

Анализ заданий по химии предлагаемых на прошедших олимпиадах позволил обозначить разделы, на которые необходимо обратить внимание при подготовке:

- 1) Закономерности изменение свойств атомов элементов и соединений в таблице Менделеева.
- 2) Строение вещества. Типы связи и межмолекулярное взаимодействие
- 3) Кинетика
- 4) Термохимия
- 5) Электрохимия
(потенциалы, устройство водородного электрода, работа аккумуляторов, электролиз)
- 6) Растворы (закон эквивалентов, концентрация растворов, гидролиз, рН)
- 7) Качественный и количественный анализ

При подготовке вы можете пользоваться любой литературой, например, взять несколько пособий для поступающих в вузы различных авторов с примерами решения задач.

Преподаватели и студенты МФТИ составили для вас небольшое пособие, в котором вы найдёте теоретический материал и задания по большинству обозначенных тем. Наиболее сложные разделы будут рассматриваться во время сборов. Хорошо, если к этому времени у вас возникнут вопросы по данным темам. В любом случае ваш труд не будет напрасным – все эти разделы изучают студенты физтеха на первом курсе. Авторы будут вам благодарны за любые пожелания и замечания по поводу данного издания. Удачи!

1. Закономерности изменение свойств атомов элементов и соединений в таблице Менделеева.

Изменение радиусов атомов элементов (увеличение по группе и уменьшение по периоду) определяет закономерный характер изменения таких свойств атомов, как энергия ионизации, энергия сродства к электрону и электроотрицательность. С уменьшением радиуса увеличиваются их значения. Очевидно, что чем дальше от ядра происходит отрыв электрона, тем меньше требуется для этого энергии (энергия ионизации) и меньше выделяется атомом при присоединении электрона (энергия сродства к электрону). Соответственно, для простых веществ, состоящих из атомов с большими радиусами характерны восстановительные свойства, и наоборот. При присоединении к атому неметалла электронов образуются анионы, при отдаче электронов – катионы (реально существуют из простых катионов лишь катионы металлов). **Изменение радиуса – не единственный фактор, от которого зависят указанные выше свойства. Значение имеет также состояние электронной оболочки атома. Наиболее энергетически устойчивыми состояниями являются такие, когда электронный подуровень свободный, наполовину и полностью заполненный.** Убедитесь в этом, по справочным данным например, для атомов элементов второго периода:

Атомные радиусы, нм

Li ³	Be ⁴	B ⁵	C ⁶	N ⁷	O ⁸	F ⁹
0,157	0,113	0,097	0,077	0,071	0,066	0,058 (ков.)

Энергия ионизации, эВ

Li ³	Be ⁴	B ⁵	C ⁶	N ⁷	O ⁸	F ⁹
5,392	9,323	8,298	11,26	14,53	13,618	17,423

Энергия сродства к электрону, эВ

Li ³	Be ⁴	B ⁵	C ⁶	N ⁷	O ⁸	F ⁹
0,591	-0,19	0,30	1,27	-0,21	1,467	3,397

По той же причине у некоторых d-элементов, например: Cr ($3d^5 4s^1$), Mo ($4d^5 5s^1$), Pd ($4d^{10} 5s^0$), Cu ($3d^{10} 4s^1$) и др. наблюдаются, так называемые «проскоки» электронов с внешнего s-подуровня на предвнешний d – подуровень.

Интересно, что энергия свободного d – подуровня несколько выше внешнего s, поэтому, вы знаете, что электронами заполняются сначала внешние s, а затем предвнешние d - орбитали. Что происходит с соотношением энергий s и d – подуровней при появлении на

последнем электронов, если внешние электронные конфигурации ионов d –элементов таковы: $Ti^{3+} - 3d^1 4s^0$, $Cr^{3+} - 3d^3 4s^0$, $Fe^{3+} - 3d^5 4s^0$ и т.д.?

2. Строение вещества. Типы связи и межмолекулярное взаимодействие.

Конденсированные состояния.

В твёрдом состоянии вещества могут иметь кристаллическую или аморфную структуру. Для кристаллических веществ характерно строго упорядоченное расположение структурных единиц (атомов, ионов, молекул), так называемый «дальний порядок». Для аморфных, соответственно «ближний порядок», такой, как в жидкости, но с характерным для твёрдого состояния, колебанием частиц, т.е. с отсутствием значительных перемещений частиц в объёме. В конденсированных состояниях (твёрдом и жидком) между частицами наблюдаются разные по природе силы взаимодействия. Для ионных соединений – электростатическое взаимодействие противоположных зарядов, для металлов – металлическая связь, обусловленная перемещением валентных электронов в решётке или расплаве между катионами металла, для веществ молекулярного строения – водородная межмолекулярная связь и силы Ван дер Ваальса (ориентационное, индукционное и дисперсионное взаимодействия – см. ниже). Водородная связь образуется только между такими молекулами, в составе которых есть водород, поляризованный атомом электроотрицательного элемента. К элементам, способным поляризовать водород настолько, что он может внедряться в электронные оболочки элементов другой молекулы, относятся три «чемпиона» по электроотрицательности: F, O, N. Именно образованием водородных связей объясняются аномально высокие температуры кипения HF, H₂O, H₂O₂, NH₃, многих кислородсодержащих кислот и органических соединений. Заметим, что в самих молекулах этих соединений связи ковалентные полярные. Если молекулы полярны, но нет условий для образования водородной связи, между ними при конденсации возникают гораздо менее прочные ориентационные взаимодействия типа диполь-дипольного, например между молекулами HCl, H₂S, CO. Это один из типов сил Ван дер Ваальса. В случае неполярных молекул: H₂, O₂, N₂ наблюдается самый слабый тип межмолекулярного взаимодействия – дисперсионный и для конденсации таких веществ нужны очень низкие температуры. Между частицами разной природы, например, в растворе, возможны разные сочетания типов связи. Так при растворении в полярном растворителе веществ, состоящих из неполярных молекул происходит действие (индукция) диполя растворителя на неполярную молекулу, которая также поляризуется, такой тип – индукционный наблюдается, например, при растворении йода в воде или спирте.

Химическая связь. Строение молекул.

В молекулах между атомами связь ковалентная. Она может быть полярной или неполярной, но всегда её образование связано с обобществлением электронной пары (с позиций метода валентных связей, в рамках которого мы пока и будем рассматривать этот раздел). Ковалентная связь, в отличие от ионной или металлической, является направленной (орбитали только в определённом положении в пространстве могут перекрываться) и насыщаемой (максимальное число связей атома ограничено числом его внешних орбиталей). Классический вопрос: какова валентность азота в азотной кислоте? Азот – элемент второго периода, а значит имеет только 4 внешние орбитали (1s и 3p), значит максимальная валентность его не может быть больше четырёх! Другое дело – степень окисления: внешних электронов 5 и все они могут быть смещены к более электроотрицательному атому и степень окисления +5 для него возможна. Механизмы образования ковалентной связи: обменный (в обобществлении участвует по одному электрону от каждого атома) и донорно-акцепторный (один атом, донор, предоставляет орбиталь с парой электронов, а второй только свободную орбиталь).

Важнейшими характеристиками любой связи являются: энергия (всегда *выделяется* при образовании связи), длина (чем короче связь, тем прочнее), для ковалентной связи рассмотрим также кратность (число обобществлённых электронных пар) и угол связи.

Таблица 1. Энергия разрыва химических связей в некоторых молекулах, кДж/моль

Молекула	Энергия связи	Молекула	Энергия связи
HF	568,5	H ₂	436,0
HCl	431,6	N ₂	945,3
HBr	366,1	O ₂	498,4
HI	298,3	Cl ₂	239,2
NO	632	Br ₂	201
CO	1076,4	I ₂	151,1

С ростом радиуса галогена увеличивается длина связи в молекулах простых веществ и галогеноводородах, посмотрите (табл. 1), как это отражается в значениях энергий. Уменьшение энергии связи приводит к лёгкому её разрыву, например, при диссоциации, поэтому и сила соответствующих кислот увеличивается от HF к HI. В молекулах азота и угарного газа высокая энергия связи обусловлена кратностью (3), но в полярной молекуле CO имеет место ещё и электростатическое взаимодействие, кстати, это самая прочная связь известная в двухатомных молекулах.

Угол связи в молекуле (угол между двумя линиями связи одного атома) определяется направлением связывающих орбиталей в пространстве. Когда в образовании связей участвуют p-орбитали, то этот угол близок к 90° (обычно чуть больше – действуют силы отталкивания). Метод рентгеноструктурного анализа позволяет определить и углы, и межъядерные расстояния (см. табл.2).

Величина углов связи многих молекул может быть объяснена с позиций теории гибридизации, предложенной Полингом. Гибридизация – смешение орбиталей: выравнивание их по энергии и симметрии. В обозначении типов гибридизации заключена информация об исходных орбиталях, участвующих в процессе:

sp , sp^2 , sp^3 , sp^3d , sp^3d^2 , dsp^2 . Из различных (но близких!) по энергии и симметрии исходных атомных орбиталей образуются одинаковые гибридные и их ровно столько, сколько исходных участвовало. Положение гибридных орбиталей в пространстве легко предсказуемо: минимум энергии при минимальных силах отталкивания. Поэтому 2 гибридные орбитали (sp -гибридизация) ориентированы под углом 180° – образуются линейные молекулы – CO₂, C₂H₂, CS₂. 3 гибридные орбитали (sp^2 -гибридизация) расположены под углом 120° – образуются плоские молекулы и ионы– SO₃, C₂H₄, BCl₃, CO₃²⁻, NO₃⁻. 4 гибридные орбитали (sp^3 -гибридизация) направлены к углам тетраэдра, в центре которого находится тот самый атом с sp^3 -гибридными орбиталями. Угол в этом случае – 109°28' и образуются тетраэдрические молекулы и ионы: CH₄, NH₄⁺, SO₄²⁻, PO₄³⁻. В случае sp^3d (PCl₅), sp^3d^2 (SF₆) –гибридизаций молекулы имеют тригонально-бипирамидальное и октаэдрическое строение, соответственно.

Таблица 2. Строение молекул

Формула	Межъядерные расстояния		Углы между связями		Формула	Межъядерные расстояния		Углы между связями	
H ₂ O	O–H	0,096	H–O–H	104,5	SO ₂	S–O	0,143	O–S–O	119
H ₂ S	H–S	0,134	H–S–H	92	BF ₃	B–F	0,131	F–B–F	120
H ₂ Se	H–Se	0,146	H–Se–H	91	BCl ₃	B–Cl	0,174	Cl–B–Cl	120
H ₂ Te	H–Te	0,165	H–Te–H	90,5	BBr ₃	B–Br	0,189	Br–B–Br	120
CO ₂	C–O	0,116	O–C–O	180	CO ₃ ²⁻	C–O	0,116	O–C–O	120
CS ₂	C–S	0,155	S–C–S	180	P ₄	P–P	0,221	P–P–P	60
N ₂ O	N–O	0,118	O–N–N	180	NH ₄ ⁺	N–H	0,103	H–N–H	109
	N–N	0,113			NO ₃ ⁻	N–O	0,218	O–N–O	120
NO ₂	N–O	0,119	O–N–O	134	NH ₃	N–H	0,103	H–N–H	107
O ₃	O–O	0,128	O–O–O	117	PH ₃	P–H	0,142	H–P–H	93
OF ₂	O–F	0,142	F–O–F	103	AsH ₃	As–H	0,151	H–As–H	92
HCN	C–N	0,115	H–C–N	180	H ₂ O ₂	O–H	0,097	O–O–H	100
	C–H	0,107				O–O	0,145	между плоскостями	120

Тип гибридизации легко определяется из величины угла связи. Отметим, что гибридные орбитали образуют только σ -связи и в π -связывании не участвуют. Однако, в ряде случаев, наблюдается образование большего числа гибридных орбиталей, чем это необходимо для образования σ -связей. Например, в молекуле аммиака у азота 3 σ -связи – по одной с каждым атомом водорода, а тип гибридизации азота - sp^3 . Очевидно, что одна гибридная орбиталь с двумя электронами не участвует в связи и называется гибридной несвязывающей. Аналогично, у атома кислорода (sp^3) в молекуле воды две несвязывающие гибридные орбитали, поскольку только две из четырёх гибридных задействованы на связь с атомами водорода. Гибридные несвязывающие орбитали не локализованы ядром атома-соседа и занимают больший объём, поэтому они отталкивают связывающие орбитали уменьшая угол связи, по сравнению с углом, характерным для данного типа гибридизации. Так, наличие одной несвязывающей орбитали в молекуле аммиака уменьшает угол от классического $109^{\circ}28'$ до 107° , а двух несвязывающих орбиталей в молекуле воды, уже до $104,5^{\circ}$. Очевидно, что присоединение иона водорода к таким молекулам по донорно-акцепторному механизму приводит к уменьшению такого отталкивания и углы связи увеличиваются (образуются, соответственно, ионы аммония NH_4^+ и гидроксония H_3O^+). Обратите внимание, что в случае молекулы NH_3 и иона H_3O^+ геометрия частиц не тетраэдрическая, а пирамидальная.

З а д а ч и

- 2.1. Какие атомы, входящие в состав молекул или ионов, приведённых в табл.2. имеют несвязывающую sp^2 - гибридную орбиталь?
- 2.2. Кислород в молекуле воды и фториде находится в одинаковом (каком?) гибридном состоянии. Чем можно объяснить значительное различие валентных углов в этих молекулах?
- 2.3. Используя данные табл.2, определите, структуры каких молекул или ионов имеют форму: а) линейную; б) угловую; в) плоского треугольника; г) пирамиды; д) правильного тетраэдра?

3. Скорость химических реакций (кинетика)

Химические реакции протекают с различными скоростями. Некоторые из них полностью заканчиваются за малые доли секунды, другие осуществляются за минуты, часы, дни; известны реакции, требующие для своего протекания несколько лет, десятилетий и большего времени. Кроме того, одна и та же реакция может в одних условиях, например, при повышенных температурах, протекать быстро, а в других, например, при охлаждении, — медленно; при этом различие в скорости одной и той же реакции может быть очень большим.

Знание скоростей химических реакций имеет большое научное и практическое значение. Например, в химической промышленности при производстве того или иного вещества от скорости реакции зависят размеры и производительность аппаратуры, количество вырабатываемого продукта. При практическом использовании химических реакций весьма важно не только знать, с какой скоростью будет протекать данная реакция в тех или иных условиях, но и как нужно изменить эти условия для того, чтобы реакция протекала с требуемой скоростью. Раздел химии, изучающий скорости химических реакций, называется *химической кинетикой*.

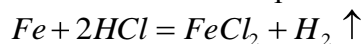
Поэтому одной из актуальных задач химии является установление связи между молекулярным, атомным и электронным строением вещества, с одной стороны, и его реакционной способностью, с другой. *Реакционная способность* — способность молекул вещества участвовать в конкретных типах химических реакций с определенной скоростью.

Если реакция протекает в гомогенной системе, то она идет во всем объеме этой системы. Например, при сливании (и перемешивании) растворов серной кислоты и тиосульфата натрия помутнение, вызываемое появлением серы, наблюдается во всем объеме раствора:



Процесс химического превращения исходных веществ в продукты реакции, протекающий в гомогенной системе (пределах одной фазы), называется *гомогенной химической реакцией*.

Если реакция протекает между веществами, образующими гетерогенную систему, то она может идти только на поверхности раздела фаз. Например, растворение металла в кислоте



может протекать только на поверхности металла, потому что только здесь соприкасаются друг с другом оба реагирующих вещества. Такая реакция называется *гетерогенной химической реакцией*. Если реакция протекает в результате непосредственного превращения молекул *исходных* веществ в молекулы *продуктов реакции*, то такая реакция называется *элементарной* или *простой*.

Большинство химических реакций включают несколько элементарных реакций (стадий). Такие реакции называют *сложными*. Сложные реакции, в свою очередь, бывают

последовательными, параллельными и последовательно-параллельными. Реакции называются *последовательными*, если продукт одной из элементарных реакций является исходным веществом в другой и, таким образом, расходуется. Реакции называются

параллельными, если в каждой из элементарных реакций участвует одно и то же исходное вещество. Часто в сложных реакциях одновременно протекают последовательные и параллельные реакции, такие реакции называют *последовательно-параллельными*. Наглядно соотношение между элементарной и различными сложными реакциями условно показано на рис. 1, где исходные вещества и продукты реакции соответствуют началу и концу стрелки, показывающей направление протекания реакции.

В сложных химических реакциях скорость образования *конечных* продуктов реакции часто зависит от скорости лишь одной, наиболее медленно протекающей элементарной реакции. Такая реакция называется *лимитирующей*.

Совокупность элементарных реакций, из которых складывается сложная химическая реакция, носит название *механизма химической реакции*. При изучении элементарных реакций под механизмом реакции также понимают вид и характер взаимодействия молекул и ионов, их взаимную ориентацию и энергию, тип переходного состояния.

В связи с тем, что в основе всех протекающих реакций лежат элементарные реакции, рассмотрим данные реакции подробнее, называя их в дальнейшем просто реакциями.

Скорость химической реакции. *Скорость химической реакции* — число элементарных актов реакции, происходящих в единицу времени, в единице объема (для гомогенных реакций) или на единице поверхности (для гетерогенных реакций) раздела фаз. Элементарный акт реакции состоит в таком соударении и дальнейшем взаимодействии молекул, таком перераспределении электронной плотности, образовании новых и разрыве старых химических связей, когда образуются новые по составу и строению вещества. Скорость гомогенной реакции и скорость гетерогенной реакции определяются различно. *Мерой скорости* химической реакции называется количество вещества, вступившего в реакцию или образовавшегося при реакции за единицу времени в единице объема системы (для гомогенной реакции) или на единице поверхности раздела фаз (для гетерогенной реакции)*. Мерой скорости химической реакции могут быть и другие величины, например, изменение объема выделяющегося газа, вязкости раствора, его оптической плотности и др. Но все эти способы выражения скорости реакции в конечном итоге сводятся к изменению количества вещества.

Определения меры скорости химической реакции можно записать в математической форме.

Введем обозначения: v — скорость реакции в гомогенной системе; $v_{\text{гетерог}}$ — скорость реакции в гетерогенной системе; n — число молей какого-либо из получающихся при реакции

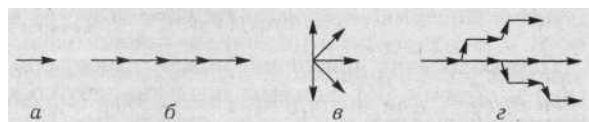


Рис. 1. Элементарная (а) и сложные (б, в, г) реакции:

б — последовательная, в — параллельная, г — последовательно-параллельная.

