

МИНИСТЕРСТВО НАУКИ И ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ
РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ

ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ БЮДЖЕТНОЕ ОБРАЗОВАТЕЛЬНОЕ
УЧРЕЖДЕНИЕ ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ
«НИЖЕГОРОДСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ ТЕХНИЧЕСКИЙ
УНИВЕРСИТЕТ им. Р.Е. АЛЕКСЕЕВА»

ХИМИЯ

*Рекомендовано Ученым советом
Нижегородского государственного технического университета
им. Р.Е. Алексеева в качестве учебного пособия
для студентов нехимических направлений заочной формы обучения*

Нижний Новгород 2020

УДК 546
ББК 24.1
Х 465

Авторы:

Ж.В. Мацулевич, А.Д. Самсонова, А.В. Борисов, О.Н. Ковалева

Рецензент

доктор химических наук, профессор РАН,
заведующий кафедрой неорганической химии,
директор Объединенного института химических исследований
Российского университета дружбы народов
В.Н. Хрусталеv

Х 465 ХИМИЯ: учеб. пособие / Ж.В. Мацулевич [и др.]; Нижегород. гос. техн. ун-т им. Р.Е. Алексеева. – Нижний Новгород, 2020. – 159 с.

ISBN 978-5-502-01403-8

Излагаются основные понятия химии, современные представления о строении атома, закономерностях протекания химических процессов, кинетике, химическом равновесии, растворах электролитов. Рассматриваются основы электрохимии и коррозии. Каждая глава включает разбор нескольких примеров. Приводятся варианты заданий для выполнения контрольных работ.

Предназначается для студентов нехимических специальностей заочного обучения Нижегородского государственного технического университета им. Р.Е. Алексеева.

Рекомендовано для формирования профессиональных компетенций в соответствии с ФГОС 3+ поколения.

Рис. 19. Табл. 8. Библиогр.: 6 назв.

**УДК 546
ББК 24.1**

ISBN 978-5-502-01403-8

**© Нижегородский государственный
технический университет
им. Р.Е. Алексеева, 2020**

ОГЛАВЛЕНИЕ

ПРЕДИСЛОВИЕ.....	6
Глава 1. ОСНОВНЫЕ ПОНЯТИЯ И ЗАКОНЫ ХИМИИ.....	8
1.1. Основные термины и понятия.....	8
1.2. Основные законы химии.....	9
Глава 2. СТРОЕНИЕ АТОМА.....	19
2.1. Масса и размеры.....	19
2.2. Квантово-механическая теория строения атома.....	20
2.2.1. Квантовые числа.....	22
2.2.2. Принципы заполнения атомных орбиталей...	24
2.2. Периодический закон и Периодическая система элементов Д.И.Менделеева.....	27
Глава 3. ЭНЕРГЕТИКА ХИМИЧЕСКИХ ПРОЦЕССОВ.....	32
3.1. Основные понятия химической термодинамики.....	32
3.2. Внутренняя энергия. Работа. Теплота.....	33
3.3. Первый закон термодинамики. Энтальпия.....	34
3.4. Термохимия. Термохимические расчеты.....	35
3.5. Обратимые и необратимые процессы.....	37
3.6. Энтропия. Самопроизвольные и несамопроизвольные процессы.....	38
3.7. Второй закон термодинамики. Направление химиче- ских реакций.....	41
Глава 4. ХИМИЧЕСКАЯ КИНЕТИКА И РАВНОВЕСИЕ.....	51
4.1. Основные понятия. Скорость химической реакции...	51
4.1.1. Влияние концентрации на скорость реакции...	53
4.1.2. Зависимость скорости реакции от температуры	54
4.1.3. Влияние катализатора на скорость реакции....	57
4.2. Химическое равновесие.....	59
4.2.1. Смещение химического равновесия.....	61
Глава 5. РАСТВОРЫ.....	67
5.1. Образование растворов.....	68
5.2. Способы выражения концентраций растворов.....	70

5.3.	Свойства разбавленных растворов. Законы Рауля....	71
5.4.	Растворы электролитов. Теория электролитической диссоциации.....	72
5.5.	Равновесные процессы в растворах электролитов.....	74
5.5.1.	Диссоциация кислот и оснований.....	74
5.5.2.	Диссоциация солей.....	75
5.5.3.	Диссоциация комплексных соединений.....	76
5.5.4.	Диссоциация воды. Водородный показатель...	76
5.5.5.	Равновесие в растворах труднорастворимых веществ.....	78
5.6.	Реакции ионного обмена.....	79
5.7.	Гидролиз солей.....	81
Глава 6.	ОКИСЛИТЕЛЬНО-ВОССТАНОВИТЕЛЬНЫЕ РЕАКЦИИ.....	87
6.1.	Степень окисления.....	87
6.2.	Типичные окислители и восстановители.....	89
6.3.	Классификация окислительно-восстановительных реакций.....	90
6.4.	Составление уравнений окислительно-восстановительных реакций.....	92
6.4.1.	Метод электронного баланса.....	92
6.4.2.	Метод ионно-электронных (метод полуреакций)	93
Глава 7.	ОСНОВЫ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИХ ПРОЦЕССОВ	100
7.1.	Электродные потенциалы и механизм их возникновения...	100
7.2.	Стандартный водородный электрод.....	102
7.3.	Определение стандартных электродных потенциалов	103
7.4.	Влияние внешних факторов на величину электродного потенциала.....	105
7.5.	Направление окислительно-восстановительных реакций. Константа равновесия ОВР.....	106
7.6.	Электрохимический ряд напряжений металлов.....	107
7.7.	Химические источники тока.....	108
7.7.1.	Гальванические элементы.....	108
7.7.2.	Топливные элементы.....	112
7.7.3.	Аккумуляторы.....	114

7.8. Электролиз.....	116
7.8.1. Схема электролиза водных растворов с раство- римым анодом.....	119
7.8.2. Схема электролиза с нерастворимым анодом...	120
7.8.3. Схема электролиза расплава.....	122
7.9. Напряжение разложения.....	122
7.10. Законы Фарадея.....	123
Глава 8. КОРРОЗИОННЫЕ ПРОЦЕССЫ.....	131
8.1. Химическая коррозия.....	132
8.2. Электрохимическая коррозия.....	133
8.3. Кинетика коррозионных процессов и факторы, влия- ющие на скорость коррозии.....	137
8.4. Показатели скорости коррозионных процессов.....	140
8.5. Методы защиты металлов от коррозии.....	141
8.5.1. Защитные покрытия.....	141
8.5.2. Электрохимическая защита.....	144
8.5.3. Изменение состава и свойств коррозионной среды.....	145
8.5.4. Легирование металлов.....	147
СПИСОК РЕКОМЕНДУЕМОЙ ЛИТЕРАТУРЫ	155
ПРИЛОЖЕНИЕ.....	156

ПРЕДИСЛОВИЕ

В современном мире химия занимает одно из центральных мест в решении проблем научно-технического прогресса, рационального использования природных ресурсов и охраны окружающей среды от вредного воздействия технической деятельности человека. Поэтому квалифицированный специалист, работающий в сфере материального производства, должен знать основы химии. Задача химической подготовки современного инженера должна заключаться в создании у него химического мышления, помогающего решать вопросы качества и надежности, а также многочисленные частные физико-химические проблемы. Изучение курса химии помогает студенту в освоении специальных дисциплин, служит основой для решения проблем физико-химического направления.

Пособие предназначено для студентов заочного обучения. Особенностью курса общей химии как дисциплины для студентов-заочников является то, что этот курс должен быть небольшим по объёму, но достаточно полным.

Данное издание содержит теоретические основы курса общей химии и комплексный набор задач для выполнения двух контрольных работ, предусмотренных программой изучения дисциплины. Решение задач способствует более глубокому пониманию формулировок и законов, развивает у студентов логическое мышление, навык в применении полученных знаний для решения конкретных задач, имеющих практическое значение. Изложение теоретического курса представлено в традиционном порядке, который сложился в преподавании курса «Химия» для студентов нехимических направлений НГТУ им. Р.Е. Алексеева.

Пособие содержит **восемь глав**, в теоретическую часть которых включены вопросы строения вещества, энергетики и кинетики химических реакций, теории растворов, окислительно-восстановительных и электрохимических процессов, а также коррозии металлов.

В связи с тем, что у большинства студентов заочного обучения имеется значительный временной интервал между школой и вузом, в **первой главе** представлены основные базисные понятия, термины и законы химии. **Вторая глава** посвящена современной теории строения атома. В **третьей главе** уделено внимание химической термодинамике и закономерностям протекания химических процессов. В **четвертой главе** даны представления о скорости химических реакций и химическом равновесии, рассмотрены факторы, влияющие на эти процессы. В **пятой главе** описываются растворы, их свойства, а также теория электролитической диссоциации. В **шестой главе** рассматриваются окислительно-

восстановительные реакции и принципы их уравнивания. В *седьмой главе* подробно изложены основы электрохимических процессов: возникновение электродного потенциала, принцип работы гальванических элементов и электролиз растворов и расплавов электролитов. В *восьмой главе* рассмотрены причины коррозии металлов, механизмы их коррозии и эффективные способы защиты металлов от коррозии.

Каждая глава заканчивается примерами решения типовых задач, позволяющими проверить степень понимания изложенного материала.

Целью данного издания является оказание помощи студентам в усвоении учебного материала по дисциплине «Общая химия», развитие у них навыков работы с учебным и справочным материалом.

Пособие написано в соответствии с ФГОС 3⁺-го поколения и позволяет формировать указанные в стандартах нехимических направлений профессиональные компетенции.

Глава 1

ОСНОВНЫЕ ПОНЯТИЯ И ЗАКОНЫ ХИМИИ

Современные теоретические представления в химии базируются на атомно-молекулярном учении, в рамках которого вводятся некоторые понятия, термины и величины.

1.1. Основные термины и понятия

Атом – это наименьшая электронейтральная частица химического элемента, состоящая из положительно заряженного ядра и находящихся в его поле отрицательно заряженных электронов.

Химический элемент – это совокупность атомов, имеющих одинаковый заряд атомного ядра. Заряд ядра атома равен порядковому номеру элемента и определяет его местоположение.

Молекула – это наименьшая электронейтральная частица вещества, обладающая его химическими свойствами и способная к самостоятельному существованию. Молекулы могут содержать от одного (инертные газы) до многих тысяч атомов (органические молекулы).

Ион – это заряженная частица, представляющая собой атом или группу химически связанных друг с другом атомов с избытком (анионы: SO_4^{2-} , Cl^- , ClO_4^-) или недостатком (катионы: Na^+ , Ca^{2+} , NH_4^+) электронов.

Свободные радикалы – это частицы, содержащие ненасыщенные связи (неспаренные электроны) – ($-\text{CH}_3$, $-\text{NH}_2$, $-\text{H}$)

Химическая формула – это символическая запись, характеризующая качественный и количественный состав химического соединения и отражающая количественные соотношения между атомами разных элементов, образующих данную частицу. Химическая формула достоверно отражает количественный состав веществ, у которых преобладает ковалентная связь (Cl_2 , H_2 , H_2O). Для веществ с большой долей ионной связи и веществ металлоидного типа количественные соотношения между атомами в формуле имеют усредненный характер и не отражают реального состава.

Атомная единица массы (а.е.м.) – определяется как $1/12$ часть массы атома углерода, в ядре которого содержится шесть протонов и шесть нейтронов: $1\text{ а.е.м.} = 1,66 \cdot 10^{-27}\text{ кг}$. Условно можно считать массы протона и нейтрона одинаковыми и равными (приблизительно) 1 а.е.м.

Относительная атомная масса химических элементов (A_r) – это отношение массы атома данного элемента к $1/12$ массы атома изотопа углерода ^{12}C . Относительная атомная масса является величиной безразмерной.

Моль (v) – это единица количества вещества. 1 моль содержит столько же структурных единиц (атомов, ионов, молекул), сколько содержится атомов в 12 граммах изотопа углерода ^{12}C . Число атомов в 12 граммах углерода составляет $N_A = 6,022 \cdot 10^{23} \text{ моль}^{-1}$. Число N_A является одной из фундаментальных констант и называется **постоянная Авогадро** (число Авогадро).

Молярная масса (M) – это масса 1 моль вещества. Численное значение молярной массы, измеренное в г/моль, совпадает по величине с молекулярной, атомной и формульной массой данного вещества. Например, $M_{\text{H}_2\text{SO}_4} = 2 \cdot 1 + 32 + 4 \cdot 16 = 98 \text{ г/моль}$.

Количество моль определяется из соотношения:

$$v = \frac{m}{M} = \frac{N}{N_A}, \quad (1.1)$$

где m , г – масса вещества; M , г/моль – молярная масса; N – число частиц (атомов или молекул).

Относительная молекулярная масса (M_r) – это отношение массы молекулы вещества к $1/12$ части массы изотопа углерода ^{12}C ; M_r также является величиной безразмерной. Молекулярная масса равна сумме атомных масс всех атомов, входящих в состав молекулы $\sum (A_r)_i$. Например, $M_{\text{H}_2\text{SO}_4} = 2 \cdot 1 + 32 + 4 \cdot 16 = 98 \text{ г/моль}$.

Валентность элемента это свойство его атомов соединяться с определенным числом других атомов. Для ковалентных соединений валентность представляет число химических связей атома, которыми этот атом связан с другими атомами, поэтому валентность не имеет знака и не может равняться нулю. Например, валентность углерода в молекуле CO ($\text{C} = \text{O}$) равна двум, а в молекуле CO₂ ($\text{O} = \text{C} = \text{O}$) равна четырем.

Коэффициенты в химическом уравнении реакции перед формулами веществ называются **стехиометрическими коэффициентами**. Стехиометрические коэффициенты указывают на количественное соотношение реагирующих веществ, т. е. в каких мольных отношениях взаимодействуют реагенты и образуются продукты реакции. Например, в реакции $3\text{H}_2 + \text{N}_2 = 2\text{NH}_3$ на 3 моля H_2 требуется 1 моль N_2 , или из 3 молей H_2 образуется 2 моля NH_3 .

