frac{m \cdot R \cdot T}{2} \ln \bar{p}_{O_2},$$

где ΔG° — стандартная энергия Гиббса реакции; \bar{p}_{O_2} — относительное парциальное давление кислорода.

Стандартные значения ΔG° приведены в справочниках. Для подавляющего большинства металлов стандартная энергия Гиббса их окисления ниже нуля, что говорит о возможности протекания этой реакции при атмосферном давлении кислорода. Для большинства металлов условие $\Delta G > 0$, при котором коррозия невозможна, проявляется при очень низких давлениях кислорода, нереализуемых на практике. Однако энергия Гиббса реакции меняется при

изменении температуры, соответственно меняется и давление кислорода, при котором $\Delta G > 0$. Например, $\Delta G = 0$ для реакции образования Ag_2O достигается при условии: 10 Па и 298 К, 100 кПа и 473 К; для реакции образования PtO — 10^{-11} Па и 298 К; 100 кПа и 853 К. Таким образом, большинство металлов в атмосфере кислорода могут подвергаться химической коррозии. Однако термодинамика указывает лишь на возможность протекания процессов, но не может предсказать их скорость.

Кинетика химической коррозии. Скорость окисления металла зависит от скорости собственно химической реакции и скорости диффузии окислителя или ионов через пленку. Защитное действие пленки тем больше, чем лучше ее сплошность и выше сопротивление диффузии. Сплошность пленки, образующейся на поверхности металла, можно оценить по соотношению между объемами продуктов коррозии:

$$V_{\text{ок}} = M_{\text{ок}}/\rho_{\text{ок}} \quad (8.1)$$

и металла:

$$V_{\text{М}} = nA_{\text{М}}/\rho_{\text{М}}, \quad (8.2)$$

где $M_{\text{ок}}$ — молярная масса оксида; $\rho_{\text{ок}}$ — плотность оксида; n — число атомов металла в молекуле оксида; $A_{\text{М}}$ — атомная масса металла; $\rho_{\text{М}}$ — плотность металла.

Отношение $\alpha = V_{\text{ок}}/V_{\text{М}}$ у разных металлов существенно отличается (табл. 8.1).

Таблица 8.1

Значения коэффициента α для некоторых металлов

| Металл | Оксид | α | Металл | Оксид | α |
|--------|-------------------------|----------|--------|-------------------------|----------|
| K | K_2O | 0,45 | Nb | Nb_2O_3 | 2,81 |
| Na | Na_2O | 0,55 | Zn | ZnO | 1,58 |
| Ca | CaO | 0,64 | Zr | ZrO_2 | 1,6 |
| Mg | MgO | 0,74 | Be | BeO | 1,67 |
| Pb | PbO | 1,15 | Cu | Cu_2O | 1,67 |
| Cd | CdO | 1,27 | Cu | CuO | 1,74 |
| Al | Al_2O_3 | 1,31 | Ti | Ti_2O_3 | 1,76 |
| Sn | SnO_2 | 1,33 | Cr | Cr_2O_3 | 2,01 |
| Ni | NiO | 1,52 | Fe | Fe_2O_3 | 2,14 |
| Nb | NbO | 1,57 | W | WO_3 | 3,6 |

Металлы, у которых $\alpha < 1$, не могут создавать сплошные оксидные слои, и через несплошности в слое кислород свободно проникает к поверхности металла. Сплошные и устойчивые оксидные слои образуются при значениях коэффициента $\alpha = 1,2-1,6$, но при больших значениях α пленки получаются несплошные, легко отделяющиеся от поверхности металла (например, железная окалина), в результате возникающих внутренних напряжений.

Вообще же коэффициент α дает приближенную оценку, так как состав оксидных слоев может менять α в широких пределах, что отражается и на плотности оксида. Так, например, для хрома $\alpha = 2,02$, но пленка оксидов на них устойчива к действию окружающей среды. Аналогично оксид вольфрама WO_3 обладает хорошими защитными свойствами вплоть до температуры $800^\circ C$; при более высокой температуре он возгоняется. Толщина оксидной пленки на поверхности металла меняется в зависимости от времени по различным законам. Существуют три основных типа уравнений, выражающих изменение толщины пленки или окалины δ , формирующейся на любом металле, во времени τ (т. е. уравнения скорости окисления):

- 1) линейное;
- 2) параболическое;
- 3) логарифмическое.

В случае линейного уравнения скорость окисления постоянна, т. е.

$$\delta = k_1 \tau + \text{const}, \quad (8.3)$$

где k_1 — константа скорости окисления.

Это уравнение справедливо, когда окислитель проникает к поверхности металла через трещины и поры в оксидной пленке. Для таких металлов обычно $\alpha < 1$. Для щелочных и щелочноземельных металлов действительно наблюдается указанный линейный закон роста пленок во времени. Линейное увеличение толщины пленки во времени характерно также при высоких температурах для некоторых металлов с $\alpha > 1$, например для ванадия, вольфрама и молибдена. Например, вольфрам, окисляясь при $700-1000^\circ C$ согласно параболическому уравнению, образует внешний пористый слой WO_3 и внутренний плотный

слоей. Когда скорости образования внешнего и внутренне-го слоев равны, применимо линейное уравнение.

При параболической зависимости скорость роста пленки определяется диффузией ионов и миграцией электронов через пленку и определяется выражением:

$$\delta^2 = k_2 D c_{\text{Ox}} \tau + \text{const}, \quad (8.4)$$

где k_2 — константа скорости окисления; D — коэффициент диффузии иона; c_{Ox} — концентрация окислителя.

Это уравнение справедливо для пленок с хорошими защитными свойствами, т. е. при $\alpha > 1$. Оно применимо для описания высокотемпературного окисления многих металлов, таких как медь, никель, железо, хром и кобальт.

Показано, что для относительно тонких защитных пленок, образующихся на начальных стадиях окисления или при низкотемпературном окислении, пленка растет по более сложному закону:

$$\delta = k_3 \ln \tau + \text{const}, \quad (8.5)$$

где k_3 — константа скорости окисления.

Это уравнение называют логарифмическим, и оно отражает поведение многих металлов (Cu, Fe, Zn, Ni, Pb, Cd, Sn, Mn, Al, Ti, Ta) на начальных стадиях окисления. Указанная пленка характерна для металлов, обладающих высокими защитными свойствами при низких температурах.

Следует подчеркнуть, что в зависимости от температуры для одного и того же окисляющегося металла проявляются различные законы роста пленки оксида. Например, для титана при низких температурах выполняется логарифмический закон роста пленки. При температурах 650–850°C титан окисляется уже по параболическому за-

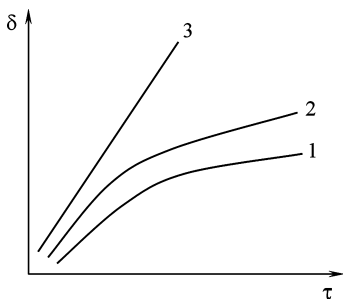


Рис. 8.1

Изменение закона роста пленки на титане в зависимости от температуры:

1 — $T < 350^\circ\text{C}$; 2 — $T = 650\text{--}850^\circ\text{C}$;
3 — $T > 850^\circ\text{C}$.

кону, т. е. пассивируется частично, а при более высоких температурах окисляется по линейному закону, т. е. пленка перестает быть защитной (рис. 8.1).

Различают тонкие, средние и толстые пленки. Толщина тонких пленок составляет от толщины монослоя молекул до 40 нм. Такие пленки на поверхности металла невидимы; их наличие может быть установлено с помощью специальных методов. Пленки средней толщины порядка 40–50 нм уже вполне соизмеримы с длиной волны видимых световых лучей. Эти пленки становятся видимыми вследствие их окраски. Толстые пленки могут достигать значительных толщин (например, окалина на стали, толстослойные анодные пленки на алюминиевых сплавах).

Наиболее высокими защитными свойствами обладает сплошная, достаточно тонкая прочная и эластичная пленка, имеющая хорошее сцепление с металлом и одинаковый с ним коэффициент линейного расширения и возникающая на его гладкой поверхности. При этом пленка должна иметь некоторую оптимальную толщину, чтобы в достаточной степени тормозить встречную диффузию молекул агрессивного агента и ионов металла. На многих металлах защитная пленка после достижения известной толщины растрескивается, что позволяет химической коррозии развиваться дальше.

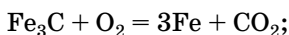
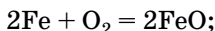
Скорость коррозии возрастает с увеличением температуры из-за повышения коэффициента диффузии и изменения защитных свойств пленки. Быстрое разрушение защитной пленки часто вызывает резкие температурные изменения. Это связано прежде всего с различными коэффициентами линейного расширения металла и пленки.

Помимо кислорода, ряд других газов может обладать сильными агрессивными свойствами по отношению к металлам при повышенных температурах. Наиболее активными газами являются фтор, диоксид серы, хлор, сероводород. Их агрессивность по отношению к различным металлам, а следовательно, и скорость коррозии последних не одинаковы. Так, например, алюминий и его сплавы, хром и стали с высоким содержанием хрома устойчивы в атмосфере, содержащей в качестве основного агрессивного

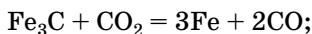
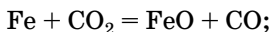
агента кислород, но становятся совершенно неустойчивыми, если в атмосфере присутствует хлор. Никель неустойчив в атмосфере диоксида серы, а медь вполне устойчива.

При газовой коррозии сталей, включающих феррит (твердый раствор Fe в C) и цементит (Fe_3C), при высоких температурах с газами взаимодействуют и Fe и Fe_3C . Взаимодействие сталей с окисляющими средами можно представить в виде следующих реакций:

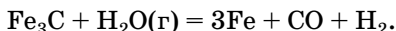
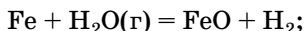
- с кислородом воздуха



- с диоксидом углерода

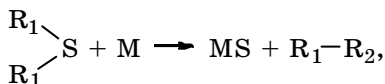
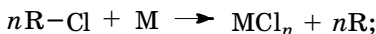


- с парами воды



Последний случай — наиболее опасный, так как водород, растворяясь в стали, создает повышенную хрупкость металла. При тонкостенных конструкциях это влияние газовой коррозии на снижение прочности особенно заметно.

Химическая коррозия металла в жидких неэлектролитах (нефть, нефтепродукты, безводные спирты и др.) протекает при наличии в них коррозионно-опасных элементов, таких как сера, кислород, хлор. Процесс коррозии представляет собой обычные гетерогенные химические реакции:

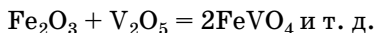
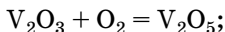


где R, R_1 , R_2 — органические радикалы.

Разрыв ковалентных связей легче совершается при повышенных температурах. Особенно легко перестройка связей идет в присутствии следов воды. Последнее обсто-

ительство имеет место при коррозии питательной аппаратуры двигателей внутреннего сгорания, работающих на топливе с примесями сернистых соединений.

Коррозию в продуктах сгорания топлива при высокой T могут вызвать минеральные компоненты золы, содержащие соединения серы S, ванадия V, щелочных металлов. Так, в присутствии в золе ванадия на поверхности стали (Fe) протекает так называемая «ванадиевая коррозия», в результате реакций:



8.3.

ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКАЯ КОРРОЗИЯ

Механизм электрохимической коррозии. В технике коррозионные явления происходят при контакте металла с растворами электролитов. Поэтому коррозионный процесс оказывается типичным электрохимическим процессом. Например, наиболее распространенная атмосферная коррозия протекает в тонких пленках электролитов, которые возникают на поверхности металла в результате адсорбции, конденсации или прямого попадания воды и растворения в ней коррозионно-активных газов и солей (O_2 , SO_2 , CO_2 , NO_2 , $NaCl$ и др.). Учитывая, что поверхность металла всегда энергетически неоднородна (из-за наличия примесей в металле, различий по химическому и фазовому составу сплава и др.), на участках металла, имеющих более отрицательное значение потенциала, пойдет процесс окисления этого металла. Таким образом, при электрохимической коррозии разрушение металла происходит в результате работы огромного количества коррозионных микроэлементов. При этом на корродирующем металле протекает анодная реакция:



а на участках металла с более положительным потенциалом — катодное восстановление окислителя (Ox):

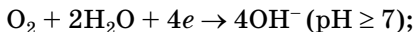


Наиболее распространенными окислителями при электрохимической коррозии являются молекулы кислорода O_2 воздуха и ионы водорода H^+ электролита.

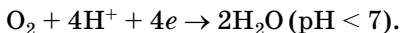
Коррозия с участием кислорода называется коррозией с поглощением кислорода (с кислородной деполяризацией).

В зависимости от pH среды возможны два механизма ионизации (восстановления) кислорода:

- в щелочной или нейтральной среде

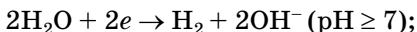


- в кислой среде

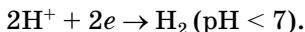


Аналогично, при коррозии с выделением водорода (с водородной деполяризацией) реакции выделения водорода имеют вид:

- в щелочной или нейтральной среде



- в кислой среде



Если в качестве окислителя одновременно выступают O_2 и H^+ , то такая коррозия называется коррозией со смешанной деполяризацией.

Основным отличием процессов электрохимической коррозии от процессов в гальваническом элементе является отсутствие внешней цепи. При этом химическая энергия реакции окисления металла передается не в виде работы, а лишь в виде теплоты. Еще одно отличие заключается в том, что из-за чередований анодных и катодных участков все коррозионные элементы оказываются короткозамкнутыми: напряжения таких элементов равны нулю.

Термодинамика электрохимической коррозии. Коррозия как самопроизвольный процесс протекает, если энергия Гиббса реакции $\Delta G_{\text{кор}}$ имеет отрицательное значение. Так как энергия Гиббса реакции непосредственно связана с ЭДС элемента (см. гл. 7):

$$E_{\text{э}} = -\Delta G/nF,$$

то возможность протекания коррозии может быть определена по знаку ЭДС элемента: если ЭДС элемента имеет положительное значение ($E_{\text{э}} > 0$), то коррозия возможна.

Так как ЭДС равна разности потенциалов катода и анода $E_{\text{э}} = E_{\text{к}} - E_{\text{а}}$ или разности потенциалов окислителя и восстановителя $E_{\text{э}} = E_{\text{ок}} - E_{\text{восст}}$, то коррозия возможна при условии, что потенциал окислителя положительнее потенциала металла:

$$E_{\text{ок}} > E_{\text{М}^{n+}/\text{М}}. \quad (8.8)$$

Равновесный потенциал кислородного электрода при 298 К описывается уравнением

$$E_{\text{O}_2/\text{ОН}^-} = 1,227 + 0,0147 \lg \bar{p}_{\text{O}_2} - 0,059 \text{pH},$$

а потенциал водородного электрода уравнением

$$E_{\text{H}^+/\text{H}_2} = -0,059 \text{pH} - 0,0295 \lg \bar{p}_{\text{H}_2}.$$

Для оценки возможности или невозможности протекания электрохимических процессов обычно используют диаграммы Пурбэ. Анализ диаграмм Пурбэ для разных металлов показывает, что в водных средах, содержащих H^+ и O_2 , металлы корродируют по-разному, в зависимости от pH.

1. Если потенциал металла положительнее потенциала кислородного электрода (см. рис. 7.7, область 2), то коррозия металла невозможна. Например, потенциал золота во всей области pH положительнее потенциала кислородного электрода, поэтому золото с поглощением O_2 и выделением H_2 корродировать не может, так как $E_{\text{ок}} < E_{\text{Au}^+/\text{Au}}$.

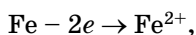
2. Если потенциал металла положительнее потенциала водородного электрода и отрицательнее потенциала кислородного электрода (см. рис. 7.7, область 1), то коррозия возможна с поглощением кислорода, например, $E_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}} < E_{\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}}$ и невозможна с выделением водорода $E_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}} < E_{\text{H}^+/\text{H}_2}$. Потенциалы многих металлов лежат в области 1.

3. Если потенциал металла отрицательнее потенциала водородного электрода, то возможна коррозия как с поглощением кислорода, так и с выделением водорода

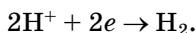
(рис. 7.7, нижняя область). К таким металлам относятся щелочные и щелочноземельные металлы, магний, алюминий, цинк и др.

Скорость электрохимической коррозии. Рассмотрим поляризационные кривые коррозионного микроэлемента на примере коррозии углеродистой стали в кислой среде в отсутствие воздуха.

Учитывая, что потенциал железа ($-0,44$ В) отрицательнее потенциала водорода в кислой среде, на анодных участках происходит реакция окисления железа:



а на катодных участках происходит восстановление водорода:



По аналогии с гальваническим элементом при протекании коррозионного тока потенциал анода смещается в положительную сторону, а катода — в отрицательную, и при некотором токе I_{max} эти кривые пересекаются (рис. 8.2).

Измеряемый потенциал корродирующего металла известен как *потенциал коррозии* $E_{\text{кор}}$, а значение I_{max} называют *током коррозии* $I_{\text{кор}}$.

Разность потенциала металла и окислителя определяет термодинамическую возможность коррозии. Более важной характеристикой является скорость коррозии.