* Площадь поверхности твердого тела не всегда легко измерить. Поэтому иногда скорость гетерогенной реакции относят не к единице площади поверхности, а к единице массы или объема твердой фазы.

веществ; V — объем системы; τ — время; S — площадь поверхности фазы, на которой протекает реакция. Тогда в пределе:

$$v = \frac{1}{V} \frac{dn}{d\tau}, \quad v_{\text{гетерог}} = \frac{1}{S} \frac{dn}{d\tau}.$$

Первое из этих уравнений можно упростить. Отношение количества вещества (n) к объему (V) системы представляет собой молярную концентрацию (c) данного вещества: $c = \frac{n}{V}$,

откуда $dc = \frac{dn}{V}$ и окончательно: $v = \frac{dc}{d\tau}$.

Последнее уравнение является математическим выражением другого определения меры скорости реакции в гомогенной системе: мерой скорости реакции в гомогенной системе называется изменение концентрации какого-либо из веществ, вступающих в реакцию или образующихся при реакции, происходящее за единицу времени.

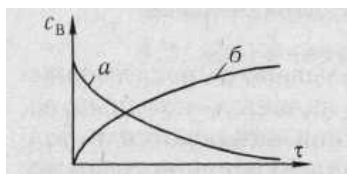


Рис. 2. Изменение концентрации исходного вещества (а) и продукта реакции (б) со временем.

На практике для выбранной реакции измеряют концентрации одного или нескольких веществ в определенные промежутки времени. Концентрации исходных веществ со временем уменьшаются, а концентрации продуктов реакции увеличиваются (см. рис. 2). Скорость же реакции всегда считается положительной величиной. Поэтому, если скорость реакции измеряют по изменению убывающей концентрации одного из исходных веществ (рис. 2а),

$$v = \frac{-dc_{\text{исходное вещество}}}{d\tau}.$$

При измерении скорости реакции с помощью увеличивающейся концентрации одного из продуктов реакции (рис. 2б): $v = \frac{dc_{\text{продукт реакции}}}{d\tau}$.

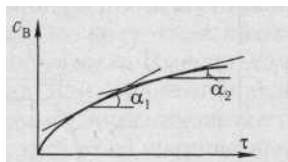


Рис. 3. Графическое определение скорости реакции: $tg\alpha_1 > tg\alpha_2, v_1 > v_2$

По физическому смыслу отношение малого изменения концентрации ко времени, за которое это изменение произошло, $\frac{dc}{d\tau}$ является тангенсом угла наклона касательной, проведенной к

кривой $c = f(\tau)$ в точке с текущими значениями координат c и τ .

Проводя такие касательные в точках, например, кривой б, отвечающих различным моментам времени от начала химической реакции, и измеряя тангенс наклона касательных, получаем, что скорость химической реакции $v = tg\alpha$ со временем уменьшается (рис. 3).

К важнейшим факторам, влияющим на скорость реакции, относятся следующие: природа реагирующих веществ, их концентрации, температура, присутствие в системе катализаторов. Скорость некоторых гетерогенных реакций зависит также от интенсивности движения жидкости или газа около поверхности, на которой происходит реакция, скорости диффузии реагентов в конденсированной фазе и других факторов.

Зависимость скорости реакции от природы реагирующих веществ.

Влияние природы реагирующих частиц определяется их атомным составом, пространственным строением и молекулярными свойствами. Скорость химической реакции определяется скоростью разрыва одних и образования других химических связей. Эти

превращения происходят в элементарном акте реакции. Мы знаем, что изменение длины химической связи, валентных углов и других геометрических параметров молекулы сопровождается изменением ее потенциальной энергии. Поэтому и взаимодействие частиц в элементарном акте реакции также должно характеризоваться изменением потенциальной энергии всей системы. Поскольку реагирующие молекулы обычно содержат много атомов, то элементарный акт химической реакции характеризуется *многомерной поверхностью потенциальной энергии*. На этой поверхности потенциальной энергии отражается влияние изменения каждого геометрического параметра одной молекулы на энергии ее взаимодействия с другой молекулой и наоборот.

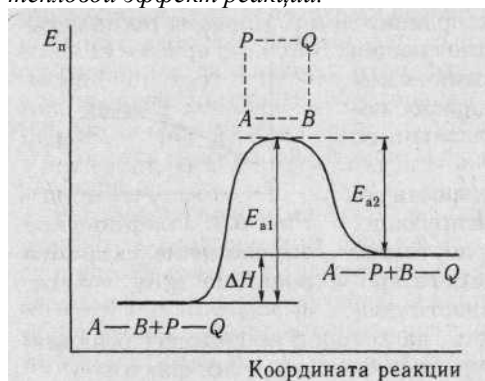
Однако взаимодействие обычно происходит в одном конкретном месте молекулы — ее *реакционном центре*. Поэтому можно проследить изменение потенциальной энергии реагирующей системы, рассматривая ограниченное число параметров, связанных только с реакционным центром. Это могут быть, например, длины двух связей: образующейся и разрывающейся, валентный угол между ними. Тогда вместо поверхности потенциальной энергии можно рассмотреть изменение потенциальной энергии реагирующей системы относительно этого ограниченного набора ее координат, называемого *координатой реакции*. Природа реагирующих веществ сказывается на их реакционной способности через природу реакционных центров многоатомных молекул. Поэтому необходимо выяснить, как и почему изменяется потенциальная энергия взаимодействия реакционных центров вдоль координаты реакции.

По числу взаимодействующих в элементарном акте молекул определяют *молекулярность* реакции и различают реакции мономолекулярные, бимолекулярные и т. д.

Мономолекулярная реакция — реакция, связанная с распадом молекулы на меньшие ее части.

Бимолекулярная реакция — реакция, определяемая взаимодействием в элементарном акте двух молекул. Реакции, требующие одновременного столкновения трех (тримолекулярные) и более молекул, маловероятны и встречаются очень редко. Поэтому рассмотрим изменение потенциальной энергии реагирующих частиц в наиболее распространенной — бимолекулярной реакции (рис. 4).

Рис. 4. Изменение потенциальной энергии между реакционными центрами в бимолекулярной реакции: AB и PQ — исходные вещества; AP и BQ — продукты реакции; $APQB$ — переходное состояние; E_{a1} — энергия активации прямой реакции; E_{a2} — энергия активации обратной реакции; ΔH — тепловой эффект реакции.



Для того чтобы произошла реакция, необходимо сначала преодолеть отталкивание электронных оболочек молекул, разорвать или ослабить связи между атомами исходных веществ. На это надо затратить определенную энергию. Если сталкивающиеся молекулы не обладают такой энергией, то столкновение будет неэффективным — не приведет к образованию новой молекулы. Если же кинетическая энергия сталкивающихся молекул достаточна, то столкновение может привести к перестройке атомов и к образованию молекулы нового вещества. Избыточная энергия, которой должны

обладать молекулы для того, чтобы их столкновение могло привести к образованию нового вещества, называется *энергией активации* данной реакции (рис. 4). Энергию активации (E_a) выражают в кДж/моль . Молекулы, обладающие такой энергией, называются *активными молекулами*.

Энергия активации различных реакций различна. Ее величина является тем фактором, посредством которого сказывается влияние природы реагирующих веществ на скорость реакции. Для некоторых реакций энергия активации мала, для других, наоборот, велика. Если энергия активации очень мала (меньше 40 кДж/моль), то это означает, что значительная часть столкновений между частицами реагирующих веществ приводит к реакции. Скорость такой реакции велика. Примером реакций, энергия активации которых ничтожно мала, могут служить ионные реакции в растворах, сводящиеся обычно к

взаимодействию разноименно заряженных ионов; опыт показывает, что такие реакции протекают практически мгновенно.

Напротив, если энергия активации реакции очень велика (больше 120 кДж/моль), то это означает, что лишь очень малая часть столкновений взаимодействующих частиц приводит к протеканию химической реакции. Скорость подобной реакции очень мала. Примером реакции, имеющей высокую энергию активации, является реакция синтеза аммиака: $N_2 + 3H_2 = 2NH_3$.

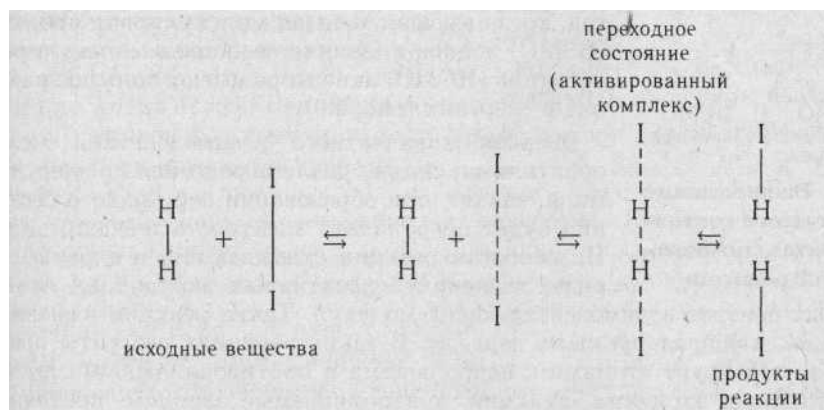
Эта реакция при обычных температурах протекает столь медленно, что заметить ее протекание практически невозможно.

Наконец, если энергия активации реакции не очень мала и не очень велика ($40 - 120 \text{ кДж/моль}$), то такая реакция будет протекать не очень быстро и не очень медленно. Скорость такой реакции можно измерить. Примером реакции, протекающей с измеримой скоростью, может служить приведенная выше реакция разрушения тиосульфата натрия серной кислотой.

Реакции, требующие для своего протекания заметной энергии активации, начинаются с разрыва или с ослабления связей между атомами в молекулах исходных веществ. При этом вещества переходят в неустойчивое промежуточное состояние, характеризующееся большим запасом энергии. Это состояние называется *активированным комплексом* или *переходным состоянием*. Именно для его образования и необходима энергия активации (см. рис. 4). Неустойчивый активированный комплекс существует очень короткое время. Он распадается с образованием исходных веществ или продуктов реакции; при этом энергия выделяется.

Переходное состояние возникает в ходе как прямой, так и обратной реакции (см. на рис. 4 условную группировку атомов $ABPQ$ в верхней части рисунка). Энергетически оно отличается от исходных веществ на величину энергии активации прямой реакции, а от конечных — на энергию активации обратной реакции. Эти соотношения показаны на рисунке, видно, что разность энергий активации прямой и обратной реакции равна тепловому эффекту реакции.

В простейшем случае активированный комплекс представляет собой конфигурацию атомов, в которой ослаблены старые связи и образуются новые. Примером может служить схема реакции синтеза йодоводорода:



В этой реакции сначала разрывается химическая связь в молекуле I_2 — на это требуется энергия активации 150 кДж/моль , затем образуется переходное состояние еще более высокой энергии (на 18 кДж/моль). В этом переходном состоянии связь между атомами водорода ослаблена и зарождаются новые связи — между атомами водорода и йода. Поскольку реакционные центры от двух молекул входят в переходное состояние, то реакция является бимолекулярной.

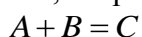
Если бы для образования активированного комплекса в данной реакции требовалась бы только энергия для разрыва связи в молекуле I_2 , то скорость реакции определялась бы скоростью распада молекулярного йода на атомы. Реакция была бы мономолекулярной, но она

— бимолекулярная. Молекулярность реакции определяется составом, пространственной структурой и энергией переходного состояния.

Зависимость скорости реакции от концентраций реагирующих веществ.

Необходимым условием того, чтобы между частицами (атомами, молекулами, ионами) исходных веществ произошло химическое взаимодействие, является их столкновение друг с другом (соударение). Точнее говоря, частицы должны сблизиться друг с другом настолько, чтобы атомы одной из них испытывали бы действие электрических полей, создаваемых атомами другой. Только при этом станут возможны те переходы электронов и перегруппировки атомов, в результате которых образуются молекулы новых веществ — продуктов реакции. Поэтому скорость реакции пропорциональна числу соударений, которые претерпевают молекулы реагирующих веществ.

Число соударений, в свою очередь, тем больше, чем выше концентрация каждого из исходных веществ или, что то же самое, чем больше произведение концентраций реагирующих веществ. Так, скорость элементарной реакции



пропорциональна произведению концентрации вещества A на концентрацию вещества B , т. е. вероятности столкновения частиц. Обозначая концентрации веществ A и B соответственно через c_A и c_B , можно написать

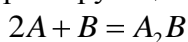
$$v = kc_A c_B,$$

где k — коэффициент пропорциональности, называемый константой скорости данной реакции.

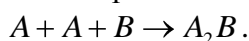
Полученное соотношение выражает закон действия масс для химической реакции, протекающей при столкновении двух частиц (К. Гульдберг и П. Вааге, 1867 г):

при постоянной температуре скорость элементарной химической реакции прямо пропорциональна произведению концентраций реагирующих веществ.

Гораздо реже реакция осуществляется в результате одновременного столкновения трех реагирующих частиц. Например, реакция типа



может протекать путем тройного столкновения:



Тогда в соответствии с законом действия масс можно записать:

$$v = kc_A c_A c_B = kc_A^2 c_B$$

Как видно, в этом случае концентрация каждого из реагирующих веществ входит в выражение скорости реакции в степени, равной соответствующему коэффициенту в уравнении реакции.

Вероятность одновременного столкновения более чем трех частиц крайне мала. Поэтому сложные реакции, уравнения которых содержат большое число частиц, представляют собой совокупность последовательно или параллельно протекающих процессов, каждый из которых происходит, как правило, при столкновении двух частиц или в результате распада отдельной частицы. В подобных случаях закон действия масс применим только к каждой отдельной элементарной стадии реакции, но не к реакции в целом.

Для сложных реакций показатель степени молярной концентрации, например, реагента B в выражении для скорости реакции называется порядком реакции по реагенту B . Общий порядок реакции $\nu_A A + \nu_B B + \dots \rightarrow \text{Продукты}$

равен сумме порядков по всем реагентам: $p = p_A + p_B + \dots$. Из стехиометрического уравнения реакции нельзя рассчитать порядок реакции, так как последний зависит от числа стадий процесса, механизма его протекания, других факторов. Порядок реакции определяется экспериментально. Для того, чтобы определить порядок реакции по реагенту A , выражение для скорости реакции

$$v = kc_A^{p_A} c_B^{p_B}$$

логарифмированием преобразуют к виду:

$$\ln v = \ln k + p_A \ln c_A + p_B \ln c_B.$$

Измеряя скорость реакции в зависимости от концентрации реагента c_A при постоянных значениях концентраций остальных реагентов (в данном случае, c_B) порядок реакции по реагенту легко находится из тангенса наклона прямой, построенной в координатах $\ln v - \ln c_A$ (рис. 5).

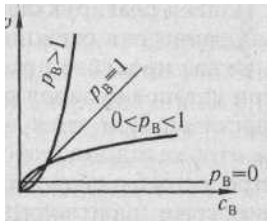


Рис. 5. Способ определения порядка по одному из реагентов из экспериментальных данных

Порядок реакции сложным образом связан с механизмом сложной реакции и молекулярностью ее элементарных стадий. Он может принимать целые, дробные, отрицательные и нулевые значения.

Порядок реакции сильно влияет на зависимость скорости химической реакции от концентрации реагентов (рис. 6).

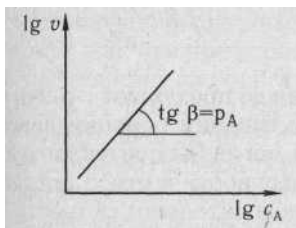
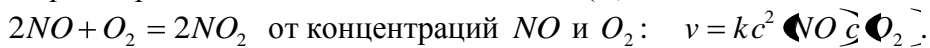


Рис. 6. Влияние порядка реакции на зависимость изменения скорости реакции вида $v = k c_B^{p_B}$

Величина константы скорости k зависит от природы реагирующих веществ, от температуры и от присутствия катализаторов, но не зависит от концентраций веществ. В качестве примера приложения закона действия масс можно привести уравнение зависимости скорости реакции окисления оксида азота (II)



В данной реакции порядок реакции совпадает с ее молекулярностью.

Зависимость скорости реакции от температуры.

Молекулярно-кинетическая теория газов и жидкостей дает возможность подсчитать число соударений между молекулами тех или иных веществ при определенных условиях. Если воспользоваться результатами таких подсчетов, то окажется, что число столкновений между молекулами веществ при обычных условиях столь велико, что все реакции должны протекать практически мгновенно. Однако в действительности далеко не все реакции заканчиваются быстро. Это связано с необходимостью преодоления энергетического барьера реакции — энергии активации. Это осуществляют только активные молекулы, имеющие энергию выше, чем E_a . С ростом температуры число активных

молекул возрастает. Отсюда

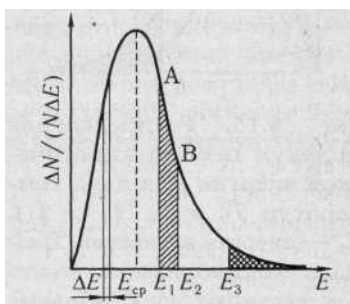


Рис. 7. Распределение молекул газа по кинетической энергии.

Площадь участка $E_1 A B E_2$ равна доле молекул, энергия которых находится в интервале от E_1 до E_2 . Площадь участка, покрытого сеткой, равна доле молекул, энергия которых превышает E_3 .

следует, что и скорость химической реакции должна увеличиваться с повышением температуры. Действительно, при возрастании температуры химические реакции протекают быстрее.

Для того чтобы лучше понять ускоряющее действие температуры на химические реакции, рассмотрим, как распределяются молекулы вещества по величине их энергии. В качестве примера на рис. 7 показано такое распределение для газа, находящегося при постоянной температуре. По горизонтальной оси отложена энергия E одной молекулы газа, а по вертикальной — доля общего числа молекул, обладающих энергией, лежащей в узком интервале от E до $E + \Delta E$, деленная на величину этого интервала ΔE . Если общее число молекул газа обозначать через N , а их долю, обладающую энергией, лежащей в указанном интервале, через $\frac{\Delta N}{N}$, то откладываемая по оси ординат величина будет равна $\frac{\Delta N}{N\Delta E}$. Рассмотрим столбик шириной ΔE и высотой, равной ординате кривой (см. рис. 7). Площадь такого столбика будет равна $\Delta E \frac{\Delta N}{N\Delta E} = \frac{\Delta N}{N}$, т. е. доле молекул, энергия которых лежит в интервале ΔE .