1.2. Основные законы химии

Среди множества законов, на которые опирается химия, можно выделить ряд основных. Это законы, сформулированные в рамках атомно-молекулярного учения. К ним относят закон сохранения массы, законы постоянства состава, кратных и объемных соотношений, закон Авогадро.

Эти законы называют **стехиометрическими**, поскольку именно они положены в основу всех количественных расчетов масс и объемов веществ, принимающих участие в химических превращениях.

Закон сохранения массы. *Масса веществ, вступивших в химическую реакцию, равна массе веществ, образовавшихся в результате реакции.*

Сохранение массы вещества в химических реакциях объясняется тем, что при химических превращениях ядра атомов не разрушаются и не образуются. Учитывая, что практически вся масса атома сосредоточена в ядре, массы веществ до и после реакции должны быть одними и теми же.

Закон постоянства состава. *Химические соединения с молекулярной структурой имеют постоянный качественный и количественный состав независимо от способа их получения.* Данный закон строго применим только для веществ молекулярного типа.

Закон кратных отношений (закон Дальтона). *Если два вещества образуют друг с другом более одного соединения, то массы одного вещества, приходящиеся на одну и ту же массу другого вещества, относятся как целые числа.*

Например: состав оксидов азота по массе:

	N ₂ O	NO	N ₂ O ₃	NO ₂	N ₂ O ₅
Азот N(%)	63,7	46,7	36,8	30,4	25,9
Кислород O(%)	36,3	53,3	63,2	69,6	74,1

Частное $\frac{O(\%)}{N(\%)}$	0,57	1,14	1,71	2,28	2,85
-------------------------------	------	------	------	------	------

Разделив числа последнего ряда на 0,57, получим ряд целых чисел

1,0	2,0	3,0	4,0	5,0
-----	-----	-----	-----	-----

Закон эквивалентов. *Массы реагирующих друг с другом веществ, пропорциональны их эквивалентам или эквивалентным массам:*

$$\frac{m_1}{m_2} = \frac{\mathcal{E}_1}{\mathcal{E}_2} = \frac{(M_{\text{экв}})_1}{(M_{\text{экв}})_2}. \quad (1.2)$$

Эквивалентом (Э) вещества называется такое его количество, которое в химических реакциях соединяется с 1 молем атомов водорода или замещает его в соединениях. Размерность эквивалента такая же, как количество вещества: моль.

Масса одного эквивалента вещества называется **эквивалентной массой** ($M_{\text{экв}}$). Размерность эквивалентной массы г/моль.

Эквивалентная масса водорода равна 1,008 г/моль, так как каждый из атомов в молекуле водорода взаимодействует с одним атомом водорода.

Молярная масса и эквивалентная масса связаны соотношением:

$$M_{\text{экв}} = f_{\text{экв}} \cdot M,$$

где $f_{\text{экв}}$ – *фактор эквивалентности* (величина безразмерная).

Для простого вещества $f_{\text{экв}} = 1/V$, где V – стехиометрическая валентность элемента в данном соединении.

Для соединений $f_{\text{экв}}$ – число, обозначающее долю реальной частицы, эквивалентную 1 иону водорода. Для кислот и оснований: $f_{\text{экв}} = 1/Z$, где Z – основность кислоты или кислотность основания. Для солей и оксидов: Z – число атомов металла, умноженное на его стехиометрическую валентность.

Для различных классов неорганических соединений $M_{\text{экв}}$ рассчитывается следующим образом:

- для кислоты
$$M_{\text{экв}} = \frac{M_{\text{кислоты}}}{\text{число ионов водорода}} ;$$
- для основания
$$M_{\text{экв}} = \frac{M_{\text{основания}}}{\text{число ионов OH}^-} ;$$
- для соли
$$M_{\text{экв}} = \frac{M_{\text{соли}}}{\text{число атомов металла} \cdot \text{его стехиометрическая валентность}} ;$$
- для оксида
$$M_{\text{экв}} = \frac{M_{\text{оксида}}}{\text{число атомов элемента} \cdot \text{валентность элемента}}$$

$$\text{или } M_{\text{экв}} = M_{\text{экв. элемента}} + M_{\text{экв. кислорода}}$$

Для расчетов в окислительно-восстановительных реакциях используется понятие **окислительно-восстановительного эквивалента** (*redox-эквивалент*). Это такое количество элемента или соединения, которое может отдать или присоединить 1 моль электронов.

Химический эквивалент KMnO_4 равен 1 молю, а его окислительно-восстановительный эквивалент непостоянен и зависит от числа электронов, присоединяемых в окислительно-восстановительной реакции.

Например:

реакция	redox-эквивалент
$\text{MnO}_4^- + 8\text{H}^+ + 5\text{e} = \text{Mn}^{2+} + 4\text{H}_2\text{O}$	1/5 моль
$\text{MnO}_4^- + 2\text{H}_2\text{O} + 3\text{e} = \text{MnO}_2 + 4\text{OH}^-$	1/3 моль
$\text{MnO}_4^- + \text{e} = \text{MnO}_4^{2-}$	1 моль

Закон Авогадро. В равных объемах любых газов, находящихся при одинаковых температуре и давлении, содержится одинаковое число молекул.

Из закона Авогадро вытекают три следствия:

1) при одинаковых физических условиях один моль любого газа занимает один и тот же объем;

2) при нормальных условиях один моль идеального газа занимает объем 22,4 л и этот объем называется **молярным объемом** (V_M).

Нормальные условия (н.у.): $T = 273 \text{ К}$ или 0°С и $P = 101325 \text{ Па}$ или 1 атм или 760 мм.рт.ст. . Количество моль в некотором объеме (V) газа при н.у. определяется из соотношения:

$$\nu = \frac{V}{V_M}. \quad (1.3)$$

Эквивалентный объем ($V_\text{э}$, л/моль) – это объем, занимаемый одним эквивалентом газообразного вещества. Эквивалентный объем газа находят умножением молярного объема газа на его эквивалент.

Например: $V_{\text{э}(\text{H}_2)} = 22,4 \text{ л/моль} \cdot 1/2 \text{ моль} = 11,2 \text{ л},$

$V_{\text{э}(\text{O}_2)} = 22,4 \text{ л/моль} \cdot 1/4 \text{ моль} = 5,6 \text{ л};$

3) массы равных объемов двух газов относятся друг к другу как их молярные массы:

$$D = \frac{m_1}{m_2} = \frac{M_1}{M_2}. \quad (1.4)$$

Величина **D** называется *относительной плотностью первого газа по второму*. Например, плотность кислорода по воздуху:

$$D = \frac{M_{\text{O}_2}}{M_{\text{воздуха}}} = \frac{32}{29} = 1,1.$$

В расчётах, связанных с газами, при переходе от данных условий к нормальным или наоборот пользуются формулой объединённого газового закона **Бойля–Мариотта и Гей–Люссака**:

$$\frac{P_\text{н} V_\text{н}}{T_\text{н}} = \frac{P_1 V_1}{T_1}, \quad (1.5)$$

где P – давление; V – объём; T – температура, а индекс «н» указывает на нормальные условия.

При обычных условиях различные газы смешиваются друг с другом в любых соотношениях. При этом каждый газ, входящий в состав смеси, характеризуется своим парциальным давлением (P_i).

Парциальное давление газа – это давление, которое оказывал бы данный газ, если бы занимал весь объем, занимаемый газовой смесью.

Общее давление газовой смеси равно сумме парциальных давлений отдельных газов:

$$P_{\text{общ}} = \sum P_i. \quad (1.6)$$

Парциальные давления газов в смеси пропорциональны их объемному содержанию. Например, газовая смесь состоит на 20% из кислорода и на 80% из азота. Давление газовой смеси составляет 1 атм. В этом случае парциальное давление кислорода $P_{\text{O}_2} = 0,2$ атм., а парциальное давление азота – $P_{\text{N}_2} = 0,8$ атм.

Объединенное уравнение, описывающее состояние идеального газа, называется *уравнением состояния идеального газа* (или уравнением Клапейрона – Менделеева):

$$PV = \nu RT \text{ или } PV = \frac{m}{M} RT, \quad (1.7)$$

где P , Па – давление, при котором находится данное количество газа; V , м³ – объем, занимаемый газом; ν , моль – число молей газа; T , К – абсолютная температура; $R = 8,314$ Дж/моль·К – *универсальная газовая постоянная* (R – это работа расширения 1 моля идеального газа при нагревании его на 1 градус).

Примеры решения задач

Пример 1.1. Сколько молей и молекул содержится в кислороде массой 96 г? Какой объем будет занимать данная масса кислорода при н.у.?

Решение. Молярная масса молекулярного кислорода составляет: $M(\text{O}_2) = 16 \cdot 2 = 32$ г/моль. Число молей вещества рассчитываем по формуле (1.1):

$$\nu = \frac{m}{M} = \frac{96}{32} = 3 \text{ моль.}$$

Из закона Авогадро следует:

а) один моль любого вещества содержит одно и то же количество частиц $N_A = 6,023 \cdot 10^{23}$. Три моля кислорода соответственно содержат $N = \nu N_A = 3 \cdot 6,023 \cdot 10^{23} = 1,81 \cdot 10^{24}$ молекул;

б) при н.у. 1 моль газа занимает объем 22,4 л. Следовательно, объем трех молей составляет $V = \nu V_m = 3 \cdot 22,4 = 67,2$ л.

Пример 1.2. Плотность простого двухатомного газа по воздуху составляет 1,1. Рассчитайте молярную массу газа, определите, какой это газ.

Решение. Из закона Авогадро следует, что один моль любого газа занимает один и тот же объем 22,4 л, поэтому плотности газов оказывают-

ся пропорциональными их молярным массам: $D = \frac{M_{\text{газа}}}{M_{\text{воздуха}}}$. Молярная масса воздуха считается равной 29 г/моль. Следовательно, молярная масса определяемого газа равна: $M_{\text{газа}} = D \cdot M_{\text{воздуха}} = 1,1 \cdot 29 = 32$ г/моль.

Используя Периодическую систему элементов, определяем, что простым двухатомным газом с данной молярной массой может быть только кислород O_2 , так как молярная масса элементарного кислорода составляет 32 г/моль.

Пример 1.3. При температуре $+20^\circ\text{C}$ и давлении 94,7 кПа некоторое количество газа занимает объем 145 мл. Найти, какой объем займет то же количество газа при 0°C и давлении 101,1 кПа.

Решение. Выразим размерность исходных данных в системе СИ: $T_1 = 20 + 273 = 293$ К; $T_2 = 0 + 273 = 273$ К; $P_1 = 94700$ Па; $P_2 = 101100$ Па; $V = 145$ мл $= 1,45 \cdot 10^{-4} \text{ м}^3$.

По закону Бойля–Мариотта и Гей–Люссака: $\frac{P_1 V_1}{T_1} = \frac{P_2 V_2}{T_2}$ находим

искомый объем газа:

$$V_2 = \frac{P_1 V_1 T_2}{P_2 T_1} = \frac{94700 \cdot 1,45 \cdot 10^{-4} \cdot 273}{101100 \cdot 293} = 126,5 \cdot 10^{-4} \text{ м}^3 = 126,5 \text{ мл}.$$

Пример 1.4. В баллоне ёмкостью 40 л находится углекислый газ при температуре 20°C под давлением 106,6 Па. Вычислите массу газа.

Решение. Выразим размерность исходных данных в системе СИ: объём газа $V = 0,04 \text{ м}^3$, температура $T = 293 \text{ К}$, давление $P = 106600$ Па. Молярная масса углекислого газа $M(\text{CO}_2) = 44$ г/моль. Вычисляем его массу по уравнению Менделеева-Клапейрона:

$$m = \frac{PVM}{RT} = \frac{106600 \cdot 0,04 \cdot 44}{8,314 \cdot 293} \approx 77 \text{ г}.$$

Пример 1.5. При температуре 15°C в сосуде ёмкостью 50 л находится 0,1 кг углекислого газа и 0,3 кг кислорода. Определите парциальное давление газов (P_i) и общее давление смеси.

Решение. Выразим размерность исходных данных в системе СИ: объём сосуда $V = 0,05 \text{ м}^3$, температура $T = 288$ К, масса углекислого газа $m = 100$ г, масса кислорода $m = 300$ г. Молярная масса углекислого газа $M(\text{CO}_2) = 44$ г/моль, молярная масса кислорода $M(\text{O}_2) = 32$ г/моль.

Рассчитаем парциальные давления газов в смеси:

$$P_{\text{CO}_2} = \frac{mRT}{MV} = \frac{100 \cdot 8,314 \cdot 288}{44 \cdot 0,05} \approx 108838 \text{ Па} \approx 108,8 \text{ кПа},$$

$$P_{\text{O}_2} = \frac{mRT}{MV} = \frac{300 \cdot 8,314 \cdot 288}{32 \cdot 0,05} \approx 399304 \text{ Па} \approx 399,3 \text{ кПа}.$$

Общее давление газовой смеси равно сумме парциальных давлений углекислого газа и кислорода:

$$P_{\text{общ}} = P(\text{CO}_2) + P(\text{O}_2) = 108,8 + 299,3 = 408,1 \text{ кПа.}$$

Пример 1.6. При термическом разложении 0,542 г оксида металла(II) образуется 28 мл кислорода (н.у.). Определите эквивалентную массу металла и установите, что это за металл.

Решение. Для решения используем закон эквивалентов в н.у.:

$$\frac{m_{\text{оксида}}}{\mathcal{E}_{\text{оксида}}} = \frac{V_{\text{кислорода}}}{V_{\mathcal{E}\text{кислорода}}},$$

где $V_{\mathcal{E}\text{кислорода}} = V_m \cdot \frac{1}{Z} = 22,4 \cdot \frac{1}{4} = 5,6 \text{ л/моль}$, $V_{\text{кислорода}} = 28 \text{ мл} = 28 \cdot 10^{-3} \text{ л}$.