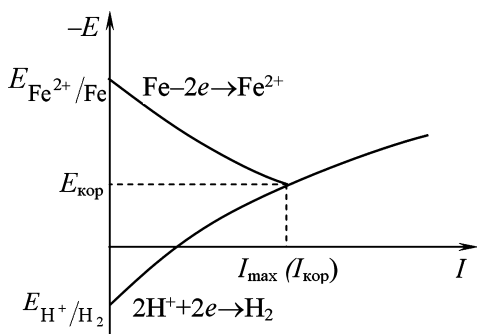


Рис. 8.2

Поляризационная диаграмма короткозамкнутого коррозионного элемента

В соответствии с законом Фарадея (см. гл. 7) масса металла m , растворенного в единицу времени, определяется, как

$$m = M_{\text{эк}} \cdot I_{\text{кор}} / F, \quad (8.9)$$

где $M_{\text{эк}}$ — молярная масса эквивалента металла, г/моль; $I_{\text{кор}}$ — величина коррозионного тока, А; F — число Фарадея, равное 96 500 Кл.

Если в уравнении (8.9) использовать величину плотности коррозионного тока, то скорость равномерной коррозии v_m в единицах массы на единицу поверхности металла в единицу времени выражается следующим образом:

$$v_m = \frac{M_{\text{эк}} \cdot i_{\text{кор}}}{F}, \quad (8.10)$$

где $i_{\text{кор}}$ — плотность коррозионного тока, А/м².

Например, для железа, окисляющегося до Fe²⁺, скорости коррозии 1 г/(м²·сут) соответствует значение плотности тока $i_{\text{кор}} = 0,04$ А/м². В таблице 8.2 приведены плотности коррозионных токов для других металлов.

Так как электрохимическая коррозия протекает через несколько взаимосвязанных стадий, то скорость ее зависит от скорости самой медленной стадии, называемой лимитирующей (контролирующей) стадией процесса. Все остальные стадии вынуждены иметь скорость, равную скорости лимитирующей стадии процесса. Поскольку кор-

Таблица 8.2

Плотность коррозионного тока, эквивалентная скорости равномерной коррозии 1 г/(м²·сут)

| Анодная реакция | Плотность тока, А/м ² | Анодная реакция | Плотность тока, А/м ² |
|----------------------------|----------------------------------|----------------------------|----------------------------------|
| Al – 3e → Al ³⁺ | 1,240 | Pb – 2e → Pb ²⁺ | 0,108 |
| Cd – 2e → Cd ²⁺ | 0,199 | Mg – 2e → Mg ²⁺ | 0,714 |
| Cu – 2e → Cu ²⁺ | 0,352 | Ni – 2e → Ni ²⁺ | 0,381 |
| Fe – 2e → Fe ²⁺ | 0,400 | Sn – 2e → Sn ²⁺ | 0,188 |
| Fe – 3e → Fe ³⁺ | 0,600 | Zn – 2e → Zn ²⁺ | 0,342 |

розионные элементы являются короткозамкнутыми микроэлементами, движение электронов в металле не может быть лимитирующей стадией процесса.

На рисунке 8.3 представлены различные типы коррозионных диаграмм. Для упрощения принималась линейная зависимость потенциала от тока.

Если лимитирующей стадией является реакция анодного окисления металла (анодный контроль), то коррозионный потенциал близок к потенциалу катода (рис. 8.3а).

Когда поляризация в основном обусловлена замедленностью катодного процесса (катодный контроль), то коррозионный потенциал близок к потенциалу анода (рис. 8.3б).

В случае если сопротивление электролита настолько велико, что результирующего тока недостаточно для заметной поляризации анодных и катодных участков, имеет место омический контроль (рис. 8.3в). Примером может служить металлическая поверхность, покрытая пористым изоляционным слоем. Коррозионный ток в этом случае определяется омическим падением напряжения в электролите, находящемся в порах покрытия.

Иногда одинаково поляризуются как катодные, так и анодные участки. Это явление называется смешанным контролем (рис. 8.3г).

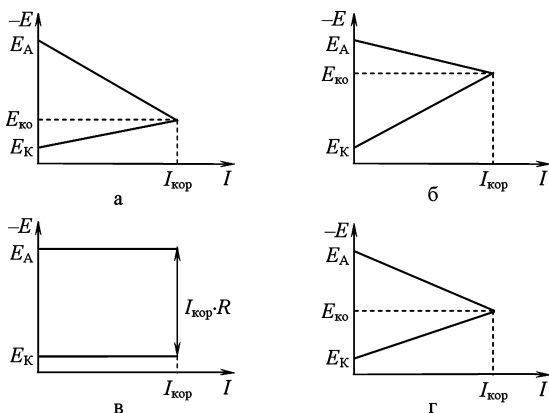
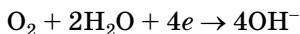
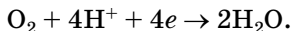


Рис. 8.3
Типы диаграмм с различным коррозионным контролем

Рассмотрим случай коррозии с лимитирующей катодной реакцией. Большинство металлов может корродировать с поглощением кислорода, причем реакция катодного восстановления кислорода часто бывает лимитирующей стадией коррозии:



или



Растворимость кислорода в воде и водных растворах мала; так, при 25°C и $p_{\text{O}_2} = 21 \text{ кПа}$ (парциальное давление кислорода в атмосфере) в воде может быть растворено $2,6 \cdot 10^{-7}$ моль/см³ кислорода. Поэтому катодное восстановление кислорода обычно лимитируется скоростью диффузии кислорода и реакция протекает с концентрационной поляризацией. Максимальная скорость восстановления кислорода и соответственно максимальная скорость коррозии определяется предельной плотностью тока $i_{\text{пр}}$ восстановления кислорода по уравнению

$$i_{\text{пр}} = 4F \cdot D_{\text{O}_2} \cdot c_{\text{O}_2} \cdot \delta^{-1}, \quad (8.11)$$

где D_{O_2} — коэффициент диффузии кислорода; c_{O_2} — концентрация кислорода в растворе; δ — толщина диффузионного слоя.

Скорость коррозии с кислородной деполяризацией растет с увеличением коэффициента диффузии, растворимости кислорода и при перемешивании раствора (уменьшается δ). Кривая зависимости скорости коррозии от температуры в системе, сообщающейся с атмосферой, проходит через максимум при $70\text{--}80^\circ\text{C}$. Это обусловлено увеличением коэффициента диффузии кислорода и уменьшением растворимости кислорода в воде при повышении температуры.

На рисунке 8.4 приведена поляризационная кривая катодного восстановления кисло-

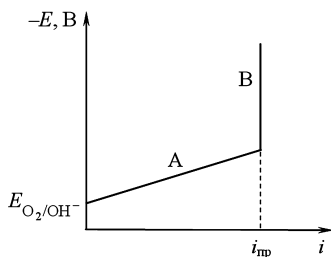


Рис. 8.4
Упрощенная кривая поляризации восстановления кислорода

рода. На первом участке кривой (А) поляризация обусловлена скоростью процесса электровосстановления кислорода. Второй, почти вертикально поднимающийся участок В, соответствует концентрационной поляризации, связанной с ограниченной скоростью диффузии кислорода к катоду.

Если на рисунок 8.4 наложить анодную поляризационную кривую, которая на практике имеет малый изгиб и небольшой наклон, то можно получить поляризационную диаграмму, часто называемую коррозионной диаграммой (рис. 8.5). Из рисунка видно, что максимальная скорость

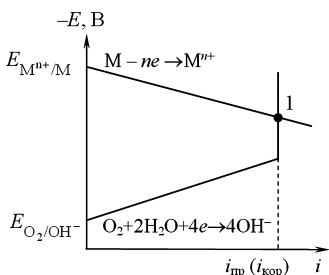


Рис. 8.5

Коррозионная диаграмма для процесса с кислородной деполаризацией (поглощением кислорода), определяемой диффузией кислорода

коррозии $i_{\text{кор}}$ совпадает с предельной плотностью тока $i_{\text{пр}}$, определяемой по уравнению (8.11). При уменьшении предельного тока точка пересечения анодной и катодной кривых (1) смещается влево, т. е. уменьшается скорость коррозии. В рассмотренном в диаграмме случае скорость коррозии при поглощении кислорода определяется его диффузией к поверхности катода D_{O_2} . Из уравнения (8.11) также видно,

что при уменьшении D_{O_2} точка пересечения также смещается влево.

Для борьбы с коррозией металла, контролируемой скоростью восстановления кислорода, следует снижать концентрацию кислорода, например введением восстановителя в раствор или снижением давления кислорода над раствором.

Если потенциал металла отрицательнее потенциала водородного электрода, то процесс коррозии протекает как с поглощением кислорода, так и с выделением водорода. В этом случае на катодной поляризационной кривой (рис. 8.6) появится третья часть (С), определяемая разрядным типом поляризации — выделением водорода на катоде. Схематически, упрощенная линейной зависимостью потен-

циала от тока, кривая катодной поляризации со смешанной депполяризацией выглядит так, как показано на рисунке. При наложении на рисунок 8.6 анодной кривой можно получить коррозионную диаграмму. По ней можно судить о характере катодного процесса и определить, идет ли этот процесс преимущественно с поглощением кислорода или с выделением водорода или оба эти процесса имеют соизмеримые скорости, а также (при поглощении кислорода) определяется ли коррозионный процесс скоростью ионизации кислорода или диффузией его к поверхности катода.

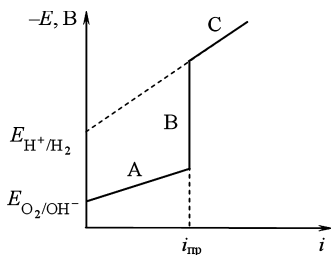


Рис. 8.6
Катодная поляризационная кривая

На рисунке 8.7 показана схематическая (т. е. с линейной зависимостью потенциала от тока) диаграмма для коррозионного процесса с выделением водорода, на что указывает точка пересечения поляризационных кривых, находящихся в области выделения водорода.

Очевидно, что если кислород в системе отсутствует или быстро расходуется в результате коррозии, например

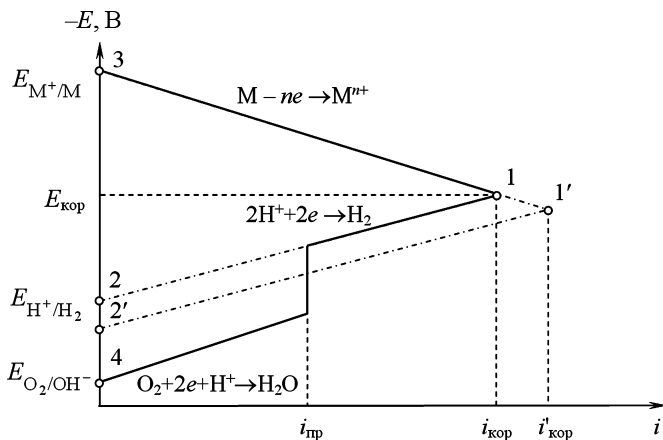


Рис. 8.7

Коррозионная диаграмма для процесса с выделением водорода

в закрытой системе, то коррозия протекает лишь с выделением водорода.

Однако из диаграммы видно, что и при наличии кислорода в системе скорость его восстановления в некоторых случаях мала по сравнению со скоростью выделения водорода, например в растворе кислоты на цинке, железе, марганце. При этом в первом приближении можно пренебречь скоростью коррозии за счет поглощения кислорода и говорить лишь о скорости коррозии с выделением водорода.

В отличие от процесса коррозии с поглощением кислорода стадия подвода ввиду большой подвижности ионов водорода не лимитирует реакцию катодного выделения водорода. Процесс лимитируется собственным электрохимическим восстановлением ионов водорода.

Скорость катодного выделения водорода возрастает с увеличением концентрации ионов водорода, т. е. снижением pH. На рисунке 8.7 в первом случае происходит смещение катодной кривой 1–2 в направлении более положительного значения потенциала, что приводит к смещению точки пересечения анодной и катодной кривой вправо до точки 1' и увеличения скорости коррозии от $i_{\text{кор}}$ до $i'_{\text{кор}}$.

Во втором случае происходит уменьшение наклона кривой 1–2 относительно точки 2, что также приводит к смещению точки 1 вправо, т. е. увеличению скорости коррозии.

На скорость катодного выделения водорода заметное влияние оказывает природа катодных участков. Некоторые металлы, находящиеся в составе корродирующего металла, например платина, кобальт, никель и др., катализируют выделение водорода, и катодный процесс на них протекает с высокими скоростями (наклон кривой 1–2 будет уменьшаться и точка 1 сместится вправо, т. е. $i_{\text{кор}}$ увеличится).

Другие металлы, например ртуть, свинец, кадмий, не катализируют или слабо катализируют катодное выделение водорода.

Влияние природы металла на скорость выделения водорода количественно можно оценить по перенапряжению на различных металлах.

Таким образом, скорость коррозии с выделением водорода может быть замедлена снижением температуры и увеличением рН среды, очисткой металла от примесей, катализирующих выделение водорода, а также изоляцией поверхности металла. Перемешивание раствора практически не влияет на скорость коррозии с выделением водорода.

До сих пор рассматривалась скорость коррозии, лимитируемая катодными реакциями. Однако иногда коррозия может контролироваться и анодными реакциями. Обычно это наблюдается на металлах, способных пассивироваться, таких как хром, алюминий, титан, цирконий, никель, тантал и др. *Пассивностью металла* называется состояние его повышенной коррозионной устойчивости, вызванное торможением анодного процесса в определенной области потенциалов.

На рисунке 8.8 представлена типичная пассивационная кривая металлов. При некотором потенциале $E_{\text{пас}}$ скорость растворения анода резко падает и металл переходит в пассивное состояние. Во всей области пассивности $i_{\text{кор}} = i_a$, который очень мал, т. е. в области пассивности, анодное растворение M протекает крайне медленно.

Согласно электрохимическому ряду напряжений пассивный металл может подвергаться коррозии, но практически не корродирует из-за того, что анодное растворение его протекает крайне медленно. Например, стандартные потенциалы алюминия ($E_{\text{Al}^{3+}/\text{Al}}^\circ = -1,66 \text{ В}$), циркония ($E_{\text{Zr}^{4+}/\text{Zr}}^\circ = -1,54 \text{ В}$), титана ($E_{\text{Ti}^{2+}/\text{Ti}}^\circ = -1,63 \text{ В}$), хрома ($E_{\text{Cr}^{3+}/\text{Cr}}^\circ = -0,74 \text{ В}$) значительно отрицательнее потенциалов кислородного и водородного электродов, поэтому можно было бы ожидать, что они будут корродировать как с выделением водорода, так и с поглощением кислорода. Однако они отличаются высокой коррозионной стойкостью вследствие склонности к пассивации. Пассивность в основном вызывается образованием

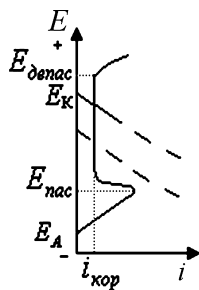


Рис. 8.8
Пассивационная кривая

на поверхности металла оксидных или иных защитных слоев, например Cr_2O_3 на хrome, TiO_2 на титане, Al_2O_3 на алюминии, Ta_2O_5 на тантале. Сильные окислители способствуют или даже вызывают пассивацию металлов. Вещества, вызывающие пассивацию металла, называют *пассиваторами коррозии*. Например, концентрированные кислоты HNO_3 , H_2SO_4 являются пассиваторами коррозии.

Итак, электрохимическая коррозия протекает через сопряженные процессы анодного растворения металла и катодного восстановления окислителя, обычно молекул кислорода или ионов водорода. Возможность протекания при коррозии того или иного катодного процесса определяется его потенциалом. Коррозия с поглощением кислорода лимитируется стадией диффузии кислорода и возрастает с увеличением его концентрации и при перемешивании и зависит от температуры. Коррозия с выделением водорода зависит от природы примесей в металле, от pH и возрастает с увеличением температуры. Некоторые металлы имеют склонность к пассивации вследствие образования защитных слоев.

8.4.

ЗАЩИТА МЕТАЛЛОВ ОТ КОРРОЗИИ

Коррозию металлов можно затормозить изменением потенциала металла, пассивированием металла, снижением концентрации окислителя, изоляцией поверхности металла от окислителя, изменением состава металла и др. При разработке методов защиты от коррозии используют указанные способы снижения скорости коррозии, которые меняются в зависимости от характера коррозии и условий ее протекания. Выбор способа определяется его эффективностью, а также экономической целесообразностью.

Все методы защиты условно делятся на следующие группы:

- легирование металлов;
- защитные покрытия (металлические, неметаллические);
- электрохимическая защита;
- изменение свойств коррозионной среды;
- рациональное конструирование изделий.

ЛЕГИРОВАНИЕ МЕТАЛЛОВ

Это эффективный (хотя и дорогой) метод повышения коррозионной стойкости металлов. При легировании в состав сплава вводят компоненты, вызывающие пассивацию металла.

Жаростойкость — стойкость по отношению к газовой коррозии при высоких температурах. Жаропрочность — свойства конструкционного материала сохранять высокую механическую прочность при значительном повышении температуры. Жаростойкость обычно обеспечивается легированием металлов и сплавов, например стали хромом, алюминием и кремнием. Эти элементы при высоких температурах окисляются энергичнее, чем железо, и образуют при этом плотные защитные пленки оксидов. Хром и кремний улучшают также жаропрочность сталей. Стали, легированные 4–9% хрома, молибденом или кремнием, применяют, например, в парогенераторо- и турбостроении. Сплав, содержащий 9–12% хрома, применяют для изготовления лопаток газовых турбин, деталей реактивных двигателей, в производстве двигателей внутреннего сгорания и т. п.

Сплавы Cr–Al–Fe обладают исключительно высокой жаростойкостью. Например, сплав, содержащий 30% Cr, 5% Al, 0,5% Si, устойчив на воздухе до 1300°C. Эти сплавы используют, в частности, в качестве материалов для изготовления спиралей и деталей нагревательных элементов печей сопротивления.

Легирование также используется с целью снижения скорости электрохимической коррозии, особенно коррозии с выделением водорода. К коррозионностойким сплавам, например, относятся нержавеющие стали, в которых легирующими компонентами служат хром, никель и другие металлы.