Аналогично площадь, ограниченная кривой, двумя ординатами (например, ординатами, отвечающими значениям энергии E_1 и E_2) и осью абсцисс (участок $E_1 A B E_2$ на рис. 7), равна доле молекул газа, энергия которых лежит в данном промежутке — в нашем случае в промежутке от E_1 до E_2 . Точно так же площадь, лежащая под кривой и ограниченная слева ординатой (например, ординатой, отвечающей E_3), равна доле молекул, энергия которых превышает значение E_3 (участок на рис. 7, покрытый сеткой).

Площадь, ограниченная всей кривой и осью абсцисс, равна единице.

Кривая на рис. 7 показывает, что молекулы газа, находящегося при постоянной температуре, обладают различной энергией. Наибольшая часть их имеет энергию, равную некоторой средней величине E_{cp} или близкую к ней. Но имеются молекулы, энергия которых больше или меньше E_{cp} . При этом, чем сильнее отличается энергия от E_{cp} , т. е. чем дальше от максимума расположена точка кривой, тем меньшая доля молекул газа обладает такой энергией. Как изменится кривая при изменении температуры?

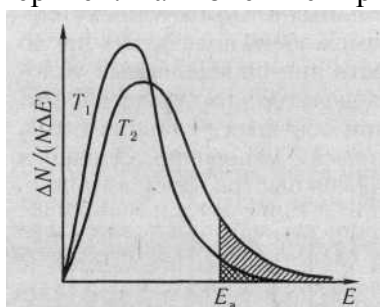


Рис. 8. Распределение молекул газа по кинетической энергии для двух температур T_1 и T_2 ($T_2 > T_1$). E_a — энергия активации. Площади заштрихованных участков выражают доли активных молекул при температурах T_1 и T_2 .

На рис. 8 показаны две кривые, отвечающие одному и тому же количеству газа, находящегося при температуре T_1 и T_2 ($T_2 > T_1$). Видно, что кривая, относящаяся к температуре T_2 , смещена вправо — в сторону более высоких энергий.

Если на рис. 8 отметить энергию активации E_a какой-либо реакции, протекающей с участием данного газа, то будет видно, что доля молекул газа, энергия которых превышает E_a , резко возрастает с повышением температуры.

Возрастание скорости реакции с ростом температуры принято характеризовать температурным коэффициентом скорости реакции — числом, показывающим, во сколько раз возрастает скорость данной реакции при повышении температуры системы на 10 градусов. Температурный коэффициент реакций различен. При обычных температурах его значение для большинства реакций лежит в пределах от 2 до 4. Это на первый взгляд небольшое значение температурного коэффициента обуславливает, однако, большое возрастание скорости реакции при значительном повышении температуры. Например, если температурный коэффициент равен 2,9, то при возрастании температуры на 100 градусов скорость реакции увеличивается в $2,9^{10}$, т. е. приблизительно в 50000 раз. Математически эта зависимость скорости реакции от температуры, называемая правилом Вант-Гоффа, выражается так:

$$v_2 = v_1 \cdot \gamma^{\frac{T_2 - T_1}{10}}$$

В этом выражении v_2 и v_1 — скорости химической реакции при температурах T_2 и T_1 соответственно; γ — температурный коэффициент скорости реакции, принимающий значения от 2 до 4.

Более строго зависимость скорости реакции от температуры описывается уравнением Аррениуса, связывающим константу скорости химической реакции с энергией активации:

$$k = A \cdot e^{\frac{-E_a}{RT}},$$

где A — предэкспоненциальный множитель, по физическому смыслу отражающий вероятность благоприятных для осуществления реакции взаимных ориентации активных молекул при соударении; остальные величины определены ранее.

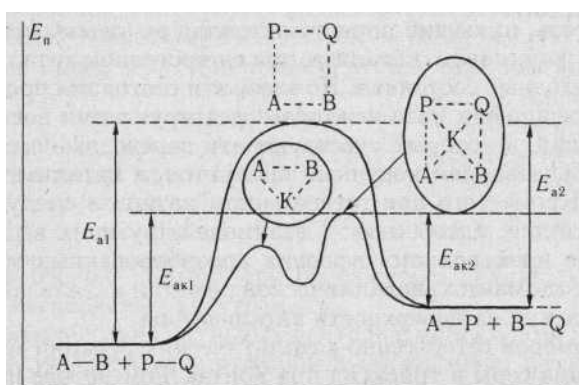
Катализ. Вещества, не расходующиеся в результате протекания реакции, но влияющие на ее скорость, называются *катализаторами*. Явление изменения скорости реакции под действием таких веществ называется *катализом*. Реакции, протекающие под действием катализаторов, называются *каталитическими*.

Различают *гомогенный* и *гетерогенный* катализ. В случае гомогенного катализа катализатор и реагирующие вещества образуют одну фазу (газ или раствор). В случае гетерогенного катализа катализатор находится в системе в виде самостоятельной фазы.

Бывают катализаторы как ускоряющие протекание реакции, так и замедляющие ее. В первом случае катализ называется *положительным*, а во втором — *отрицательным*. Катализаторы, уменьшающие скорость реакции, называются *ингибиторами*.

В большинстве случаев действие катализатора объясняется тем, что он снижает энергию активации реакции. В присутствии катализатора реакция проходит через другие промежуточные стадии, чем без него, причем эти стадии энергетически более доступны. Иначе говоря, в присутствии катализатора возникают другие активированные комплексы, причем для их образования требуется меньше энергии, чем для образования активированных комплексов, возникающих без катализатора. Таким образом, энергия активации реакции понижается; некоторые молекулы, энергия которых была недостаточна для активных столкновений, теперь оказываются активными.

Соотношения между энергиями активации реакции в присутствии катализатора и без него показаны на рис. 9. Из него ясно, что катализатор изменяет путь, по которому идет реакция, снижает энергию активации прямой и обратной реакции на одну и ту же величину. При этом в ходе реакции в присутствии катализатора образуются новые переходные состояния, самая



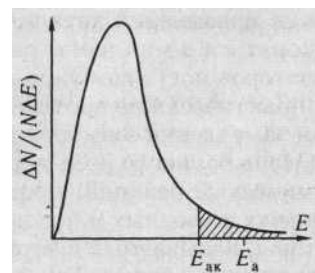
высокая энергия одного из которых будет определять энергию активации каталитической реакции.

Рис. 9. Энергетическая схема реакции, протекающей с участием катализатора: AB и PQ — исходные вещества; AP и BQ — продукты реакции; $APQB$ — переходное состояние без катализатора; ABK — первое переходное состояние в присутствии катализатора; $ABPQK$ — второе переходное состояние в присутствии катализатора; E_{a1} — энергия активации прямой реакции без катализатора; E_{a2} — энергия активации обратной реакции без катализатора; E_{ak1} — энергия активации прямой реакции в присутствии

катализатора; E_{ak2} — энергия активации обратной реакции в присутствии катализатора.

Рис. 10. Влияние катализатора на число активных молекул:

E_a — энергия активации без катализатора; E_{ak} — то же в присутствии катализатора. Площадь заштрихованного участка E_a равна доле активных молекул без катализатора, площадь правее E_{ak} равна доле активных молекул в присутствии катализатора.



правее
участка

Отсюда следует, что катализатор в одно и то же число раз ускоряет и прямую, и обратную реакции. Соотношение между количеством активных молекул в присутствии и в отсутствие катализатора показано на рис. 10. Таким образом, сущность катализа заключается в том, что в присутствии катализатора изменяется путь, по которому проходит суммарная реакция, образуются другие переходные состояния с иными энергиями активации, а поэтому изменяется и скорость химической реакции.

Для ряда реакций промежуточные соединения изучены; как правило, они представляют собой весьма активные нестойкие продукты.

Примером гомогенного катализа может служить каталитическое разложение пероксида водорода в водном растворе на воду и кислород. Ионы $Cr_2O_7^{2-}$, WO_4^{2-} , MoO_4^{2-} , катализирующие разложение пероксида водорода, образуют с ним промежуточные соединения, которые далее распадаются с выделением кислорода.

Широкое применение в химической промышленности находит гетерогенный катализ. Большая часть продукции, вырабатываемой в настоящее время этой промышленностью, получается с помощью гетерогенного катализа. При гетерогенном катализе реакция протекает на поверхности катализатора. Отсюда следует, что активность катализатора зависит от величины и свойств его поверхности. Для того чтобы иметь большую («развитую») поверхность, катализатор должен обладать пористой структурой или находиться в сильно раздробленном (высокодисперсном) состоянии. При практическом применении катализатор обычно наносят на носитель, имеющий пористую структуру (пемза, асбест и др.).

Как и в случае гомогенного катализа, при гетерогенном катализе реакция протекает через переходные состояния. Но здесь эти состояния представляют собой поверхностные соединения катализатора с реагирующими веществами. Проходя через ряд стадий, в которых участвуют эти переходные состояния, реакция заканчивается образованием конечных продуктов, а катализатор в результате не расходуется.

В качестве примеров гетерогенно-каталитических реакций можно указать на окисление диоксида серы в триоксид при контактном методе производства серной кислоты, синтез аммиака, окисление аммиака при производстве азотной кислоты. В химической промышленности 75% всех производств основаны на применении катализаторов. Под влиянием катализаторов реакции могут ускоряться в миллионы раз и более. В некоторых случаях под действием катализаторов могут возбуждаться такие реакции, которые без них в данных условиях практически не протекают. Отрицательный катализ используется, например, для замедления электрохимической коррозии стальных конструкций.

Очень большую роль играет катализ в биологических системах. Большинство химических реакций, протекающих в пищеварительной системе, в крови и в клетках животных и человека, являются каталитическими реакциями. Катализаторы, называемые в этом случае ферментами, представляют собой простые или сложные белки. Так, слюна содержит фермент птиалин, который катализирует превращение крахмала в сахар. Фермент, имеющийся в желудке, — пепсин — катализирует расщепление белков. В организме человека находится около 30000 различных ферментов; каждый из них служит эффективным катализатором соответствующей реакции.

З а д а ч и

3.1. Для прямой реакции $E_a = 80 \text{ кДж/моль}$, $\Delta H^\circ = 25 \text{ кДж/моль}$. Чему равна энергия активации обратной реакции?

Ответ: 55 кДж/моль

3.2 Определить, во сколько раз возрастет скорость реакции разложения угольной кислоты при 310 K , если в присутствии катализатора (карбоангидразы)

$E_a = 49 \text{ кДж/моль}$, а без катализатора $E_a = 86 \text{ кДж/моль}$?

Ответ: в $1,76 \cdot 10^6$ раз

3.3. Во сколько раз возрастает скорость реакции при повышении температуры от 20°C до 100°C , если энергия активации реакции равна $125,5 \text{ кДж/моль}$?

Ответ: в 63255 раз

3.4. Константа скорости разложения оксида азота (V) при 55°C по реакции

$2\text{N}_2\text{O}_5 \rightarrow 4\text{NO}_2 + \text{O}_2$ равна $1,7 \cdot 10^{-3}$. В сосуд объемом 5 л ввели 2 моль оксида азота (V).

Чему будет равна скорость реакции в тот момент, когда в смеси останется 0,1 моль N_2O_5 , а смесь нагрели до 70°C ?

4. Элементы химической термодинамики.

Внутренняя энергия. Химические реакции протекают с выделением или с поглощением энергии. Обычно эта энергия выделяется или поглощается в виде теплоты. Так, горение, соединение металлов с серой или с хлором, нейтрализация кислот щелочами сопровождаются выделением значительных количеств теплоты. Наоборот, такие реакции, как разложение карбоната кальция, образование оксида азота (II) из азота и кислорода, требуют для своего протекания непрерывного притока теплоты извне и тотчас же приостанавливаются, если нагревание прекращается. Ясно, что эти реакции протекают с поглощением теплоты. Выделение теплоты при взаимодействии различных веществ показывает, что эти вещества еще до реакции в скрытой форме обладали определенной энергией. Такая форма энергии, скрытая в веществах и частично освобождающаяся при химических, а также при некоторых физических процессах (например, при конденсации пара в жидкость или при кристаллизации жидкости), называется внутренней энергией вещества. Внутренняя энергия U вещества (или системы) — это кинетическая и потенциальная энергия частиц, за вычетом потенциальной и кинетической энергии системы как целого. Кинетическая энергия — это сумма кинетических энергий поступательного, колебательного и вращательного движения частиц; потенциальная энергия обусловлена силами притяжения и отталкивания (ядерными, электромагнитными, гравитационными и т. д.), действующими между частицами. Внутренняя энергия системы зависит от природы вещества, ее компонентов, массы и параметров состояния системы. Изменение внутренней энергии системы ΔU при том или ином процессе можно определять. Пусть к системе подводится теплота, в результате чего она переходит из начального состояния 1 в конечное состояние 2, совершая при этом работу W_{1-2} . Значит, подведенная теплота израсходована на изменение внутренней энергии системы и работу против внешних сил:

$$\Delta Q_{1-2} = \Delta U_{1-2} + W_{1-2},$$

где ΔQ_{1-2} — количество теплоты; ΔU_{1-2} — изменение внутренней энергии; W_{1-2} — работа против внешних сил.

Это уравнение выражает закон сохранения энергии (I начало термодинамики), согласно которому изменение внутренней энергии не зависит от способа проведения процесса, а определяется только начальным и конечным состояниями системы, т. е. является функцией состояния. Однако, какая часть энергии пойдет на совершение работы, а какая превратится в

теплоту — зависит от способа проведения процесса: соотношение между работой и теплотой может быть различным.

Работой против внешних сил может быть работа механического линейного перемещения тела, работа поднятия тела в поле земного тяготения, работа расширения газа, работа поверхностного натяжения и т.д. Величина работы зависит от вида процесса и не является функцией состояния системы. В дальнейшем в качестве работы мы будем учитывать только работу газа против внешнего давления (расширения газа) как наиболее часто встречающуюся при протекании термодинамических процессов. При постоянном давлении ее значение определяется равенством $p(V_2 - V_1)$.

Если объем системы остается постоянным, то процесс называется изохорным. Такие процессы реализуются в герметично закрытых или запаянных сосудах, специальных герметичных реакторах — автоклавах. При этом $\delta W = p \cdot dV = 0$ (символом δ обозначено малое приращение), в ходе процесса не производится работа расширения против внешнего давления, тогда

$$\delta Q_V = dU \text{ или } \Delta Q_V = \Delta U,$$

где ΔQ_V — теплота, поглощенная системой в изохорном процессе (в условиях постоянного объема). Вся подводимая (или отводимая) теплота идет на изменение внутренней энергии системы.

Полученное уравнение дает возможность определять изменение внутренней энергии при различных процессах. Например, в случае нагревания вещества при постоянном объеме изменение внутренней энергии определяется по теплоемкости этого вещества:

$$dU = \delta Q_V = nC_V dT.$$

Здесь C_V — молярная теплоемкость вещества при постоянном объеме; n — количество вещества; T — температура. Для почти идеальных газов, например, для водорода, кислорода, азота, гелия, неона в широком интервале температур C_V мало зависит от T и

$$\Delta U = nC_V (T_2 - T_1).$$

В случае химической реакции, протекающей без изменения объема системы, изменение внутренней энергии равно взятому с обратным знаком тепловому эффекту этой реакции. При изотермическом процессе температура системы остается постоянной, значит, изменения внутренней энергии не происходит $dU = 0$. Тогда вся подводимая теплота в изотермическом процессе δQ_T идет на совершение работы расширения газа:

$$\delta Q_T = p \cdot dV.$$

Адиабатный процесс — это процесс, проходящий без теплообмена с внешним миром, при этом $\delta Q = 0$. Из математического выражения закона сохранения энергии тогда следует, что:

$$dU = -\delta W,$$

т. е. работа совершается за счет убыли внутренней энергии системы. Полученное выражение позволяет рассчитывать изменение внутренней энергии системы.

Энтальпия. Однако чаще в химии приходится иметь дело с процессами, протекающими при постоянном давлении, т. е. изобарными процессами.

При постоянном давлении и при условии, что в ходе процесса совершается только работа расширения, получаем:

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

Если ввести обозначение:

$$H = U + pV,$$

то имеем

$$\Delta Q_p = H_2 - H_1.$$

Величина H называется энтальпией системы. Итак, теплота в изобарном процессе расходуется на изменение энтальпии системы. Соответственно, теплота приобретает или теряется за счет увеличения или уменьшения энтальпии системы.

Последнее уравнение дает возможность определять изменение энтальпии при различных процессах. Такие расчеты аналогичны расчетам внутренней энергии с той разницей, что все

измерения должны проводиться в условиях постоянного давления. Так, при нагревании вещества изменение его энтальпии определяется по теплоемкости этого вещества при постоянном давлении:

$$dH = \delta Q_p = nC_p dT,$$

где C_p — молярная теплоемкость вещества при постоянном давлении.

Энтальпия, как и внутренняя энергия, характеризует энергетическое состояние вещества, но включает энергию, затрачиваемую на преодоление внешнего давления, т. е. на работу расширения. Подобно внутренней энергии, энтальпия определяется состоянием системы и не зависит от того, каким путем это состояние достигнуто. В случае газов различие между dU и dH может быть значительным. В системах, не содержащих газов, изменения внутренней энергии и энтальпии, сопровождающие процесс, близки друг к другу. Это объясняется тем, что изменения объема dV при процессах, претерпеваемых веществами в конденсированных (т. е. в твердом или в жидком) состояниях, обычно очень невелики, и величина $dP \cdot V$ мала по сравнению с dH .

Превращения энергии при химических реакциях. Термохимия.

При химических превращениях освобождается часть содержащейся в веществах энергии. Измеряя количество теплоты, выделяющееся при реакции (так называемый *тепловой эффект* реакции), мы можем судить об изменении этого запаса.

При некоторых реакциях наблюдается выделение или поглощение лучистой энергии. Обычно в тех случаях, когда при реакции испускается свет, внутренняя энергия превращается в излучение не непосредственно, а через теплоту. Например, появление света при горении угля является следствием того, что за счет выделяющейся при реакции теплоты уголь раскаляется и начинает светиться. Но известны процессы, в ходе которых внутренняя энергия превращается в лучистую непосредственно. Эти процессы носят название холодного свечения или *люминесценции*. Большое значение имеют процессы взаимного превращения внутренней и электрической энергии. При реакциях, протекающих со взрывом, внутренняя энергия превращается в механическую — частью непосредственно, частью переходя сначала в теплоту.