Тогда, $\mathcal{E}_{\text{оксида}} = \frac{m_{\text{оксида}} \cdot V_{\mathcal{E}\text{кислорода}}}{V_{\text{кислорода}}} = \frac{0,542 \cdot 5,6}{28 \cdot 10^{-3}} = 108,4 \text{ г/моль}$.

Исходя из того, что $\mathcal{E}_{\text{оксида}} = \mathcal{E}_{\text{металла}} + \mathcal{E}_{\text{кислорода}}$, а

$\mathcal{E}_{\text{кислорода}} = \frac{A_r}{B} = \frac{16}{2} = 8 \text{ г/моль}$, определяем эквивалентную массу металла

$\mathcal{E}_{\text{металла}} = \mathcal{E}_{\text{оксида}} - \mathcal{E}_{\text{кислорода}} = 108,4 - 8 = 100,4 \text{ г/моль}$.

Далее, исходя из формулы $\mathcal{E}_{\text{металла}} = \frac{A_r}{B}$, определяем атомную массу металла $A_r = \mathcal{E}_{\text{металла}} \cdot B = 100,4 \cdot 2 = 200,8 \text{ г/моль}$. Используя Периодическую систему элементов Менделеева, определяем, что этой атомной массе соответствует ртуть.

Индивидуальные задания по теме

ОСНОВНЫЕ ПОНЯТИЯ И ЗАКОНЫ ХИМИИ

1. В каком объеме хлора содержится $2,5 \cdot 10^{26}$ молекул при н.у.?
2. Какова масса CO_2 , содержащая $1,8 \cdot 10^{27}$ молекул?
3. Определить, во сколько раз число молекул в 1 г NH_3 отличается от числа молекул в 1 г O_2 ?
4. Какой объем при н.у. занимают $1,2 \cdot 10^{25}$ молекул газа?
5. Сравните число молекул в 1 кг H_2SO_4 и 1 кг HNO_3 .
6. Определите, какой объем в литрах занимают 140 г азота при н.у.
7. Сколько молекул содержится в 5,6 л водорода при н.у. и какова масса этого объема?
8. Определите массу азота, содержащую $18 \cdot 10^{25}$ молекул.
9. Рассчитайте массу кислорода, содержащую $2 \cdot 10^{26}$ молекул.
10. Сравните число молекул в 34 г азота и таком же количестве $\text{HCl}(\text{г})$.
11. Рассчитайте массу H_2SO_4 , содержащую $25,3 \cdot 10^{18}$ молекул.

12. Сравните объемы, занимаемые равными массами Cl_2 и NO при одинаковых условиях.
13. Сколько молекул содержится в 11,2 л хлора при н.у.?
14. Какой объем при н.у. занимают 68 г сероводорода?
15. Определить, во сколько раз число молекул в 4 г H_2 отличается от числа молекул в 4 г O_2 ?
16. Плотность галогеноводорода по воздуху равна 2,28. Определите, какой это галоген. Рассчитайте массу 44,8 л данного галогеноводорода.
17. Плотность галогеноводорода по водороду равна 40,5. Определите, какой это галоген. Рассчитайте, сколько моль данного галогеноводорода содержится в 240 г.
18. Плотность галогеноводорода по воздуху равна 4,41. Определите плотность этого газа по водороду и назовите его.
19. Определите плотность по водороду газовой смеси, состоящей из аргона объемом 56л и азота объемом 28л. Объемы газов приведены при н.у.
20. Плотность некоторого газа по воздуху равна 2. Чему равна масса при н.у. 5,6 л этого газа?
21. При н.у. масса 0,001 м³ простого газа равна 3,17 г. Определите плотность этого газа по водороду.
22. Масса 0,001 м³ газа при нормальных условиях равна 0,0021 кг. Определить молярную массу газа и его плотность по воздуху.
23. Определить, какой объем в литрах занимают 146 г хлористого водорода при н.у.
24. Вычислить объем 0,1кг газовой смеси, состоящей из угарного газа (CO) и углекислого газа (CO_2) в соотношении 3 : 2 при 50⁰С и давлении 98,6кПа.
25. Определить давление 50г этилена (C_2H_4) в сосуде объемом 10л при температуре -2⁰С.
26. При 0⁰С в реакторе объемом 140 л содержится 4 кг водорода и 3,5 кг азота. Рассчитать парциальное давление азота и общее давление смеси газов.
27. Давление воздуха в автомобильной шине при 15⁰С 304 кПа. Как изменится давление в шине при ее нагреве до 60⁰С? Объем считать постоянным.
28. Рассчитать молярную массу газа, если 6,86·10⁻³кг его при давлении 253 кПа и 20⁰С занимают объем 2,2 л.
29. Объем автомобильной камеры 25 л, давление 506 кПа. Определить массу находящегося в камере воздуха при 30⁰С, если его молярная масса 29г/моль.
30. В баллоне емкостью 40 л находится 56л CO при давлении 6 атмосфер. Вычислить температуру газа.

31. При давлении 105,4 кПа и температуре 25⁰С оксид серы (IV) занимает сосуд вместимостью 5,5 л. Вычислите массу оксида серы (IV), находящегося в данном сосуде.
32. Определите давление кислорода, если 0,1 кг этого газа находятся в сосуде объемом 20л при 20⁰С.
33. В сосуде объемом 14л при 20⁰С содержится 0,8г водорода и 6,3 г азота. Рассчитать парциальные давления газов и общее давление газовой смеси.
34. При 17⁰С и давлении 104 кПа масса 624 л газа составляет 1,185 кг. Определить молярную массу газа.
35. Определите массу хлора в баллоне емкостью 10 л при давлении 200 кПа и температуре 40⁰С.
36. При восстановлении 1,305 г оксида марганца было получено 0,825г марганца. Рассчитайте его эквивалентную массу.
37. При нагревании в кислородной атмосфере 0,954 г металла (II) получилось 1,194 г его оксида. Определите, что это за металл?
38. На восстановление 31,2 г оксида металла (III) израсходовано 10,6 г алюминия с эквивалентной массой 9 г/моль. Определите, что это за металл?
39. При восстановлении 8,06 г оксида металла бериллием, эквивалентная масса которого 4,5 г/моль получено 5г оксида бериллия. Рассчитайте эквивалентную массу металла.
40. При восстановлении 8,1 г оксида металла (III) водородом получилось 1,8 г воды, эквивалентная масса которой 9 г/моль. Определите, что это за металл?
41. При взаимодействии 13 г металла (I) с водой выделилось 3,73л водорода при н.у. Определите, что это за металл?
42. При нагревании 20,06 г металла в атмосфере кислорода получили 21,66 г его оксида. Рассчитайте эквивалентную массу металла.
43. На восстановление 1,8 г оксида металла требуется 833 мл водорода при н.у. Определите эквивалентные массы оксида и металла.
44. При восстановлении 33,5 г оксида металла (II) водородом образовалось 2,7 г воды. Определите, что это за металл?
45. При восстановлении 16 г оксида металла (III) алюминием было получено 10,2 г Al₂O₃. Определите, что это за металл, если эквивалентная масса алюминия 9 г/моль.
46. При сгорании 5 г металла образуется 9,44 г оксида этого металла. Рассчитайте эквивалентную массу металла.
47. Рассчитайте эквивалентную массу металла, если в реакцию с хлором вступило 7,2 г этого металла, а в результате образовалось 28,2 г хлорида. Эквивалентная масса хлора 35,45 г/моль.

48. Эквивалентная масса железа в его оксиде 18,6 г/моль. Какой объем водорода идет на восстановление 16 г оксида при н.у.?
49. При восстановлении водородом 1,34 г оксида металла образовалось 0,324 г воды. Рассчитайте эквивалентную массу металла.
50. Эквивалентная масса металла 25 г/моль. Рассчитайте объем водорода, необходимый для восстановления 4,95 г его оксида.

Глава 2

СТРОЕНИЕ АТОМА

2.1. Масса и размеры

Атом представляет собой сложную микросистему элементарных частиц. В центре атома находится положительно заряженное ядро, окруженное легкой оболочкой из отрицательно заряженных электронов. Атомные ядра в свою очередь состоят из протонов, нейтронов и других элементарных частиц, изучение которых входит в курс физики. Носителем положительного заряда в ядре является протон. Протон – это ядро легкого изотопа водорода, имеющего положительный заряд.

В табл. 2.1 представлены некоторые характеристики элементарных частиц.

Таблица 2.1

Характеристика частиц, входящих в состав атома

Частица	Условное обозначение	Заряд		Масса	
		Кл	Усл. ед	г	а.е.м.
Электрон	$\bar{e}$	$1,6 \cdot 10^{-19}$	-1	$9,11 \cdot 10^{-28}$	$5,48 \cdot 10^{-4}$
Протон	p	$1,6 \cdot 10^{-19}$	+1	$1,673 \cdot 10^{-24}$	1,007
Нейтрон	n	0	0	$1,675 \cdot 10^{-24}$	1,008

Практически вся масса атома сосредоточена в его ядре, которое имеет диаметр на 4-5 порядков меньше, чем диаметр атома, т.е. 10^{-12} - 10^{-13} см. Плотность ядерного вещества составляет 10^{13} - 10^{14} г/см³. Если в масштабе увеличить размеры атома, то мы бы увидели поразительную картину: представьте себе шар диаметром 10 м – это атом. В центре его находится песчинка размером 0,5 мм – это ядро атома, а по всему объему вокруг ядра электроны совершают хаотичные движения.

Важной характеристикой ядра является массовое число «A», которое равно общему числу протонов $N_{(p)}$ и нейтронов $N_{(n)}$:

$$A = N_{(p)} + N_{(n)}.$$

Массовое число – это наиболее близкое к относительной атомной массе целое число: $A = A_r$.

Число протонов в ядре атома равно заряду ядра: $N_{(p)} = Z$. Заряд ядра соответствует порядковому номеру элемента в периодической системе.

Число нейтронов в ядре атома $N_{(n)}$ определяется по разности:

$$N_{(n)} = A - N_{(p)} = A - Z.$$

Ввиду того, что атом электронейтрален, число электронов в атоме:

$$N_{(e)} = N_{(p)}.$$

Массовое число и заряд ядра атома обозначают в верхнем и нижнем индексах с левой стороны от элемента. Например, для калия: ${}^{39}_{19}\text{K}$ (19- заряд ядра, 39 - массовое число атома калия); $Z=+19$; $A=39$, тогда $N_{(p)} = 19$, $N_{(n)} = 39 - 19 = 20$, $N_{(e)}=19$. Таким образом, в атоме калия 19 протонов, 19 электронов и 20 нейтронов (${}^{39}_{19}\text{K}(19p, 20n)$).

Атомы с разным количеством протонов нейтронов, но с одинаковым количеством нуклонов называются **изобарами**. Например, ${}^{40}_{18}\text{Ar}(18p, 22n)$, ${}^{40}_{19}\text{K}(19p, 21n)$, ${}^{40}_{20}\text{Ca}(20p, 20n)$.

Атомы, имеющие одинаковые заряды, но различное число нейтронов и, значит, разные массы называются **изотопами**. Например, ${}^{40}_{20}\text{Ca}(20p, 20n)$, ${}^{42}_{20}\text{Ca}(20p, 22n)$, ${}^{43}_{20}\text{Ca}(20p, 23n)$.

Атомы, с одинаковым числом нейтронов называются **изотонами**. Например, ${}^{136}_{54}\text{Xe}(54p, 82n)$, ${}^{138}_{56}\text{Ba}(56p, 82n)$, ${}^{139}_{57}\text{La}(57p, 82n)$.

Сопоставление показывает, что масса ядра всегда меньше, чем алгебраическая сумма масс протонов и нейтронов, входящих в его состав. Разность между этими величинами называется *дефектом массы*. Так, для атома гелия, имеющего в составе ядра 2 протона и а нейтрона, атомная масса равна 4,001506 а.е.м., тогда как сумма масс протонов и нейтронов составляет 4,031882 а.е.м. ($2 \cdot 1,007276 + 2 \cdot 1,008665 = 4,031882$ а.е.м.), т. е. дефект массы составляет 0,030376 а.е.м. Дефект массы равен энергии, которая освобождается при образовании ядра атома из свободных протонов и нейтронов и характеризует устойчивость атомных ядер. Согласно расчетам, уменьшение массы ядра гелия при его образовании из свободных протонов и нейтронов соответствует выделению энергии $28,2 \text{ МэВ} \sim 3 \cdot 10^9 \text{ кДж/моль}$. Таким образом, средняя энергия связи между элементарными частицами в ядре атома составляет приблизительно 7 МэВ на один нуклон, и в миллионы раз превышает энергию химической связи. Именно по этой причине, ядра атомов никаких изменений в химических реакциях не претерпевают.

2.2. Квантово-механическая теория строения атома

Современная теория строения атомов основывается на квантово-механической теории, описывающей движение микрообъектов.

Квантово-механическая теория содержит два основных положения:

1. *Электрон имеет двойственную природу, т.е. обладает одновременно свойствами частицы (масса, размер, заряд) и свойствами волны (т.е. электрону присуще явление дифракции и интерференции).*
2. *Положение электрона в атоме неопределенно.*

Кажущуюся двойственную природу электрона объясняет принцип неопределенности Гейзенберга: *невозможно одновременно точно определить координаты частицы и ее импульс*, или, чем точнее определена скорость, тем менее определены координаты. Другими словами, положение электрона относительно ядра является неопределенным.

Состояния электрона в трехмерном пространстве описывается уравнением Шредингера:

$$E\psi = -\frac{h^2}{8\pi^2 \cdot m} \left(\frac{\partial^2 \psi}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 \psi}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 \psi}{\partial z^2} \right) + U\psi ; \quad (2.1)$$

где h – постоянная Планка; m – масса частицы; U – потенциальная энергия; E – полная энергия; x, y, z – координаты; ψ – волновая функция.