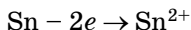
ЗАЩИТНЫЕ ПОКРЫТИЯ

Слои, искусственно создаваемые на поверхности металлических изделий и сооружений для предохранения их от коррозии, называются защитными покрытиями. Если наряду с защитой от коррозии покрытие служит также

для декоративных целей, его называют защитно-декоративным.

Выбор вида покрытия зависит от условий, в которых используется металл.

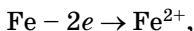
Металлические покрытия. Материалами для металлических защитных покрытий могут быть как чистые металлы (цинк, кадмий, алюминий, никель, медь, хром, серебро и др.), так и их сплавы (бронза, латунь и др.). По характеру поведения металлических покрытий при коррозии их можно разделить на катодные и анодные. К *катодным покрытиям* относятся покрытия, потенциалы которых в данной среде имеют более положительное значение, чем потенциал основного металла. В качестве примеров катодных покрытий на стали можно привести Cu, Ni. При повреждении покрытия (или наличии пор) возникает коррозионный элемент, в котором основной материал в поре служит анодом и растворяется, а материал покрытия — катодом, на котором выделяется водород или поглощается кислород. Примером катодного покрытия для стали может служить также олово — луженое железо, из которого изготавливают многие изделия, включая пищевые емкости. Стандартный потенциал олова составляет $E^\circ = -0,136$ В, а потенциал стали (железа) $E^\circ_{\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}} = -0,44$ В. Железо имеет более отрицательный потенциал, и при нарушении сплошности оловянного покрытия стальное изделие начнет корродировать. Если оловянное покрытие сплошное, то в нейтральной среде (рН 7) на воздухе ($\bar{p}_{\text{O}_2} = 1$) коррозия олова:



может протекать только с поглощением кислорода.

Равновесный потенциал восстановления кислорода в заданных условиях, в соответствии с уравнением (7.16) составляет $E_{\text{O}_2/\text{OH}^-} = 0,813$ В, т. е. является более положительным, чем потенциал олова. Коррозия с выделением водорода невозможна, так как равновесный потенциал восстановления водорода в этих условиях, в соответствии с уравнением (7.13), составляет $E_{\text{H}^+/\text{H}_2} = -0,414$ В, т. е. является более отрицательным, чем потенциал олова.

При нарушении же сплошности покрытия растворяется железо:



а на катодных участках выделяется водород и поглощается кислород. Следовательно, катодные покрытия могут защищать металл от коррозии лишь при отсутствии пор и повреждений покрытия.

Анодные покрытия имеют более отрицательный потенциал, чем потенциал основного металла. Примером анодного покрытия может служить цинк на стали. В этом случае основной металл будет катодом коррозионного элемента, поэтому он не корродирует. Потенциалы металлов зависят от состава растворов, поэтому при изменении состава раствора может меняться и характер покрытия. Так, покрытие стали оловом в растворе H_2SO_4 — катодное, а в растворе органических кислот — анодное.

Для получения металлических защитных покрытий применяются различные способы: электрохимический (гальванические покрытия), погружение в расплавленный металл, металлизация, термодиффузионный и химический. Из расплава получают покрытие цинка (горячее цинкование) и олова (горячее лужение).

Неметаллические защитные покрытия. Они могут быть как неорганическими, так и органическими. Защитное действие этих покрытий сводится в основном к изоляции металла от окружающей среды. В качестве неорганических покрытий применяют неорганические эмали, оксиды металлов, соединения хрома, фосфора и др. К органическим относятся лакокрасочные покрытия, покрытия смолами, пластмассами, полимерными пленками, резиной.

ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКАЯ ЗАЩИТА

Этот метод защиты основан на торможении анодных или катодных реакций коррозионного процесса.

Электрохимическая защита может осуществляться двумя способами:

а) присоединением к защищаемой конструкции металла с более отрицательным значением электродного потенциала — *протектора*;

б) катодной или анодной поляризацией за счет внешнего приложенного тока.

Особенно применима электрохимическая защита в коррозионных средах с хорошей ионной электрической проводимостью. Катодная поляризация используется для защиты от коррозии подземных трубопроводов, кабелей. Катодную защиту применяют также к шлюзовым воротам, подводным лодкам, водным резервуарам, морским трубопроводам и оборудованию химических заводов.

При протекторной защите к изделию подсоединяется металл или сплав, потенциал которого значительно отрицательнее потенциала изделия. В коррозионной среде металл протектора растворяется. В качестве протекторов

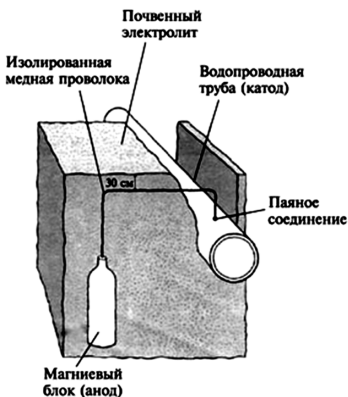
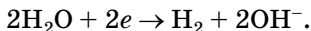


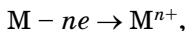
Рис. 8.9

Катодная протекторная защита

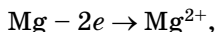
а на защищаемом стальном (Fe) изделии в почве (pH 7) протекает катодное восстановление окислителя:



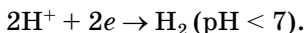
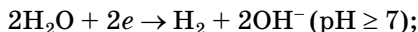
Сущность катодной поляризации заключается в том, что защищаемое изделие подключается к отрицательному полюсу внешнего источника постоянного тока, поэтому оно становится катодом, а анодом служит вспомогательный, обычно стальной электрод. Вспомогательный электрод (анод) растворяется



обычно используют Al, Mg, Zn и сплавы на их основе в виде пластин, брусков, непосредственно прикрепляются к защищаемому М-изделию. В коррозионной среде протектор — анод *разрушается*, а изделие — катод *остаётся неизменным*, на нем идет восстановление окислителя. Так, при использовании Mg-протектора (рис. 8.9) на нем идет процесс анодного окисления:



а на защищаемом сооружении (катоде) выделяется водород:



Внешний ток прикладывают к корродирующему металлу, на поверхности которого действуют локальные элементы (рис. 8.10).

Ток течет от вспомогательного анода к катодным и анодным участкам коррозионных элементов и возвращается в источник тока. Как только поляризация катодных участков внешним током достигает потенциала анода на всей поверхности металла, устанавливается одинаковый потенциал, и локальный ток больше не течет. Таким образом, пока к металлу приложен внешний ток, он не будет корродировать. Соответствующая коррозионная диаграмма представлена на рисунке 8.11, где $I_{\text{внеш}}$ — внешний ток, необходимый для полной защиты.

Если поляризация металла реально выше потенциала анода E_A , то скорость коррозии остается равной нулю. Суммарный ток на анодных участках течет из электролита в металл, вследствие чего ионы металла не могут перейти в раствор. Приложение тока выше требуемого не дает положительных результатов, а, наоборот, может повредить металл или покрытие. Поэтому на практике применяют токи, близкие к теоретическим.

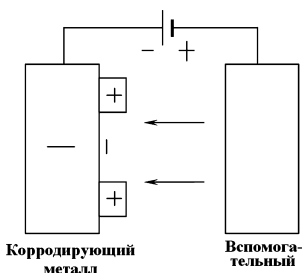


Рис. 8.10
Катодная защита —
наложение внешнего тока

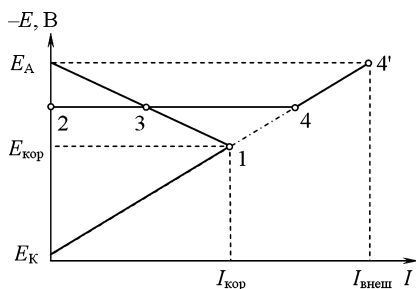
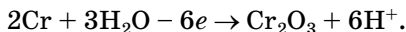


Рис. 8.11
Коррозионная диаграмма, иллюстрирующая принцип катодной защиты

Если приложенный ток ниже требуемого, частичная защита все же осуществляется. Например, если при наложении тока 2–4 (рис. 8.11) потенциал коррозии сместится до значения 2, то коррозионный ток уменьшится до 2–3. Общий ток при этом (коррозионный и внешний) равен 2–4. При увеличении внешнего тока 2–4 потенциал 2 смещается в более отрицательную область, а коррозионный ток 2–3 увеличивается. Наконец, когда точка 2 совпадает с E_A , коррозионный ток 2–3 становится равным нулю, а приложенный ток достигает значения $I_{\text{внеш}}$.

Разработана также защита металла от коррозии *наложением анодной поляризации*. При анодной защите защищаемый металл при растворении покрывается пассивной пленкой, например



Этот метод применим лишь к металлам и сплавам, способным легко пассивироваться при смещении их потенциала в положительную сторону. Анодную защиту применяют, например, для предотвращения коррозии нержавеющих сталей при контакте с серной кислотой.

ИЗМЕНЕНИЕ СВОЙСТВ КОРРОЗИОННОЙ СРЕДЫ

Для снижения агрессивности среды уменьшают концентрацию компонентов, опасных в коррозионном отношении. Например, в нейтральных средах коррозия обычно протекает с поглощением кислорода. Его удаляют деаэрацией (кипячение, барботаж инертного газа) или восстанавливают с помощью соответствующих восстановителей (сульфиты, гидразин и т. п.), например $\text{O}_2 + \text{N}_2\text{H}_4 = \text{N}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$. Агрессивность среды может уменьшаться также при снижении концентрации ионов H^+ , т. е. повышении pH (подщелачивании). Для защиты от коррозии широко применяют ингибиторы.

Ингибитором называется вещество, при добавлении которого в среду, где находится металл, значительно уменьшается скорость коррозии металла. Ингибиторы применяют главным образом в системах, работающих с постоянным или мало обновляемым объемом раствора, например в некоторых химических аппаратах, системах охлажде-

ния, парогенераторах и т. п. Особенно большое применение находят замедлители в процессах травления металлов для удаления с поверхности окалина или ржавчины.

По механизму своего действия на процесс электрохимической коррозии ингибиторы целесообразно разделить на анодные, катодные и экранирующие, т. е. изолирующие активную поверхность металла.

РАЦИОНАЛЬНОЕ КОНСТРУИРОВАНИЕ ИЗДЕЛИЙ

Оно должно исключать наличие или сокращать число и размеры особо опасных с точки зрения коррозии участков в изделиях или конструкциях (сварных швов, узких щелей, контактов разнородных по электродным потенциалам металлов и др.), а также предусматривать специальную защиту металла этих участков от коррозии.

Защита от коррозии блуждающими токами. Токи, отходящие от своего основного пути, называются блуждающими. Источниками блуждающих токов могут быть различные системы и устройства, работающие на постоянном токе, например железнодорожные пути электропоездов, заземления постоянного тока, установки для электросварки, электролизные ванны, системы катодной защиты и т. д.

Коррозия металлов под влиянием электрического тока от внешнего источника называется *электрокоррозией*. В качестве примера рассмотрим электрокоррозию подземного трубопровода во влажной почве. Схема возникновения блуждающего тока от трамвайной линии, где стальные рельсы используются для возвращения тока к генераторной станции, показана на рисунке 8.12. Вследствие плохого контакта между рельсами и недостаточной изоляции рельсов от земли часть возвращающегося тока отводится во влажную почву, особенно при наличии здесь путей с низким электросопротивлением, таких как подземные трубопроводы для газа или воды.

Главный поток электронов, посылаемых генератором постоянного тока (Γ), поступает на рельсы. В зоне K_1 возникает ответвление части тока из-за высокого омического сопротивления на стыке. Этот участок рельса становится

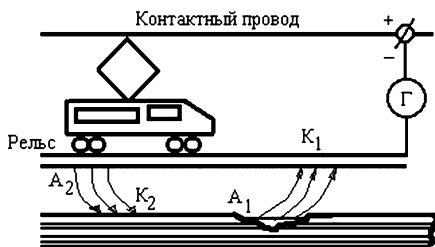


Рис. 8.12
Схема коррозии трубопровода
блуждающими токами

катодом по отношению к близко расположенному участку трубопровода. Ответвившиеся на этом участке (зона K_1) электроны связываются молекулами O_2 , находящимися во влажной почве (или ионами H^+ в достаточно кислых почвах). Одновременно с поверхности трубы в зоне A_1 во влажную почву переходят катионы железа. Этот участок трубопровода становится анодом и разрушается.

Далее электрический ток (после прохождения по трубе) возвращается в каком-либо участке рельса, причем катодом (K_2) будет теперь новый участок трубопровода, а анодом (A_2) — новый участок рельса. На участке A_2 рельсы растворяются, а на участке K_2 — восстанавливаются молекулы кислорода или ионы водорода почвы. При этом указанный поток пополняется точно таким же числом электронов, какое он потерял при своем разветвлении. Здесь приведена лишь упрощенная схема. В действительности процессы протекают сложнее. Коррозию блуждающими токами может, например, вызвать установленный на берегу дизель-генератор для сварки, соединенный заземленными проводами постоянного тока с находящимся в ремонте кораблем. Серьезные разрушения металла корпуса корабля могут возникать под воздействием той части тока, которая возвращается от сварочных электродов к береговой установке через корпус корабля и воду. В этом случае предпочтительнее устанавливать генератор на борту корабля и питать его переменным током, так как утечка в землю последнего вызывает менее сильную коррозию.

При низких плотностях блуждающего тока коррозия вследствие работы локальных микроэлементов протекает

одновременно с коррозией блуждающими токами. При высоких плотностях тока в некоторых средах может начаться выделение кислорода.

Борьба с коррозией блуждающими токами заключается прежде всего в их уменьшении. Для электрифицированных железных дорог, у которых рельсы служат обратными проводами, это достигается поддержанием в хорошем состоянии электрических контактов между рельсами и увеличением сопротивления между рельсами и почвой. Коррозия блуждающими токами прекращается при соединении металлическим проводником с низким сопротивлением эксплуатируемой трубы с рельсами в зонах K_1-A_1 (рис. 8.12). Это называется *дренажом*. В случае невозможности защиты с помощью дренажа закапывают параллельно рельсам специальный анод из чугунного лома и с помощью медного проводника присоединяют его к зоне K_1 . Блуждающие токи вызывают коррозию только этого специального анода, замена которого не вызывает затруднений. Когда применение специального анода не подавляет полностью коррозию, вызываемую блуждающими токами, пользуются катодной защитой.

Итак, к настоящему времени вследствие изучения механизма коррозии разработаны разнообразные методы защиты от коррозии, выбор которых определяется природой защищаемого металла, параметрами коррозионной среды и экономическими соображениями.

ПРИМЕРЫ РЕШЕНИЯ ЗАДАЧ

Задача 8.1. Во сколько раз возрастает толщина пленки при увеличении продолжительности равномерной газовой коррозии титана от 8 до 100 ч при температуре 300°C ?

Решение. На алюминии, хrome, титане (при $T < 350^\circ\text{C}$) и некоторых других металлах пленка оксида растет во времени τ по логарифмическому закону

$$\delta = k_3 \ln \tau + \text{const},$$

где δ — толщина пленки.

Соответственно

$$\delta_8 = k_3 \ln 8 + \text{const};$$

$$\delta_{100} = k_3 \ln 100 + \text{const}.$$

Отсюда следует, что толщина пленки (δ_8/δ_{100}) увеличивается 2,53 раза ($\ln(100/8) = 2,53$).

Задача 8.2. Определите скорость равномерной коррозии железа в ($\text{г}/\text{м}^2\cdot\text{год}$) и в ($\text{мм}/\text{год}$), если плотность коррозионного тока составляет $0,02 \text{ А}/\text{м}^2$.

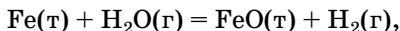
Решение. Скорость равномерной коррозии, выраженная в $\text{г}/\text{м}^2\cdot\text{с}$, равна

$$(M_{\text{эк}} \cdot i_{\text{кор}})/F,$$

где $M_{\text{эк}}$ — молярная масса эквивалента металла; $i_{\text{кор}}$ — плотность тока коррозии, равная отношению коррозионного тока к площади поверхности (I/S).

Умножая эту величину на число секунд в сутки (3600×24) и число дней в году (365), получим скорость коррозии в году ($\text{г}/\text{м}^2\cdot\text{год}$): $v = 170 \text{ г}/\text{м}^2\cdot\text{год}$. Для перевода этой размерности в $\text{мм}/\text{год}$ используем значение плотности железа $\rho = 7,87 \text{ г}/\text{см}^3$. После преобразования единиц получаем скорость, равную $v = 0,023 \text{ мм}/\text{год}$.

Задача 8.3. Определите термодинамическую возможность газовой коррозии изделия из углеродистой стали, протекающей по реакции



если это изделие эксплуатируется при 700°C под действием водяного пара с относительным давлением $\bar{p}_{\text{H}_2\text{O}} = 6$ и $\bar{p}_{\text{H}_2} = 1$.