Итак, при химических реакциях происходит взаимное превращение внутренней энергии веществ, с одной стороны, и тепловой, лучистой, электрической или механической энергии, с другой. Реакции, протекающие с выделением энергии, называют *экзотермическими*, а реакции, при которых энергия поглощается, — *эндотермическими*. Часто энтальпию системы называют *теплосодержанием*, поскольку она равна теплоте изобарного процесса. Поскольку в экзотермической реакции теплота выделяется, то это происходит за счет уменьшения теплосодержания системы. Значит, энтальпия системы в конечном состоянии становится меньше энтальпии системы в исходном состоянии, тогда $\Delta H = H_2 - H_1 < 0$. Аналогичные рассуждения показывают, что в эндотермической реакции $\Delta H > 0$.

Энергетические изменения, сопровождающие протекание химических реакций, имеют большое практическое значение. Иногда они даже важнее, чем происходящее при данной реакции образование новых веществ. В качестве примера достаточно вспомнить реакции горения топлива. Поэтому тепловые эффекты реакций уже давно тщательно изучаются. Раздел химии, посвященный количественному изучению тепловых эффектов реакций, получил название *термохимии*.

В зависимости от конкретного процесса различают и конкретные тепловые эффекты.

Тепловым эффектом химического процесса называется изменение энтальпии, произошедшее при осуществлении этого процесса, отнесенное к одному молю вещества или одному молю эквивалентов вещества. Поэтому тепловые эффекты химических реакций указывают в виде изменения энтальпии системы. Тепловые эффекты химических реакций принято относить к одному молю образующегося вещества.

Первый закон термохимии утверждает, что

если при образовании какого-либо соединения выделяется (или поглощается) некоторое количество теплоты, то при разложении этого соединения в тех же условиях такое же количество теплоты поглощается (или выделяется):

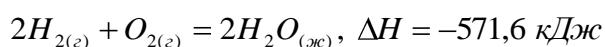
$\Delta H_{\text{реакции образования}} = \Delta H_{\text{реакции разложения}}$.

Это положение вытекает из закона сохранения энергии; из него следует, что чем больше теплоты выделяется при образовании того или иного соединения, тем больше энергии надо затратить на его разложение. Поэтому вещества, при образовании которых выделяется большее количество теплоты, весьма прочны и трудно разлагаются.

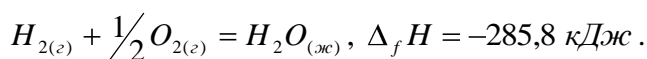
Изменение энтальпии при образовании одного моля сложного вещества из простых называется энтальпией (теплотой) образования данного соединения. Например, выражение «энтальпия образования жидкой воды равна $-285,5 \text{ кДж/моль}$ » означает, что при образовании 18 г жидкой воды из 2 г водорода и 16 г кислорода выделяется 285,5 кДж теплоты. Обозначают изменение энтальпии в конкретном процессе с помощью подстрочного индекса. Для процесса образования для этой цели используется буква f (от англ. formation): $\Delta_f H$.

Если элемент может существовать в виде нескольких простых веществ, то при расчете теплоты образования этот элемент берется в виде того простого вещества, которое при данных условиях наиболее устойчиво. Энтальпии образования наиболее устойчивых при данных условиях простых веществ принимаются равными нулю. Энтальпии же образования менее устойчивых простых веществ равны энтальпиям их образования из устойчивых. Например, при обычных условиях наиболее устойчивой формой кислорода является молекулярный кислород O_2 , энтальпия образования которого считается равной нулю. Энтальпия же образования озона O_3 равна $+142 \text{ кДж/моль}$, поскольку при образовании из молекулярного кислорода одного моля озона поглощается 142 кДж.

Тепловые эффекты можно включать в уравнения реакций. Химические уравнения, в которых указано изменение энтальпии, называются термохимическими уравнениями. Изменение энтальпии (тепловой эффект) указывается обычно в правой части уравнения после запятой со знаком минус в случае экзотермической реакции и со знаком плюс в случае эндотермической реакции. Например, термохимическое уравнение реакции образования жидкой воды имеет вид*:

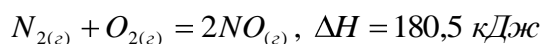


или

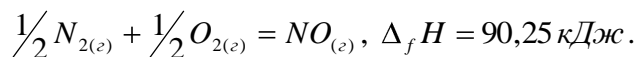


Термохимическое уравнение теряет смысл, если в нем отсутствуют стехиометрические коэффициенты и не указаны агрегатные состояния веществ. При изменении этих величин меняется и рассчитываемый тепловой эффект реакции.

Еще один пример: энтальпия образования оксида азота (II) положительна и равна $+90,25 \text{ кДж/моль}$. Соответствующее термохимическое уравнение имеет вид:

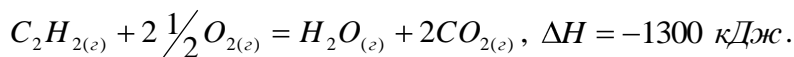


или

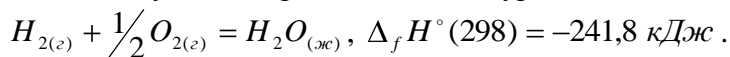


Важнейшей характеристикой веществ, применяемых в качестве топлива, является их энтальпия (теплота) сгорания. Эту величину также принято относить к одному молю вещества. Таким образом, выражение «энтальпия сгорания ацетилена равна -1300 кДж/моль » эквивалентно термохимическому уравнению:

* В некоторых источниках в термохимическом уравнении реакции в качестве теплового эффекта указывают не изменения энтальпии, а количество выделившейся или поглощенной теплоты Q . Выделяющаяся теплота записывается положительной, а поглощающаяся — отрицательной, т. е. противоположным по знаку изменения энтальпии значением.



Величина теплового эффекта зависит от природы исходных веществ и продуктов реакции, их агрегатного состояния и температуры. Для удобства сравнения различных реакций по величинам их тепловых эффектов последние обычно указывают для стандартного состояния. Для надежности получаемых результатов при расчетах в термохимических уравнениях всегда указываются агрегатные состояния веществ. При этом кристаллическое состояние обозначается знаком (к) около формулы вещества, жидкое — (ж), газообразное — (г). Так, энтальпия образования водяного пара равна $\Delta_f H^\circ(298) H_2O_{(z)} = -241,8 \text{ кДж/моль}$, соответствующее термохимическое уравнение имеет вид:



Ясно, что разность между энтальпиями образования водяного пара ($-241,8 \text{ кДж/моль}$) и жидкой воды ($-285,8 \text{ кДж/моль}$) представляет собой отнесенную к одному молю (18 г) энтальпию испарения воды при 25°C .

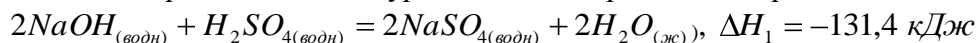
Закон Гесса. Все термохимические расчеты основываются на законе Гесса (Г. И. Гесс, 1840 г), являющимся частным случаем закона сохранения энергии:

тепловой эффект химического процесса зависит только от начального и конечного состояния веществ и не зависит от промежуточных стадий процесса.

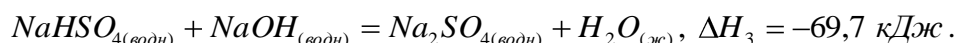
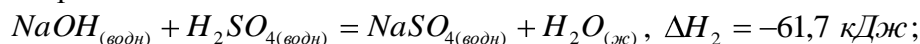
Рассмотрим пример, поясняющий закон Гесса. Раствор сульфата натрия можно приготовить из растворов серной кислоты и гидроксида натрия двумя способами:

1. Смешать раствор, содержащий два моля $NaOH$, с раствором, содержащим один моль H_2SO_4 .
2. Смешать раствор, содержащий один моль $NaOH$, с раствором, содержащим один моль H_2SO_4 и к полученному раствору кислой соли ($NaHSO_4$) добавить раствор, содержащий еще один моль $NaOH$.

Запишем термохимические уравнения этих реакций. Первый способ:

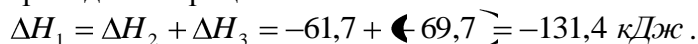


Второй способ:



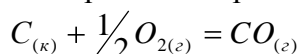
Символ (водн) означает, что вещество взято в виде водного раствора.

Согласно закону Гесса, тепловой эффект в обоих случаях должен быть одним и тем же. Действительно, суммируя тепловые эффекты, отвечающие двум стадиям второго способа, получаем тот же суммарный тепловой эффект, который наблюдается при первом способе проведения процесса:



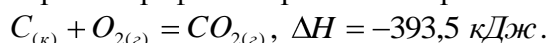
Таким образом, подобно обычным уравнениям химических реакций, термохимические уравнения можно суммировать.

Закон Гесса дает возможность вычислять тепловые эффекты реакции в тех случаях, когда их непосредственное измерение почему-либо неосуществимо. В качестве примера такого рода расчетов рассмотрим вычисление энтальпии образования оксида углерода (II) из графита и кислорода. Измерить тепловой эффект реакции

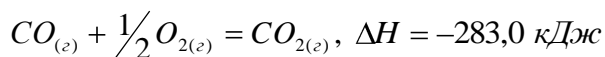
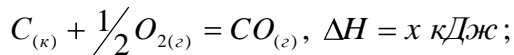


очень трудно, потому что при сгорании графита в ограниченном количестве кислорода получается не оксид углерода (II), а его смесь с диоксидом углерода. Но энтальпию образования CO можно вычислить, зная его энтальпию сгорания ($-283,0 \text{ кДж/моль}$) и энтальпию образования диоксида углерода ($-393,5 \text{ кДж/моль}$).

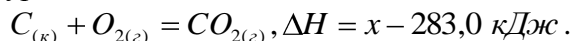
Горение графита выражается термохимическим уравнением:



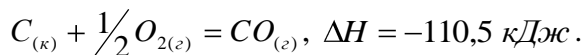
Для вычисления энтальпии образования CO запишем эту реакцию в виде двух стадий



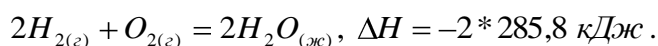
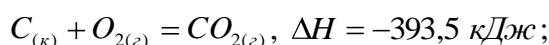
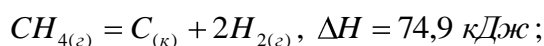
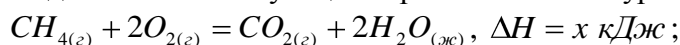
и просуммируем термохимические уравнения, отвечающие этим стадиям. Получим суммарное уравнение:



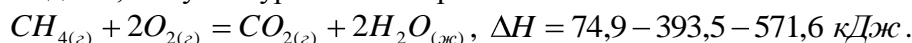
Согласно закону Гесса, тепловой эффект этой суммарной реакции равен тепловому эффекту реакции непосредственного сгорания графита, откуда $x = -110,5 \text{ кДж}$ или



Рассмотрим еще один пример применения закона Гесса. Вычислим тепловой эффект реакции сгорания метана CH_4 , зная энтальпии образования метана ($-74,9 \text{ кДж/моль}$) и продуктов его сгорания — диоксида углерода ($-393,5 \text{ кДж/моль}$) и воды ($-285,5 \text{ кДж/моль}$). Для вычисления запишем реакцию горения метана сначала непосредственно, а затем разбив на стадии. Соответствующие термохимические уравнения будут иметь вид:



Суммируя последние три термохимические уравнения, отвечающие проведению реакции по стадиям, получим уравнение горения метана:



Согласно закону Гесса получаем, что энтальпия сгорания метана $x = -890,2 \text{ кДж/моль}$.

Рассмотренный пример иллюстрирует практически важное следствие закона Гесса: тепловой эффект химической реакции равен сумме энтальпий образования получающихся веществ за вычетом суммы энтальпий образования исходных веществ. Оба суммирования производятся с учетом числа молей участвующих в реакции веществ в соответствии с ее уравнением:

$$\Delta H = \sum \nu_j \cdot \Delta_f H_j - \sum \nu_i \cdot \Delta_f H_i,$$

где j — продукты; i — исходные вещества.

Стандартные термодинамические величины. Химико-термодинамические расчеты.

Величина изменения энтальпии при реакции зависит от температуры, а также от природы и концентрации взятых и получающихся веществ. Для удобства сопоставления различных реакций принято сравнивать значения ΔH при стандартных условиях. Стандартные условия: чистое состояние для индивидуальных веществ; концентрация, равная 1 моль в 1000 г растворителя, для растворов; давление, равное 101325 Па ; температура, равная $298,15 \text{ K}$, в сокращенной записи — 298 K . Состояние вещества, находящегося в стандартных условиях, называется стандартным состоянием.

Термодинамические величины (U , H), характеризующие вещество в его стандартном состоянии, называются стандартными. Изменения термодинамических величин при реакции, в ходе которой исходные вещества в стандартном состоянии превращаются в продукты реакции, также находящиеся в стандартном состоянии, называются стандартными изменениями соответствующих величин. Стандартные величины и их изменения принято обозначать с помощью знака «°». Например, стандартное изменение энтальпии обозначается знаком ΔH° . При вычислении стандартного изменения энтальпии реакций обычно используют стандартные энтальпии образования веществ. Эти величины представляют собой $\Delta_f H^\circ$ реакций образования данного вещества из простых при стандартных условиях. При этом, если элемент образует несколько простых веществ, то берется наиболее устойчивое из них (при данных

условиях). Энтальпия образования наиболее устойчивых простых веществ принимается равной нулю.

Согласно закону Гесса, стандартное изменение энтальпии реакции (сокращенно: стандартная энтальпия реакции) равно сумме стандартных энтальпий образования продуктов реакции за вычетом суммы стандартных энтальпий образования исходных веществ. При этом все суммирования производятся с учетом числа молей участвующих в реакции веществ в соответствии с ее уравнением.

Таблица 3. Стандартная энтальпия образования некоторых веществ при 298 К.

Вещество	$\Delta_f H^\circ (298 \text{ К})$, кДж/моль	Вещество	$\Delta_f H^\circ (298 \text{ К})$, кДж/моль
$Al_2O_3(\text{корунд})$	-1676	$HBr_{(г)}$	-34,1
$CH_{4(г)}$	-74,9	$HI_{(г)}$	+26,6
$C_2H_{2(г)}$	+226,8	$H_2O_{(г)}$	-241,8
$C_2H_{4(г)}$	+52,3	$H_2O_{(ж)}$	-285,8
$CO_{(г)}$	-110,5	$H_2S_{(г)}$	-20,9
$CO_{2(г)}$	-393,5	$MgO_{(к)}$	-601,8
$CaO_{(к)}$	-635,5	$NH_{3(г)}$	-46,2
$ClO_{2(г)}$	+105	$NH_4Cl_{(к)}$	-314,2
$Cl_2O_{(г)}$	+75,7	$NO_{(г)}$	+90,2
$Cl_2O_{7(г)}$	+286,6	$NO_{2(г)}$	+33
$Cr_2O_3_{(к)}$	-1141	$N_2O_{(г)}$	+82,0
$CuO_{(к)}$	-162,0	$OF_{2(г)}$	+25,1
$FeO_{(к)}$	-264,8	$SO_{2(г)}$	-296,9
$Fe_2O_3_{(к)}$	-822,2	$SO_{3(г)}$	-395,8
$HF_{(г)}$	-270,7	$SiO_{2(\alpha\text{-кварц})}$	-910,9
$HCl_{(г)}$	-91,8		

Задачи

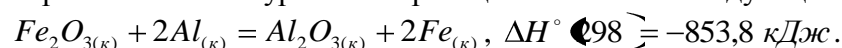
4.1. Вычислить тепловой эффект химической реакции $Fe_2O_3 + 2Al = Al_2O_3 + 2Fe$ при 298 К и постоянном давлении:

Решение:

Находим в табл. 1 $\Delta_f H^\circ (298 \text{ К})$ $Fe_2O_3_{(к)}$ ($-822,2 \text{ кДж/моль}$) и $Al_2O_3_{(к)}$ (-1676 кДж/моль) при 298 К и производим алгебраическое суммирование, в соответствии со следствием из закона Гесса:

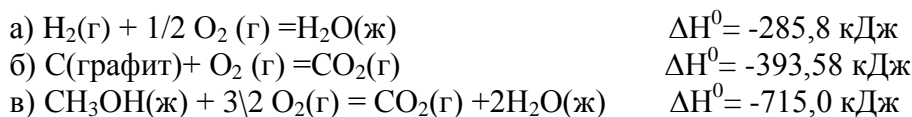
$$\Delta H^\circ (298 \text{ К}) = 1 \cdot (-1676) - 1 \cdot (-822,2) = -853,8 \text{ кДж}.$$

Термохимическое уравнение реакции запишется следующим образом:



При низких температурах знак изменения энтальпии реакции может служить для ориентировочного определения возможного направления реакции. Полученное для рассматриваемой реакции отрицательное значение ΔH° указывает на возможность ее самопроизвольного протекания при достаточно низких температурах; при этом большое абсолютное значение ΔH° позволяет с достаточной вероятностью предполагать, что в условиях, не очень сильно отличающихся от стандартных, эта реакция тоже может протекать в прямом направлении.

4.2. Вычислите стандартную энтальпию образования жидкого метилового спирта по следующим данным:

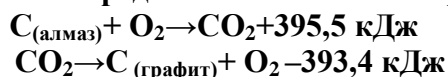


4.3. Приведите пример реакции, энтальпия которой равна энтальпии

- а) сгорания аммиака,
 б) образования аммиака

4.4. Определите энтальпию гидратации $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ до $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$, если при растворении первого кристаллогидрата выделяется 10,5 кДж/ моль, а при растворении второго поглощается 67 кДж/ моль тепла.

4.5. Определите энтальпию перехода алмаза в графит по следующим данным:



5. Электрохимия

Окислительно-восстановительные реакции (ОВР).