Не выясняя математический смысл этого уравнения, можно отметить, что оно имеет множество приемлемых решений относительно ψ , которым соответствуют определенные значения энергии E , из чего следует, что энергия в атомах квантована.

Волновая функция ψ (пси) называется **атомной орбиталью**. Каждое из значений ψ определяет одно состояние электрона в атоме, характеризующееся своей энергией и своей геометрией. Волновая функция ψ характеризует амплитуду волны в зависимости от координат электрона, а ее квадрат ψ^2 определяет вероятность нахождения электрона в определенной точке пространства.

Квантовая механика, давая вероятности нахождения частиц, ничего не говорит об их траектории движения, об их координатах и скорости в тот или иной момент времени. Эти понятия в рамках волновой механике не имеют смысла. Электрон совершает вокруг ядра беспорядочные движения; за какой-то промежуток времени он может находиться в любой точке сферического пространства, в центре которого находится ядро. Внешняя поверхность этого пространства не ограничена (как не ограничены границы земной атмосферы). Поэтому следует рассматривать не пути движения электрона, а электронное облако.

В рамках волновой механики *электронное облако – это, совокупность точек в пространстве вокруг ядра, в которых электрон может пребывать с различной долей вероятности.*

Некоторая область этого пространства, в которой вероятность нахождения электрона максимальна и охватывает до 90% этого пространства, называется **граничной поверхностью**. А область, в которой электрон находится наиболее часто – **орбиталью**.

2.2.1. Квантовые числа

По энергии электроны в атоме распределяются по энергетическим уровням и подуровням. Состояние электрона в атоме описывается набором квантовых чисел: главного (n), орбитального (l), магнитного (m) и спинового (s). При переходе атома из одного состояния в другое происходит перестройка электронного облака, т. е. изменяются значения квантовых чисел, что сопровождается поглощением или испусканием атомом квантов энергии.

Главное квантовое число (n) характеризует полную энергию электрона на данном энергетическом уровне, используется как номер энергетического уровня электрона, определяет размеры атомной орбитали. Главное квантовое число может принимать значения от 1 до ∞ ($n = 1, 2, 3, 4, \dots, \infty$). Чем меньше значение n , тем больше энергия взаимодействия электрона с ядром.

На каждом из энергетических уровней в атоме может находиться строго определенное количество электронов $N = 2n^2$. Емкость первого энергетического уровня составляет – 2, второго – 8, третьего – 18, четвертого – 32 электрона и т.д.

Из Периодической системы элементов Менделеева (ПС) для любого элемента по номеру периода можно определить число энергетических уровней атома, а также какой энергетический уровень является внешним. Например, элемент цинк расположен в четвертом периоде ПС, значит $n = 4$. Таким образом, электроны в атоме цинка распределены по четырем энергетическим уровням, причем последний будет внешним.

Орбитальное квантовое число (l) характеризует геометрическую форму орбитали и принимает значение целых чисел от 0 до $(n - 1)$.

Независимо от номера энергетического уровня, каждому значению орбитального квантового числа соответствует свое буквенное обозначение и орбиталь особой формы:

l	0	1	2	3
Обозначение орбитали	s	p	d	f

Решение уравнения Шредингера показало, что s -орбиталь ($l = 0$) имеет форму шара. В многоэлектронных атомах электрон находится не только в поле ядра атома, но и в поле других электронов, поэтому форма электронных облаков может быть не только сферической; p -орбиталь ($l = 1$) имеет форму гантели, d и f -орбитали более сложной формы. На рис. 2.1 отображены формы некоторых орбиталей.

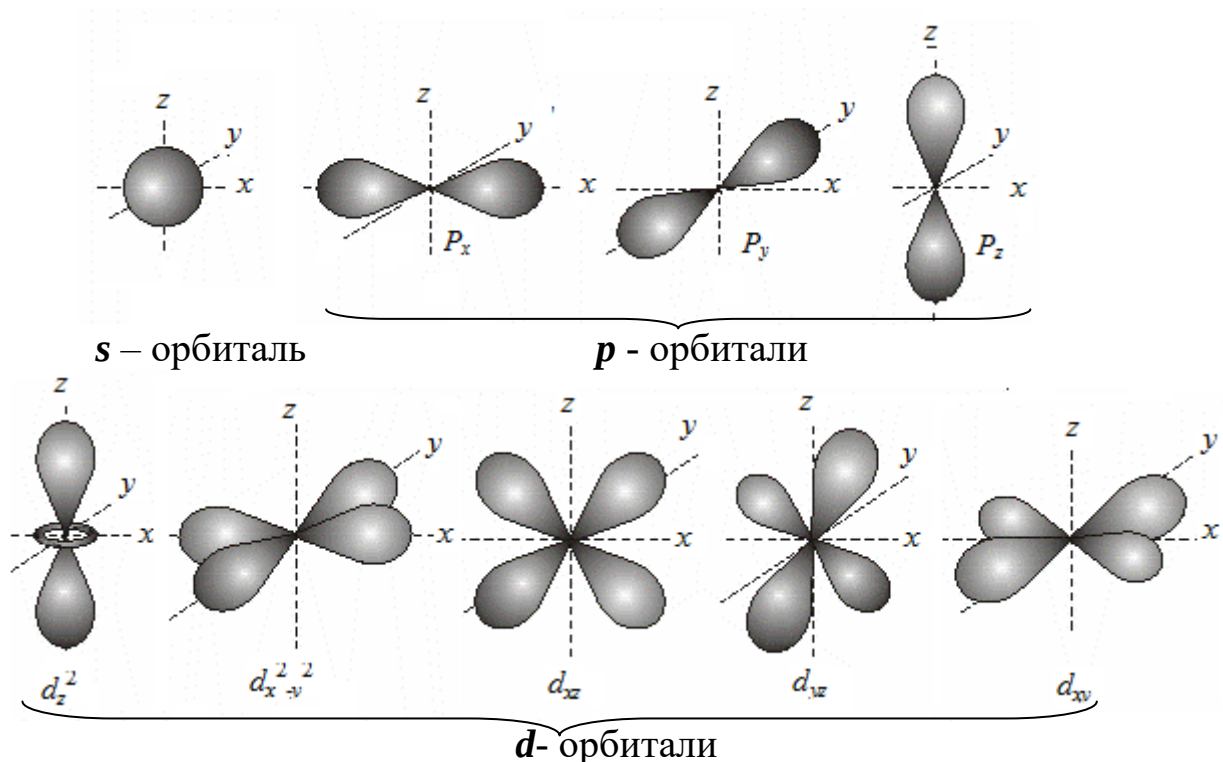


Рис. 2.1. Формы атомных орбиталей и их ориентация в пространстве

Электроны с одинаковым значением l образуют подуровень. Общее число орбиталей на каждом энергетическом уровне равно n^2 .

Таблица 2.2

**Обозначение орбитального квантового числа, подуровней
и общее число орбиталей**

n (уровень)	l (подуровень)	Обозначение подуровней	Общее число орбиталей
1	0	1s	1
2	0,1	2s, 2p	4
3	0,1,2	3s, 3p, 3d	9
4	0,1,2,3	4 s, 4p, 4d, 4f	16

На первом энергетическом уровне ($n = 1$) орбитальное квантовое число принимает единственное значение $l = (n - 1) = 0$. Форма орбитали сферическая; на первом уровне только один подуровень – 1s. Для второго энергетического уровня ($n = 2$) орбитальное квантовое число может принимать два значения: $l = 0$, s-орбиталь – сфера большего размера, чем на первом энергетическом уровне; $l = 1$, p -орбиталь в форме гантели. Таким образом, на втором энергетическом уровне имеются два подуровня – 2s и 2p. Для третьего энергетического уровня ($n = 3$) орбитальное

квантовое число l принимает три значения: $l = 0$, s - орбиталь – сфера большего размера, чем на втором энергетическом уровне; $l = 1$, p -орбиталь – гантель большего размера, чем на втором энергетическом уровне; $l = 2$, d -орбиталь сложной формы. Таким образом, на третьем энергетическом уровне могут быть три энергетических подуровня – $3s$, $3p$ и $3d$.

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

Магнитное квантовое число (m) характеризует пространственную ориентацию орбитали и принимает целочисленные значения от $-l$ до $+l$, включая 0. Для каждого значения l разрешено $(2l + 1)$ значений m . Орбитали одного подуровня (l) в пределах одного энергетического уровня обладают одинаковой энергией, но по-разному ориентированы относительно друг друга. Ориентация орбиталей в пространстве показаны на рис. 2.1.

Для s -орбитали ($l=0$) такое положение одно и соответствует $m = 0$. Сфера не может иметь различные ориентации в пространстве.

Для p -орбитали ($l=1$) – три равноценные ориентации в пространстве ($2l + 1 = 3$): $m = -1$ (p_y), $m = 0$ (p_z), $m = +1$ (p_x).

Для d -орбитали ($l=2$) – пять равноценных ориентаций в пространстве ($2l + 1 = 5$): $m = -2$ (d_{xy}), $m = -1$ (d_{yz}), $m = 0$ (d_z^2), $m = +1$ (d_{xz}), $m = +2$ ($d_{x^2-y^2}$).

Таким образом, на s -подуровне – одна, на p -подуровне – три, на d -подуровне – пять, на f -подуровне – 7 орбиталей.

Спиновое квантовое число (m_s) характеризует магнитный момент, возникающий при вращении электрона вокруг своей оси. Принимает только два значения: $+1/2$ и $-1/2$, соответствующие противоположным направлениям вращения.

2.2.2. Принципы заполнения атомных орбиталей

Распределение электронов в атоме по энергетическим уровням и подуровням подчиняется следующим принципам и правилам:

1. **Правило Клечковского** (принцип наименьшей энергии). В основном состоянии каждый электрон располагается так, чтобы его энергия была минимальной. Чем меньше сумма $(n + l)$, тем меньше энергия орбитали. При заданном значении $(n + l)$ наименьшую энергию имеет орбиталь с меньшим n . Энергия орбиталей возрастает в ряду:

$1s < 2s < 2p < 3s < 3p < 4s \leq 3d < 4p < 5s \leq 4d < 5p < 6s \leq 5d \leq 4f < 6p < 7s$ и т.д. Знаки « $\leq$ » означают, что энергии АО близки, поэтому есть возможность нарушения правила Клечковского.

2. *Принцип Паули.* В атоме не может быть двух электронов, у которых значения всех квантовых чисел (n, l, m, s) были бы одинаковы, т. е. на каждой орбитали может находиться не более двух электронов (с противоположными спинами).

3. *Правило Хунда.* Атом в основном состоянии должен иметь максимально возможное число неспаренных электронов в пределах определенного подуровня.

Запись, отражающая распределение электронов в атоме химического элемента по энергетическим уровням и подуровням, называется *электронной конфигурацией* этого атома или *электронной формулой*.

По названию последнего заполняемого подуровня элементы называют:

s -элементы (Li ... $2s^1$, Ca: ... $4s^2$);
 p -элементы (B ... $2s^2 2p^1$, S ... $3s^2 3p^4$);
 d -элементы (Sc ... $4s^2 3d^1$, V ... $4s^2 3d^3$);
 f -элементы (...La $6s^2 4f^1$, U ... $7s^2 5f^4$).

Итак, в основном (невозбужденном) состоянии атома все электроны удовлетворяют принципу минимальной энергии. Это значит, что сначала заполняются подуровни, для которых:

- 1) главное квантовое число n минимально;
- 2) внутри уровня сначала заполняется s -подуровень, затем p - и лишь затем d - (l минимально);
- 3) заполнение происходит так, чтобы $(n + l)$ было минимально (правило Клечковского);
- 4) в пределах одного подуровня электроны располагаются таким образом, чтобы их суммарный спин был максимален, т.е. содержал наибольшее число неспаренных электронов (правило Хунда);
- 5) при заполнении электронных атомных орбиталей выполняется принцип Паули. Его следствием является то, что энергетическому уровню с номером n может принадлежать не более чем $2n^2$ электронов, расположенных на n^2 подуровнях.

В атомах элементов первого периода происходит заполнение электронами $1s$ -орбитали: ${}_1\text{H } 1s^1$; ${}_2\text{He } 1s^2$.

В атомах элементов второго и третьего периодов электроны последовательно располагаются на $1s$ -, $2s$ -, $2p$ -, $3s$ - и $3p$ -подуровнях, при этом у элементов третьего периода остается незаполненным $3d$ -подуровень.

Например, рассмотрим электронную конфигурацию атома азота. Порядковый номер атома равен семи. Это означает, что заряд атома равен

+7 и соответственно в атоме имеется 7 электронов. Электроны расположены на двух квантовых уровнях (атом азота находится во втором периоде). Соблюдая последовательность заполнения электронами орбиталей, получим: ${}_7\text{N} (1s^2 2s^2 2p^3)$. На каждом подуровне распределение электронов по орбиталям происходит в соответствии с правилом Хунда, т. е. электроны распределяются таким образом, чтобы их суммарный спин был максимален. Три электрона на p -подуровне размещаются на трех $2p$ – орбиталях: $2p_x$, $2p_y$ и $2p_z$.

У атомов элементов больших периодов в соответствии с принципом минимума энергии сначала заполняется внешний s -подуровень, а затем предвнешний d -подуровень. Это связано с *эффектом экранирования и эффектом проникновения*.

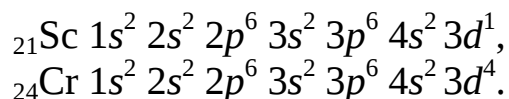
Эффект экранирования обусловлен наличием между данным электроном и ядром других электронов, которые ослабляют притяжение этого электрона к ядру. Эффект экранирования – это формальный способ учета взаимного отталкивания электронов. Чем больше в атоме энергетических слоев, тем в большей степени сказывается эффект экранирования. Различные по форме электронные облака обладают различной экранирующей способностью. Наиболее сильно она выражена у s и p -облаков, так как они являются более плотными и симметричными; d и f - облака более рыхлые и менее симметричные, поэтому они обладают слабой экранирующей способностью.