Решение. Условием протекания реакции является $\Delta G < 0$. Энергия Гиббса для указанного процесса зависит от парциального давления окислительного компонента $\bar{p}_{\text{H}_2\text{O}}$ следующим образом (при $\bar{p}_{\text{H}_2} = 1$):

$$\Delta G_{T,\text{кор}} = \Delta G_{T,\text{кор}}^\circ - R \cdot T \cdot \ln \bar{p}_{\text{H}_2\text{O}}.$$

Стандартное значение энергии Гиббса $\Delta G_{T,\text{кор}}^\circ$ при температуре T можно рассчитать по формуле

$$\Delta G_{T,\text{кор}}^\circ = \Delta H_T^\circ - T \cdot \Delta S_T^\circ.$$

Допустим, что ΔH_T° и ΔS_T° не зависят от температуры, тогда

$$\Delta G_{973, \text{кор}}^\circ = \Delta H_{298}^\circ - 973 \cdot \Delta S_{298}^\circ,$$

где ΔH_{298}° и ΔS_{298}° определены по закону Гесса для заданной реакции:

$$\begin{aligned} \Delta H_{298}^\circ &= (\Delta H_{\text{FeO}}^\circ + \Delta H_{\text{H}_2}^\circ) - (\Delta H_{\text{Fe}}^\circ + \Delta H_{\text{H}_2\text{O}}^\circ) = \\ &= (-263,68 + 0) - (-241,84 + 0) = -21,84 \text{ кДж}; \\ \Delta S_{298}^\circ &= (S_{\text{FeO(т)}}^\circ + S_{\text{H}_2}^\circ) - (S_{\text{Fe(т)}}^\circ + S_{\text{H}_2\text{O}}^\circ) = \\ &= (58,79 + 130,6) - (27,15 + 188,84) = -26,61 \text{ Дж/К}. \end{aligned}$$

Следовательно,

$$\begin{aligned} \Delta G_{298}^\circ &= -21840 - 973 \cdot (-26,61) = 4051,5 \text{ Дж}; \\ \Delta G_{973, \text{кор}}^\circ &= 4051,5 - 8,314 \cdot 973 \cdot \ln 6 = -10404,36 \text{ Дж}. \end{aligned}$$

Поскольку $\Delta G_{973, \text{кор}}^\circ < 0$, то газовая коррозия изделия из низкоуглеродистой стали при температуре 700°C , относительных давлениях $\bar{p}_{\text{H}_2\text{O}} = 6$ и $\bar{p}_{\text{H}_2} = 1$ возможна.

Задача 8.4. Для предыдущей задачи определите диапазон относительных парциальных давлений водяного пара $\bar{p}_{\text{H}_2\text{O}}$ и диапазон температур для стандартных состояний, при которых коррозия невозможна.

Решение. Газовая коррозия не протекает, если $\Delta G_{T, \text{кор}}^\circ > 0$, т. е. диапазон относительных парциальных давлений можно определить из соотношения

$$\ln \bar{p}_{\text{H}_2\text{O}} < \Delta G_{T, \text{кор}}^\circ / RT,$$

откуда следует, что искомая величина $\bar{p}_{\text{H}_2\text{O}}$ зависит от температуры.

Например, для температуры 700°C коррозия не может протекать до следующих $\bar{p}_{\text{H}_2\text{O}}$:

$$\bar{p}_{\text{H}_2\text{O}} < e^{4051,5/(8,314 \cdot 973)} = 1,65 \text{ атм}.$$

При давлении водяного пара $\bar{p}_{\text{H}_2\text{O}} > 1,65 \text{ атм}$ и температуре 700°C коррозия протекает. С ростом температуры давление водяного пара, с которого начинается коррозия, уменьшается.

Диапазон температур, при которых коррозия невозможна при стандартных состояниях компонентов, можно определить из приближенного соотношения (см. гл. 3):

$$T < \frac{\Delta H_{298}^{\circ}}{\Delta S_{298}^{\circ}} = \frac{-21840}{-26,61} = 820,74 \text{ К.}$$

Задача 8.5. Возможна ли электрохимическая коррозия олова (Sn) в водном растворе при pH 6 при контакте с воздухом. Напишите уравнения реакций анодного и катодного процессов. При каких значениях pH возможна коррозия с выделением водорода?

Решение. Найдем стандартный электродный потенциал олова:

$$E_{\text{Sn}^{2+}/\text{Sn}}^{\circ} = -0,136 \text{ В.}$$

По уравнению Нернста определим равновесные потенциалы вероятных окислителей (H^{+} и O_2) при температуре 25°C , $\bar{p}_{\text{H}_2} = 1$, $\bar{p}_{\text{O}_2} = 0,21$:

$$E_{\text{H}^{+}/\text{H}_2} = -0,059\text{pH} = -0,059 \cdot 6 = -0,354 \text{ В;}$$

$$\begin{aligned} E_{\text{O}_2/\text{OH}^{-}} &= 1,227 - 0,059\text{pH} + 0,015 \cdot \lg 0,21 = \\ &= 1,227 - 0,059 \cdot 6 - 0,01 = 0,873 \text{ В.} \end{aligned}$$

Рассчитаем ЭДС предполагаемых коррозионных элементов:

$$1) E_{\text{Э}} = E_{\text{К}} - E_{\text{А}} = -0,354 - (-0,136) = -0,218 \text{ В} < 0,$$

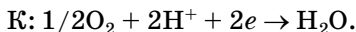
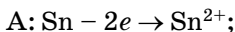
а значит, коррозия с выделением водорода невозможна.

ЭДС гальванического элемента $\text{Sn}-\text{O}_2$:

$$2) E_{\text{Э}} = E_{\text{К}} - E_{\text{А}} = 0,873 - (-0,136) = 1,009 \text{ В} > 0,$$

значит, коррозия с поглощением кислорода возможна.

Таким образом, уравнения реакций анодного и катодного процессов выглядит следующим образом:



Для выяснения диапазона значений pH, при которых возможна коррозия с водородной деполаризацией, решим неравенство

$$E_{\text{Э}} = E_{\text{К}} - E_{\text{А}} > 0.$$

После подстановки значений электродных потенциалов получим

$$-0,059\text{pH} - (-0,136) > 0.$$

Откуда следует, что при значениях $\text{pH} < 2,26$ ($0,136/0,059 = 2,26$) идет процесс с выделением водорода.

Задача 8.6. Определите, будет ли корродировать медь (Cu) в деаэрированном (без содержания кислорода) растворе CuSO_4 в кислом растворе с $\text{pH} 0$ и выделением водорода при его относительном давлении водорода $\bar{p}_{\text{H}_2} = 0,1$.

Решение. Стандартный потенциал меди составляет

$$E_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}}^{\circ} = +0,337 \text{ В},$$

а потенциал выделения водорода рассчитываем по уравнению Нернста:

$$E_{\text{H}^+/\text{H}_2} = -0,0295 \cdot \lg \bar{p}_{\text{H}_2} - 0,059\text{pH}.$$

После подстановки $\text{pH} = 0$ и $\bar{p}_{\text{H}_2} = 0,1$ получим

$$E_{\text{H}^+/\text{H}_2} = -0,0295 \text{ В}.$$

ЭДС возможного коррозионного ГЭ:

$$E_{\text{Э}} = E_{\text{К}} - E_{\text{А}} = -0,0295 - 0,337 < 0,$$

значит, коррозия протекать не будет.

Задача 8.7. Определить возможность электрохимической коррозии с водородной деполаризацией изделия из сплава Cu–Zn в водном растворе ZnSO_4 ($c = 0,01$ моль/л) при температуре 25°C . Как изменится ЭДС коррозионного элемента в результате концентрационной поляризации анода, если концентрация раствора возрастет до $0,05$ моль/л?

Решение. С учетом гидролиза соли, образованной слабым основанием и сильной кислотой, рассчитываем pH раствора соли:

$$\text{pH} \approx -\lg c_{\text{H}^+} = -\lg(\beta \cdot c_0) = -\lg \sqrt{\frac{K_{\text{В}}}{K_{\text{Д, Zn(OH)}_2}}} \cdot c_0 = 3,9.$$

Равновесный потенциал выделения водорода (в предположении, что его относительное давление равно 1) равен:

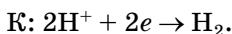
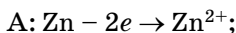
$$E_{\text{H}^+/\text{H}_2} = -0,059\text{pH} = -0,230 \text{ В}.$$

Для выбора корродируемого металла воспользуемся их стандартными потенциалами (см. Приложение 6):

$$E_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}}^{\circ} = 0,337 \text{ В};$$

$$E_{\text{Zn}}^{\circ} = -0,763 \text{ В}.$$

Так как потенциал меди значительно положительнее потенциала выделения водорода, то коррозия меди в этих условиях термодинамически невозможна, возможной является электрохимическая коррозия цинка. Запишем возможные процессы в коррозионном элементе:



Для расчета ЭДС указанного ГЭ уточним равновесные потенциалы окисления цинка, используя уравнение Нернста (см. гл. 7).

В растворе с $c = 0,01$ моль/л:

$$E_{\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}} = -0,763 + (0,059/2) \cdot \lg 10^{-2}.$$

При увеличении концентрации раствора ZnSO_4 его потенциал изменяется:

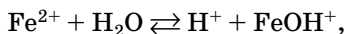
$$E_{\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}} = -0,763 + (0,059/2) \cdot \lg 5 \cdot 10^{-2}.$$

Учитывая, что $E_{\text{Э}} = E_{\text{К}} - E_{\text{А}}$, значение ЭДС, как видим, уменьшится на величину

$$\Delta E_{\text{Э}} = (0,059/2) \cdot \lg 5 = 0,02 \text{ В}.$$

Задача 8.8. Определить возможность электрохимической коррозии стального изделия (железа) в растворе FeCl_2 ($c = 0,1$ моль/л) при температуре $T = 298 \text{ К}$ и следующих относительных парциальных давлениях водорода и кислорода: $\bar{p}_{\text{H}_2} = 0,1$; $\bar{p}_{\text{O}_2} = 0,9$.

Решение. Указанная соль подвергается гидролизу. Учитывая 1-ю ступень гидролиза:



можно определить значение pH , величина которого, как видно из реакции, меньше 7, т. е. коррозия идет в подкисленной среде.

Найдем рН раствора, принимая активность ионов равной их концентрации:

$$\begin{aligned} \text{pH} &= -\lg a_{\text{H}^+} = -\lg(\beta \cdot c_0) = -\lg \sqrt{\frac{K_{\text{B}}}{K_{\text{Д,Fe(OH)}_2}}} \cdot c_0 = \\ &= -\lg \sqrt{\frac{10^{-14}}{1,3 \cdot 10^{-4}}} \cdot 0,1 = 5,11. \end{aligned}$$

Теперь можно определить равновесные электродные потенциалы вероятных окислителей:

$$\begin{aligned} E_{\text{H}^+/\text{H}_2} &= -0,059\text{pH} - 0,0295\lg \bar{p}_{\text{H}_2} = \\ &= -0,301 + 0,0295 = -0,372 \text{ В}; \\ E_{\text{O}_2/\text{OH}^-} &= 1,227 - 0,059\text{pH} + 0,0147 \cdot \lg \bar{p}_{\text{O}_2} = \\ &= 0,928 \text{ В}. \end{aligned}$$

Равновесный потенциал предполагаемого анода при 25°C:

$$\begin{aligned} E_{\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}} &= E_{\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}}^\circ + (0,059/2) \cdot \lg a_{\text{Fe}^{2+}} = \\ &= -0,44 - (0,059/2) \cdot 1 = -0,47 \text{ В}. \end{aligned}$$

Для случая, если окислитель — ионы водорода:

$$E_{\text{Э}} = E_{\text{К}} - E_{\text{А}} = -0,223 - (-0,47) = 0,247 \text{ В} > 0,$$

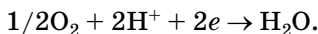
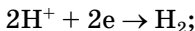
значит, коррозия с выделением водорода возможна.

Для случая, если окислитель — кислород:

$$E_{\text{Э}} = E_{\text{К}} - E_{\text{А}} = 0,928 - (-0,47) = 1,398 > 0,$$

значит, коррозия с поглощением кислорода также возможна.

Таким образом, коррозия железа термодинамически возможна с протеканием на катоде двух реакций:



Задача 8.9. Стальное изделие имеет цинковое покрытие. Какой из металлов будет окисляться при коррозии, если эта пара металлов попадет в нейтральную среду с рН 7? Подсчитайте ЭДС коррозионного элемента для стандартных состояний всех веществ. При каких значениях рН прекратится процесс выделения водорода?

Р е ш е н и е. В соответствии с данными Приложения 6 стандартный потенциал цинка составляет $E_{\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}}^{\circ} = -0,763 \text{ В}$, а потенциал железа $E_{\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}}^{\circ} = -0,44 \text{ В}$. Учитывая, что потенциал цинка отрицательнее потенциала железа, цинковое покрытие на железе является анодным покрытием. При этом железо не будет принимать участие в анодном процессе, т. е. не будет корродировать.

Равновесные потенциалы водорода и кислорода при их относительных парциальных давлениях, равных единице, определяем по уравнениям Нернста:

$$E_{\text{H}^+/\text{H}_2} = -0,059\text{pH} = -0,059 \cdot 7 = -0,413 \text{ В};$$
$$E_{\text{O}_2/\text{OH}^-} = 1,227 - 0,059\text{pH} = 1,227 - 0,059 \cdot 7 = 0,814 \text{ В}.$$

Рассчитываем ЭДС возможных коррозионных элементов:

$$1) E_{\text{Э}} = E_{\text{К}} - E_{\text{А}} = -0,413 - (-0,763) = 0,35 \text{ В} > 0.$$

Следовательно, процесс коррозии с выделением водорода на катодных участках ($2\text{H}_2\text{O} + 2e \rightarrow 2\text{OH}^- + \text{H}_2$) возможен.

$$2) E_{\text{Э}} = E_{\text{К}} - E_{\text{А}} = 0,814 - (-0,763) = 1,577 \text{ В} > 0.$$

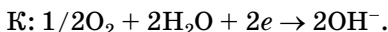
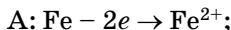
Следовательно, процесс коррозии с поглощением кислорода на катодных участках ($1/2\text{O}_2 + \text{H}_2\text{O} + 2e \rightarrow 2\text{OH}^-$) также возможен.

Из приведенных уравнений следует, что процесс выделения водорода прекратится, если $E_{\text{Э}} < 0$, т. е., когда разность $(E_{\text{К}} - E_{\text{А}}) = -0,059\text{pH} - (-0,763)$ станет меньше нуля. Это возможно при $\text{pH} < 12,9$.

Процесс коррозии цинка с поглощением кислорода будет иметь место при любых значениях pH.

Задача 8.10. При электрохимической коррозии стального (железного) изделия с поглощением кислорода за 2 мин работы коррозионного элемента образовалось 0,225 г $\text{Fe}(\text{OH})_2$, при этом процесс идет без выделения водорода. Вычислите объем кислорода при нормальных условиях, израсходованного на коррозию железа, коррозионный ток и массу растворенного металла.

Р е ш е н и е. Запишем процессы в коррозионном гальваническом элементе:



Рассчитаем количество моль эквивалентов образовавшегося $\text{Fe}(\text{OH})_2$:

$$n_{M_{\text{эк}}\text{Fe}(\text{OH})_2} = \frac{m_{\text{Fe}(\text{OH})_2}}{M_{\text{эк}}\text{Fe}(\text{OH})_2} = \frac{0,225}{45} = 5 \cdot 10^{-3}.$$

Согласно закону эквивалентов все вещества взаимодействуют в эквивалентных количествах, т. е.

$$n_{M_{\text{эк}}\text{Fe}(\text{OH})_2} = n_{M_{\text{эк}}\text{Fe}} = n_{M_{\text{эк}}\text{O}_2} = 5 \cdot 10^{-3}.$$

Тогда объем кислорода, израсходованного на коррозию железа:

$$V_{\text{O}_2} = n_{M_{\text{эк}}\text{O}_2} \cdot V_{\text{экO}_2} = 5 \cdot 10^{-3} \cdot 5,6 \text{ л} = 28 \text{ мл}.$$

По закону Фарадея:

1. Рассчитаем ток коррозионного элемента

$$I_{\text{кор}} = \frac{V_{\text{O}_2} \cdot F}{V_{\text{экO}_2} \cdot \tau} = \frac{28 \cdot 10^{-3} \text{ л} \cdot 96\,500 \text{ А} \cdot \text{с}}{5,6 \text{ л} \cdot 120 \text{ с}} = 4 \text{ А}.$$

2. Определим массу растворившегося Fe:

$$m_{\text{Fe}} = n_{\text{экFe}} \cdot M_{\text{экFe}} = 5 \cdot 10^{-3} \cdot 28 = 0,14 \text{ г}.$$

Задача 8.11. Напишите уравнение электрохимической коррозии сплава Cu–Zn при pH 12 и температуре $T = 298 \text{ К}$. Сколько и какого металла прокорродировало, если в процессе коррозии поглотилось 56 мл кислорода и выделилось 22,4 мл водорода? Определите, чему равен коррозионный ток, если продолжительность коррозии составила 2 мин. Предложите анодное покрытие для защиты сплава от электрохимической коррозии.

Р е ш е н и е. Потенциалы указанных металлов составляют:

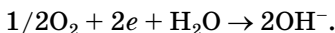
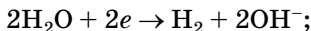
$$E_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}}^{\circ} = 0,337 \text{ В};$$

$$E_{\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}}^{\circ} = -0,763 \text{ В}.$$

Принимая, что коррозия протекает избирательно, в данном случае будут корродировать более электроотрицательные цинковые участки:



На катоде протекают реакции:



В соответствии с заданием количество моль эквивалентов кислорода составляет

$$n_{\text{экO}_2} = \frac{V_{\text{O}_2}}{V_{\text{экO}_2}} = \frac{56 \text{ мл}}{5,6 \cdot 10^3 \text{ мл}} = 10^{-2}.$$

Аналогично:

$$n_{\text{экH}_2} = \frac{22,4 \text{ мл}}{11,2 \cdot 10^3 \text{ мл}} = 2 \cdot 10^{-3}.$$

Таким образом, на катоде претерпело изменение (выделилось) $1,2 \cdot 10^{-2}$ моль эквивалентов вещества. По закону эквивалентов такое же количество цинка растворилось на аноде.