Вам известно, что соляная и серная разбавленная кислоты не окисляют металлы, стоящие в электрохимическом ряду напряжений после водорода. Каждое вещество, в силу своей природы (свойств частиц, его образующих, кристаллической структуры) обладает определёнными окислительными (восстановительными) способностями. Эти способности измеряются, обретают конкретные численные значения, по этим данным вещества можно сравнивать, выстраивать (в ряды напряжений, в том числе). Ниже вам предлагается ряд напряжений металлов с указанием значений окислительно-восстановительных потенциалов:

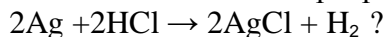
Таблица 4. Ряд напряжений металлов

E^0	-3.04	-2.98	-2.93	-2.92	-2.91	-2.90	-2.87	-2.71	-2.37	-1.85	-1.63
Окисленная форма	Li^+	Rb^+	K^+	Cs^+	Ba^{2+}	Sr^{2+}	Ca^{2+}	Na^+	Mg^{2+}	Be^{2+}	Al^{3+}
Восстановленная форма	Li	Rb	K	Cs	Ba	Sr	Ca	Na	Mg	Be	Al
E^0	-1.23	-0.76	-0.45	0	0.342	0.80	0.85	0.851	0.951	1.18	1.498
Окисленная форма	Ti^{3+}	Zn^{2+}	Fe^{2+}	H⁺	Cu^{2+}	Ag^+	Os^{2+}	Hg^{2+}	Pd^{2+}	Pt^{2+}	Au^{3+}
Восстановленная форма	Ti	Zn	Fe	H	Cu	Ag	Os	Hg	Pd	Pt	Au

В обменных реакциях условием их протекания является процесс связывания ионов в виде осадка, газа, комплексного соединения, ... любого слабого электролита.

Окислительно-восстановительные реакции в растворах протекают при условии, когда ЭДС реакции >0 , т.е. для решения вопроса о возможности протекания ОВР нужно вычислить, хватит ли у предполагаемого окислителя «сил» забрать электроны у восстановителя.

Рассмотрим, например, возможно ли окисление серебра ионами водорода, т.е. идёт ли реакция:



По таблицам окислительно-восстановительных потенциалов находим величины потенциалов для предполагаемого окислителя: $\varphi^0 2\text{H}^+/\text{H}_2 = 0 \text{ В}$ и восстановителя $\varphi^0 \text{Ag}^+/\text{Ag} = 0,799 \text{ В}$.

Рассчитываем ЭДС реакции:

$$\mathcal{E} = \varphi^0 2\text{H}^+/\text{H}_2 - \varphi^0 \text{Ag}^+/\text{Ag} = 0 - 0,799 = -0,799 < 0 \text{ реакция не идёт.}$$

Вы знаете, что при окислении металлов азотной кислотой продуктами восстановления являются соединения азота, поскольку эта кислота в ОВР «работает» нитрат-ионом. Действительно, справочные данные (таблица 5.) показывают, что потенциал этого иона (0,772 В) значительно больше такового для катиона водорода (0 В) и последний практически не имеет шансов на получение электронов в присутствии столь мощного окислителя.

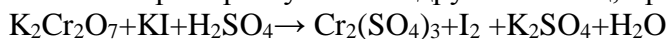
В отличие от азотной, поведение серной кислоты зависит от её концентрации: разбавленная серная кислота окисляет активные (стоящие в ряду напряжений до водорода) металлы катионом водорода, а концентрированная – серой сульфат-иона. Сравним потенциалы двух частиц:

$\varphi^0 2\text{H}^+/\text{H}_2 = 0 \text{ В}$ и $\varphi^0 \text{SO}_4^{2-}/\text{SO}_2 = 0,159 \text{ В}$. Разница здесь гораздо меньше, чем в первом случае.

Остаётся вспомнить, что в разбавленном растворе серной кислоты происходит практически полная диссоциация её на ионы и, таким образом, концентрация ионов водорода превышает концентрацию сульфат-иона в 2 раза. Напрашивается естественное предположение о зависимости величины окислительно-восстановительного потенциала от концентрации (активности)!

Эта зависимость определяется уравнением Нернста (см. ниже).

Любая окислительно-восстановительная реакция в водном растворе может быть представлена в виде двух полуреакций: окисления и восстановления. Рассмотрим на более сложном примере с участием других частиц, присутствующих в растворе:

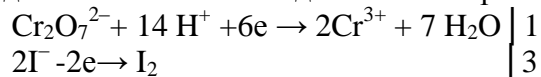


Хром восстанавливается (изменяется степень от +6 до +3), а йод окисляется (от -1 до 0).

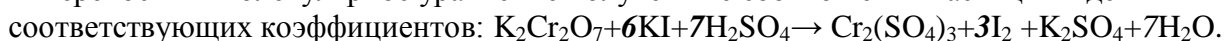
Можно составить уравнения процессов окисления и восстановления без учёта реального существования частиц (всем хорошо известный метод электронного баланса), но мы сделаем это методом полуреакций, который имеет ряд неоспоримых преимуществ перед первым.

Формулы *реальных* частиц (результат диссоциации), в состав которых входят элементы, изменившие степень окисления: $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$; Cr^{3+} ; I^- ; I_2 .

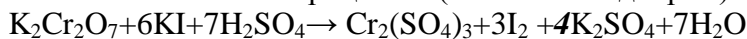
Записываем процессы окисления и восстановления в виде полуреакций с участием этих частиц: $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} \rightarrow 2\text{Cr}^{3+}$; $2\text{I}^- \rightarrow \text{I}_2$. Уравниваем левые и правые части полуреакций, используя для этого молекулы воды (этот метод применим только для реакций в водных растворах) и ионов H^+ , поскольку среда кислая (в нашем случае реакция протекает в присутствии серной кислоты): $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} + 14\text{H}^+ \rightarrow 2\text{Cr}^{3+} + 7\text{H}_2\text{O}$; $2\text{I}^- \rightarrow \text{I}_2$. Считаем общий заряд слева и справа и дописываем число отданных или принятых электронов:



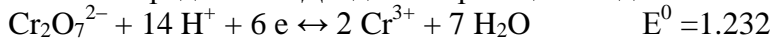
Суммируем процессы с учётом количества электронов: $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} + 14\text{H}^+ + 6\text{I}^- \rightarrow 2\text{Cr}^{3+} + 7\text{H}_2\text{O} + 3\text{I}_2$ и переносим в молекулярное уравнение полученные соотношения частиц в виде



Осталось поставить коэффициенты перед частицами, которые не участвовали в окислительно-восстановительных процессах (обычным подбором):



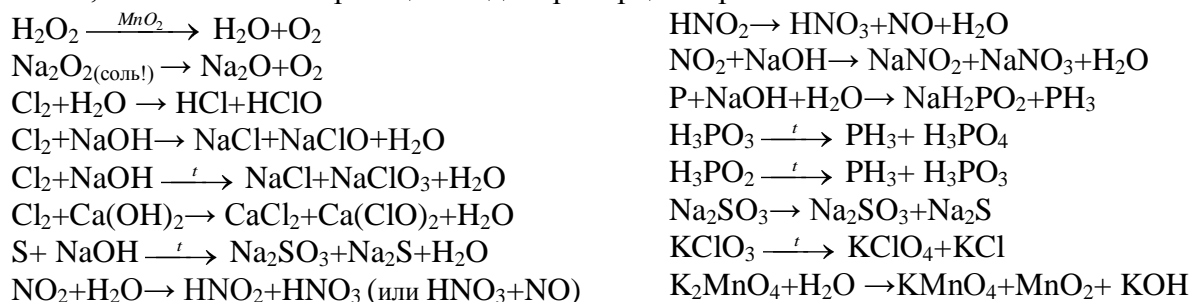
Можно определить ЭДС данной реакции по данным табл.5



Как разность потенциалов окислителя и восстановителя: $\mathcal{E} = 1.232 - 0.536 > 0$ реакция идёт.

Если предположить, что Cr^{3+} может быть окислен молекулярным йодом (обратный процесс) ЭДС $\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3 + \text{I}_2 \rightarrow \text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 + \text{KI}$, то расчёт показывает, что этот процесс невозможен: ЭДС = 0.536 - 1.232 < 0.

Некоторые окислительно-восстановительные реакции протекают с участием атомов одного элемента, они называются реакциями диспропорционирования:



Гальванические элементы

В данном разделе в первую очередь обращаем ваше внимание, что название электродов: «анод» и «катод», зависят *не от заряда* такового, а *от процесса*, который происходит на электроде! Анод - электрод, на котором происходит процесс окисления; катод - процессы восстановления.

Как практически определяются значения окислительно-восстановительных потенциалов и от чего они зависят?

Процессы окисления и восстановления можно пространственно разделить. Проведём, например, реакцию $\text{Fe} + \text{CuSO}_4 = \text{Cu} + \text{FeSO}_4$ таким образом, чтобы химическая энергия процесса переходила не только в тепловую, но и в электрическую. Для этого две металлические пластины (Fe и Cu) поместим в растворы, содержащие ионы соответствующих металлов (Fe^{2+} и Cu^{2+}). Получили два металлических электрода - железный и медный. Металлический электрод - система, состоящая из металла (проводника первого рода), погружённого в электролит, содержащий ионы этого металла (проводник второго рода). Через некоторое время на границах металл-электролит установятся равновесия, когда скорости окисления металлов будут равны скорости восстановления их ионов. Это равновесие зависит от природы металла, активности ионов электролита, температуры и определяется как электродный потенциал. Измерять абсолютные величины электродных потенциалов невозможно, но их можно сравнивать: соберём цепь из двух наших электродов, соединив их трубкой, заполненной электролитом (KCl), а пластины подведём к клеммам гальванометра. Прибор покажет наличие разности потенциалов, это и есть электродвижущая сила данного гальванического элемента. Запишем схему гальванического элемента: $(-)\text{Fe} \mid \text{Fe}^{2+} \parallel \text{Cu}^{2+} \mid \text{Cu}(+)$.

Двойной вертикальной линией обозначена граница между электродами, одинарной - граница фаз (металл-раствор). Справа электрод, потенциал которого больше, на нем частица принимает электроны, восстанавливается - это катод (обратите внимание, заряд катода при электролизе «-», а здесь «+»!) и, наоборот, слева на схеме анод.

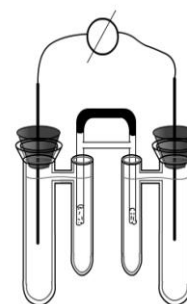


Рис. 11. Гальванический элемент

Очевидно, что остается лишь принять потенциал определённого электрода при определённых условиях за точку отсчёта и все остальные с ним сравнивать, получая данные табл. 4, 5.

В качестве электрода сравнения применяют водородный электрод, потенциал которого при активности ионов H^+ в растворе 1 моль/л, давлении газообразного $\text{H}_2 = 101\,325$ Па и температуре 25°C (стандартные условия) принят равным нулю: $\Phi_{2\text{H}^+/\text{H}_2}^0 = 0$ В.

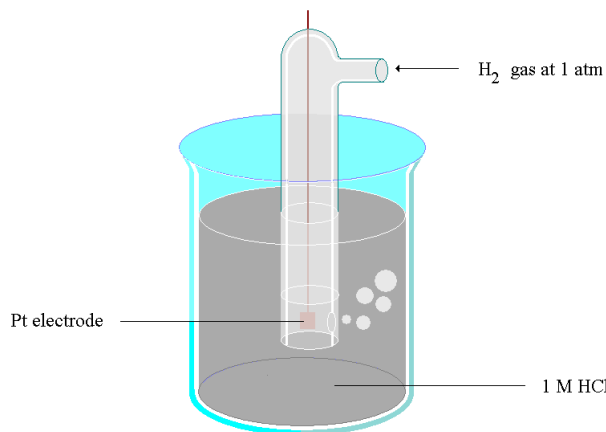


Рис. 12 Водородный электрод

Особенность водородного электрода заключается в том, что, восстановленная форма - H_2 представляет собой газ, а не твёрдую фазу, как в рассматриваемых выше примерах, это не металлический, а газовый электрод. Платиновую пластину (водород очень хорошо растворяется в платине), покрывают мелкодисперсной платиной (для увеличения адсорбции за счёт площади) и погружают в раствор кислоты с активностью ионов H^+ равной 1 моль/л. Через раствор при постоянном давлении, равном 101 325 Па пропускается газообразный водород.

Таблица 5. Стандартные электродные потенциалы систем в водных растворах при 298 К

Уравнение процесса	E^0 , В	Уравнение процесса	E^0 , В
$Br_2 + 2 e \leftrightarrow 2 Br^-$	1.066	$I_2 + 2 e \leftrightarrow 2 I^-$	0.5355
$BrO^- + H_2O + 2 e \leftrightarrow Br^- + 2 OH^-$	0.761		
$BrO_3^- + 3 H_2O + 6 e \leftrightarrow Br^- + 6 OH^-$	0.61		
$Cl_2 + 2 e \leftrightarrow 2 Cl^-$	1.359	$Mn^{2+} + 2 e \leftrightarrow Mn$	-1.185
$HClO + H^+ + 2 e \leftrightarrow Cl^- + H_2O$	1.482	$MnO_4^- + e \leftrightarrow MnO_4^{2-}$	0.558
$ClO^- + H_2O + 2 e \leftrightarrow Cl^- + 2 OH^-$	0.81	$MnO_4^- + 8 H^+ + 5 e \leftrightarrow Mn^{2+} + 4 H_2O$	1.507
$ClO_2^- + H_2O + 2 e \leftrightarrow ClO^- + 2 OH^-$	0.66	$MnO_4^- + 2 H_2O + 3 e \leftrightarrow MnO_2 + 4 OH^-$	0.595
$ClO_3^- + 6 H^+ + 6 e \leftrightarrow Cl^- + 3 H_2O$	1.451		
$ClO_4^- + 8 H^+ + 8 e \leftrightarrow Cl^- + 4 H_2O$	1.389		
$Cr^{2+} + 2 e \leftrightarrow Cr$	-0.913	$NO_2^- + H_2O + e \leftrightarrow NO + 2 OH^-$	-0.46
$Cr^{3+} + e \leftrightarrow Cr^{2+}$	-0.407	$NO_3^- + 4 H^+ + 3 e \leftrightarrow NO + 2 H_2O$	0.957
$Cr_2O_7^{2-} + 14 H^+ + 6 e \leftrightarrow 2 Cr^{3+} + 7 H_2O$	1.232	$NO_3^- + H_2O + 2 e \leftrightarrow NO_2^- + 2 OH^-$	0.01
$CrO_2^- + 2 H_2O + 3 e \leftrightarrow Cr + 4 OH^-$	-1.2		
$CrO_4^{2-} + 4 H_2O + 3 e \leftrightarrow Cr(OH)_3 + 5 OH^-$	-0.13		
$Cu^+ + e \leftrightarrow Cu$	0.521	$O_2 + 2 H^+ + 2 e \leftrightarrow H_2O_2$	0.682
$Cu^{2+} + e \leftrightarrow Cu^+$	0.153	$O_2 + 4 H^+ + 4 e \leftrightarrow 2 H_2O$	1.229
$Cu^{2+} + 2 e \leftrightarrow Cu$	0.3419	$O_2 + 2 H_2O + 2 e \leftrightarrow H_2O_2 + 2 OH^-$	-0.146
$Cu^{2+} + I^- + e \leftrightarrow CuI$	0.84	$O_2 + 2 H_2O + 4 e \leftrightarrow 4 OH^-$	0.401
$Co + 2 e \leftrightarrow Co$	-0.28	$H_2O_2 + 2 H^+ + 2 e \leftrightarrow 2 H_2O$	1.776
$F_2 + 2 e \leftrightarrow 2 F^-$	2.866	$Pb^{2+} + 2 e \leftrightarrow Pb$	-0.1262
		$PbO_2 + 4 H^+ + 2 e \leftrightarrow Pb^{2+} + 2 H_2O$	1.455
		$PbO_2 + SO_4^{2-} + 4 H^+ + 2 e \leftrightarrow PbSO_4 + 2 H_2O$	1.6913
		$PbSO_4 + 2 e \leftrightarrow Pb + SO_4^{2-}$	-0.3588
$Fe^{2+} + 2 e \leftrightarrow Fe$	-0.447	$S + 2 e \leftrightarrow S^{2-}$	-0.4763
$Fe^{3+} + 3 e \leftrightarrow Fe$	-0.037	$SO_4^{2-} + 2 H^+ + 2 e \leftrightarrow SO_3^{2-} + H_2O$	0.22
$Fe^{3+} + e \leftrightarrow Fe^{2+}$	0.771	$SO_4^{2-} + 8 H^+ + 6 e \leftrightarrow S + 4 H_2O$	0.357
$FeO_4^{2-} + 8 H^+ + 3 e \leftrightarrow Fe^{3+} + 4 H_2O$	1.700	$S_2O_8^{2-} + 2 e \leftrightarrow 2 SO_4^{2-}$	2.010
$2 H^+ + 2 e \leftrightarrow H_2$	0.00000	$Sn^{2+} + 2 e \leftrightarrow Sn$	-0.1375
$H_2 + 2 e \leftrightarrow 2 H^-$	-2.23	$Sn^{4+} + 2 e \leftrightarrow Sn^{2+}$	0.151
$2 H_2O + 2 e \leftrightarrow H_2 + 2 OH^-$	-0.8277	$Ti^{3+} + e \leftrightarrow Ti^{2+}$	-0.9
$H_2O_2 + 2 H^+ + 2 e \leftrightarrow 2 H_2O$	1.776		

В таблице 5 приведены значения стандартных электродных потенциалов, т.е. такие значения получены при активных концентрациях ионов 1 моль/л и температуре 25 °С.

В условиях, отличных от стандартных, величина электродного потенциала рассчитывается по уравнению Нернста:

$$\varepsilon = \varepsilon^0 - \frac{RT}{nF} \ln \frac{a_{\text{в.ф.}}}{a_{\text{ок.ф.}}}$$

где

R = 8,314 Дж/(моль·К) - газовая постоянная;

T – температура, К

n – число электронов, участвующей в электродной реакции;

F= 96485 Кл/моль -постоянная Фарадея (количество электричества, которое переносится в растворе одним молем электронов)

$a_{\text{в.ф.}}$ – активная концентрация восстановленной формы;

$a_{\text{ок.ф.}}$ – активная концентрация окисленной формы.