Эффект проникновения электронов к ядру обусловлен тем, что, согласно квантовой механике, все электроны (даже внешние) определенное время находятся в области, близкой к ядру. Поэтому можно сказать, что внешние электроны проникают к ядру через внутренние слои электронов.

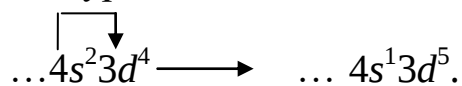
Проникающая способность s , p , d электронов в пределах одного энергетического слоя уменьшается.

Рассмотрим электронные конфигурации скандия (${}_{21}\text{Sc}$) и хрома (${}_{24}\text{Cr}$).

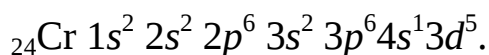
Соблюдая последовательность заполнения электронами орбиталей, получим



Но, как показывают квантово-механические расчеты, атомы, имеющие завершенные или наполовину завершенные p , d , f - подуровни имеют повышенную устойчивость. Поэтому, у Cr наблюдается «провал» электрона с $4s$ -подуровня на $3d$ -подуровень:



Таким образом, электронная конфигурация атома ${}_{24}\text{Cr}$:



Явление провала электрона характерно и для других элементов:
 для **d**-элементов – это Cr, Cu, Nb, Mo, Ru, Rh, Pd, Ag, Pt, Au;
 для **f**-элементов – это La, Gd, Ac, Th, Pa, U, Cm.

При химических реакциях ядра атомов остаются без изменений, изменяется лишь строение электронных оболочек вследствие перераспределения электронов между атомами. Способностью атома отдавать или присоединять электроны определяются его химические свойства. Эта способность определяется количественно как величина, называемая **электроотрицательностью** (ЭО).

Электроотрицательность зависит от энергии (потенциала) ионизации (I) и энергии сродства к электрону (F):

$$\text{ЭО} = \frac{1}{2}(I_1 + F), \text{ эВ}, \quad (2.2)$$

где I_1 – первый потенциал (энергия) ионизации – энергия, необходимая для отрыва электрона от нейтрального атома; F – энергия сродства к электрону – энергия, которая выделяется при присоединении первого электрона к нейтральному атому.

Для всех элементов периодической системы эти величины измерены и сведены в специальные таблицы.

В образовании химических связей принимают участие только самые удаленные от ядра электроны, называемые **валентными**. Они располагаются на орбиталях самого внешнего электронного уровня и предвнешнего незаполненного **d**-подуровня. Например, у атома азота валентными являются $2s^2$ и $2p^3$ электроны, следовательно, имеется пять валентных электронов. У скандия валентные электроны расположены на $4s^2$ и $3d^1$, т.е. всего их четыре.

2.2. Периодический закон и Периодическая система элементов Д.И. Менделеева

Периодическая система элементов была представлена в 1869 г.. Д. И. Менделеевым на основе химического опыта, устанавливающего следующую закономерность: *«Свойства элементов, а также формы и свойства соединений элементов находятся в периодической зависимости от их атомных масс»*.

Современная формулировка периодического закона: *«Свойства химических элементов, а также свойства и форма образуемых ими соединений, находятся в периодической зависимости от заряда ядра их атомов»*. Таким образом, «Периодическая система» в современном понимании является отражением электронного строения атомов.

Существуют более 400 вариантов изображения периодической системы. Из них самые распространенные – это 8 и 18- клеточные изображения (короткопериодный и полудлиннопериодный варианты). В полудлиннопериодном варианте, который в настоящее время признается (IUPAC) основным, все элементы располагаются в группах с одинаковым электронным строением, но *f*-элементы выносятся за пределы основной таблицы в виде двух рядов. В короткопериодном варианте, в основных чертах совпадающим с таблицей, предложенной Д. И. Менделеевым, элементы с одинаковым *n* расположены в группе; при этом разные типы элементов *s*, *p* и *d* образуют разные подгруппы, *f*-элементы вынесены в виде двух 14-элементных рядов и считаются принадлежащими одной клетке таблицы.

В настоящем пособии рассматривается восьми-клеточный вариант периодической таблицы вследствие его компактности. Он состоит из семи горизонтальных рядов (периодов) и восьми вертикальных рядов (групп).

Период – это горизонтальный ряд элементов с одинаковым максимальным значением главного квантового числа валентных электронов. Номер периода обозначает число энергетических уровней в атоме элемента.

В периоде элементы выстраиваются в порядке возрастания заряда ядра их атомов, что соответствует постепенному заполнению электронами электронного уровня. Периоды состоят из семейств *s*-, *p*-, *d*-, *f*-элементов. Периоды располагают в параллельных строках так, чтобы элементы с одинаковым строением (одинаковые *l* и число электронов внешних подуровней *n*) располагались друг под другом, образуя *группы и подгруппы* (одинаковые *n* и *l*).

Первый, второй и третий периоды являются малыми. Соответственно они содержат 2 (первый) и 8 (второй и третий) элементов. В больших периодах в зависимости от количества электронов на внешнем энергетическом уровне имеется 18 (четвертый и пятый) и 32 (шестой) элемента. Последний, седьмой, период не завершен.

Четвертый и пятый периоды содержат вставные декады переходных элементов (Sc-Zn) и (Y-Cd), за которыми находятся остальные 6 основных элементов.

Следующие шестой и седьмой периоды содержат по две двойные вставки. В шестом периоде первая вставка La-Hg содержит вторую вставку семейства лантаноидов Ce-Lu.

Аналогично построен седьмой незавершенный период, содержащий семейства актиноидов.

Каждый из периодов, за исключением первого начинается типичным металлом (*s*-элементом) и заканчивается благородным газом ($ns^2 np^6$).

Металлические свойства – это способность атомов элементов легко отдавать электроны, а неметаллические – присоединять электроны из-за стремления атомов приобрести устойчивую конфигурацию с заполненными подуровнями. Заполнение внешнего *s*-подуровня указывает на металлические свойства атома, а формирование внешнего *p*-подуровня – на неметаллические свойства. Увеличение числа электронов на *p*-подуровне усиливает неметаллические свойства атома. Атомы с полностью заполненным внешним энергетическим уровнем (ns^2np^6) химически инертны.

В больших периодах переход свойств от активного металла к благородному газу происходит более плавно, чем в малых периодах, так как формируется внутренний $(n-1)d$ -подуровень при сохранении внешнего ns^2 -слоя.

Группы – это вертикальные столбцы элементов с одинаковым числом валентных электронов, равным номеру группы. Каждая группа состоит из главной (А) и побочной (В) подгрупп. В главных подгруппах находятся элементы, валентные электроны которых расположены на внешних *ns*- и *np* – подуровнях. Эти элементы образуют *s* и *p* семейства. Побочные подгруппы состоят из элементов только больших периодов. Их валентные электроны находятся на внешнем *ns*-подуровне и внутреннем $(n-1)d$ -подуровне (или $(n-2)f$ -подуровне). Таким образом, в побочных подгруппах располагаются *d* и *f* элементы, и соответственно они образуют *d* и *f* семейства.

В главных подгруппах сверху вниз металлические свойства усиливаются, а неметаллические ослабевают. Элементы главных и побочных подгрупп сильно отличаются по свойствам.

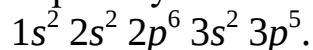
Номер группы показывает высшую валентность элемента (кроме кислорода, фтора, элементов подгруппы меди и восьмой группы).

Периодичность изменения свойств состоит в их постепенном изменении в периодах и рядах, резком изменении при переходе к новому периоду и повторению в нем свойств элементов предшествующего периода.

Примеры решения задач

Пример 2.1. Запишите электронную формулу атома элемента с атомным номером 17. Определите его местоположение в Периодической системе элементов Д.И. Менделеева и назовите элемент.

Решение. Заряд ядра атома с атомным номером 17 равен 17. Вследствие электронейтральности атома, этот элемент содержит 17 электронов. Электронная формула, согласно правилу Клечковского:



Последний энергетический уровень равен 3, следовательно, элемент находится во третьем периоде. Количество валентных электронов составляет 7 ($2s + 5p$), значит это элемент пятой группы. Валентные электроны находятся на s - и p -подуровнях, что соответствует главной подгруппе. В Периодической системе – это хлор.

Пример 2.2. Элемент находится в четвертом периоде, пятой группе, побочной подгруппе. Определите валентные электроны и охарактеризуйте их квантовыми числами.

Решение. В четвертом периоде у элементов заполняется 4-й энергетический слой, следовательно, $n = 4$. Пятый номер группы указывает на количество валентных электронов, т.е. 5. Так как элемент находится в побочной подгруппе, четвертого периода, следовательно, элемент принадлежит к d -элементам, у которого валентные электроны распределены по $4s$ - и $3d$ -орбиталям.

В соответствии с правилом Клечковского и принципом запрета Паули, два электрона из пяти располагаются на $4s$ -орбиталях и три – на $3d$ -орбиталях. Согласно правилу Хунда, атом в основном состоянии должен иметь максимально возможное число неспаренных электронов в пределах определенного подуровня, поэтому три d -электрона этого атома находятся на трех из пяти $3d$ -орбиталях.

Таблица 2.3

Значения квантовых чисел валентных электронов данного элемента

Квантовое число	4s-электроны		3d-электроны		
n	4	4	3	3	3
l	0	0	2	2	2
m	0	0	1	2	0
m_s	$+1/2$	$-1/2$	$+1/2$	$+1/2$	$+1/2$

Индивидуальные задания по теме СТРОЕНИЕ АТОМА

1. Составьте электронные формулы элементов с зарядом ядра Z (атомным номером):

№, п/п	Z	№, п/п	Z	№, п/п	Z	№, п/п	Z
1	12	7	50	13	34	19	15
2	16	8	53	14	20	20	29
3	25	9	13	15	37	21	47
4	35	10	32	16	28	22	38
5	22	11	26	17	52	23	14
6	42	12	17	18	26	24	18

По электронной формуле установите, к какому семейству принадлежит элемент и определите положение элементов в Периодической системе элементов Д.И. Менделеева. Назовите элемент.

2. На основании валентных электронов определите место элемента в периодической системе (период, группу, подгруппу). Назовите элемент. Укажите, какими квантовыми числами характеризуются валентные электроны.

№, п/п	Валентные электроны	№, №	Валентные электроны	№, п/п	Валентные электроны	№, п/п	Валентные электроны
1	$\dots 4s^2 3d^6$	7	$\dots 5s^2 5p^1$	13	$\dots 3s^2 3p^4$	19	$\dots 5s^2 4d^1$
2	$\dots 5s^2 4d^2$	8	$\dots 3s^2 3p^3$	14	$\dots 4s^2 3d^3$	20	$\dots 4s^2 4p^4$
3	$\dots 3s^2 3p^2$	9	$\dots 2s^2 2p^4$	15	$\dots 5s^2 5p^4$	21	$\dots 2s^2 2p^2$
4	$\dots 2s^2 2p^6$	10	$\dots 5s^2 4d^4$	16	$\dots 2s^2 2p^5$	22	$\dots 3s^2 3p^1$
5	$\dots 5s^2 5p^2$	11	$\dots 3s^2 3p^4$	17	$\dots 4s^2 4p^1$	23	$\dots 5s^2 5p^1$
6	$\dots 4s^2 3d^7$	12	$\dots 4s^2 4p^3$	18	$\dots 4s^2 3d^1$	24	$\dots 5s^2 5p^7$

ЭНЕРГЕТИКА ХИМИЧЕСКИХ ПРОЦЕССОВ

В любом химическом процессе происходят энергетические изменения: выделение или поглощение теплоты, света, выполнение электрической или механической работы. Энергетические изменения связаны с разрушением химических и иных связей в исходных веществах и образованием новых связей у продуктов. Раздел химии, изучающий превращения энергии в химических реакциях, называется *химической термодинамикой*.

3.1. Основные понятия химической термодинамики

В термодинамике принято различать такие понятия, как термодинамическая система и окружающая среда. Под *термодинамической системой* понимают совокупность взаимодействующих веществ, отделенных от окружающей среды реальной или мысленно представленной границей (оболочкой), через которую может происходить обмен как веществом, так и энергией. Различают *открытые*, *закрытые* и *изолированные* системы.

В *открытых* системах происходит обмен с окружающей средой и веществом и энергией. В *закрытых* системах с внешней средой может осуществляться обмен только энергией. В *изолированных* системах отсутствует какой-либо обмен с окружающей средой.

Совокупность однородных частей системы, обладающих одинаковыми физическими и химическими свойствами и отделенных от остальных частей системы поверхностью раздела, называется *фазой*.

Системы, состоящие из одной фазы, называются *гомогенными*. Например, в системе $\text{H}_{2(\text{г})} + \text{I}_{2(\text{г})} = 2\text{HI}_{(\text{г})}$ все вещества находятся в газообразном состоянии и между ними отсутствует поверхность раздела.

Системы, содержащие несколько фаз, называются *гетерогенными*. Например, в системе $\text{CaO}_{(\text{к})} + \text{CO}_{2(\text{г})} = \text{CaCO}_{3(\text{к})}$ имеются три фазы, отделенные друг от друга поверхностями раздела.

Состояние термодинамической системы характеризуется совокупностью ее химических и физических свойств и описывается рядом независимых переменных величин – *параметров состояния* (P – давление, T – температура, C – концентрация и т.д.). Параметры состояния обладают *интенсивными* свойствами, т.е. выравнивающимися (например, при смешении двух жидкостей с разными температурами, в системе устанавливается средняя температура).

В зависимости от постоянства того или иного параметра в термодинамике различают: *изотермические* процессы, протекающие при постоянной температуре; *изобарические*, идущие при постоянном давлении; *изохорические* – при постоянном объеме. Процессы, в которых совершается работа, но при этом система не обменивается теплом с окружающей средой, называются *адиабатическими*.