Масса прокорродировавшего цинка составила

$$m_{\text{Zn}} = n_{\text{экZn}} \cdot M_{\text{экZn}} = 1,2 \cdot 10^{-3} \cdot 32,5 = 0,039 \text{ г}.$$

Величина коррозионного тока определяется по закону Фарадея из следующего соотношения:

$$96\,500 \text{ А} \cdot \text{с/моль-экв} - 1M_{\text{эк}};$$

$$I_{\text{кор}} \cdot 120 \text{ с} - 1,2 \cdot 10^{-2} M_{\text{эк}}.$$

Откуда

$$I_{\text{кор}} = (96\,500 \text{ А} \cdot \text{с/моль-экв} \cdot 1,2 \cdot 10^{-2} \text{ моль-экв}) / 120 \text{ с} = 9,6 \text{ А}.$$

ЗАДАЧИ ДЛЯ САМОСТОЯТЕЛЬНОГО РЕШЕНИЯ

8.1. Определить скорость равномерной коррозии алюминия в [мм/год] и в [г/м²·год], если плотность коррозионного тока составляет 0,062 А/м².

8.2. Магний равномерно корродирует в морской воде со скоростью 1,45 г/(м²·сут). Каково значение скорости коррозии, выраженное в мм/год? Если с такой же скоро-

стью корродирует свинец, то каково соответствующее значение в мм/год?

8.3. Во сколько раз возрастает толщина пленки при увеличении продолжительности равномерной газовой коррозии титана от 0 до 200 ч при температуре: а) 700°C; б) 900°C?

8.4. Определите термодинамическую возможность газовой коррозии изделия из углеродистой стали (Fe) до Fe_2O_3 под действием кислорода, находящегося под относительным давлением $\bar{p}_{\text{O}_2} = 0,2$ и температуре 350°C.

8.5. Определите термодинамическую возможность газовой коррозии изделия из никеля (Ni) до NiO под действием кислорода и с относительным давлением $\bar{p}_{\text{O}_2} = 1,4$ и температуре 800°C. Определите парциальное давление кислорода, при котором прекращается газовая коррозия при указанной температуре.

8.6. Определите область температур, в которой невозможна коррозия железа (Fe) под действием H_2S до FeS в стандартном состоянии. Составьте уравнения процессов.

8.7. Определите область температур, при которой невозможна газовая коррозия алюминия (Al) под действием хлора в стандартном состоянии. Составьте уравнения процессов.

8.8. Объясните, почему в атмосферных условиях цинк корродирует, а золото нет? Ответ подтвердите расчетами.

8.9. Возможна ли коррозия олова в водном растворе с pH 6 при контакте с воздухом? При каких значениях pH возможна коррозия с выделением водорода?

8.10. Возможна ли электрохимическая коррозия свинца (Pb) в водном растворе при pH 6 при контакте с воздухом. Напишите уравнения реакций анодного и катодного процессов. При каких значениях pH возможна коррозия с выделением водорода?

8.11. Определите, будет ли корродировать медь (Cu) в деаэрированном (без содержания кислорода) растворе при pH 0.

8.12. Магний (Mg) корродирует в морской воде (pH 8) при контакте с воздухом. Напишите уравнения реакций анодного и катодного процессов.

8.13. Назовите металлы, которые могут корродировать с выделением водорода в водном растворе, имеющем рН: а) 2; б) 7; в) 10.

8.14. Назовите металлы, которые могут корродировать с поглощением кислорода в водном растворе, имеющем рН: а) 2; б) 5; в) 8.

8.15. Определите возможность электрохимической коррозии изделия из Pb в растворе $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ ($c = 0,02$ моль/л) при комнатной температуре при следующих относительных парциальных давлениях водорода и кислорода: $\bar{p}_{\text{H}_2} = 1,2$; $\bar{p}_{\text{O}_2} = 0,8$. Напишите уравнения анодного и катодного процессов.

8.16. Будет ли протекать электрохимическая коррозия изделия из Al в растворе AlCl_3 ($c = 0,02$ моль/л) при комнатной температуре, если относительные парциальные давления водорода и кислорода равны $\bar{p}_{\text{H}_2} = 1,2$ и $\bar{p}_{\text{O}_2} = 0,2$? Напишите уравнения анодного и катодного процессов.

8.17. Изделие из цинка погрузили в раствор ZnSO_4 ($c = 0,03$ моль/л) при 70°C . Будет ли цинк корродировать?

8.18. Определите возможность электрохимической коррозии гальванической пары Fe–Cd, погруженной в раствор FeCl_2 ($c = 0,01$ моль/л) при комнатной температуре, принимая коррозию избирательной. Как изменится ЭДС коррозионного элемента, если концентрация раствора возрастет до $0,02$ моль/л?

8.19. Будет ли протекать электрохимическая коррозия изделия пары Ni–Cu в растворе NiSO_4 , имеющем концентрацию $0,04$ моль/л при 25°C ? Как изменится ЭДС коррозионного элемента, если концентрация ионов Ni^{2+} возросла до $0,06$ моль/л?

8.20. Изделие из железа с алюминиевым покрытием погрузили в водный раствор AlCl_3 ($c = 0,01$ моль/л). Будет ли протекать коррозия этого изделия при комнатной температуре? Будет ли изменяться ЭДС и как, если концентрация раствора возрастает до $0,03$ моль/л?

8.21. Какое покрытие металла называется анодным и какое катодным? Назовите металлы, которые можно использовать для анодного и катодного покрытия железа во влажном воздухе и сильноокислой среде.

8.22. Приведите примеры катодных и анодных покрытий для кобальта. Составьте уравнения катодных и анодных процессов во влажном воздухе и в растворе соляной кислоты при нарушении целостности покрытия.

8.23. К какому типу покрытий относится олово на меди и на железе? Какие процессы будут протекать при атмосферной коррозии указанных пар при нейтральной среде? Напишите уравнения катодных и анодных реакций.

8.24. Железное изделие покрыто свинцом. Какое это покрытие — анодное или катодное? Составьте уравнения анодного и катодного процессов коррозии этого изделия при нарушении целостности покрытия во влажном воздухе и в растворе соляной кислоты.

8.25. Какой металл может служить протектором при защите железа от коррозии в водном растворе с pH 10 в контакте с воздухом. Напишите уравнения протекающих реакций.

8.26. Как происходит атмосферная коррозия луженого железа и луженой меди при нарушении покрытия? Составьте уравнения анодной и катодной реакции.

8.27. В чем сущность протекторной защиты металлов от коррозии? Приведите пример протекторной защиты железа в электролите, содержащем растворенный кислород. Составьте уравнения анодного и катодного процессов.

8.28. Напишите уравнения реакций электрохимической коррозии пары Fe–Pd при pH 10 и 25°C. Сколько и какого металла прокорродировало, если в процессе коррозии поглотилось 28 мл O_2 и выделилось 112 мл H_2 ? Определите, чему равен коррозионный ток, если продолжительность коррозии составляет 3,5 мин. Предположите анодное и катодное покрытие для защиты сплава от электрохимической коррозии.

8.29. Сколько и какого металла прокорродировало, если пара Cu–Zn находилась в среде с pH 12 в течение 2,5 мин при комнатной температуре. Установлено, что при этом выделилось 28 мл H_2 и поглотилось 56 мл O_2 . Предположите анодное и катодное покрытие для защиты сплава от электрохимической коррозии.

8.30. Какие анодные и катодные процессы протекают при коррозии Ni–Pt сплава при комнатной температуре, если при этом поглотилось 56 мл O_2 и выделилось 56 мл H_2 в течение 4 мин? Сплав помещен в среду с pH 2. Предположите анодные и катодные покрытия для защиты сплава от электрохимической коррозии.

МНОГОВАРИАНТНЫЕ ЗАДАЧИ

Для пары металлов из таблицы 8.3:

Таблица 8.3

Исходные данные

| № варианта | Пары металлов | pH | № варианта | Пары металлов | pH |
|---------------|------------------|----|---------------|------------------|----|
| 1 | Pb–Sn | 12 | 16 | Zn–Cd | 7 |
| 2 | Sn–Cu | 6 | 17 | Fe–Sn | 5 |
| 3 | Fe–Co | 10 | 18 | Fe–Cd | 4 |
| 4 | Cu–Co | 4 | 19 | Zn–Cu | 2 |
| 5 | Fe–Ni | 5 | 20 | Fe–Cu | 2 |
| 6 | Sn–Cd | 4 | 21 | Fe–Co | 4 |
| 7 | Cd–Cu | 12 | 22 | Fe–Ni | 8 |
| 8 | Zn–Ag | 10 | 23 | Sn–Ag | 10 |
| 9 | Cd–Pb | 6 | 24 | Cd–Cu | 7 |
| 10 | Fe–Cu | 5 | 25 | Pb–Cu | 12 |
| 11 | Fe–Pb | 3 | 26 | Cd–Ni | 4 |
| 12 | Sn–Ag | 4 | 27 | Zn–Ag | 11 |
| 13 | Zn–Ni | 5 | 28 | Pb–Sn | 4 |
| 14 | Mg–Ni | 10 | 29 | Cu–Zn | 2 |
| 15 | Zn–Sn | 8 | 30 | Sn–Cu | 9 |

1) определите, возможна ли коррозия металла из данной пары в водной среде с заданным pH при комнатной температуре;

- 2) напишите уравнения анодного и катодного процессов;
3) предложите для данной пары анодное и катодное покрытие. Изменятся ли, и если изменятся, то как, коррозионные процессы при нарушении сплошности покрытия. Запишите уравнения реакций.

**ОТВЕТЫ НА ЗАДАЧИ
ДЛЯ САМОСТОЯТЕЛЬНОГО РЕШЕНИЯ
К ГЛАВЕ 8**

8.1. 0,0676 мм/год; 0,5 г/м²·сут. **8.2.** 0,3 мм/год; 0,047 мм/год. **8.3.** а) В $\sqrt{20}$ раз; б) в 20 раз. **8.4.** Коррозия возможна. **8.5.** Коррозия возможна. Коррозия прекращается при $\bar{p}_{O_2} < 2,4 \cdot 10^{-4}$, т. е. идет практически при любых p_{O_2} . **8.6.** $T < 10^4$ К. **8.7.** $T < 3,57 \cdot 10^{-3}$ К. **8.9.** При pH < 2,3 процесс коррозии идет с выделением водорода. **8.10.** При pH < 2,14 процесс коррозии идет с выделением водорода. **8.11.** Не будет. **8.13.** Будут корродировать все металлы, потенциалы которых отрицательнее: а) -0,018 В; б) -0,413 В; в) -0,59 В. **8.14.** Будут корродировать все металлы, потенциал которых отрицательнее: а) 1,109 В; б) 0,932 В; в) 0,755 В. **8.15.** Возможна. **8.16.** Будет корродировать. **8.17.** Будет корродировать. **8.18.** ЭДС уменьшится на 9 мВ. **8.19.** ЭДС уменьшится на 5 мВ. **8.20.** ЭДС уменьшится на 5 мВ. **8.25.** Протектором является металл с потенциалом отрицательнее -0,44 В. **8.28.** 0,42 г Fe, $I = 6,85$ А. **8.29.** 0,4 г Zn. **8.30.** 0,45 г Ni.

ПРИЛОЖЕНИЯ

ПРИЛОЖЕНИЕ 1

Таблица П.1

Термодинамические характеристики некоторых веществ
при 298 К

| Вещество | $\Delta_f H^\circ$, кДж/моль | $\Delta_f G^\circ$, кДж/моль | S , Дж/(моль·К) |
|--|-------------------------------|-------------------------------|-------------------|
| Ag(к) | 0,00 | 0,00 | 42,69 |
| AgBr(к) | –99,16 | –94,9 | 107,1 |
| AgCl(к) | –127,07 | –109,7 | 96,11 |
| AgI | –64,2 | –66,3 | 144,2 |
| Ag ₂ O(к) | –30,56 | –10,82 | 121,81 |
| AgO(к) | –44,6 | –40,8 | 57,78 |
| Al(к) | 0,00 | 0,00 | 28,32 |
| Al ₂ O ₃ (к, корунд) | –1676 | –1580 | 50,94 |
| Au | 0,00 | 0,00 | 47,65 |
| AuCl ₃ (к) | –118,4 | –48,53 | 146,4 |
| Ba | 0,00 | 0,00 | 66,94 |
| BaO(к) | –557,9 | –528,4 | 70,29 |
| BaCO ₃ (к) | –1202 | –1139 | 112,1 |
| BaSO ₄ (к) | –1352 | –1465 | 131,8 |
| Be | 0,00 | 0,00 | 9,54 |
| BeO(к) | –598,7 | –581,6 | 14,1 |
| BeCO ₃ (к) | –983,6 | –944,7 | 199,4 |
| Bi | 0,00 | 0,00 | 56,9 |
| BiCl ₃ (к) | –379,1 | –318,9 | 189,5 |
| Br ₂ (ж) | 0,00 | 0,00 | 152,3 |
| Br ₂ (г) | 30,92 | 3,14 | 245,35 |
| C(алмаз) | 1,83 | 2,85 | 2,38 |

Продолжение табл. П.1

| Вещество | $\Delta_f H^\circ$, кДж/моль | $\Delta_f G^\circ$, кДж/моль | S , Дж/(моль·К) |
|-------------------------------------|-------------------------------|-------------------------------|-------------------|
| C(графит) | 0,00 | 0,00 | 5,74 |
| CO(г) | -110,5 | -137,14 | 197,54 |
| CO ₂ (г) | -393,51 | -394,38 | 213,68 |
| COCl ₂ (г) | -219,5 | -205,3 | 283,6 |
| CCl ₄ (г) | -106,7 | -63,95 | 309,7 |
| CH ₄ (г) | -74,85 | -50,79 | 186,19 |
| C ₂ H ₂ (г) | 226,75 | 209,2 | 200,8 |
| C ₂ H ₄ (г) | 52,28 | 68,11 | 219,4 |
| C ₂ H ₆ (г) | -84,68 | -32,89 | 229,5 |
| C ₃ H ₆ (г) | 20,42 | 62,7 | 226,9 |
| C ₃ H ₈ (г) | -104,0 | -23,49 | 269,9 |
| C ₄ H ₈ (г) | -0,13 | 71,5 | 307,4 |
| C ₄ H ₁₀ (г) | -124,7 | -17,15 | 310,0 |
| C ₆ H ₆ (г) | 82,93 | 129,7 | 269,2 |
| C ₆ H ₆ (ж) | 49 | 124,5 | 172,8 |
| CH ₃ OH(ж) | -238,6 | -166,23 | 126,8 |
| CH ₃ OH(г) | -201,2 | -161,9 | 239,7 |
| C ₂ H ₅ OH(г) | -235,3 | -167,4 | 278,0 |
| C ₂ H ₅ OH(ж) | -277,7 | -174,76 | 160,7 |
| CH ₃ COOH(ж) | -484,5 | -389,9 | 159,8 |
| CCl ₄ (г) | -106,7 | -64,0 | 309,7 |
| Ca(к) | 0,00 | 0,00 | 41,42 |
| CaCO ₃ (к) | -1207,1 | -1128,76 | 92,88 |
| CaCl ₂ (к) | -785,8 | -750,2 | 113,8 |
| CaO(к) | -635,5 | -604,2 | 39,7 |
| Ca(OH) ₂ (к) | -986,2 | -898,5 | 83,4 |
| CaSO ₄ (к) | -1424 | -1318,3 | 106,7 |

Продолжение табл. П.1

| Вещество | $\Delta_f H^\circ$, кДж/моль | $\Delta_f G^\circ$, кДж/моль | S , Дж/(моль·К) |
|---|-------------------------------|-------------------------------|-------------------|
| $\text{CaSO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}(\kappa)$ | -1762,3 | -1565,2 | 184,1 |
| $\text{Cd}(\kappa)$ | 0,00 | 0,00 | 51,76 |
| $\text{CdO}(\kappa)$ | -256,1 | -225,0 | 54,8 |
| $\text{Cd}(\text{OH})_2(\kappa)$ | -553,2 | -470,2 | 95,4 |
| $\text{Cl}_2(\text{r})$ | 0,00 | 0,00 | 222,96 |
| $\text{Cr}(\kappa)$ | 0,00 | 0,00 | 23,76 |
| $\text{Cr}_2\text{O}_3(\kappa)$ | -1141 | -1058 | 81,1 |
| $\text{CrO}_3(\kappa)$ | -594,5 | -505,8 | 72,0 |
| $\text{CuCl}(\kappa)$ | -133,6 | -116,0 | 91,2 |
| $\text{CuCl}_2(\kappa)$ | -172,4 | -131,4 | 118,8 |
| $\text{CuO}(\kappa)$ | -165 | -127,0 | 42,64 |
| $\text{CuS}(\kappa)$ | -48,5 | -48,9 | 66,5 |
| $\text{F}_2(\text{r})$ | 0,00 | 0,00 | 202,9 |
| $\text{Fe}(\kappa)$ | 0,00 | 0,00 | 27,15 |
| $\text{FeCO}_3(\kappa)$ | -747,7 | -673,9 | 92,88 |
| $\text{FeCl}_2(\kappa)$ | -341,0 | -301,7 | 120,1 |
| $\text{FeCl}_3(\kappa)$ | -390,8 | -328,7 | 154,4 |
| $\text{FeO}(\kappa)$ | -263,8 | -244,3 | 58,79 |
| $\text{Fe}_2\text{O}_3(\kappa)$ | -822,16 | -740,98 | 89,96 |
| $\text{Fe}_3\text{O}_4(\kappa)$ | -1117,7 | -1014,2 | 146,4 |
| $\text{FeS}(\kappa)$ | -95,1 | -97,6 | 67,4 |
| $\text{H}(\text{r})$ | 217,94 | 203,26 | 114,6 |
| $\text{H}_2(\text{r})$ | 0,00 | 0,00 | 130,58 |
| $\text{HBr}(\text{r})$ | -35,98 | -53,5 | 198,5 |
| $\text{HCl}(\text{r})$ | -92,3 | -95,27 | 186,69 |
| $\text{HCl}(\text{p})$ | -166,9 | -131,2 | 56,5 |
| $\text{HF}(\text{r})$ | -268,61 | -270,7 | 173,51 |