При T=298,15 К :

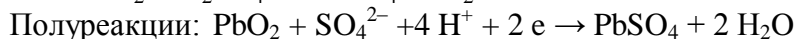
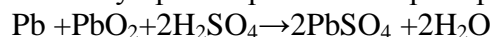
$$\varepsilon = \varepsilon^0 - \frac{8,314 \times 298,15 \times 2,303}{n \times 96484} \lg \frac{a_{\text{вос.ф.}}}{a_{\text{ок.ф.}}} = \varepsilon^0 - \frac{0,059}{n} \lg \frac{a_{\text{вос.ф.}}}{a_{\text{ок.ф.}}}$$

Для гальванического элемента:

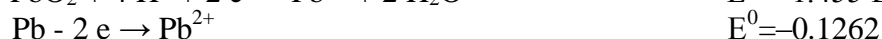
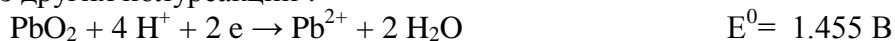
$$\varepsilon = \varepsilon^0 - \frac{0,059}{n} \cdot \lg \frac{a_{\text{продуктов}}}{a_{\text{исходных}}}$$

Активности твёрдых фаз в этом случае принимают единичными (как и в уравнении для константы равновесия).

В процессе работы гальванического элемента ЭДС его падает, поскольку уменьшаются концентрации ионов в растворе (расплаве) электролита. Существуют гальванические элементы многократного и обратимого действия, это известные вам аккумуляторы. При зарядке аккумулятора от внешнего источника тока (электролиз) происходит процесс, обратный таковому при его работе. Например, для кислотного аккумулятора при работе идёт реакция:

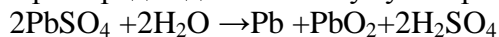


Расчёт ЭДС из других полуреакций :



дал бы неверный результат, поскольку величина потенциала зависит от вида окисленной и восстановленной форм, в данном примере существенным фактором является образование кристаллической решётки сульфата свинца.

При зарядке данного аккумулятора происходит процесс:

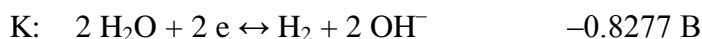


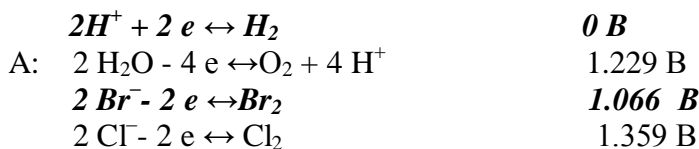
Электролиз водных растворов

Последовательность окислительных и восстановительных процессов на электродах в процессе электролиза также зависит от значений потенциалов частиц, находящихся в растворе или расплаве электролита или входящих в состав материала электродов.

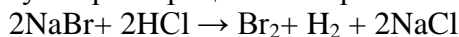
По значениям стандартных потенциалов можно легко сделать вывод о предпочтительности протекания соответствующих реакций на аноде и катоде.

Рассмотрим теоретически возможные процессы, протекающие на инертных [электродах в растворе, содержащем NaBr и HCl:



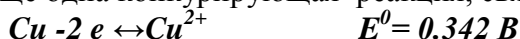


Очевидно, что на катоде будут восстанавливаться в первую очередь те частицы, значения потенциала которых больше (процесс выделен жирным курсивом) и, наоборот, на аноде отдадут электроны частицы, у которых «любовь к электронам» имеет наименьшее значение. Суммарно процесс электролиза в системе сводится к уравнению:

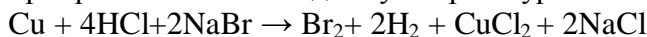


Заметим, что к инертным электродам относятся такие, частицы материала которых не участвуют в окислительно-восстановительных процессах. Это, обычно, платиновые или графитовые электроды.

Приведённый выше пример электролиза раствора солей, например, на медных электродах будет проходить иначе. Процессы на катоде останутся без изменений, но на аноде добавится ещё одна конкурирующая реакция, связанная с окислением медного анода:



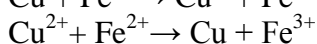
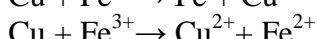
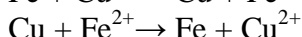
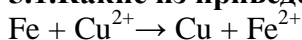
Сравнивая значение потенциала этого процесса с таковыми других возможных процессов окисления в этой системе, видим, что он является минимальным, а, следовательно, приоритетным на аноде. Суммарное уравнение электролиза в данном случае:



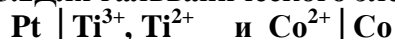
Массы продуктов восстановления и окисления, выделившиеся на электродах могут быть вычислены по закону Фарадея: $m = M_{\text{Э}} \cdot I \cdot t / F$, где $M_{\text{Э}}$ - молярная масса эквивалента (часть молярной массы, приходящаяся на один моль принятых или отданных электронов, например для процесса $Cu - 2e \leftrightarrow Cu^{2+}$ $M_{\text{Э}}(Cu) = 64/2$); I - сила тока; t - продолжительность электролиза; F - постоянная Фарадея.

Задачи:

5.1. Какие из приведённых ниже процессов осуществимы:



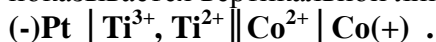
5.2. Для гальванического элемента, составленного из электродов



Запишите схему, исходя из значений электродных потенциалов полуэлементов; определите направление электрохимической реакции и ЭДС гальванического элемента, если $a_{Ti^{3+}} = a_{Ti^{2+}} = 10^{-2}$ моль/л, $a_{Co^{2+}} = 10^{-4}$ моль/л.

Решение:

По справочным данным (табл.5) находим значения стандартных электродных потенциалов: $E^0_{Co^{2+}/Co} = -0.28\text{ В}$ и $E^0_{Ti^{3+}/Ti^{2+}} = -0.9\text{ В}$. Больше значение (-0.28) имеет потенциал Co^{2+} , следовательно эта частица и будет окислителем: $Co^{2+} + 2e \rightarrow Co$, а отдавать электроны, соответственно, частица второго полуэлемента, Ti^{2+} , переходя при этом в свою более окисленную форму Ti^{3+} : $Ti^{2+} - 1e \rightarrow Ti^{3+}$. Поскольку и восстановленная, и окисленная формы в титановом электроде находятся в растворе в ионном виде, то для передачи электронов в раствор вводится инертный проводник первого рода: Pt. Граница металл-раствор на схемах показывается вертикальной линией, записываем схему гальванического элемента:



Суммарный процесс: $Co^{2+} + 2Ti^{2+} \rightarrow Co + 2Ti^{3+}$.

Рассчитаем ЭДС с учётом реальных условий по уравнению Нернста:

$$\varepsilon = \varepsilon^0 - \frac{0,059}{n} \cdot \lg \frac{a_{\text{продуктов}}}{a_{\text{исходных}}} = -0,28 - (-0,9) - \frac{0,059}{2} \cdot \lg \frac{(10^{-2})^2}{10^{-4} (10^{-2})^2} = 0,502\text{ (В)}$$

Ответ: ЭДС гальв. эл-та = 0,502 В.

5.3. Электролиз 470 г 8% р-ра нитрата меди(II) продолжали до тех пор, пока масса р-ра не уменьшилась на 19,6г. Вычислите массовые доли соединений в р-ре, полученном после окончания электролиза, и массы в-в, выделившихся на инертных электродах.
 Ответ: 5.67% HNO_3 ; катод- 12,8 г Cu и 0,5 г H_2 ; анод-7,2 г O_2

5.4. Ток силой 2,234 А пропускали в течении 12 часов через последовательно соединённые электролизёры, заполненные растворами нитрата серебра и сульфата меди. Какие вещества выделяются на электродах и какова их масса?

5.5. Расставьте коэффициенты в уравнениях реакций методом электронно-ионного баланса и докажите расчётом, пользуясь данными табл.5. возможность их протекания:

- 1) $\text{CrBr}_3 + \text{H}_2\text{O}_2 + \text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow \text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3 + \text{Br}_2 + \text{H}_2\text{O}$
- 2) $\text{CrBr}_3 + \text{H}_2\text{O}_2 + \text{KOH} \rightarrow \text{K}_2\text{CrO}_4 + \text{KBr} + \text{H}_2\text{O}$
- 3) $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 + \text{H}_2\text{O}_2 + \text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow \text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3 + \text{O}_2 + \text{K}_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{O}$
- 4) $\text{KMnO}_4 + \text{K}_2\text{SO}_3 + \text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow \text{MnSO}_4 + \text{K}_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{O}$
- 5) $\text{KMnO}_4 + \text{K}_2\text{SO}_3 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{MnO}_2 + \text{K}_2\text{SO}_4 + \text{KOH}$
- 6) $\text{KMnO}_4 + \text{K}_2\text{SO}_3 + \text{KOH} \rightarrow \text{K}_2\text{MnO}_4 + \text{K}_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{O}$
- 7) $\text{KMnO}_4 + \text{HCl} \rightarrow \text{MnCl}_2 + \text{Cl}_2 + \text{KCl} + \text{H}_2\text{O}$
- 8) $\text{KMnO}_4 + \text{KBr} + \text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow \text{MnSO}_4 + \text{Br}_2 + \text{K}_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{O}$
- 9) $\text{KMnO}_4 + \text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 + \text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow \text{MnSO}_4 + \text{CO}_2 + \text{K}_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{O}$
- 10) $\text{K}_2\text{MnO}_4 + \text{K}_2\text{SO}_3 + \text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow \text{MnSO}_4 + \text{K}_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{O}$
- 11) $\text{K}_2\text{SO}_3 + \text{Cl}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{K}_2\text{SO}_4 + \text{HCl}$
- 12) $\text{CuSO}_4 + \text{KI} \rightarrow \text{CuI} \downarrow + \text{I}_2 + \text{K}_2\text{SO}_4$
- 13) $\text{As}_2\text{S}_3 + \text{HNO}_3(\text{к}) \rightarrow \text{H}_3\text{AsO}_4 + \text{H}_2\text{SO}_4 + \text{NO}_2 + \text{H}_2\text{O}$
- 14) $\text{PbS} + \text{H}_2\text{O}_2 \rightarrow \text{PbSO}_4 + \text{H}_2\text{O}$
- 15) $\text{PbO}_2 + \text{H}_2\text{O}_2 \rightarrow \text{Pb}(\text{NO}_3)_2 + \text{O}_2 + \text{H}_2\text{O}$
- 16) $\text{FeCl}_2 + \text{AgNO}_3 \rightarrow \text{Ag} + \text{FeCl}_2\text{NO}_3$
- 17) $\text{Cu}(\text{OH})_2 + \text{NH}_3 \rightarrow [\text{Cu}(\text{NH}_3)_4](\text{OH})_2$
- 18) $\text{I}_2 + \text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \rightarrow \text{I}_2 + \text{Na}_2\text{S}_4\text{O}_6$
- 19) $\text{KI} + \text{Cl}_2 \rightarrow \text{KCl} + \text{I}_2$
- 20) $\text{PH}_3 + \text{AgNO}_3 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Ag} + \text{H}_3\text{PO}_4 + \text{HNO}_3$
- 21) $\text{PH}_3 + \text{KMnO}_4 + \text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow \text{H}_3\text{PO}_4 + \text{MnSO}_4 + \text{K}_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{O}$

Ответ: 13) $\text{As}_2\text{S}_3 + 20 \text{H}_2\text{O} - 28 \text{e} \rightarrow 2\text{AsO}_4^{3-} + 3\text{SO}_4^{2-} + 40 \text{H}^+$ | 1
 $\text{NO}_3^- + 2 \text{H}^+ + 1 \text{e} \rightarrow \text{NO}_2 + \text{H}_2\text{O}$ | 28



Вычитаем по 20 H_2O и 40 H^+ из левой и правой части:



Окончательное уравнение:



(молекулы HNO_3 являются источником NO_3^- и H^+ , ставим максимальный коэффициент 28 - по нитрат-иону, часть ионов водорода участвовало в процессе образования воды -16, часть использовано для образования кислот: $2\text{H}_3\text{AsO}_4 + 3\text{H}_2\text{SO}_4$)

Для расчёта ЭДС данной реакции в таблице 5 нет соответствующих значений.

6. Растворы.

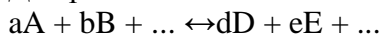
Константа равновесия

Большинство химических реакций обратимо, те протекает одновременно в противоположных направлениях. Например обратима реакция $2\text{H}_2 + \text{O}_2 \leftrightarrow 2\text{H}_2\text{O}$.

О степени глубины протекания процесса можно судить на основании закона действующих масс, которому подчиняется система в состоянии равновесия: Частное от деления

произведения равновесных концентраций продуктов реакции на произведение равновесных концентраций исходных веществ является величиной постоянной. Эту величину называют константой равновесия, ее обозначают K_c .

Для реакции



в состоянии равновесия выполняется соотношение $K_c = \frac{[D]^d [E]^e \dots}{[A]^a [B]^b \dots}$

Где $[A]$, $[B]$, ..., $[D]$, $[E]$, ... - равновесные концентрации веществ A , B , ..., D , E , ...; a , b , ..., d , e , ... - показатели степени, в которую возводится концентрация данного вещества - численно равны коэффициентам перед формулой веществ в уравнении реакции.

Константа равновесия - важная характеристика реакции. По ее значению можно судить о направлении процесса при исходном соотношении концентраций реагирующих веществ, о максимально возможном выходе продукта реакции при тех или иных условиях.

В выражение для константы равновесия обычно не включают вещества с постоянной концентрацией, например, $K(\text{AgCl}_{(тв)}) \leftrightarrow \text{Ag}^+_{(р)} + \text{Cl}^-_{(р)} \leftrightarrow [\text{Ag}^+][\text{Cl}^-]$. Кроме того, иногда вместо концентраций подставляют активности веществ или ионов (см. ниже).

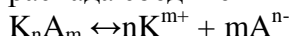
Принцип Ле Шателье

Состояние равновесия сохраняется при данных условиях в любое время. При изменении же условий равновесие нарушается. Влияние, оказываемое на систему каким-либо внешним воздействием, например изменением концентрации реагентов, давления, температуры, можно предсказать, пользуясь принципом Ле Шателье: если находящаяся в равновесии система подвергается внешнему воздействию, равновесие смещается в таком направлении, которое способствует ослаблению этого воздействия.

При добавлении в систему дополнительного количества реагирующего вещества константа равновесия должна измениться, т.к. изменилась концентрация одного вещества. Но при равновесии K всегда должна быть одна и та же, поэтому добавленное вещество частично вступает в реакцию, увеличивая, таким образом, концентрации других веществ, и K оказывается прежней.

Константа диссоциации

Электролитическая диссоциация веществ в растворе - процесс обратимый. Для реакции распада соединения $K_n A_m$ в растворе на ионы K^{m+} и A^{n-}



получим:

$$K_d = \frac{[K^{m+}]^n [A^{n-}]^m}{[K_n A_m]}$$

Эта величина называется константой диссоциации вещества $K_n A_m$. Чем больше K_d тем сильнее ионизировано соединение.

У сильных электролитов заметную роль начинает играть взаимодействие между ионами. Свойства электролита оказываются такими, как будто бы концентрация его ионов иная, чем на самом деле. Эту «виртуальную» концентрацию называют активностью вещества a , ее и подставляют в выражение для K_d . Для слабых электролитов, а в грубых расчетах и для сильных, полагают активность равной концентрации.

Для воды



и

$$K_d = \frac{[\text{H}^+][\text{OH}^-]}{[\text{H}_2\text{O}]} = 1,8 \cdot 10^{-16}$$

В случае водных растворов вода является основным компонентом и $[\text{H}_2\text{O}] = (1000/18)$ моль/литр = 55,56 моль/литр не меняется. Поэтому произведение $[\text{H}^+][\text{OH}^-] = K_w$ - постоянно, равно

10^{-14} и называется ионным произведением воды. Обычно полагают $K(\text{H}_2\text{O} = \text{H}^+ + \text{OH}^-) = K_d(\text{H}_2\text{O}) = K_w = 10^{-14}$, т.к. $[\text{H}_2\text{O}]$ постоянна (см. выше).

K_w позволяет для любого водного раствора найти концентрацию ионов H^+ , зная концентрацию

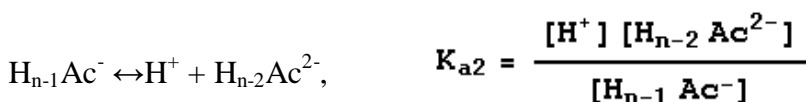
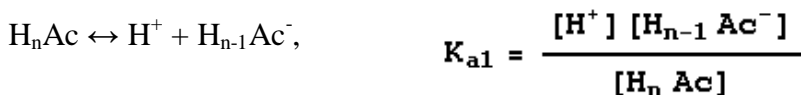
OH^- , и наоборот. Для чистой воды $C(\text{H}^+) = C(\text{OH}^-) = \sqrt{K_w} = 10^{-7}$ моль/литр.

Если концентрация ионов H^+ выше 10^{-7} , то раствор будет кислым. При концентрации OH^- выше 10^{-7} раствор будет щелочным.

Водородным показателем pH называется величина $\text{pH} = -\lg[\text{H}^+]$. Для чистой воды $\text{pH} = 7$, для кислой среды $\text{pH} < 7$, для щелочной среды $\text{pH} > 7$.

По аналогии с величиной pH вводят величины $\text{pK} = -\lg K$ и $\text{pC}(\text{X}) = -\lg C(\text{X})$.

В водном растворе кислоты диссоциируют, образуя ионы H^+ :



Диссоциацию описывают n констант диссоциации (констант кислотности). Как правило, каждая следующая константа на несколько порядков меньше предыдущей..

Обратите внимание на то, что практически все соли сильные электролиты, к сильным кислотам относятся из бескислородных: HCl , HBr , HI ; из кислородсодержащих такие, в которых элемент находится в высоких степенях окисления: $+7$, $+6$ и азотная ($+5$).