С помощью параметров состояния можно вывести другие переменные величины, которые называют *термодинамическими функциями* (U – внутренняя энергия, H – энтальпия, S – энтропия, G – энергия Гиббса). Термодинамические функции являются функциями состояния, т. е. их изменение не зависит от пути перехода системы из одного состояния в другое, а зависит только от начального и конечного состояний системы. Термодинамические функции обладают *экстенсивными* свойствами, т.е. их величина пропорциональна количеству вещества (например, при смешении двух систем внутренняя энергия суммируется).

3.2. Внутренняя энергия. Работа. Теплота

Внутренняя энергия – это полная энергия системы, которая включает в себя кинетическую энергию движения молекул, атомов, ионов, электронов, атомных ядер и потенциальную энергию их взаимодействия.

Абсолютное значение внутренней энергии определить невозможно. Однако можно измерить ее изменение (ΔU) относительно некоторого условного нулевого значения, оговоренного при *стандартных условиях* (ст.у.), за которые в термодинамике принята температура 298 К (25⁰С) и давление 101325 Па (1атм). Считается, что если в ходе какого-либо процесса внутренняя энергия возрастает, то ΔU – величина положительная, если убывает – то отрицательная. Внутренняя энергия системы не зависит от пути протекания реакции, а определяется только разностью энергий начального и конечного состояний:

$$\Delta U = U_2 - U_1, \quad (3.1)$$

таким образом, внутренняя энергия является функцией состояния.

В ходе химических превращений энергия может передаваться от одной системы к другой в виде теплоты Q , работы A . Теплота и работа имеют размерность энергии, но далеко не однозначны с ней. И та и другая являются формами передачи энергии, но не являются свойствами системы, т.е. нельзя утверждать, что они запасены в веществе.

Теплота – это неупорядочная форма передачи энергии за счет хаотического столкновения структурных единиц системы к частицам внешней среды путем теплопроводности, излучения или конвекции.

В реальных химических процессах очень часто используются закрытые системы, когда процесс происходит в герметичном сосуде с теплопроводными стенками. Обмен энергией с окружающей средой осуществляется посредством теплоты.

Работа является мерой упорядоченной формы перехода энергии при перемещении масс, состоящих из большого числа частиц, под действием каких-либо сил. Говоря о работе, имеется в виду некоторый процесс, который одна система совершает над другой. Газ, расширяясь в цилиндре с поршнем, может сжать пружину и тем самым передать ей часть своей энергии. Работа считается положительной, если она совершается системой против внешних сил, и отрицательной, если она производится внешними силами над системой.

В отличие от внутренней энергии теплота и работа не являются функциями состояния системы.

3.3. Первый закон термодинамики. Энтальпия

Термодинамика базируется на трех законах (началах), которые были сформулированы на основе наблюдений и не противоречат всему многовековому опыту человечества.

Первый закон термодинамики является следствием закона сохранения энергии: *Теплота, подведенная к термодинамической системе, расходуется на увеличение ее внутренней энергии и на совершение работы против внешних сил.* Аналитическое выражение первого закона:

$$Q = \Delta U + A. \quad (3.2)$$

Работа A включает все виды работ против сил, действующих на систему со стороны окружающей среды. В химических процессах под работой против внешних сил в основном подразумевается работа против внешнего давления, т.е. работа расширения:

$$A = P(V_2 - V_1) = P\Delta V. \quad (3.3)$$

Следовательно, I закон термодинамики можно записать:

$$Q = \Delta U + P\Delta V. \quad (3.4)$$

В изохорных процессах энергия ($V = \text{const}$) $P\Delta V = 0$, следовательно, энергия, сообщенная системе, будет равна изменению внутренней энергии системы:

$$Q_v = \Delta U. \quad (3.5)$$

Для изобарных процессов ($P = \text{const}$) количество теплоты, полученное системой равно

$$Q = \Delta U + p\Delta V = (U_2 - U_1) + p(V_2 - V_1) = (U_2 + pV_2) - (U_1 + pV_1).$$

В этом уравнении теплота, подведенная к системе, израсходовалась на изменение некоторой функции $H \equiv U + pV$. Эта функция получила название **энтальпия**. По физическому смыслу энтальпия – это внутренняя энергия расширенной системы, измеренная при постоянном давлении. Изменение энтальпии в ходе изобарного процесса равно:

$$\Delta H = \Delta U + p\Delta V. \quad (3.6)$$

Таким образом, подведенная при постоянном давлении теплота израсходовалась на изменение энтальпии системы:

$$Q_p = H_2 - H_1 = \Delta H. \quad (3.7)$$

Так же, как и внутренняя энергия, энтальпия является функцией состояния, измеряется в кДж/моль и ее абсолютное значение не известно.

Так как энтальпия является функцией состояния системы, то для определения ΔH реакции следует выбрать стандартное состояние веществ. В качестве стандартного состояния для простых веществ принимают устойчивое фазовое и химическое состояние элемента, а для газов – чистое вещество в состоянии идеального газа при стандартной температуре.

Стандартной энтальпией образования вещества (табличная величина) $\Delta H_{298\text{обр.}}^0$ (кДж/моль) называют тепловой эффект реакции получения 1 моля сложного вещества из простых веществ в стандартных условиях. Индекс «0» вверху – символ стандартных условий, индекс 298 внизу означает температуру измерения данной величины. Стандартные энтальпии образования простых веществ условно приняты равными нулю. При существовании у вещества двух или более аллотропных модификаций стандартной считается наиболее термодинамически устойчивая форма. Например, для углерода – это графит, его $\Delta H_{298\text{обр.}}^0 = 0$. В общем случае изменение энтальпии в химических реакциях обозначают $\Delta H_{\text{х.р.}}^0$.

Учитывая уравнение состояния идеального газа $P\Delta V = \Delta n RT$, взаимосвязь энтальпии и внутренней энергии можно выразить соотношением:

$$\Delta H = \Delta U + \Delta n RT, \quad (3.8)$$

где $\Delta n = n_{\text{кон}} - n_{\text{исх}}$ – изменение числа молей газа в ходе химической реакции. Например, для реакции:



Если в ходе реакции количество молей газов не меняется ($\Delta n = 0$), то в первом приближении можно считать $\Delta H = \Delta U$.

3.4. Термохимия. Термохимические расчеты

Раздел термодинамики, изучающий тепловые эффекты реакций, называется **термохимия**.

Тепловым эффектом химической реакции называют количество теплоты, выделяемое или поглощаемое в результате реакции, протекающей

при постоянном давлении или объеме, при условии, что температура исходных веществ и продуктов реакции одинакова и система не совершает других работ, кроме работы расширения.

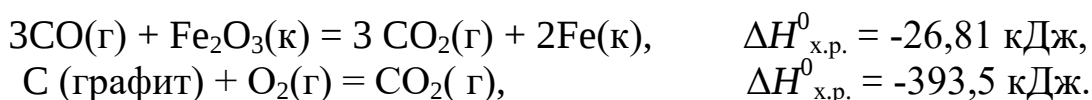
Уравнения химических реакций с указанием количества выделенной или поглощенной теплоты называют **термохимическими уравнениями**. Принята следующая запись термохимических реакций:



где a, b, c, d – стехиометрические коэффициенты веществ А, В, С и D.

Если в результате реакции энтальпия системы понижается ($\Delta H_{\text{х.р.}}^0 < 0$), то энергия в виде тепла выделяется в окружающую среду – **экзотермическая** реакция. Если в реакции энтальпия возрастает ($\Delta H_{\text{х.р.}}^0 > 0$), то теплота поглощается из окружающей среды – **эндотермический** процесс.

В термохимических уравнениях указываются фазовые (агрегатные) состояния веществ, участвующих в реакции: «г» – газообразное, (т) – твердое, (к) – кристаллическое, «ж» – жидкое, С(графит), С(алмаз). Например,



В термохимических уравнениях соответствующим табличным значениям энтальпии образования сложного вещества из простых веществ допускаются дробные стехиометрические коэффициенты. Например,

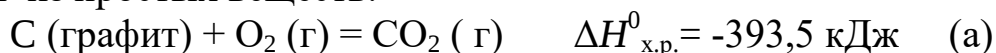


Термохимические расчеты базируются на первом и втором законах термодинамики.

Первый закон термодинамики (закон Лавуазье-Лапласа): *Тепловой эффект обратной реакции равен по абсолютной величине, но противоположен по знаку, тепловому эффекту прямой реакции.*

Второй закон термодинамики (закон Гесса): *Тепловой эффект химической реакции зависит только от природы и агрегатного состояния исходных веществ и продуктов реакции, но не зависит от пути реакции.* Например, углекислый газ CO_2 можно получить двумя путями:

1) прямым из простых веществ:



2) окислением графита с промежуточным получением монооксида углерода:



После алгебраического суммирования уравнений (б) и (в) и сокращения одинаковых слагаемых получим уравнение (а). Сложение энтальпий реакций (б) и (в): $\Delta H_{\text{х.р.}}^0(\text{б}+\text{в}) = -110,5 + (-283,0) = -393,5 \text{ кДж}$

соответствует тепловому эффекту реакции (а).

В основе большинства термохимических расчетов лежит **первое следствие** из закона Гесса: *Изменение энтальпии в химической реакции равно разности между суммой стандартных энтальпий образования продуктов реакции и суммой стандартных энтальпий образования исходных веществ:*

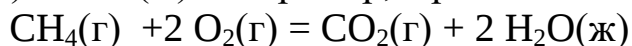
$$\Delta H^0_{\text{х.р.}} = \sum i \Delta H^0_{298\text{обр.}}(\text{продуктов}) - \sum j \Delta H^0_{298\text{обр.}}(\text{исходных веществ}) \quad (3.9)$$

Используя первое следствие, следует учитывать стехиометрические коэффициенты, знаки $\Delta H^0_{298\text{обр.}}$ веществ и их агрегатное состояние. Например, для уравнения $aA + bB = cC + dD$:

$$\Delta H^0_{\text{х.р.}} = [c(\Delta H^0_{298\text{обр.}})_C + d(\Delta H^0_{298\text{обр.}})_D] - [a(\Delta H^0_{298\text{обр.}})_A + b(\Delta H^0_{298\text{обр.}})_B].$$

Расчет теплового эффекта по уравнение (3.9) возможен при любых температурах, так как с определенной долей приближения можно считать его независимым от температуры.

К наиболее распространенным реакциям относятся реакции окисления кислородом, в частности, реакции горения. В основном, в таких реакциях участвуют теплоносители такие как С(графит), Н₂ и органические соединения. Поэтому для них важно знать, сколько тепла выделяется при их сгорании, т.е. их теплотворную способность или **энтальпию сгорания** - $\Delta H^0_{298 \text{ сгор.}}$. **Стандартная энтальпия сгорания** – это тепловой эффект реакции сгорания одного моля вещества. В большинстве случаев в роли энергоносителей выступают углеводороды. Для них за стандартную теплоту сгорания принимают тепловой эффект реакции сгорания одного моля вещества до СО₂(г) и Н₂О(ж). Например, в реакции сгорания метана:



участвует 1 моль СН₄, энтальпия сгорания которого $\Delta H^0_{298\text{сгор.}} = 890$ кДж/моль, следовательно, тепловой эффект данной реакции соответствует 890 кДж, т. е. реакция протекает с выделением тепла $\Delta H^0_{\text{х.р.}} = -890$ кДж.

3.5. Обратимые и необратимые процессы

Термодинамически **обратимыми** процессами называются процессы, которые могут протекать как в прямом, так и в обратном направлении (за счет взаимодействия продуктов реакции). В обратимом процессе система проходит через те же промежуточные состояния, что и в прямом процессе, но в обратном порядке. Пределом протекания обратимых процессов является **термодинамическое равновесие**.

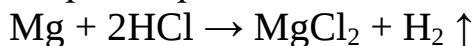
Термодинамическим равновесием называют такое состояние системы, при котором она не способна производить работу, т.е. $A=0$. Обращение обратимого процесса не вызывает изменений в окружающей среде.

Обратимые процессы являются идеальными. Реальные процессы могут приближаться к ним только в условиях их бесконечно медленного протекания. В условиях обратимого процесса система совершает против внешних сил максимальную полезную работу ($A_{\max}$).

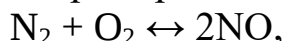
При **необратимом** процессе система изменяется в направлении к конечному состоянию. При этом часть энергии, которая могла быть использована на совершение работы, теряется в виде тепла. При необратимых процессах систему можно вернуть к начальному состоянию, но при этом в окружающей среде останутся некоторые изменения (например, изменится энергия тел окружающей среды).

В химии под понятиями обратимая и необратимая реакции подразумевают возможность или невозможность их протекания до полного расходования хотя бы одного из исходных веществ.

Так, например, реакция между магнием и соляной кислотой необратима. Она идет до полного растворения магния в случае избытка HCl:



В обратимых реакциях, например, синтез окиси азота:



после установления равновесия в системе можно обнаружить как исходные вещества (N_2 и O_2), так и продукт реакции (NO).

3.6. Энтропия. Самопроизвольные и несамопроизвольные процессы

При любой температуре, отличной от абсолютного нуля, все частицы находятся в состоянии теплового движения, которое сопровождается тенденцией к максимально хаотичному распределению в пространстве. Таким образом, система стремится перейти из более упорядоченного состояния в менее упорядоченное. Например, если сосуд с газом соединить с сосудом большего объема, то газ самопроизвольно будет распределяться по обоим сосудам, т.е. система из состояния с меньшим беспорядком переходит в состояние с большим беспорядком. Количественной мерой беспорядка является **энтропия S**.

Любую термодинамическую систему можно описать с точки зрения ее макро- и микросостояния. Макросостояние некоторого объема идеального газа может быть описано при помощи P, V, T . Описание микросостояния потребует описания состояния каждой частицы вещества (молекул,

атомов и т.д.). Каждому макросостоянию соответствует бесчисленное число микросостояний. Это число микросостояний называют **термодинамической вероятностью состояния вещества** (W). Взаимосвязь термодинамической вероятности и энтропии установлена Больцманом:

$$S = k \ln W, \quad (3.10)$$

где k – константа Больцмана равна $k=R/N_A=1,38 \cdot 10^{-23}$ Дж/К.