Продолжение табл. П.1

| Вещество | $\Delta_f H^\circ$, кДж/моль | $\Delta_f G^\circ$, кДж/моль | S , Дж/(моль·К) |
|---------------------------------------|-------------------------------|-------------------------------|-------------------|
| HI(г) | 25,94 | 1,3 | 206,3 |
| HNO ₃ (ж) | -174,3 | -80,3 | 156,6 |
| H ₂ O(г) | -241,82 | -228,61 | 188,7 |
| H ₂ O(ж) | -285,84 | -237,2 | 70,08 |
| H ₂ O(к) | -291,85 | -235,5 | 44,1 |
| H ₂ O ₂ (ж) | -187,8 | -120,4 | 109,6 |
| H ₂ S(г) | -20,17 | -33,01 | 205,6 |
| H ₂ SO ₄ (ж) | -811,3 | -690,3 | 156,9 |
| H ₃ PO ₄ (ж) | -1271,9 | -1147,25 | 200,8 |
| Hg(ж) | 0,00 | 0,00 | 77,4 |
| HgO(к) | -90,8 | -58,3 | 70,3 |
| HgCl ₂ (к) | -230,1 | -185,8 | 144,35 |
| Hg ₂ Cl ₂ (к) | -264,85 | -210,7 | 185,8 |
| I ₂ (к) | 0,00 | 0,00 | 116,73 |
| I ₂ (г) | 62,24 | 19,4 | 260,58 |
| KCl(к) | -435,9 | -408,3 | 82,7 |
| K ₂ O(к) | -361,5 | -333,5 | 94,0 |
| KOH(к) | -425,8 | -380,2 | 59,41 |
| LiOH(к) | -487,8 | -443,9 | 42,7 |
| Li ₂ O(к) | -598,7 | -562,1 | 37,9 |
| Mg(к) | 0,00 | 0,00 | 32,55 |
| MgCl ₂ (к) | -641,6 | -592,1 | 89,6 |
| MgO(к) | -601,24 | -569,4 | 26,94 |
| Mg(OH) ₂ (к) | -924,7 | -833,8 | 63,14 |
| Mg(NO ₃) ₂ (к) | -789,6 | -588,4 | 164,0 |
| MgCO ₃ (к) | -1112,9 | -1029,3 | 65,69 |
| MgSO ₄ (к) | -1278,2 | -1173,6 | 9163 |

Продолжение табл. П.1

| Вещество | $\Delta_f H^\circ$, кДж/моль | $\Delta_f G^\circ$, кДж/моль | S , Дж/(моль·К) |
|---|-------------------------------|-------------------------------|-------------------|
| Mn(к) | 0,00 | 0,00 | 31,76 |
| MnO ₂ (к) | -519,4 | -464,8 | 53,14 |
| MnSO ₄ (к) | -1063,7 | -956,0 | 112,1 |
| Mo(к) | 0,00 | 0,00 | 28,6 |
| MoO ₃ (к) | -754,5 | -677,6 | 78,2 |
| N ₂ | 0,00 | 0,00 | 191,5 |
| NH ₃ (г) | -46,19 | -16,66 | 192,5 |
| N ₂ H ₄ (ж) | 50,4 | 149,2 | 121,3 |
| NH ₄ OH(р) | -361,2 | -254,2 | 165,4 |
| NH ₄ Cl(к) | -314,4 | -203,0 | 94,6 |
| (NH ₄) ₂ SO ₄ (к) | -1179,3 | -900,3 | 220,3 |
| NO(г) | 90,37 | 86,71 | 210,62 |
| NO ₂ (г) | 33,5 | 51,8 | 240,45 |
| N ₂ O ₄ (г) | 9,66 | 98,28 | 304,3 |
| Na(к) | 0,00 | 0,00 | 51,0 |
| NaF(к) | -572,8 | -542,6 | 51,17 |
| NaCl(к) | -410,9 | -384,0 | 72,33 |
| Na ₂ O(к) | -415,9 | -376,6 | 72,8 |
| NaOH(к) | -427,8 | -381,1 | 64,18 |
| Na ₂ SO ₄ (к) | -1384,6 | -1266,8 | 149,4 |
| Na ₂ CO ₃ (к) | -1130,9 | -1047,7 | 136,0 |
| NaNO ₃ (р) | -446,2 | -372,4 | 207,0 |
| Ni(к) | 0,00 | 0,00 | 29,86 |
| NiO | -239,7 | -211,7 | 38,0 |
| O ₂ (г) | 0,00 | 0,00 | 205,04 |
| O ₃ (г) | 142,3 | 163,4 | 238,8 |
| O(г) | 247,5 | 230,1 | 161,0 |

Продолжение табл. П.1

| Вещество | $\Delta_f H^\circ$, кДж/моль | $\Delta_f G^\circ$, кДж/моль | S , Дж/(моль·К) |
|-------------------------------------|-------------------------------|-------------------------------|-------------------|
| P(к, белый) | 0,00 | 0,00 | 41,1 |
| P(к, красный) | -18,4 | -13,8 | 22,8 |
| PCl ₃ (г) | -306,5 | 286,3 | 311,7 |
| PCl ₅ (г) | -592,0 | -545,2 | 324,6 |
| Pb(к) | 0,00 | 0,00 | 64,9 |
| PbCl ₂ (к) | -359,1 | -314,56 | 136,4 |
| PbO(к) | -217,9 | -188,5 | 69,45 |
| PbSO ₄ (к) | -918,1 | -811,2 | 147,28 |
| PbO ₂ (к) | -276,6 | -219,0 | 76,44 |
| S(к, ромб.) | 0,00 | 0,00 | 31,88 |
| SO ₂ (г) | -296,9 | -300,4 | 248,1 |
| SO ₃ (г) | -395,2 | -370,4 | 256,23 |
| SO ₂ Cl ₂ (ж) | -389,1 | -315,8 | 217,2 |
| Si(к) | 0,00 | 0,00 | 18,7 |
| SiO ₂ (α-кварц) | -859,4 | -805,2 | 41,84 |
| SiCl ₄ (г) | -609,6 | -569,9 | 331,4 |
| SiH ₄ (г) | -61,9 | -39,3 | 203,8 |
| Sn(к, белый) | 0,00 | 0,00 | 51,55 |
| SnO ₂ (к) | -580,7 | -418,4 | 52,3 |
| Ta(к) | 0,00 | 0,00 | 41,4 |
| Ta ₂ O ₅ (к) | -2045,1 | -1922,5 | 143,1 |
| Ti(к) | 0,00 | 0,00 | 30,6 |
| TiCl ₄ (г) | -758,9 | -714,0 | 353,1 |
| TiCl ₄ (ж) | -800,0 | -124,0 | 252,7 |
| TiO ₂ (к, рутил) | -941,0 | -881,6 | 50,2 |
| W(к) | 0,00 | 0,00 | 33,5 |
| WO ₃ (к) | -840,3 | -763,4 | 83,3 |

Продолжение табл. П.1

| Вещество | $\Delta_f H^\circ$, кДж/моль | $\Delta_f G^\circ$, кДж/моль | S , Дж/(моль·К) |
|-----------------------|-------------------------------|-------------------------------|-------------------|
| Zn(к) | 0,00 | 0,00 | 41,59 |
| ZnO(к) | −349,0 | −318,2 | 43,5 |
| ZnCl ₂ (к) | −415,9 | −369,2 | 108,4 |
| ZnS(к) | −201,0 | −239,8 | 57,7 |
| ZnSO ₄ (к) | −978,2 | −870,2 | 124,6 |
| Zr(к) | 0,00 | 0,00 | 38,4 |
| ZrO ₂ (к) | −1762,3 | −1565,2 | 184,1 |

ПРИЛОЖЕНИЕ 2

Таблица П.2

**Термодинамические характеристики некоторых ионов
в водных растворах при 298 К**

| Ион | $\Delta_f G^\circ$, кДж/моль | $\Delta_f H^\circ$, кДж/моль | Ион | $\Delta_f G^\circ$, кДж/моль | $\Delta_f H^\circ$, кДж/моль |
|----------------------------------|----------------------------------|----------------------------------|-------------------------------|----------------------------------|----------------------------------|
| Ag ⁺ | 77,10 | 105,75 | HSO ₃ ⁻ | -527,30 | -627,98 |
| Al ³⁺ | -489,80 | -529,69 | HSO ₄ ⁻ | -752,87 | -885,75 |
| Ba ²⁺ | -547,50 | -524,05 | I ⁻ | -51,76 | -55,94 |
| Br ⁻ | -104,04 | -121,50 | IO ₃ ⁻ | -135,60 | -230,10 |
| CH ₃ COO ⁻ | -369,37 | -485,67 | K ⁺ | -282,62 | -252,17 |
| CN ⁻ | 171,58 | 150,62 | Li ⁺ | -292,86 | -278,45 |
| CO ₃ ²⁻ | -527,60 | -676,64 | Mg ²⁺ | -455,24 | -461,75 |
| Ca ²⁺ | -552,70 | -542,66 | Mn ²⁺ | -229,91 | -22050 |
| Cd ²⁺ | -77,65 | -75,31 | MnO ₄ ⁻ | -425,10 | -518,40 |
| Cl ⁻ | -131,29 | -167,07 | NH ₄ ⁺ | -79,50 | -132,80 |
| ClO ₃ ⁻ | -0,19 | -95,56 | NO ₂ ⁻ | -35,35 | -106,30 |
| Co ²⁺ | -53,64 | -56,61 | NO ₃ ⁻ | -110,80 | -206,57 |
| Cr ³⁺ | -223,06 | -235,91 | Na ⁺ | -261,90 | -229,94 |
| CrO ₄ ²⁻ | -720,91 | -875,42 | Ni ²⁺ | -45,56 | -53,14 |
| Cs ⁺ | -291,96 | -258,08 | OH ⁻ | -157,35 | -229,94 |
| Cu ⁺ | 50,00 | 72,80 | PO ₄ ³⁻ | -1025,50 | -1284,1 |
| Cu ²⁺ | 65,56 | 66,94 | Pb ²⁺ | -24,30 | 1,63 |
| F ⁻ | -276,48 | -333,84 | Rb ⁺ | -282,21 | -246,40 |
| Fe ²⁺ | -84,88 | -87,86 | S ²⁻ | 85,40 | 32,64 |
| Fe ³⁺ | -10,54 | -47,70 | Sn ²⁺ | -26,24 | -10,23 |
| H ⁺ | 0,0 | 0,0 | SO ₄ ²⁻ | -742,99 | -907,51 |
| HCOO ⁻ | -334,70 | -410,00 | Sr ²⁺ | -560,97 | -545,51 |
| HCO ₃ ⁻ | -587,06 | -691,11 | Tl ⁺ | -32,43 | 5,52 |
| Hg ²⁺ | 164,68 | 173,47 | Zn ²⁺ | -147,16 | -153,64 |
| HS ⁻ | 12,59 | 17,66 | | | |

ПРИЛОЖЕНИЕ 3

Таблица П.3

**Константы диссоциации некоторых слабых электролитов
в водных растворах при 298 К**

| Электролит | K_d | Электролит | K_d |
|---|--|---|--|
| Азотистая кислота HNO_2 | $4,6 \cdot 10^{-4}$ | Угольная кислота H_2CO_3 | $K_1 = 4,5 \cdot 10^{-7}$ $K_2 = 4,8 \cdot 10^{-11}$ |
| Алюминиевая кислота HAlO_2 | $K_1 = 6 \cdot 10^{-13}$ | Уксусная кислота CH_3COOH | $1,8 \cdot 10^{-5}$ |
| Борная кислота H_3BO_3 | $K_1 = 5,8 \cdot 10^{-10}$ $K_2 = 1,8 \cdot 10^{-13}$ $K_3 = 1,6 \cdot 10^{-14}$ | Хлорноватистая кислота HOCl | $5 \cdot 10^{-8}$ |
| Бромноватистая кислота HOBr | $2,1 \cdot 10^{-9}$ | Фосфорная кислота H_3PO_4 | $K_1 = 7,5 \cdot 10^{-3}$ $K_2 = 6,3 \cdot 10^{-8}$ $K_3 = 1,3 \cdot 10^{-12}$ |
| Кремниевая кислота H_2SiO_3 | $K_1 = 2,2 \cdot 10^{-10}$ $K_2 = 1,6 \cdot 10^{-12}$ | Фтороводородная кислота HF | $6,6 \cdot 10^{-4}$ |
| Муравьиная кислота HCOOH | $1,8 \cdot 10^{-4}$ | Циановодородная кислота HCN | $7,9 \cdot 10^{-10}$ |
| Селеноводородная кислота H_2Se | $K_1 = 1,7 \cdot 10^{-4}$ $K_2 = 1 \cdot 10^{-11}$ | Щавелевая кислота $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ | $K_1 = 5,4 \cdot 10^{-2}$ $K_2 = 5,4 \cdot 10^{-5}$ |
| Сернистая кислота H_2SO_3 | $K_1 = 1,7 \cdot 10^{-2}$ $K_2 = 6,3 \cdot 10^{-8}$ | Аммония гидроксид NH_4OH | $1,8 \cdot 10^{-5}$ |
| Сероводородная кислота H_2S | $K_1 = 1,1 \cdot 10^{-7}$ $K_2 = 1 \cdot 10^{-14}$ | Вода H_2O | $1,8 \cdot 10^{-16}$ |
| Теллуристая кислота H_2TeO_3 | $K_1 = 3 \cdot 10^{-3}$ $K_2 = 2 \cdot 10^{-8}$ | Алюминия гидроксид $\text{Al}(\text{OH})_3$ | $K_3 = 1,38 \cdot 10^{-9}$ |
| Теллуриоводородная кислота H_2Te | $K_1 = 1 \cdot 10^{-3}$ $K_2 = 1 \cdot 10^{-11}$ | Железа (II) гидроксид $\text{Fe}(\text{OH})_2$ | $K_2 = 1,3 \cdot 10^{-4}$ |

Продолжение табл. П.3

| Электролит | K_d | Электролит | K_d |
|---|--|---------------------------------------|--|
| Железа (III) гидроксид $Fe(OH)_3$ | $K_2 = 1,82 \cdot 10^{-11}$ $K_3 = 1,35 \cdot 10^{-12}$ | Хрома гидроксид $Cr(OH)_3$ | $K_3 = 1 \cdot 10^{-10}$ |
| Меди гидроксид $Cu(OH)_2$ | $K_2 = 3,4 \cdot 10^{-7}$ | Цинка гидроксид $Zn(OH)_2$ | $K_1 = 4,4 \cdot 10^{-5}$ $K_2 = 1,5 \cdot 10^{-9}$ |
| Никеля гидроксид $Ni(OH)_2$ | $K_2 = 2,5 \cdot 10^{-5}$ | Кадмия гидроксид $Cd(OH)_2^*$ | $K_2 = 5 \cdot 10^{-3}$ |
| Серебра гидроксид $AgOH$ | $1,1 \cdot 10^{-4}$ | Марганца гидроксид $Mn(OH)_2^*$ | $K_2 = 5 \cdot 10^{-4}$ |
| Свинца гидроксид $Pb(OH)_2$ | $K_1 = 9,6 \cdot 10^{-4}$ $K_2 = 3 \cdot 10^{-8}$ | | |

Примечание. * K_d определены при 303 К.

ПРИЛОЖЕНИЕ 4

Таблица П.4

Произведения растворимости труднорастворимых в воде соединений при 298 К

| Вещество | ПР | Вещество | ПР |
|----------------------------------|-----------------------|---|-----------------------|
| AgCl | $1,6 \cdot 10^{-10}$ | NiS* | $1,1 \cdot 10^{-27}$ |
| Ag ₂ CrO ₄ | $1,1 \cdot 10^{-12}$ | PbCl ₂ | $2,12 \cdot 10^{-5}$ |
| AgI | $9,7 \cdot 10^{-17}$ | PbI ₂ | $9,8 \cdot 10^{-9}$ |
| Ag ₂ SO ₄ | $7,7 \cdot 10^{-5}$ | PbSO ₄ | $1,6 \cdot 10^{-8}$ |
| AgBr | $4,4 \cdot 10^{-13}$ | PbS | $3,6 \cdot 10^{-29}$ |
| Ag ₂ S | $1,6 \cdot 10^{-49}$ | ZnS | $7,4 \cdot 10^{-27}$ |
| BaCrO ₄ | $2,3 \cdot 10^{-10}$ | HgS* | $4 \cdot 10^{-58}$ |
| BaCO ₃ | $8,1 \cdot 10^{-9}$ | AgOH | $1,93 \cdot 10^{-8}$ |
| BaSO ₄ | $1,08 \cdot 10^{-10}$ | Al(OH) ₃ | $5,1 \cdot 10^{-33}$ |
| MgCO ₃ | $1 \cdot 10^{-5}$ | Cr(OH) ₃ | $6,7 \cdot 10^{-31}$ |
| CaCO ₃ | $4,8 \cdot 10^{-9}$ | Fe(OH) ₂ | $1,65 \cdot 10^{-15}$ |
| CaSO ₄ | $6,1 \cdot 10^{-5}$ | Fe(OH) ₃ | $3,8 \cdot 10^{-38}$ |
| CaF ₂ | $4 \cdot 10^{-11}$ | Mg(OH) ₂ | $5,5 \cdot 10^{-12}$ |
| CdS | $1,2 \cdot 10^{-28}$ | Ni(OH) ₂ | $1,6 \cdot 10^{-14}$ |
| CuS | $4 \cdot 10^{-38}$ | Cu(OH) ₂ * | $5 \cdot 10^{-19}$ |
| FeS | $3,7 \cdot 10^{-19}$ | Pb(OH) ₂ | $1 \cdot 10^{-15}$ |
| Fe ₂ S ₃ * | $1 \cdot 10^{-88}$ | Zn(OH) ₂ | $1,3 \cdot 10^{-17}$ |
| MnS | $2 \cdot 10^{-15}$ | Ca ₃ (PO ₄) ₂ | $1 \cdot 10^{-25}$ |
| SrSO ₄ | $3,2 \cdot 10^{-7}$ | | |

Примечание. * ПР определены при 293 К.