Соответственно, уравнения диссоциации кислых и основных солей записываются :

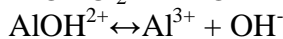
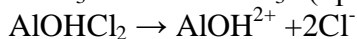
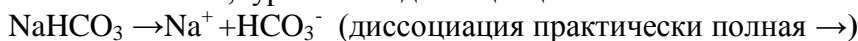


Таблица 6. Константы диссоциации кислот (298,15 К)

Название	Формула	K_1	K_2	K_3
азотистая	HNO_2	$6,9 \cdot 10^{-4}$		
азотная	HNO_3	$4,36 \cdot 10^{-4}$		
бромная	HBrO_4	$\sim 10^8$		
бромноватая	HBrO_3	$2,0 \cdot 10^{-1}$		
бромноватистая	HBrO	$2,2 \cdot 10^{-9}$		
бромоводородная	HBr	$1 \cdot 10^9$		
вода	H_2O	$1,8 \cdot 10^{-16}$	$< 10^{-32}$ (выч.)	
иодоводородная	HI	$1 \cdot 10^{11}$		
кремневая	H_4SiO_4	$1,3 \cdot 10^{-10}$	$1,6 \cdot 10^{-12}$	$2,0 \cdot 10^{-14}$
марганцовая	HMnO_4	$\sim 10^8$		
пероксид водорода	H_2O_2	$2,0 \cdot 10^{-12}$		
серная	H_2SO_4	$1 \cdot 10^3$	$1,15 \cdot 10^{-2}$	
сернистая	H_2SO_3	$1,4 \cdot 10^{-2}$	$6,2 \cdot 10^{-8}$	
сероводородная	H_2S	$1,0 \cdot 10^{-7}$	$2,5 \cdot 10^{-13}$	
угольная	H_2CO_3	$4,4 \cdot 10^{-7}$	$5,6 \cdot 10^{-11}$	
уксусная	CH_3COOH	$1,74 \cdot 10^{-5}$		
фосфорная (орто)	H_3PO_4	$7,1 \cdot 10^{-3}$	$6,2 \cdot 10^{-8}$	$5,0 \cdot 10^{-13}$
фтороводородная	HF	$6,8 \cdot 10^{-4}$		
хлористая	HClO_2	$1,1 \cdot 10^{-2}$		
хлорная	HClO_4	$\sim 10^8$		
хлорноватая	HClO_3	$\sim 10^3$		
хлорноватистая	HClO	$2,95 \cdot 10^{-8}$		
хлоруксусная	CH_2ClCOOH	$1,6 \cdot 10^{-3}$		
хлороводородная	HCl	10^7		

хромовая	H ₂ CrO ₄	1,6•10 ⁻¹	3,2•10 ⁻⁷
цианистоводородная	HCN	5,0•10 ⁻¹⁰	
щавелевая	H ₂ C ₂ O ₄	3,8•10 ⁻²	4,9•10 ⁻⁵

Константы диссоциации оснований (298,15 К)

Формула	K ₁	K ₂	K ₃
LiOH	6,8•10 ⁻¹		
NaOH	5,9		
NH ₄ OH	1,76•10 ⁻⁵		
Ba(OH) ₂		2,3•10 ⁻¹	
Be(OH) ₂		5,0•10 ⁻¹¹	
Fe(OH) ₂		1,3•10 ⁻⁴	
Ca(OH) ₂		4,0•10 ⁻²	
Co(OH) ₂		4,0•10 ⁻⁵	
Mg(OH) ₂		2,5•10 ⁻³	
Cu(OH) ₂		3,4•10 ⁻⁷	
Pb(OH) ₂	9,6•10 ⁻⁴	3,0•10 ⁻⁸	
Sr(OH) ₂		1,5•10 ⁻¹	
Zn(OH) ₂		4,0•10 ⁻⁵	
Al(OH) ₃			1,4•10 ⁻⁹
Fe(OH) ₃		1,8•10 ⁻¹¹	1,35•10 ⁻¹²
Cr(OH) ₃			1,0•10 ⁻¹⁰

Гидролиз

Гидролиз - обратимая реакция аниона слабой кислоты или катиона слабого или малорастворимого основания с водой.

Слабые кислоты и основания, как слабые электролиты, находятся в растворе, преимущественно, в недиссоциированном состоянии. Поэтому при гидролизе равновесие реакции в значительной степени смещено вправо, т.е. сторону образования продуктов гидролиза.

Например, при растворении в воде соли KCN появившиеся ионы CN⁻ сразу взаимодействуют с водой:



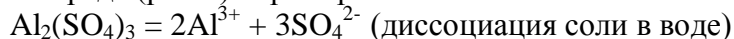
Появляющиеся дополнительно ионы OH⁻ способствуют образованию щелочной среды, pH становится больше 7. Степенью гидролиза называют отношение концентрации гидролизованых ионов к концентрации исходных ионов, по которым шел гидролиз. В нашем случае степень гидролиза равна [HCN]/[CN⁻]. Как правило, степень гидролиза невысока - порядка нескольких процентов, но в очень разбавленных растворах может достигать нескольких десятков процентов.

Гидролиз усиливается при разбавлении раствора, повышении температуры и нейтрализации среды, образующейся в этом процессе

Итоговый pH при гидролизе определяется природой находящихся в растворе катионов и анионов:

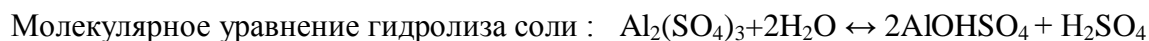
-при гидролизе солей сильного основания и слабой кислоты (гидролиз по аниону) образуется щелочная среда (pH>7). Пример см. выше

-при гидролизе солей слабого основания и сильной кислоты (гидролиз по катиону) образуется кислая среда (pH<7). Пример:

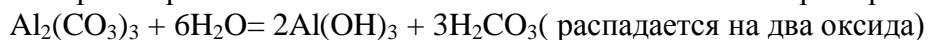


Теоретически гидролиз данной соли трёхступенчатый, реально заметно протекает лишь первая ступень и уравнение гидролиза:

$\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 + 6\text{H}_2\text{O} \leftrightarrow 2\text{Al}(\text{OH})_3 + 3\text{H}_2\text{SO}_4$ является очень грубой, но, к сожалению, типичной ошибкой!



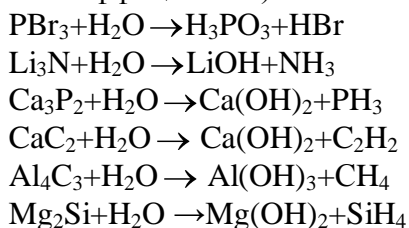
-при гидролизе солей слабого основания и слабой кислоты (гидролиз по катиону и аниону) pH среды зависит от конкретных значений K_a и K_b. При этом обычно образуются малорастворимые слабые основания и слабые кислоты. Пример:



Это, так называемый, полный гидролиз, который также наблюдается в результате добавления к раствору соли, гидролизующейся по катиону (кислая среда) растворов солей,

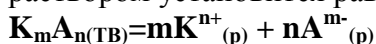
гидролизующихся по аниону (щелочная среда). Нейтрализация H^+ и OH^- приводит к взаимному усилению реакций гидролиза (см. задачу 6.10)

Ниже приведены схемы (без коэффициентов) полного гидролиза некоторых соединений.



Произведение растворимости

Применим закон действующих масс к гетерогенной системе - насыщенному раствору малорастворимого соединения в равновесии с твердой фазой. Если малорастворимое соединение K_mA_n распадается на катионы K^{n+} и анионы A^{m-} , то между твердой фазой и раствором установится равновесие:



Константа равновесия такой реакции называется произведением растворимости данной соли K_mA_n и обозначается K_s или ПР (в старых обозначениях): $K_s(\text{K}_m\text{A}_n) = [\text{K}^{n+}]^m[\text{A}^{m-}]^n$

Таблица 7.

Произведения растворимости малорастворимых электролитов

Сульфаты		Хроматы		Фосфаты	
Ag_2SO_4	$1,6 \cdot 10^{-5}$	CaCrO_4	$7,1 \cdot 10^{-4}$	$\text{Mg}_3(\text{PO}_4)_2$	$1 \cdot 10^{-13}$
CaSO_4	$9,1 \cdot 10^{-6}$	SrCrO_4	$3,6 \cdot 10^{-5}$	Ag_3PO_4	$1,8 \cdot 10^{-18}$
Hg_2SO_4	$6,8 \cdot 10^{-7}$	CuCrO_4	$3,6 \cdot 10^{-6}$	FePO_4	$1,1 \cdot 10^{-26}$
SrSO_4	$3,2 \cdot 10^{-7}$	Hg_2CrO_4	$5,0 \cdot 10^{-9}$	$\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$	$2,0 \cdot 10^{-29}$
PbSO_4	$1,6 \cdot 10^{-8}$	BaCrO_4	$1,2 \cdot 10^{-10}$	$\text{Sr}_3(\text{PO}_4)_2$	$1 \cdot 10^{-31}$
BaSO_4	$1,1 \cdot 10^{-10}$	Ag_2CrO_4	$1,1 \cdot 10^{-12}$	$\text{Zn}_3(\text{PO}_4)_2$	$9,1 \cdot 10^{-33}$
		PbCrO_4	$1,8 \cdot 10^{-14}$	$\text{Cu}_3(\text{PO}_4)_2$	$1,3 \cdot 10^{-37}$
Карбонаты		Гидроксиды		Галогениды	
MgCO_3	$2,1 \cdot 10^{-5}$	$\text{Mg}(\text{OH})_2$	$5,0 \cdot 10^{-12}$	PbCl_2	$1,6 \cdot 10^{-5}$
NiCO_3	$1,3 \cdot 10^{-7}$	$\text{Cd}(\text{OH})_2$	$2,4 \cdot 10^{-13}$	PbBr_2	$6,3 \cdot 10^{-6}$
BaCO_3	$5,1 \cdot 10^{-9}$	$\text{Mn}(\text{OH})_2$	$4,0 \cdot 10^{-14}$	BaF_2	$1,6 \cdot 10^{-6}$
CaCO_3	$4,8 \cdot 10^{-9}$	$\text{Ni}(\text{OH})_2$	$1,6 \cdot 10^{-14}$	CuCl	$1,2 \cdot 10^{-6}$
CuCO_3	$2,5 \cdot 10^{-10}$	$\text{Fe}(\text{OH})_2$	$4,8 \cdot 10^{-16}$	PbF_2	$3,2 \cdot 10^{-8}$
SrCO_3	$1,1 \cdot 10^{-10}$	$\text{Zn}(\text{OH})_2$	$1,0 \cdot 10^{-17}$	PbI_2	$8,7 \cdot 10^{-9}$
FeCO_3	$3,5 \cdot 10^{-11}$	$\text{Co}(\text{OH})_2$	$1,6 \cdot 10^{-18}$	SrF_2	$3,0 \cdot 10^{-9}$
MnCO_3	$1,8 \cdot 10^{-11}$	$\text{Cu}(\text{OH})_2$	$5,6 \cdot 10^{-20}$	MgF_2	$1,7 \cdot 10^{-9}$
ZnCO_3	$1,5 \cdot 10^{-11}$	$\text{Sn}(\text{OH})_2$	$5,0 \cdot 10^{-26}$	AgCl	$1,6 \cdot 10^{-10}$
Ag_2CO_3	$8,2 \cdot 10^{-12}$	$\text{Pb}(\text{OH})_2$	$3,4 \cdot 10^{-28}$	CaF_2	$3,4 \cdot 10^{-11}$
CdCO_3	$5,2 \cdot 10^{-12}$	$\text{Cr}(\text{OH})_3$	$5,4 \cdot 10^{-31}$	CuI	$1,1 \cdot 10^{-12}$
CoCO_3	$1,4 \cdot 10^{-13}$	$\text{Bi}(\text{OH})_3$	$4,3 \cdot 10^{-31}$	AgBr	$7,7 \cdot 10^{-13}$
PbCO_3	$7,5 \cdot 10^{-14}$	$\text{Al}(\text{OH})_3$	$1,9 \cdot 10^{-33}$	AgI	$1,5 \cdot 10^{-15}$
Hg_2CO_3	$8,9 \cdot 10^{-17}$	$\text{Fe}(\text{OH})_3$	$3,8 \cdot 10^{-38}$		

Из понятия K_s вытекает условие образования и растворения осадка.

Когда $[\text{K}^{n+}]^m[\text{A}^{m-}]^n = K_s$, система находится в равновесии.

Если же $[\text{K}^{n+}]^m[\text{A}^{m-}]^n > K_s$ или $[\text{K}^{n+}]^m[\text{A}^{m-}]^n < K_s$, то система стремится к новому состоянию равновесия, приводящему в первом случае к образованию осадка, во втором - к его растворению. То есть труднорастворимый электролит выпадает в осадок, когда произведение концентраций его ионов в растворе становится больше значения K_s . Растворение осадка происходит, когда произведение концентраций его ионов в растворе станет меньше значения K_s . (см. задачу 6.7).

Задачи

6.1 Составить выражение для константы равновесия реакций:

- $3\text{H}_{2(\text{г})} + \text{N}_{2(\text{г})} = 2\text{NH}_{3(\text{г})}$
- $\text{C}_{(\text{ТВ})} + \text{O}_{2(\text{г})} = \text{CO}_{2(\text{г})}$

Решение:

а) Используя общую формулу для K , находим

$$K = \frac{[\text{NH}_3]^2}{[\text{N}_2][\text{H}_2]^3}$$

б) Концентрация твердого углерода остается постоянной, поэтому она не входит в выражение для константы равновесия: $K = [\text{CO}_2]/[\text{O}_2]$

6.2 Найти pH водного раствора

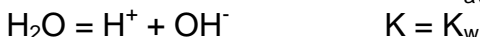
а) HCl с $C_0(\text{HCl})=0.1$ моль/литр

б) CH_3COOH с $C_0(\text{CH}_3\text{COOH}) = 0.1$ моль/литр

с) CaCO_3 (насыщенный)

Решение:

а) В растворе имеют место равновесия:



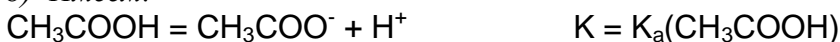
HCl - сильная кислота, поэтому считаем, что она диссоциирована на 100%, т.е. $[\text{HCl}]=0$. Значит $[\text{Cl}^-]=C_0$

Суммарный заряд равен нулю, поэтому $[\text{H}^+]=[\text{Cl}^-]+[\text{OH}^-]$.

Но $[\text{Cl}^-] \gg [\text{OH}^-]$, так как $C_0 \gg 10^{-7} > [\text{OH}^-]$, поэтому с высокой степенью точности $[\text{H}^+]=[\text{Cl}^-]=C_0$.

Откуда получаем $\text{pH} = \text{p}C_0 = 1$

б) Имеем:



Кислота слабая, поэтому $[\text{CH}_3\text{COOH}] \neq 0$.

Материальный баланс: $C_0 = [\text{CH}_3\text{COOH}] + [\text{CH}_3\text{COO}^-] = [\text{CH}_3\text{COO}^-] * (1 + [\text{H}^+]/K_a)$, так как

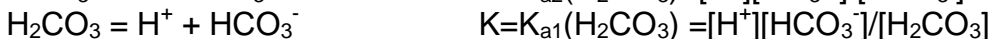
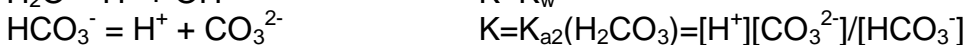
$$[\text{CH}_3\text{COOH}] = [\text{CH}_3\text{COO}^-] * [\text{H}^+]/K_a;$$

Кроме того, $[\text{OH}^-] = K_w/[\text{H}^+]$.

Баланс по зарядам: $[\text{H}^+] = [\text{CH}_3\text{COO}^-] + [\text{OH}^-] = C_0 / (1 + [\text{H}^+]/K_a) + K_w/[\text{H}^+]$.

Точное решение сводится к решению кубического уравнения, но в данном случае первое слагаемое гораздо больше второго, и поэтому вторым мы пренебрегаем, получая легко решаемое квадратное уравнение. В данном случае $\text{pH} = (\text{p}K_a + \text{p}C)/2 = 2,87$.

с) Равновесия:



Материальный баланс: $[\text{CO}_3^{2-}] + [\text{HCO}_3^-] + [\text{H}_2\text{CO}_3] = [\text{Ca}^{2+}]$ (1);

Баланс по зарядам:

$$[\text{H}^+] = [\text{OH}^-] + 2[\text{CO}_3^{2-}] + [\text{HCO}_3^-] - [\text{Ca}^{2+}] = (\text{подставляем } [\text{Ca}^{2+}] \text{ из (1)}) = [\text{OH}^-] + [\text{CO}_3^{2-}] - [\text{H}_2\text{CO}_3] \text{ (2);}$$

Из (1) получаем:

$$[\text{Ca}^{2+}] = \frac{K_s}{[\text{CO}_3^{2-}]} = [\text{CO}_3^{2-}] * \left(1 + \frac{[\text{H}^+]}{K_{a2}} + \frac{[\text{H}^+]^2}{K_{a1} K_{a2}} \right)$$

так как $[\text{HCO}_3^-] = [\text{CO}_3^{2-}] * [\text{H}^+]/K_{a2}$ и $[\text{H}_2\text{CO}_3] = [\text{HCO}_3^-] * [\text{H}^+]/K_{a1}$; выражаем $[\text{CO}_3^{2-}]$ через $[\text{H}^+]$.

Из (2) получаем: $[\text{H}^+] = K_w/[\text{H}^+] + [\text{CO}_3^{2-}] * (1 - [\text{H}^+]^2/K_{a2} * K_{a1})$. Подставив сюда выражение для $[\text{CO}_3^{2-}]$, получим точное уравнение для $[\text{H}^+]$. Оно не поддается аналитическому решению без некоторых приближений. Степень гидролиза $[\text{CO}_3^{2-}]$ практически равна 100%. Кроме того, $[\text{H}^+]/K_{a1} \ll 1$ и $[\text{H}^+] \ll K_w/[\text{H}^+]$. Поэтому уравнение можно переписать так:

$$0 = \frac{K_w}{[\text{H}^+]} + \sqrt{\frac{K_s K_{a2}}{[\text{H}^+]}} \left(1 - \frac{[\text{H}^+]^2}{K_{a1} K_{a2}} \right)$$

Его можно решить, например, методом последовательных приближений. Получается ответ $[H^+] = 5.7 \cdot 10^{-9}$ и $pH = 8,24$;

6.3. Найти pH водного раствора:

а) шавелевой кислоты $H_2C_2O_4$ с $C_0 = 0.1$ моль/литр

б) содержащего $H_2C_2O_4$ с $C_0(H_2C_2O_4) = 0.1$ моль/литр и HCl с $C_0(HCl) = 0.1$ моль/литр

Ответ: а) $pH = 1.34$; б) $pH = 0.91$.

6.4 pH раствора гидроксида натрия равен 8. Раствор разбавили в 100 раз. Определите значение pH вновь полученного раствора.

Решение:

$pH = -\lg[H^+]$, ионное произведение воды: $K_W = [H^+][OH^-] = 10^{-14}$, следовательно в исходном растворе $[H^+] = 10^{-8}$ моль/л, а $[OH^-] = 10^{-6}$ моль/л.