Так как логарифм является величиной безразмерной, то размерность энтропии, отнесенная к одному молю вещества, Дж/моль·К.

Энтропия зависит от температуры и, как следствие, от агрегатного состояния вещества: при переходе от твердого состояния вещества к газообразному энтропия увеличивается. Наименьшей энтропией обладают твердые тела при низкой температуре. На рис. 3.1 приведена зависимость изменения энтропии от температуры.

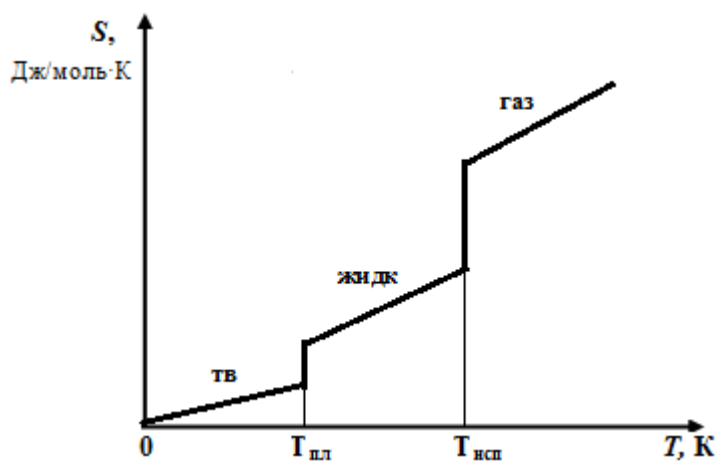


Рис. 3.1. Изменение энтропии в зависимости от температуры при наличии фазовых переходов твердое тело – жидкость – газ

Третий закон термодинамики (постулат Планка) определяет, что *Энтропия правильно сформированного кристалла чистого вещества при абсолютном нуле температур равна нулю.*

Если принять постулат Планка за действительность, то окажется, что при равновесном переходе от кристаллического состояния при абсолютном нуле в стандартное состояние получаем не относительное увеличение энтропии, а ее абсолютное значение в стандартном состоянии (S^0_{298}). Таким образом, в термодинамических таблицах приводятся значения стандартной энтропии, а не ее изменения.

Стандартное значение энтропии S^0_{298} позволяет установить некоторые закономерности в изменении энтропии веществ:

- 1) усложнение молекулы приводит к возрастанию энтропии.

Например,

Оксиды азота	S^0_{298} , Дж/моль·К
NO	210
NO ₂	240
N ₂ O ₄	304

2) увеличение плотности твердых веществ уменьшается их энтропия.

Например, в ряду:	Li _(ТВ)	Be _(ТВ)	B _(ТВ)	C _(алмаз)
d, г/см ³ при 20°C	0,534	1,848	2,340	3,515
S^0_{298} , Дж/моль·К	28,07	9,55	5,87	2,38

3) различие в структуре твердых веществ, находящихся в аморфном или в кристаллическом состоянии. Энтропия аморфного состояния выше, чем кристаллического.

Например, $S^0_{298}(\text{Al}(\text{OH})_3)_{\text{аморф.состояние}} = 83 \text{ Дж/моль}\cdot\text{К}$,
 $S^0_{298}(\text{Al}(\text{OH})_3)_{\text{кристаллическое состояние}} = 70 \text{ Дж/моль}\cdot\text{К}$.

Поскольку энтропия есть функция состояния, то ее изменение в ходе химической реакции, можно рассчитать аналогично изменению энтальпии (3.9). Изменение энтропии в химической реакции может быть рассчитано при любых температурах как разность между суммой стандартных энтропий образования продуктов реакции и суммой стандартных энтропий образования исходных веществ с учетом коэффициентов:

$$\Delta S^0_{\text{х.р}} = \sum S^0_{298}(\text{продуктов}) - \sum S^0_{298}(\text{исходных веществ}) \quad (3.11)$$

Это возможно потому, что изменение энтропии в химической реакции так же, как и изменение энтальпии, очень слабо зависит от температуры.

Наибольшей энтропией обладают газы, поэтому в ходе химической реакции приближенно можно считать, что изменение энтропии происходит за счет изменения количества молей газа.

Все происходящие процессы можно разделить на две группы: **самопроизвольные** и **несамопроизвольные**.

Процессы, которые совершаются в системе без затраты энергии извне, называются **самопроизвольными**. Примерами таких процессов могут служить: переход теплоты от горячего тела к холодному, растворение соли в воде, смешение двух газов, окислительно-восстановительные реакции в химических источниках тока и др. Процессы, требующие для своего протекания затрат энергии извне, называются **несамопроизвольными**. Например, несамопроизвольными процессами являются: переход теплоты от холодного тела к горячему; выделение продуктов реакции при электролизе за счет затраты электрической энергии и др.

В результате самопроизвольного процесса система переходит в такое состояние, когда ее свойства больше изменяться не будут, т.е. в системе

устанавливается равновесие. Из равновесного состояния система без вмешательства извне выйти не может. Таким образом, **равновесным** называется такое состояние системы, при котором термодинамические параметры во всех ее точках постоянны и не изменяются самопроизвольно, а энергия системы минимальна.

При устойчивом равновесии любое состояние, смежное с ним, менее устойчиво и переход к нему требует затрат работы извне. Критерии самопроизвольности процессов устанавливаются в рамках второго закона термодинамики.

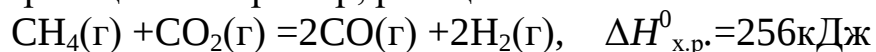
3.7. Второй закон термодинамики. Направление химических реакций

Существует несколько формулировок **второго закона термодинамики**: *Постулат Клаузиуса, Формулировка Кельвина-Планка* и др. В отношении химических реакций их суть может быть обобщена: *в изолированных системах энтропия самопроизвольно протекающего процесса возрастает, т.е. $\Delta S > 0$* . Другими словами, в изолированных системах возможны только такие самопроизвольные процессы, которые приводят к возрастанию энтропии. Эти процессы будут идти до тех пор, пока энтропия системы не достигнет своего максимума, после чего наступит состояние равновесия.

В реальном мире редко приходится иметь дело с изолированными системами. Обычно в химических реакциях происходит обмен энергией с окружающей средой. Если в такой системе происходит самопроизвольный процесс, он может сопровождаться как увеличением, так и уменьшением энтропии.

Большинство химических процессов представляет собой два одновременно происходящих явления: передачу энергии и изменение в упорядоченности расположения частиц относительно друг друга. Таким образом, существуют две тенденции для самопроизвольного процесса.

С одной стороны, система стремится к понижению потенциальной энергии и перейти в более устойчивое состояние. Эту тенденцию характеризует изменение энтальпии – **энтальпийный фактор**. Количественно эта тенденция выражается тепловым эффектом процесса, т.е. значением $\Delta H^0_{\text{х.р.}}$. Согласно принципу самопроизвольности реакций (принцип Бертелло-Томсона): *химические процессы идут самопроизвольно только при выделении теплоты*. Однако критерий экзотермичности процесса не является универсальным и однозначным. Самопроизвольными могут быть и эндотермические реакции. Например, реакция:



при $T=1300\text{ K}$ протекает самопроизвольно слева направо. Это означает, что принцип Берто-Томсона справедлив для реакций, идущих при низких температурах.

Вторая тенденция любого процесса – стремление системы к возрастанию энтропии называется **энтропийным фактором**. Этот фактор тем больше, чем выше температура. Количественно энтропийный фактор оценивается произведением $T\Delta S$.

Таким образом, в реальных системах для определения возможности процесса следует учитывать как изменение энтропии, так и изменение энтальпии процесса. Функция, которая учитывает оба эти фактора в обратимом термодинамическом процессе при $T, P = \text{const}$, называется **свободной энергией Гиббса** (G):

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S. \quad (3.12)$$

Знак минус перед вторым слагаемым означает, что ΔS оказывает на ΔG влияние, обратное влиянию ΔH . Уравнение (3.12) называется **уравнением Гиббса**.

Уравнение (3.12), записанное в виде $\Delta H = \Delta G + T\Delta S$, показывает, что ΔG соответствует той части теплоты, которую можно превратить в работу (свободная энергия), а $T\Delta S$ – та часть теплоты, которая в необратимых процессах бесполезно рассеивается в окружающую среду (связанная энергия). Это еще одно определение энтропии.

Таким образом, по физическому смыслу свободная энергия Гиббса – это та энергия, которая высвобождается в ходе реакции и может быть затрачена на максимально полезную работу, т.е. убыль свободной энергии равна максимально полезной работе:

$$-\Delta G = A_{\text{max}}. \quad (3.13)$$

Термодинамический анализ соотношения (3.13) показывает, что $\Delta G < 0$ есть условие возможности самопроизвольного протекания реакции в прямом направлении. При $\Delta G > 0$ протекание реакции в прямом направлении невозможно. Если же $\Delta G = 0$, наступает термодинамическое равновесие. Следовательно, свободная энергия Гиббса является **критерием** протекания химического процесса.

Пренебрегая зависимостью $\Delta H_{x,p}$ и $\Delta S_{x,p}$ от температуры, уравнение (3.12) можно записать в виде:

$$\Delta G_{x,p} = \Delta H_{x,p}^0 - T\Delta S_{x,p}^0. \quad (3.14)$$

О возможном направлении химического процесса можно судить по знакам изменения функций $\Delta H_{x,p}^0$ и $\Delta S_{x,p}^0$ (табл. 3.1).

Таблица 3.1

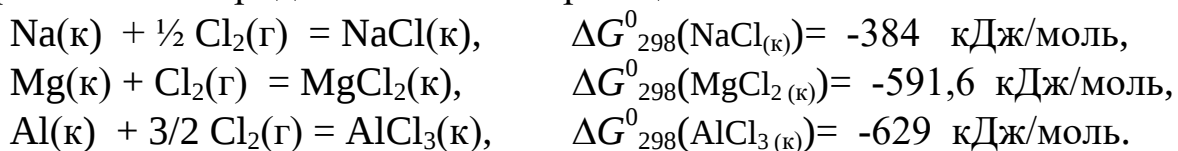
Влияние знака функций на направление протекания реакции

Знак изменения функции			Направление самопроизвольного протекания реакции
$\Delta H^0_{\text{х.р}}$	$\Delta S^0_{\text{х.р}}$	$\Delta G_{\text{х.р}}$	
-	+	-	Необратимая реакция. При любых температурах протекает в прямом направлении.
+	-	+	Необратимая реакция. При любых температурах протекает в обратном направлении.
-	-	$\pm$	Обратимая реакция. В прямом направлении реакция возможна при низких температурах.
+	+	$\pm$	Обратимая реакция. В прямом направлении реакция возможна при высоких температурах.

На основании уравнения (3.14) и данных табл. 3.1 можно сделать вывод, что для эндотермических процессов, идущих с увеличением объема, повышение температуры способствует протеканию процесса в прямом направлении, а для экзотермических процессов, идущих с уменьшением объема, повышение температуры препятствует протеканию процесса.

Важной характеристикой химических веществ является **стандартная энергия Гиббса образования веществ** $\Delta G^0_{298\text{обр}}$. Стандартная энергия образования Гиббса относится к 1 молю вещества (кДж/моль) и измеряется при температуре 298 К и $P=101325$ Па. Условно считается, что энергия Гиббса образования простых газов или твердых веществ в одной из устойчивых кристаллических форм в стандартных условиях равна нулю. Стандартные энергии образования Гиббса для большинства веществ определены и сведены в таблицы.

Значения стандартных термодинамических функций образования веществ несут определенную информацию об этих соединениях. В ряду однотипных соединений с уменьшением ΔG^0_{298} , возрастает их устойчивость и сродство элементов в химическом соединении. Например, ΔG^0_{298} образования хлоридов металлов по реакциям составляет:



Таким образом, хлорид алюминия более устойчив к разложению, чем хлорид магния и хлорид натрия, и соответственно хлор проявляет большее сродство к алюминию.

В стандартных условиях, используя ΔG^0_{298} образования отдельных веществ по второму следствию из закона Гесса, можно рассчитать изменение энергии Гиббса в конкретной реакции:

$$\Delta G^0_{\text{х.р.}} = \sum i \Delta G^0_{298\text{обр.}}(\text{продуктов}) - \sum j \Delta G^0_{298\text{обр.}}(\text{исходных веществ}). \quad (3.15)$$

Любая реакция может протекать самопроизвольно только в направлении, приближающем систему к состоянию равновесия. Для состояния термодинамического равновесия $\Delta G = 0$, следовательно, $\Delta H^0_{\text{х.р.}} = T \Delta S^0_{\text{х.р.}}$. Из этого равенства может быть определена температура термодинамического равновесия:

$$T = \frac{\Delta H^0_{\text{х.р.}}}{\Delta S^0_{\text{х.р.}}}. \quad (3.16)$$

При равновесии достигается определенное соотношение концентраций веществ, находящихся в жидком или газообразном состояниях (или парциальных давлений газообразных веществ). Это соотношение выражается величиной константы равновесия (K_c или K_p).

Константа равновесия определяет глубину протекания процесса к моменту достижения равновесного состояния. Чем больше значение K_c (K_p), тем больше степень превращения исходных веществ в продукты реакции.

Изменение энергии Гиббса связано с константой равновесия соотношением:

$$\Delta G_{\text{х.р.}} = -RT \ln K_p. \quad (3.17)$$

Для реакций в жидкой фазе (в случае разбавленных растворов) можно использовать соотношение:

$$\ln K_c = \frac{-\Delta G^0_{\text{х.р.}}}{RT}. \quad (3.18)$$

Примеры решения задач

Пример 3.1. Из таблицы термодинамических констант выпишите $\Delta H^0_{298\text{обр.}}$ следующих веществ: а) $\text{CO}_{2(\text{г})}$ и б) $\text{CaCO}_{3(\text{к})}$. Напишите термохимические уравнения, соответствующие данным величинам.