ПРИЛОЖЕНИЕ 5

Таблица П.5

**Константы нестойкости некоторых комплексных ионов
при указанных температурах**

| Комплексный ион | $T, ^\circ\text{C}$ | K_H | Комплексный ион | $T, ^\circ\text{C}$ | K_H |
|--|---------------------|-----------------------|--|---------------------|-----------------------|
| $[\text{AgEn}^+]^+$ | 20 | $2 \cdot 10^{-5}$ | $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ | 25 | $1 \cdot 10^{-24}$ |
| $[\text{AgCl}_2]^-$ | 25 | $1,76 \cdot 10^{-5}$ | $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$ | 25 | $1 \cdot 10^{-31}$ |
| $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$ | 30 | $9,3 \cdot 10^{-8}$ | $[\text{HgCl}_4]^{2-}$ | 25 | $8,5 \cdot 10^{-16}$ |
| $[\text{AgBr}_2]^-$ | 25 | $7,8 \cdot 10^{-8}$ | $[\text{Hg}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ | 22 | $5,3 \cdot 10^{-20}$ |
| $[\text{AgEDTA}^{**}]^{3-}$ | 20 | $4,8 \cdot 10^{-8}$ | $[\text{HgBr}_4]^{2-}$ | 25 | $1 \cdot 10^{-21}$ |
| $[\text{Ag}(\text{S}_2\text{O}_3)_2]^{3-}$ | 20 | $2,5 \cdot 10^{-14}$ | $[\text{HgI}_4]^{2-}$ | 25 | $1,48 \cdot 10^{-30}$ |
| $[\text{Ag}(\text{CN})_2]^-$ | 18 | $8 \cdot 10^{-22}$ | $[\text{Hg}(\text{CN})_4]^{2-}$ | 25 | $4 \cdot 10^{-42}$ |
| $[\text{AlF}_6]^{3-}$ | 25 | $1,44 \cdot 10^{-20}$ | $[\text{MgEDTA}]^{2-}$ | 20 | $2,4 \cdot 10^{-9}$ |
| $[\text{CaEDTA}]^{2-}$ | 20 | $2,58 \cdot 10^{-11}$ | $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ | 25 | $1,12 \cdot 10^{-8}$ |
| $[\text{Cd}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ | 25 | $7,56 \cdot 10^{-8}$ | $[\text{Ni}(\text{CN})_4]^{2-}$ | 25 | $1,8 \cdot 10^{-14}$ |
| $[\text{CdEDTA}]^{2-}$ | 20 | $3,3 \cdot 10^{-17}$ | $[\text{Ni}(\text{En})_2]^{2+}$ | 25 | $8,32 \cdot 10^{-15}$ |
| $[\text{Cd}(\text{En})_2]^{2+}$ | 25 | $6 \cdot 10^{-11}$ | $[\text{NiEDTA}]^{2-}$ | 20 | $3,54 \cdot 10^{-19}$ |
| $[\text{Cd}(\text{CN})_4]^{2+}$ | 25 | $1,41 \cdot 10^{-19}$ | $[\text{PbBr}_4]^{2-}$ | 25 | $1 \cdot 10^{-3}$ |
| $[\text{Co}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ | 30 | $2,8 \cdot 10^{-6}$ | $[\text{PbI}_3]^-$ | 25 | $2,22 \cdot 10^{-5}$ |
| $[\text{Co}(\text{En})_2]^{2+}$ | 25 | $2,19 \cdot 10^{-11}$ | $[\text{Pb}(\text{P}_2\text{O}_7)_2]^{6-}$ | 25 | $4,74 \cdot 10^{-6}$ |
| $[\text{CoEDTA}]^{2-}$ | 20 | $7,9 \cdot 10^{-14}$ | $[\text{Zn}(\text{P}_2\text{O}_7)_2]^{6-}$ | 25 | $3,4 \cdot 10^{-7}$ |
| $[\text{Cu}(\text{P}_2\text{O}_7)_2]^{6-}$ | 25 | $1 \cdot 10^{-9}$ | $[\text{Zn}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ | 30 | $3,46 \cdot 10^{-10}$ |
| $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ | 30 | $2,14 \cdot 10^{-13}$ | $[\text{Zn}(\text{En})_2]^{2+}$ | 25 | $8,5 \cdot 10^{-12}$ |
| $[\text{CuEDTA}]^{2-}$ | 20 | $1,6 \cdot 10^{-19}$ | $[\text{Zn}(\text{OH})_4]^{2-}$ | 25 | $3,6 \cdot 10^{-16}$ |
| $[\text{Cu}(\text{En})_2]^{2+}$ | 25 | $7,41 \cdot 10^{-21}$ | $[\text{ZnEDTA}]^{2-}$ | 20 | $3,2 \cdot 10^{-17}$ |
| $[\text{Cu}(\text{CN})_4]^{2-}$ | 25 | $9,6 \cdot 10^{-29}$ | $[\text{Zn}(\text{CN})_4]^{2-}$ | 18 | $1,3 \cdot 10^{-17}$ |

Примечания. * En — этилендиамин: $\text{NH}_2\text{—CH}_2\text{—CH}_2\text{—NH}_2$. * EDTA — этилендиаминотетрауксусная кислота (комплексон):
 $(\text{HCOO—CH}_2)_2\text{=N—CH}_2\text{—CH}_2\text{—N=(CH}_2\text{—COOH)}_2$.

ПРИЛОЖЕНИЕ 6

Таблица П.6

Стандартные потенциалы металлических и газовых электродов при $T = 298 \text{ K}$

| Электрод | Электродная реакция | $E^\circ, \text{В}$ |
|----------------------------|--|---------------------|
| Li^+/Li | $\text{Li}^+ + e \rightleftharpoons \text{Li}$ | -3,045 |
| Rb^+/Rb | $\text{Pb}^+ + e \rightleftharpoons \text{Pb}$ | -2,925 |
| K^+/K | $\text{K}^+ + e \rightleftharpoons \text{K}$ | -2,925 |
| Cs^+/Cs | $\text{Cs}^+ + e \rightleftharpoons \text{Cs}$ | -2,923 |
| Ra^{2+}/Ra | $\text{Ra}^{2+} + 2e \rightleftharpoons \text{Ra}$ | -2,916 |
| Ba^{2+}/Ba | $\text{Ba}^{2+} + 2e \rightleftharpoons \text{Ba}$ | -2,906 |
| Ca^{2+}/Ca | $\text{Ca}^{2+} + 2e \rightleftharpoons \text{Ca}$ | -2,866 |
| Na^+/Na | $\text{Na}^+ + e \rightleftharpoons \text{Na}$ | -2,714 |
| La^{3+}/La | $\text{La}^{3+} + 3e \rightleftharpoons \text{La}$ | -2,522 |
| Mg^{2+}/Mg | $\text{Mg}^{2+} + 2e \rightleftharpoons \text{Mg}$ | -2,363 |
| Be^{2+}/Be | $\text{Be}^{2+} + 2e \rightleftharpoons \text{Be}$ | -1,847 |
| Al^{3+}/Al | $\text{Al}^{3+} + 3e \rightleftharpoons \text{Al}$ | -1,662 |
| Ti^{2+}/Ti | $\text{Ti}^{2+} + 2e \rightleftharpoons \text{Ti}$ | -1,628 |
| V^{2+}/V | $\text{V}^{2+} + 2e \rightleftharpoons \text{V}$ | -1,186 |
| Mn^{2+}/Mn | $\text{Mn}^{2+} + 2e \rightleftharpoons \text{Mn}$ | -1,180 |
| Cr^{2+}/Cr | $\text{Cr}^{2+} + 2e \rightleftharpoons \text{Cr}$ | -0,913 |
| Zn^{2+}/Zn | $\text{Zn}^{2+} + 2e \rightleftharpoons \text{Zn}$ | -0,763 |
| Cr^{3+}/Cr | $\text{Cr}^{3+} + 3e \rightleftharpoons \text{Cr}$ | -0,744 |
| Fe^{2+}/Fe | $\text{Fe}^{2+} + 2e \rightleftharpoons \text{Fe}$ | -0,440 |

Продолжение табл. П.6

| Электрод | Электродная реакция | E° , В |
|----------------------------------|---|---------------|
| Cd ²⁺ /Cd | $\text{Cd}^{2+} + 2e \rightleftharpoons \text{Cd}$ | -0,403 |
| Co ²⁺ /Co | $\text{Co}^{2+} + 2e \rightleftharpoons \text{Co}$ | -0,277 |
| Ni ²⁺ /Ni | $\text{Ni}^{2+} + 2e \rightleftharpoons \text{Ni}$ | -0,250 |
| Sn ²⁺ /Sn | $\text{Sn}^{2+} + 2e \rightleftharpoons \text{Sn}$ | -0,136 |
| Pb ²⁺ /Pb | $\text{Pb}^{2+} + 2e \rightleftharpoons \text{Pb}$ | -0,126 |
| Fe ³⁺ /Fe | $\text{Fe}^{3+} + 3e \rightleftharpoons \text{Fe}$ | -0,036 |
| H ⁺ /H ₂ | $\text{H}^+ + e \rightleftharpoons 1/2\text{H}_2$ | 0,000 |
| Ge ²⁺ /Ge | $\text{Ge}^{2+} + 2e \rightleftharpoons \text{Ge}$ | 0,010 |
| Cu ²⁺ /Cu | $\text{Cu}^{2+} + 2e \rightleftharpoons \text{Cu}$ | 0,337 |
| O ₂ /OH ⁻ | $1/2\text{O}_2 + \text{H}_2\text{O} + 2e \rightleftharpoons 2\text{OH}^-$ | 0,401 |
| Cu ⁺ /Cu | $\text{Cu}^+ + e \rightleftharpoons \text{Cu}$ | 0,521 |
| Ag ⁺ /Ag | $\text{Ag}^+ + e \rightleftharpoons \text{Ag}$ | 0,799 |
| Hg ²⁺ /Hg | $\text{Hg}^{2+} + 2e \rightleftharpoons \text{Hg}$ | 0,854 |
| Pd ²⁺ /Pd | $\text{Pd}^{2+} + 2e \rightleftharpoons \text{Pd}$ | 0,987 |
| Br ₂ /Br ⁻ | $1/2\text{Br}_2 + e \rightleftharpoons \text{Br}^-$ | 1,065 |
| Pt ²⁺ /Pt | $\text{Pt}^{2+} + 2e \rightleftharpoons \text{Pt}$ | 1,200 |
| O ₂ /H ₂ O | $\text{O}_2 + 4\text{H}^+ + 4e \rightleftharpoons 2\text{H}_2\text{O}$ | 1,229 |
| Cl ₂ /Cl ⁻ | $1/2\text{Cl}_2 + e \rightleftharpoons \text{Cl}^-$ | 1,359 |
| Au ³⁺ /Au | $\text{Au}^{3+} + 3e \rightleftharpoons \text{Au}$ | 1,498 |
| Au ⁺ /Au | $\text{Au}^+ + e \rightleftharpoons \text{Au}$ | 1,691 |
| H ₂ /H ⁻ | $1/2\text{H}_2 + e \rightleftharpoons \text{H}^-$ | 2,200 |
| F ₂ /F ⁻ | $1/2\text{F}_2 + e \rightleftharpoons \text{F}^-$ | 2,866 |

ПРИЛОЖЕНИЕ 7

Таблица П.7

Стандартные окислительно-восстановительные потенциалы
при $T = 298 \text{ K}$

| Электродная реакция | $E^\circ, \text{В}$ |
|--|---------------------|
| $\text{Cr}^{3+} + e \rightleftharpoons \text{Cr}^{2+}$ | -0,408 |
| $\text{In}^{3+} + e \rightleftharpoons \text{In}^{2+}$ | -0,400 |
| $\text{Ti}^{3+} + e \rightleftharpoons \text{Ti}^{2+}$ | -0,368 |
| $\text{V}^{3+} + e \rightleftharpoons \text{V}^{2+}$ | -0,256 |
| $\text{Sn}^{4+} + 2e \rightleftharpoons \text{Sn}^{2+}$ | 0,150 |
| $\text{Cu}^{2+} + e \rightleftharpoons \text{Cu}^+$ | 0,153 |
| $\text{SO}_4^{2-} + 10\text{H}^+ + 8e \rightleftharpoons \text{H}_2\text{S}(\text{p}) + 4\text{H}_2\text{O}$ | 0,303 |
| $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-} + e \rightleftharpoons [\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ | 0,360 |
| $\text{I}_3^- + 2e \rightleftharpoons 3\text{I}^-$ | 0,536 |
| $\text{Fe}^{3+} + e \rightleftharpoons \text{Fe}^{2+}$ | 0,77 |
| $\text{HNO}_3(\text{p}) + 9\text{H}^+ + 8e \rightleftharpoons \text{NH}_4^+ + 3\text{H}_2\text{O}$ | 0,920 |
| $2\text{Hg}^+ + 2e \rightleftharpoons \text{Hg}_2^{2+}$ | 0,920 |
| $\text{NO}_3^- + 2\text{H}^+ + 2e \rightleftharpoons \text{NO}_2^- + \text{H}_2\text{O}$ | 0,940 |
| $\text{ClO}_4^- + 2\text{H}^+ + 2e \rightleftharpoons \text{ClO}_3^- + \text{H}_2\text{O}$ | 1,190 |
| $\text{Tl}^{3+} + 2e \rightleftharpoons \text{Tl}^+$ | 1,250 |
| $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} + 14\text{H}^+ + 6e \rightleftharpoons 2\text{Cr}^{3+} + 7\text{H}_2\text{O}$ | 1,330 |
| $\text{PbO}_2 + 4\text{H}^+ + 2e \rightleftharpoons \text{Pb}^{2+} + 2\text{H}_2\text{O}$ | 1,455 |
| $\text{MnO}_4^- + 8\text{H}^+ + 5e \rightleftharpoons \text{Mn}^{2+} + 4\text{H}_2\text{O}$ | 1,510 |
| $\text{PbO}_2 + 4\text{H}^+ + \text{SO}_4^{2-} + 2e \rightleftharpoons \text{PbSO}_4 + 2\text{H}_2\text{O}$ | 1,685 |
| $\text{H}_2\text{O}_2(\text{p}) + 2\text{H}^+ + 2e \rightleftharpoons 2\text{H}_2\text{O}$ | 1,776 |
| $\text{Co}^{3+} + e \rightleftharpoons \text{Co}^{2+}$ | 1,810 |
| $\text{S}_2\text{O}_8^{2-} + 2e \rightleftharpoons 2\text{SO}_4^{2-}$ | 2,010 |

ПРИЛОЖЕНИЕ 8

Таблица П.8

Константы в уравнении Тафеля (В) для реакции катодного выделения водорода
на металлах при 298 К и $i = 1 \text{ А/см}^2$

| Металл | Константы в растворах, В | | | | Металл | Константы в растворах, В | | | |
|--------|--------------------------|----------|----------|----------|--------|--------------------------|----------|----------|----------|
| | кислотных | | щелочных | | | кислотных | | щелочных | |
| | <i>a</i> | <i>b</i> | <i>a</i> | <i>b</i> | | <i>a</i> | <i>b</i> | <i>a</i> | <i>b</i> |
| Pt | 0,10 | 0,03 | 0,31 | 0,10 | Ag | 0,95 | 0,10 | 0,73 | 0,12 |
| Pd | 0,24 | 0,03 | 0,53 | 0,13 | Sn | 1,20 | 0,13 | 1,28 | 0,23 |
| Co | 0,62 | 0,14 | 0,60 | 0,14 | Zn | 1,24 | 0,12 | 1,20 | 0,12 |
| Ni | 0,63 | 0,10 | 0,65 | 0,10 | Cd | 1,40 | 0,18 | 1,05 | 0,16 |
| Fe | 0,70 | 0,12 | 0,76 | 0,11 | Hg | 1,41 | 0,11 | 1,54 | 0,11 |
| Cu | 0,86 | 0,12 | 0,96 | 0,12 | Pb | 1,56 | 0,11 | 1,36 | 0,25 |

ПРИЛОЖЕНИЕ 9

Таблица П.9

Параметры некоторых первичных элементов

| Электрохимическая система | Растворитель | Среднее напряжение, В | Удельная энергия | | Сохраняемость, годы |
|--|-------------------|-----------------------|------------------|----------|---------------------|
| | | | Вт·ч/кг | Вт·ч/м³ | |
| Zn NH ₄ Cl MnO ₂ | Вода | 1,1–1,3 | 45–60 | 100–130 | 0,5–2 |
| Zn KOH MnO ₂ | Вода | 1,3–1,3 | 60–90 | 150–210 | 1,5–3 |
| Zn KOH O ₂ , C | Вода | 1,1–1,25 | 100–200 | 300–500 | 2–3 |
| Zn KOH AgO | Вода | 1,5–1,6 | 110–130 | 200–300 | 2–3 |
| Mg NaCl CuCl | Вода | 1,1–1,3 | 30–60 | 60–100 | до 10 |
| Li LiClO ₄ FeS ₂ | ПК–ДМЭ* | 1,5–1,6 | 130–200 | 260–400 | 5 |
| Li LiClO ₄ MnO ₂ | ПК | 2,8–3 | 150–300 | 300–600 | 5–10 |
| Li LiAlCl ₄ SOCl ₂ | SOCl ₂ | 3–3,5 | 300–600 | 500–1100 | 5–10 |

Примечания. * ПК — пропиленкарбонат; ДМЭ — диметоксиэтан.