Концентрация ионов OH^- за счёт диссоциации щёлочи после разбавления стала равной 10^{-8} моль/л, но при столь малых концентрациях существенна роль равновесия $H_2O \leftrightarrow H^+ + OH^-$.

Пусть $[H^+] = x$, тогда $[OH^-] = 10^{-8} + x$; $K_W = 10^{-14} = x \cdot (10^{-8} + x)$.

Решая квадратное уравнение:

$$x^2 + 10^{-8}x - 10^{-14} = 0 \quad \text{получаем } x = 0,95 \cdot 10^{-7}; \quad pH = 7.02$$

Ответ: $pH = 7.02$

Отметим, что обычно диссоциацией воды при решении задач подобного типа пренебрегают. В данном случае это бы привело к $pH = 6$ - кислая среда при разбавлении раствора щёлочи?!

Убедитесь, что с концентрациями большими на несколько порядков, например для растворов с $pH = 10-14$ или с $pH = 1-4$, результат расчётов с учётом равновесия диссоциации воды практически такой же, что и без него.

6.5. Найти растворимость фосфата кальция $Ca_3(PO_4)_2$

а) в чистой воде.

б) в растворе $CuCl_2$ с $C_0(CuCl_2) = 0.1$ М (чтобы не было осадка).

*** Гидролизом во всех случаях пренебречь.**

Ответ: а) $7.1 \cdot 10^{-7}$ моль/литр б) $5.7 \cdot 10^{-18}$ моль/литр

6.6. Сколько граммов $Na_2S_2O_3 \cdot 5H_2O$ нужно для приготовления 250 мл 0,1 М р-ра $Na_2S_2O_3$?

Ответ: 6,2г

6.7. Найти растворимость (L) $PbCl_2$ в 0.1 молярном растворе HCl . Сравнить с растворимостью в чистой воде. Гидролизом и образованием комплексов пренебречь.

Ответ: $1,6 \cdot 10^{-3}$ М (в HCl) и $1,6 \cdot 10^{-2}$ М (в чистой воде)

6.8. Выпадет ли осадок карбоната кальция при смешивании равных объёмов 0,02М растворов хлорида кальция и карбоната натрия?

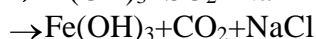
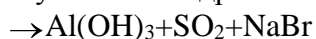
6.9. Какова концентрация ионов водорода в 0,1 М растворе уксусной кислоты?

Ответ: $1,36 \cdot 10^{-3}$ моль/л

6.10. Закончите уравнения:



Ответ: Взаимное усиление гидролиза в растворе (указаны продукты без коэффициентов) :



6.11. Как будут влиять увеличение температуры и давления на состояние равновесия в следующих реакциях: $\text{H}_2 + \text{I}_2 \leftrightarrow 2\text{HI} - Q$; $\text{CO}_2 + \text{C(тв.)} \leftrightarrow 2\text{CO} - Q$?

6.12. Равновесие реакции $3\text{H}_2 + \text{N}_2 \leftrightarrow 2\text{NH}_3$ устанавливается при следующих концентрациях участвующих в них веществ: $[\text{H}_2] = 2,0$ моль/л; $[\text{N}_2] = 0,01$ моль/л; $[\text{NH}_3] = 0,4$ моль/л. Вычислите константу равновесия и исходные концентрации азота и водорода.

Ответ: $K=2$; исходные концентрации : 0,21 моль/л - N_2 , 2,6 моль/л - H_2

6.13. Во сколько раз увеличится скорость прямой реакции $\text{H}_2 + \text{I}_2 \leftrightarrow 2\text{HI}$ при повышении температуры с 10 до 160 °С, если установлено, что при увеличении температуры на каждые 25 ° скорость реакции увеличивается в 4 раза?

Ответ: в 4096 раз

6.14. Исходные концентрации оксида азота и хлора в системе $2\text{NO} + \text{Cl}_2 \leftrightarrow 2\text{NOCl}$ составляют соответственно 0,5 и 0,2 моль /л. Вычислить константу равновесия, если к моменту наступления равновесия прореагировало 20% оксида азота. Какую размерность имеет константа равновесия для этой реакции?

Ответ: $K=0,417$

6.15. Атмосфера Венеры. Температура и давление на планете равны соответственно 480 °С и 100 атм. Какой газ является основным составляющим этой планеты, если рассмотреть равновесные процессы: $2\text{CO}_{(г)} + \text{O}_{2(г)} \leftrightarrow 2\text{CO}_{2(г)}$ $2\text{CO}_{(г)} \leftrightarrow \text{CO}_{2(г)} + \text{C(тв.)}$?

Ответ: CO_2

6.16. На некоторых старых заводах по производству азотной кислоты и азотных удобрений можно наблюдать, как из труб в атмосферу выбрасывается газ жёлто-бурого цвета. Объясните причину разной интенсивности его окраски в зависимости от времён года.

Ответ: В результате смещения равновесия $\text{N}_2\text{O}_4 \leftrightarrow 2\text{NO}_2$ вправо, в сторону эндотермической реакции, связанной с разрывом химической связи, при повышении температуры, летом содержание бурого газа выше, окраска интенсивнее.

6.17. В закрытый сосуд неизвестного объёма ввели 560 г диоксида серы и 136 г кислорода. После нагревания смеси до 500 °С в присутствии катализатора прореагировало 75% диоксида серы и установилось равновесие при давлении 1515 кПа. Вычислите объём сосуда.

Решение:

В системе установилось равновесие: $2\text{SO}_2 + \text{O}_2 \leftrightarrow 2\text{SO}_3$

К моменту равновесия в системе: $v(\text{SO}_2) = v(\text{SO}_2)_{\text{исх.}} \cdot 0,25 = 560/64 \cdot 0,25 = 2,1875$ (моль);

$v(\text{O}_2) = v(\text{O}_2)_{\text{исх.}} - 1/2 v(\text{SO}_2)_{\text{реаг.}} = 136/32 - 1/2 \cdot 560/64 \cdot 0,75 = 0,96875$ (моль);

$v(\text{SO}_3) = v(\text{SO}_2)_{\text{реаг.}} = 560/64 \cdot 0,75 = 6,5625$ (моль)

Общее число молей газа: $2,1875 + 0,96875 + 6,5625 = 9,71875$ (моль)

Из уравнения Клапейрона-Менделеева находим V сосуда: $V = vRT/p$
 $= 9,71875 \cdot 8,314 \cdot 773 / 1515 = 41,23$ (л)

Ответ: $V = 41,23$ (л)

7. Качественный анализ

Идентифицировать вещества часто можно по внешнему виду, различной растворимости и испытания водных растворов индикаторами.

Например: FeCl_3 , Na_2CO_3 , KI - при гидролизе разная среда (рН) растворов.

Для доказательства наличия в водном растворе конкретных ионов применяют реактивы, способные при взаимодействии с определяемыми частицами давать заметные аналитические эффекты : характерные осадки, окрашенные комплексные соединения, газы...

Основные реакции качественного анализа

Закончите заполнение таблицы 6 и постарайтесь провести данные реакции в вашей школьной химической лаборатории.

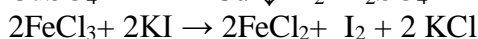
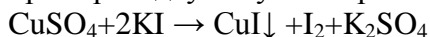
Таблица 8. Качественные реакции.

Катионы (цвет пламени)	Реактив	Признак реакции
H^+	CO_3^{2-}	
Ag^+	Cl^- I^- PO_4^{3-}	
Na^+ (желтый)	$K[Sb(OH)_6]$ (в нейтр.среде)	$K[Sb(OH)_6] \downarrow$ (белый)
NH_4^+	OH^-	
K^+ (фиолет.)	$Na_3[Co(NO_2)_6]$	$K_2Na[Co(NO_2)_6] \downarrow$ (желт.)
Ca^{2+} (кирп.-кр)	$C_2O_4^{2-}$	
Ba^{2+} (ж-з)	SO_4^{2-} CrO_4^{2-}	
Cu^{2+}	S^{2-} $K_4[Fe(CN)_6]$	$Cu_2[Fe(CN)_6] \downarrow$ (кр.-бур)
Pb^{2+}	S^{2-} I^-	
Fe^{2+}	$K_3[Fe(CN)_6]$ OH^-	
Fe^{3+}	$K_4[Fe(CN)_6]$ SCN^- OH^-	

Идентификация веществ без дополнительных реактивов

При выполнении таких заданий строится соответствующая таблица, в которой указывается ожидаемый эффект взаимодействия (теоретический), а затем подобная с номерами выданных реактивов, куда вносятся наблюдаемые эффекты (практическая). Сопоставление данных позволяет идентифицировать вещества.

Обычно подбираются реагенты, которые вступают в простые обменные реакции, в нашем примере в двух случаях происходят окислительно-восстановительные процессы (ОВР) :



Пример:

	HCl	FeCl ₃	Na ₂ CO ₃	KI	NaOH	CuSO ₄
HCl	X					
FeCl ₃		X		ОВР!		
Na ₂ CO ₃			X			
KI				X		
NaOH					X	
CuSO ₄				ОВР!		X

Разделение металлов.

В таблице 9 приведены реактивы, которые чаще всего используются в типичных задачах для разделения смеси металлов. В правом столбце таблицы указаны металлы, которые окисляются данным реактивом.

Таблица 9.

Реактив	Металлы
NaOH(конц.)	Металлы, реагирующие с водой после удаления с поверхности плёнки амфотерного оксида: Zn, Al, Be, ...
HCl	Слева от водорода в ряду напряжений
HNO _{3(р)}	Все, кроме Au, Pt, Os, Mo, W.
HNO _{3(к>68%)}	Пассивирует: Al, Cr, Fe, Ti (при нагревании пассивация снимается)

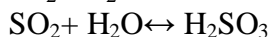
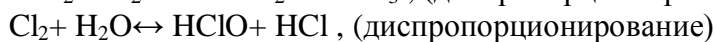
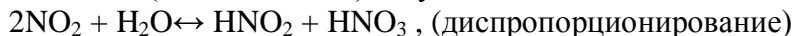
Идентификация газов.

Обратите внимание на свойства следующих газов: CO, CO₂, O₂, H₂, N₂, Cl₂, NO, NO₂, SO₂, H₂S, HCl, NH₃, CH₄.

Большинство газов бесцветны, но галогены и NO₂ окрашены, т.о. по цвету удаётся идентифицировать только их.

Указания на резкий или неприятный запах позволяет предположить, что речь идёт о NO₂, SO₂, H₂S, HCl, NH₃.

Очень хорошо растворимы в воде HCl и NH₃, заметной растворимостью обладают также H₂S, причём последние (NO₂, SO₂, Cl₂) вступают во взаимодействие с водой:



Кислую реакцию в водных растворах дают NO₂, HCl, Cl₂, слабокислую - SO₂, H₂S, CO₂; щелочную - NH₃.

Горят CO, H₂, NO, H₂S, NH₃, CH₄. Кислород поддерживает горение.

Особенностью некоторых газов является их химическая инертность по отношению к растворам кислот и щелочей: CO, O₂, H₂, N₂, NO, CH₄, а инертные газы (He, Ne, Ar и азот) идентифицируют по отсутствию взаимодействий. Однако, азот реагирует при комнатной температуре с литием, а при нагревании и с другими металлами.

Классической реакцией обнаружения CO₂ является помутнение известковой -Ca(OH)₂ или баритовой воды - Ba(OH)₂ вследствие образования нерастворимых карбонатов кальция и бария, соответственно.

Указание на относительную плотность газа по известному газу, приводит к определению его молярной массы, что заметно сужает границы поиска.

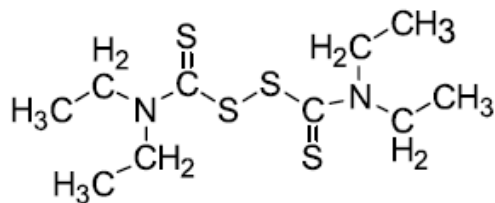
З а д а ч и:

1. Смесь порошков магния, железа, меди и цинка массой 4 г обработали раствором NaOH. При этом выделилось 0,4 л газа. Такая же масса смеси, взаимодействуя с кислотой, вытесняет 0,672 л водорода, а масса непрореагировавшего остатка составляет 0,8 г. Определите состав смеси по массе.

2. С помощью химических превращений разделите смесь серебра, карбоната кальция и оксида кремния (IV), последовательно растворяя компоненты, а затем выделяя их из полученного раствора.

Примеры задач, предлагаемых на олимпиадах IJSO в 2004-2006 гг:

Задача 1. Лекарственное средство *Дисульфирам (Dissulfiram)*, структурная формула которого показана на рисунке, имеет большое социальное и терапевтическое значение, поскольку используется для лечения алкоголизма. Должным образом подобранная доза вызывает отвращение к напиткам, содержащим алкоголь.

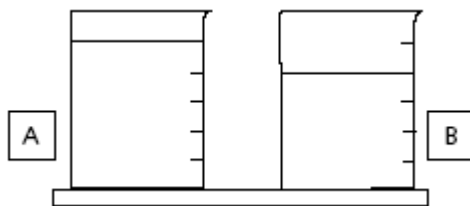


Dissulfiram

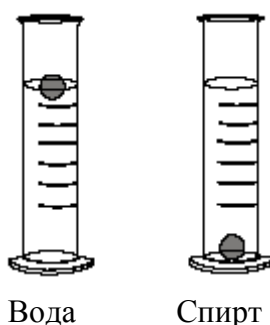
- Напишите эмпирическую формулу *Дисульфирама*.
- Сколько в этой молекуле неподеленных пар электронов на внешних орбиталях?

с) Можно ли синтезировать вещество подобное *Дисульфурому* в котором вместо атомов азота будут стоять атомы кислорода? Ответьте Yes (да) или No (нет).

Задача 2. На рисунке изображены два одинаковых стакана. В одном из них находится 1 кг воды (H_2O), а в другом равное по массе количество спирта (CH_3CH_2OH).



Был проделан эксперимент с использованием шарика заданной плотности.

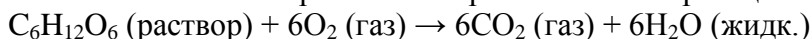


- Какое вещество в первом, а какое - во втором стакане?
- Зная массу вещества в стакане А и стакане В, подсчитайте, сколько **молей** вещества находится в каждом из стаканов.
- Следуя той же логике, что и в пункте **b**, оцените, сколько **атомов** находится в стакане А и стакане В.

Число Авогадро равно $6,02 \times 10^{23}$

($M_C = 12$ г/моль, $M_H = 1$ г/моль, $M_O = 16$ г/моль)

Задача 3. Углекислый газ в организме вырабатывается в реакции сгорания глюкозы:



(Приведите все шаги ваших расчётов.)

- Вычислите энергию, выделяющуюся при окислении 1 моля глюкозы.
[$\Delta H^0_{\text{реакции}} = \Delta H^0_{\text{обр. продуктов}} - \Delta H^0_{\text{обр. реагентов}}$]
- Вычислите объём воздуха (при $t = 25^\circ C$ и $p = 1$ атм), необходимого для окисления 10 граммов глюкозы. Содержание кислорода в воздухе 21% (по объёму).
- Вычислите объём сухого углекислого газа, получающегося при сгорании в организме 10 граммов глюкозы при температуре $37^\circ C$ и давлении 1 атм. ($PV = \nu RT$)

Некоторые данные:

Стандартные энтальпии (энергии) образования ($\Delta H^0_{\text{обр}}$) некоторых веществ:

глюкоза	$\Delta H^0_{\text{обр}} = -1273$ кДж/моль
CO_2 (газ)	$\Delta H^0_{\text{обр}} = -393,5$ кДж/моль
H_2O (газ)	$\Delta H^0_{\text{обр}} = -271,8$ кДж/моль
H_2O (жидк.)	$\Delta H^0_{\text{обр}} = -285,8$ кДж/моль
O_2 (газ)	$\Delta H^0_{\text{обр}} = 0$ кДж/моль

Универсальная газовая постоянная $R = 0,0821$ л·атм (моль·К) $^{-1}$

Объём одного моля идеального газа при $25^\circ C$ и 1 атм равен 24,5 л.

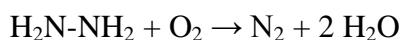
Задача 4. 10 мл основного раствора, $X(OH)_2$, титруют 0,100М раствором соляной кислоты (HCl), используя бромтимол синий в качестве индикатора. Цвет индикатора изменился после добавления ровно 8 мл раствора HCl.

1. Вычислите молярную концентрацию (C_X) раствора основания $X(OH)_2$
2. Каков pH раствора в эквивалентной точке титрования (когда реакция полностью произошла)?
3. Каким будет цвет раствора в конечной точке титрования? (Бромтимол синий имеет жёлтый цвет при $pH < 6$ и синий цвет при $pH > 7,6$.)
4. Определите период и группу металла X в таблице Менделеева, если в 10 мл исходного раствора содержится 0,0685 г $X(OH)_2$.
5. Какой металл обозначен символом X ?

Задача 5. Дирижабли были крупнейшими летательными аппаратами, когда-либо созданными людьми. Крупнейший из них, «Гинденбург», был вместо гелия заполнен водородом. Его корпус имел 250 метров в длину и объем приблизительно равный 200×10^6 литров, что соответствовало $8,1 \times 10^6$ молям газа. Однако, водород легко воспламеняется, и это привело к гибели «Гинденбурга» от взрыва 6 мая 1937 года.

- а) Запишите химическую реакцию горения водорода.
- б) Если бы водород, которым был заполнен «Гинденбург», был получен в результате реакции железа с кислотой (что привело бы к окислению железа до Fe^{2+}), какая масса железа потребовалась для этого? Напишите соответствующее уравнение реакции.

Задача 6. Гидразин используется как ракетное топливо. Его горение может быть описано следующим уравнением:



Изменение энтальпии этой реакции может быть получено через энтальпии химических связей, то есть, с учетом энергии, выделяющейся при возникновении связей и энергии, поглощающейся при разрыве связей. В таблице приведены энтальпии (энергии связей) на моль разрывающегося или синтезируемого вещества.

Связь	Энтальпия (кДж/моль)
H-H	436
H-O	464
N-N	163
N=N	514
N≡N	946
C-H	413
N-H	389
O=O	498
O-O	134
C-O	799

Каково изменение энтальпии при сгорании одного моля гидразина?