Таблица П.10

Параметры аккумуляторов

| Электрохимическая система | Среднее напряжение, В | Удельная энергия | | КПД, % | Наработка, циклы |
|--|-----------------------|------------------|---------|--------|------------------|
| | | Вт·ч/кг | Вт·ч/м³ | | |
| Pb H ₂ SO ₄ PbO ₂ | 1,8–2 | 10–35 | 20–75 | 70–80 | 300*–1000* |
| Cd KOH NiOOH | 1,2–1,24 | 10–38 | 40–80 | 55–65 | 500–2500 |
| Fe KOH NiOOH | 1,2–1,3 | 20–35 | 40–75 | 50–55 | 500–2500 |
| MH _x KOH NiOOH | 1,2–1,26 | 40–70 | 60–120 | 60–70 | до 500 |
| Zn KOH NiOOH | 1,5–1,6 | 50–70 | 100–150 | 70–75 | 200–300 |
| Zn ZnBr ₂ Br ₂ , C | 1,65–1,75 | 40–80 | 20–40 | 65–75 | 500 |
| Na Na ₂ OxAl ₂ O ₃ S | 1,5–1,8 | 100–150 | 180–250 | 70–75 | 500–1000 |
| Li _x C LiAsF ₆ ,ЭК + ДЭКLi _x CoO ₂ *** | 2,5–3 | 80–120 | 160–200 | 60–70 | до 500 |

Примечания. * Стартерный; ** стационарный; *** ЭК — этиленкарбонат; ДЭК — диэтилкарбонат.

ПРИЛОЖЕНИЕ 11

Таблица П.11

**Константы нестойкости некоторых комплексных ионов
при указанных температурах**

| Комплексный ион | $T, ^\circ\text{C}$ | $K_{\text{н}}$ | Комплексный ион | $T, ^\circ\text{C}$ | $K_{\text{н}}$ |
|--|---------------------|-----------------------|--|---------------------|-----------------------|
| $[\text{AgEn}^+]^+$ | 20 | $2 \cdot 10^{-5}$ | $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ | 25 | $1 \cdot 10^{-24}$ |
| $[\text{AgCl}_2]^-$ | 25 | $1,76 \cdot 10^{-5}$ | $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$ | 25 | $1 \cdot 10^{-31}$ |
| $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$ | 30 | $9,3 \cdot 10^{-8}$ | $[\text{HgCl}_4]^{2-}$ | 25 | $8,5 \cdot 10^{-16}$ |
| $[\text{AgBr}_2]^-$ | 25 | $7,8 \cdot 10^{-8}$ | $[\text{Hg}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ | 22 | $5,3 \cdot 10^{-20}$ |
| $[\text{AgEDTA}^{**}]^{3-}$ | 20 | $4,8 \cdot 10^{-8}$ | $[\text{HgBr}_4]^{2-}$ | 25 | $1 \cdot 10^{-21}$ |
| $[\text{Ag}(\text{S}_2\text{O}_3)_2]^{3-}$ | 20 | $2,5 \cdot 10^{-14}$ | $[\text{HgI}_4]^{2-}$ | 25 | $1,48 \cdot 10^{-30}$ |
| $[\text{Ag}(\text{CN})_2]^-$ | 18 | $8 \cdot 10^{-22}$ | $[\text{Hg}(\text{CN})_4]^{2-}$ | 25 | $4 \cdot 10^{-42}$ |
| $[\text{AlF}_6]^{3-}$ | 25 | $1,44 \cdot 10^{-20}$ | $[\text{MgEDTA}]^{2-}$ | 20 | $2,4 \cdot 10^{-9}$ |
| $[\text{CaEDTA}]^{2-}$ | 20 | $2,58 \cdot 10^{-11}$ | $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ | 25 | $1,12 \cdot 10^{-8}$ |
| $[\text{Cd}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ | 25 | $7,56 \cdot 10^{-8}$ | $[\text{Ni}(\text{CN})_4]^{2-}$ | 25 | $1,8 \cdot 10^{-14}$ |
| $[\text{CdEDTA}]^{2-}$ | 20 | $3,3 \cdot 10^{-17}$ | $[\text{Ni}(\text{En})_2]^{2+}$ | 25 | $8,32 \cdot 10^{-15}$ |
| $[\text{Cd}(\text{En})_2]^{2+}$ | 25 | $6 \cdot 10^{-11}$ | $[\text{NiEDTA}]^{2-}$ | 20 | $3,54 \cdot 10^{-19}$ |
| $[\text{Cd}(\text{CN})_4]^{2+}$ | 25 | $1,41 \cdot 10^{-19}$ | $[\text{PbBr}_4]^{2-}$ | 25 | $1 \cdot 10^{-3}$ |
| $[\text{Co}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ | 30 | $2,8 \cdot 10^{-6}$ | $[\text{PbI}_3]^-$ | 25 | $2,22 \cdot 10^{-5}$ |
| $[\text{Co}(\text{En})_2]^{2+}$ | 25 | $2,19 \cdot 10^{-11}$ | $[\text{Pb}(\text{P}_2\text{O}_7)_2]^{6-}$ | 25 | $4,74 \cdot 10^{-6}$ |
| $[\text{CoEDTA}]^{2-}$ | 20 | $7,9 \cdot 10^{-14}$ | $[\text{Zn}(\text{P}_2\text{O}_7)_2]^{6-}$ | 25 | $3,4 \cdot 10^{-7}$ |
| $[\text{Cu}(\text{P}_2\text{O}_7)_2]^{6-}$ | 25 | $1 \cdot 10^{-9}$ | $[\text{Zn}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ | 30 | $3,46 \cdot 10^{-10}$ |
| $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ | 30 | $2,14 \cdot 10^{-13}$ | $[\text{Zn}(\text{En})_2]^{2+}$ | 25 | $8,5 \cdot 10^{-12}$ |
| $[\text{CuEDTA}]^{2-}$ | 20 | $1,6 \cdot 10^{-19}$ | $[\text{Zn}(\text{OH})_4]^{2-}$ | 25 | $3,6 \cdot 10^{-16}$ |
| $[\text{Cu}(\text{En})_2]^{2+}$ | 25 | $7,41 \cdot 10^{-21}$ | $[\text{ZnEDTA}]^{2-}$ | 20 | $3,2 \cdot 10^{-17}$ |
| $[\text{Cu}(\text{CN})_4]^{2-}$ | 25 | $9,6 \cdot 10^{-29}$ | $[\text{Zn}(\text{CN})_4]^{2-}$ | 18 | $1,3 \cdot 10^{-17}$ |

Примечания. * En — этилендиамин: $\text{NH}_2\text{—CH}_2\text{—CH}_2\text{—NH}_2$. * EDTA — этилендиаминотетрауксусная кислота (комплексон):
 $(\text{HCOO—CH}_2)_2\text{=N—CH}_2\text{—CH}_2\text{—N=(CH}_2\text{—COOH)}_2$.

ЛИТЕРАТУРА

ОСНОВНАЯ

1. *Ахметов, Н. С.* Общая и неорганическая химия. — СПб. : Лань, 2014.
2. Задачи и упражнения по общей химии / под ред. Н. В. Коровина. — М. : Высш. шк., 2007.
3. *Зайцев, О. С.* Общая химия. — М. : Химия, 1990.
4. *Казапетьянц, М. Х.* Общая и неорганическая химия / М. Х. Казапетьянц, С. И. Дракин. — М. : Химия, 2003.
5. *Коровин, Н. В.* Общая химия. — М. : Высш. шк., 2011.
6. *Коровин, Н. В.* Лабораторные работы по химии / Н. В. Коровин, Э. М. Мингулина, Н. Г. Рыжова. — М. : Высш. шк., 1998.
7. Общая химия / под ред. Е. М. Соколовской. — М. : Изд-во МГУ, 1990.
8. *Суворов, А. В.* Общая химия / А. В. Суворов, А. Б. Никольский. — СПб. : Химия, 2000.
9. *Угай, А. Я.* Общая и неорганическая химия. — М. : Высш. шк., 2007.

ДОПОЛНИТЕЛЬНАЯ

1. *Браун, Н. Т.* Химия в центре наук / Н. Т. Браун, Г. Ю. Лемей. — М. : Мир, 1993.
2. *Васильев, В. П.* Аналитическая химия : в 2 ч. — М. : Высш. шк., 1989.
3. Краткий справочник физико-химических величин / под ред. А. А. Равделя, А. М. Пономаревой. — М. : ООО «ТИД «АРИС»», 2010.
4. *Рамсден, Э. Н.* Начало современной химии. — Л. : Химия, 1989.
5. *Краснов, К. С.* Физическая химия : в 2 кн. / К. С. Краснов [и др.] ; под ред. К. С. Краснова. — М. : Высш. шк., 2001.
6. *Фримантл, М.* Химия в действии. — М. : Мир, 1991.
7. *Цитович, И. К.* Курс аналитической химии. — СПб. : Лань, 2009.
8. *Шрайвер, Д.* Неорганическая химия : в 2 т. / Д. Шрайвер, П. Эткинс. — М. : Мир, 2004.
9. *Хаускрофт, К.* Современный курс общей химии : в 2 т. / К. Хаускрофт, Э. Констебл. — М. : Мир, 2002.
10. *Хьюи, Дж.* Неорганическая химия : Строение вещества и реакционная способность. — М. : Химия, 1987.

ОГЛАВЛЕНИЕ

| | |
|--|----|
| Предисловие | 5 |
| <i>Глава 1</i> | |
| Квантово-механические представления о строении электронных оболочек атомов | 6 |
| 1.1. Двойственная природа электрона | 6 |
| 1.2. Квантовые числа электронов в атомах | 8 |
| 1.3. Строение многоэлектронных атомов | 11 |
| 1.4. Периодическая система химических элементов Д. И. Менделеева и электронная структура атомов | 13 |
| 1.5. Структура Периодической системы элементов. Период, группа и подгруппа с точки зрения строения атомов | 16 |
| 1.6. Периодическое изменение свойств элементов | 19 |
| 1.7. Электроотрицательность и окислительно- восстановительные свойства элементов | 25 |
| Примеры решения задач | 29 |
| Задачи для самостоятельного решения | 37 |
| Многовариантные задачи | 41 |
| Ответы на задачи для самостоятельного решения к главе 1 | 44 |
| <i>Глава 2</i> | |
| Химическая связь | 45 |
| 2.1. Определение и характеристики химической связи | 45 |
| 2.2. Ковалентная связь. Метод валентных связей | 48 |
| Метод валентных связей | 51 |
| 2.3. Пространственная структура молекул | 56 |
| 2.4. Метод молекулярных орбиталей | 66 |
| 2.5. Взаимодействия между молекулами | 75 |
| Вандерваальсовы силы | 75 |
| Водородная связь | 80 |
| 2.6. Комплексные соединения | 83 |
| 2.7. Химическая связь в твердых телах | 93 |
| Кристаллические структуры | 96 |

| | |
|--|-----|
| Примеры решения задач | 105 |
| Задачи для самостоятельного решения | 115 |
| Многовариантные задачи | 120 |
| Ответы на задачи для самостоятельного решения к главе 2 | 123 |

Глава 3

| | |
|---|------------|
| Энергетика химических процессов | 124 |
| 3.1. Энергетические эффекты химических реакций | 124 |
| 3.2. Термохимические расчеты | 133 |
| 3.3. Энтропия и ее изменение при химической реакции | 138 |
| 3.4. Энергия Гиббса, энергия Гельмгольца и направленность химических реакций | 142 |
| Энергия Гиббса | 142 |
| Энергия Гельмгольца и направленность химических реакций | 147 |
| Примеры решения задач | 150 |
| Задачи для самостоятельного решения | 166 |
| Многовариантные задачи | 174 |
| Ответы на задачи для самостоятельного решения к главе 3 | 176 |

Глава 4

| | |
|--|------------|
| Химическое равновесие | 177 |
| 4.1. Равновесие в гомогенных системах | 177 |
| 4.2. Равновесие в гетерогенных системах | 182 |
| 4.3. Адсорбционное равновесие | 188 |
| Примеры решения задач | 193 |
| Задачи для самостоятельного решения | 202 |
| Многовариантные задачи | 211 |
| Ответы на задачи для самостоятельного решения к главе 4 | 213 |

Глава 5

| | |
|--|------------|
| Химическая кинетика | 214 |
| 5.1. Скорость химических реакций | 214 |
| Порядок химической реакции | 217 |
| Кинетика обратимых химических реакций | 223 |
| Особенности кинетики гетерогенных реакций | 224 |
| 5.2. Влияние температуры на скорость реакций | 227 |
| 5.3. Механизмы химических реакций | 233 |
| 5.4. Фотохимические процессы | 240 |
| 5.5. Катализ | 246 |
| Примеры решения задач | 253 |
| Задачи для самостоятельного решения | 265 |
| Многовариантные задачи | 268 |
| Ответы на задачи для самостоятельного решения к главе 5 | 271 |

Глава 6

| | |
|-----------------------------------|------------|
| Растворы | 272 |
| 6.1. Общие понятия | 272 |
| 6.2. Концентрация растворов | 273 |

| | |
|--|-----|
| 6.3. Общие свойства растворов | 274 |
| 6.4. Химические равновесия в растворах | 279 |
| 6.5. Водные растворы электролитов | 285 |
| 6.6. Электролитическая диссоциация воды. | |
| Водородный показатель среды | 292 |
| 6.7. Равновесия в растворах электролитов | 299 |
| 6.8. Дисперсные системы | 307 |
| Примеры решения задач | 308 |
| Задачи для самостоятельного решения | 327 |
| Многовариантные задачи | 331 |
| Ответы на задачи для самостоятельного решения | |
| к главе 6 | 334 |

Глава 7

| | |
|--|------------|
| Электрохимические процессы | 336 |
| 7.1. Окислительно-восстановительные процессы | 336 |
| 7.2. Электрохимические процессы | 345 |
| 7.3. Потенциалы металлических и газовых электродов | 355 |
| 7.4. Потенциалы окислительно-восстановительных | |
| электродов (редокс-электродов) | 362 |
| 7.5. Кинетика электродных процессов. Поляризация | 364 |
| 7.6. Электролиз | 371 |
| 7.7. Применение электролиза | 378 |
| 7.8. Химические источники тока. Электрохимические | |
| энергоустановки | 386 |
| Примеры решения задач | 398 |
| Задачи для самостоятельного решения | 408 |
| Многовариантные задачи | 419 |
| Ответы на задачи для самостоятельного решения | |
| к главе 7 | 423 |

Глава 8

| | |
|--|------------|
| Коррозия и защита металлов | 424 |
| 8.1. Определение и классификация коррозионных процессов | 424 |
| 8.2. Химическая коррозия | 427 |
| 8.3. Электрохимическая коррозия | 433 |
| 8.4. Защита металлов от коррозии | 444 |
| Легирование металлов | 445 |
| Защитные покрытия | 445 |
| Электрохимическая защита | 447 |
| Изменение свойств коррозионной среды | 450 |
| Рациональное конструирование изделий | 451 |
| Примеры решения задач | 453 |
| Задачи для самостоятельного решения | 462 |
| Многовариантные задачи | 466 |
| Ответы на задачи для самостоятельного решения | |
| к главе 8 | 467 |

| | |
|-------------------------|------------|
| Приложения | 468 |
|-------------------------|------------|

| | |
|-------------------------|------------|
| Литература | 487 |
|-------------------------|------------|

*Николай Васильевич КОРОВИН
Николай Васильевич КУЛЕШОВ
Ольга Николаевна ГОНЧАРУК
Валентина Константиновна КАМЫШОВА
Ирина Игоревна ЛАНСКАЯ
Надежда Викторовна МЯСНИКОВА
Марина Александровна ОСИНА
Елена Яновна УДРИС
Николай Андреевич ЯШТУЛОВ*

ОБЩАЯ ХИМИЯ. ТЕОРИЯ И ЗАДАЧИ

Учебное пособие

Издание шестое, стереотипное

Под редакцией

профессора Н. В. Коровина и профессора Н. В. Кулешова

Редакция естественнонаучной литературы

ЛР № 065466 от 21.10.97

**Гигиенический сертификат 78.01.10.953.П.1028
от 14.04.2016 г., выдан ЦГСЭН в СПб**

Издательство «ЛАНЬ»

lan@lanbook.ru; www.lanbook.com

**196105, Санкт-Петербург, пр. Ю. Гагарина, д. 1, лит. А.
Тел./факс: (812) 336-25-09, 412-92-72.**

Бесплатный звонок по России: 8-800-700-40-71

Подписано в печать 15.10.21.

**Бумага офсетная. Гарнитура Школьная. Формат 84×108¹/₃₂.
Печать офсетная/цифровая. Усл. п. л. 25,83. Тираж 100 экз.**

Заказ № 1232-21.

**Отпечатано в полном соответствии
с качеством предоставленного оригинал-макета
в АО «Т8 Издательские Технологии».
109316, г. Москва, Волгоградский пр., д. 42, к. 5.**