Решение. Энтальпия образования $\Delta H^0_{\text{обр}}$ – это тепловой эффект реакции образования 1 моля сложного вещества из простых веществ, взятых в наиболее устойчивых состояниях при $T=298 \text{ К}$ и $p=101325 \text{ Па}$.

Табличные значения:

$$\Delta H^0_{\text{обр}} \text{CO}_2(\text{г}) = -393,77 \text{ кДж/моль},$$

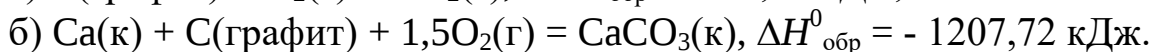
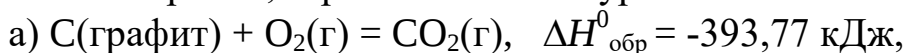
$$\Delta H^0_{\text{обр}} \text{CaCO}_3(\text{к}) = -1207,72 \text{ кДж/моль}.$$

При написании термохимического уравнения следует учитывать:

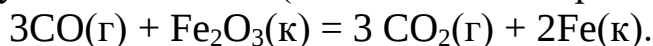
1) $\Delta H^0_{\text{обр}}$ относится к одному молю образующегося вещества (продукта реакции), поэтому в уравнении реакции допустимы дробные коэффициенты;

2) вещество (продукт реакции) образуется из простых веществ, взятых в их наиболее устойчивом состоянии при стандартных условиях.

Таким образом, термохимические уравнения соответственно для:



Пример 3.2. Пользуясь $\Delta H^0_{\text{обр}}$ реагентов, рассчитать $\Delta H^0_{\text{х.р.}}$ и определить, к какому типу она относится (экзо- или эндотермическая реакция):



Сколько тепла выделится, если в результате реакции образуется: а) 1 кг железа; б) 224 л CO_2 ?

Решение. Из таблицы термодинамических констант находим соответствующие значения $\Delta H^0_{\text{обр}}$ реагентов (кДж/моль):

Реагент	CO(г)	Fe ₂ O ₃ (к)	CO ₂ (г)	Fe(к)
$\Delta H^0_{\text{обр}}, \text{кДж/моль}$	-110,60	-822,70	-393,77	0

По первому следствию из закона Гесса рассчитываем $\Delta H^0_{\text{х.р.}}$:

$$\Delta H^0_{\text{х.р.}} = [3\Delta H^0_{\text{обр}}(\text{CO}_2) + 2\Delta H^0_{\text{обр}}(\text{Fe})] - [3\Delta H^0_{\text{обр}}(\text{CO}) + \Delta H^0_{\text{обр}}(\text{Fe}_2\text{O}_3)] =$$

$$= [3(-393,77) + 2 \cdot 0] - [3(-110,60) + (-822,70)] = -26,81 \text{ кДж}.$$

$\Delta H^0_{\text{х.р.}} < 0$, следовательно, энергия в виде тепла выделяется в окружающую среду: реакция экзотермическая.

Тепловой эффект реакции относится к строго определенному количеству вещества. Так, в данном случае при выделении 26,81 кДж тепла в реакции, согласно коэффициентам в уравнении, участвуют следующие количества реагентов:

Реагент	CO(г)	Fe ₂ O ₃ (к)	CO ₂ (г)	Fe(к)
Количество вещества, моль	3	1	3	2
Масса, г $m = \nu \cdot M$	3·28=84	1·160=160	3·44=44	2·56=112
Объем, л $V = \nu \cdot V_M$	3·22,4л=67,2	-	3·22,4л=67,2	-

Для ответа на поставленные в задаче вопросы составляем пропорции:

а) при образовании 112г Fe выделяется 26,81 кДж тепла
при образовании 1кг=1000г выделяется X кДж:

$$X = \frac{1000 \cdot 26,81}{2 \cdot 56} = 239,4 \text{ кДж};$$

б) при образовании 67,2 л CO₂ выделяется 26,81 кДж тепла
при образовании 224 л CO₂ выделяется X кДж:

$$X = \frac{224 \cdot 26,81}{67,2} = 893,67 \text{ кДж}.$$

Пример 3.3. На основании табличных значений $\Delta G^0_{\text{обр}}$ определить при стандартных условиях возможность самопроизвольного протекания реакций:

а) $\text{CH}_4(\text{г}) + 2\text{O}_2(\text{г}) = \text{CO}_2(\text{г}) + 2\text{H}_2\text{O}(\text{ж})$,

б) $2\text{CH}_4(\text{г}) = \text{C}_2\text{H}_4(\text{г}) + 2\text{H}_2(\text{г})$.

Решение. Критерием самопроизвольного протекания реакции является изменение энергии Гиббса реакции. В стандартных условиях:

$$\Delta G^0_{\text{х.р.}} = (\sum i \Delta G^0_{\text{обр.}})_{\text{пр-тов}} - (\sum j \Delta G^0_{\text{обр.}})_{\text{исх.в-в}}$$

Для реакции (а) из таблицы термодинамических констант находим соответствующие значения $\Delta G^0_{\text{обр}}$ реагентов (кДж/моль):

Реагент	CH ₄ (г)	O ₂ (г)	CO ₂ (г)	H ₂ O(ж)
$\Delta G^0_{\text{обр, кДж/моль}}$	-50,85	0	-394,6	-237,4

Затем с учетом коэффициентов в уравнении рассчитываем изменение энергии Гиббса:

$$\Delta G^0_{\text{х.р.}} = [\Delta G^0_{\text{обр.}}(\text{CO}_2) + 2\Delta G^0_{\text{обр.}}(\text{H}_2\text{O})] - [\Delta G^0_{\text{обр.}}(\text{CH}_4) + 2\Delta G^0_{\text{обр.}}(\text{O}_2)] =$$

$$=[(-394,6) + 2(-237,4)] - [(-50,85) + 2(0)] = -818,55 \text{ кДж}.$$

Поскольку $\Delta G^0_{\text{х.р.}} < 0$, то данная реакция в стандартных условиях может протекать самопроизвольно в прямом направлении.

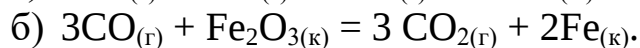
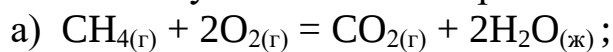
Аналогично рассчитываем $\Delta G^0_{\text{х.р.}}$ для реакции (б):

Реагент	CH ₄ (г)	C ₂ H ₄ (г)	H ₂ (г)
$\Delta G^0_{\text{обр, кДж/моль}}$	-74,86	52,28	0

$$\Delta G^0_{\text{х.р.}} = [\Delta G^0_{\text{обр.}}(\text{C}_2\text{H}_4) + 2\Delta G^0_{\text{обр.}}(\text{H}_2)] - 2\Delta G^0_{\text{обр.}}(\text{CH}_4) = [52,28 + 2(0)] - 2(-74,86) = 202 \text{ кДж}.$$

Поскольку $\Delta G_{\text{х.р.}}^0 > 0$, то данная реакция в стандартных условиях может протекать самопроизвольно в обратном направлении.

Пример 3.4. Не производя расчетов, определите и обоснуйте, увеличивается или уменьшается энтропия в ходе реакций:



Решение. При оценке изменения энтропии в ходе реакции, в первую очередь, учитываем изменение объема системы, который определяется количеством газообразных веществ $\Delta v_{\text{газа}}$ (объем жидких и твердых веществ не учитывают, как незначительный). В реакции (а) исходные вещества составляют 3 моля газов (1 моль CH_4 и 2 моля O_2), а продукты – 1 моль газа CO_2 (объемом 2 молей жидкой воды H_2O пренебрегаем).

Таким образом, в химической реакции $\Delta v_{\text{газа}} = 1 - 3 = -2$ моль ($\Delta v_{\text{газа}} < 0$), следовательно, $\Delta S_{\text{х.р.}}^0 < 0$, т. е. в ходе реакции идет уменьшение энтропии системы.

В реакции (б) в исходных веществах 3 моль газообразного CO , а в продуктах 3 моль газообразного CO_2 , т. е. количество молей газа не меняется ($\Delta v_{\text{газа}} = 3 - 3 = 0$). Таким образом, в первом приближении можно считать, что в данной химической реакции энтропия не изменяется ($\Delta S_{\text{х.р.}}^0 \approx 0$).

Индивидуальные задания по теме

ЭНЕРГЕТИКА ХИМИЧЕСКИХ ПРОЦЕССОВ

1. Напишите термохимическое уравнение, соответствующее табличному значению $\Delta H_{\text{обр}}^0(\text{NH}_3)$. Сколько тепла выделится, если в результате реакции образуется 67,2 л NH_3 ?
2. Напишите термохимическое уравнение, соответствующее табличному значению $\Delta H_{\text{обр}}^0(\text{H}_2\text{O}_{(\text{ж})})$. Рассчитайте тепловой эффект при образовании 1 кг $\text{H}_2\text{O}_{(\text{ж})}$?
3. Напишите термохимическое уравнение, соответствующее табличному значению $\Delta H_{\text{обр}}^0(\text{CH}_3\text{OH})$. Сколько тепла выделится, если прореагирует 1 г водорода?
4. Напишите термохимическое уравнение, соответствующее табличному значению $\Delta H_{\text{обр}}^0(\text{Cr}_2\text{O}_3)$. Сколько хрома окислилось, если в результате реакции выделилось 11,4 кДж тепла?
5. Напишите термохимическое уравнение, соответствующее табличному значению $\Delta H_{\text{обр}}^0(\text{CH}_3\text{COOH})$. Сколько грамм и л (н.у.) кислорода пошло на окисление, если выделилось 87,38 кДж тепла?

6. Напишите термохимическое уравнение, соответствующее табличному значению $\Delta H^0_{\text{сгор.}}(\text{C}_6\text{H}_6)$. Сколько тепла выделится, если в реакции участвуют 8 г кислорода?
7. Напишите термохимическое уравнение, соответствующее табличному значению $\Delta H^0_{\text{обр.}}(\text{CuSO}_4)$. Рассчитайте тепловой эффект реакции, если образуется 16 г сульфата меди?
8. Напишите термохимическое уравнение, соответствующее табличному значению $\Delta H^0_{\text{обр.}}(\text{SO}_3)$. Сколько тепла выделится, если расходуется 6,4 г серы?
9. Напишите термохимическое уравнение, соответствующее табличному значению $\Delta H^0_{\text{обр.}}(\text{FeO})$. Сколько тепла выделится, если образуется 144 г оксида железа?
10. Напишите термохимическое уравнение, соответствующее табличному значению $\Delta H^0_{\text{обр.}}(\text{KOH})$. Сколько тепла выделится, если образуется 2,8 г едкого кали?
11. Определите $\Delta H^0_{\text{х.р.}}$ для реакции $2 \text{HCl}(\text{г}) + \text{Ca}(\text{к}) = \text{CaCl}_2(\text{к}) + \text{H}_2(\text{г})$, пользуясь $\Delta H^0_{\text{обр.}}$ реагентов. Сколько молей HCl вступило в реакцию, если выделилось 171,75 кДж тепла?
12. Уравнение суммарной реакции, протекающей при получении железа в доменной печи: $\text{Fe}_2\text{O}_3(\text{к}) + 1,5 \text{C}(\text{кокс}) = 1,5 \text{CO}_2(\text{г}) + 2 \text{Fe}(\text{к})$. Найти тепловой эффект реакции, пользуясь табличными значениями $\Delta H^0_{\text{обр.}}$. Сколько тепла затрачивается на получение 10 кг железа?
13. Пользуясь табличными значениями $\Delta H^0_{\text{обр.}}$ реагентов, найти тепловой эффект реакции $2 \text{Al}(\text{к}) + \text{Cr}_2\text{O}_3(\text{к}) = \text{Al}_2\text{O}_3(\text{к}) + 2 \text{Cr}(\text{к})$. Сколько тепла выделилось при образовании 1 г хрома?
14. Получение цинка идет по реакции $\text{ZnO}(\text{к}) + \text{C}(\text{графит}) = \text{Zn}(\text{к}) + \text{CO}(\text{г})$. Сколько тепла поглотится, если образуется 1 т цинка?
15. Моноксид углерода CO используют для получения железа из руды по реакции: $\text{Fe}_2\text{O}_3(\text{к}) + 3 \text{CO}(\text{г}) = 2 \text{Fe}(\text{к}) + 3 \text{CO}_2(\text{г})$. Определить экзо- или эндотермический данный процесс. Сколько литров CO необходимо для получения 1 кг железа, какое количество теплоты при этом выделится?
16. Какое количество теплоты потребуется на разложение 10 кг карбоната натрия по реакции $\text{Na}_2\text{CO}_3(\text{к}) = \text{Na}_2\text{O}(\text{к}) + \text{CO}_2(\text{г})$?
17. Вычислить энтальпию образования $\text{HCl}(\text{г})$, если при взаимодействии 1,12 л водорода с хлором выделяется 9,24 кДж тепла.
18. Вычислить энтальпию образования $\text{CO}_2(\text{г})$, если известно, что при полном сгорании 1 г углерода выделяется 32,8 кДж тепла.
19. Вычислить энтальпию образования FeO , если при взаимодействии 5,6 г железа с кислородом выделяется 26,5 кДж тепла.

20. При образовании 1 г CCl_4 из простых веществ выделяется 0,88 кДж теплоты. Вычислите $\Delta H^0_{\text{обр}}(\text{CCl}_4)$.
21. При окисления 10,8 г серебра выделилось 1,58 кДж тепла. Найти $\Delta H^0_{\text{обр}}(\text{Ag}_2\text{O})$.
22. На окисление некоторого количества алюминия пошло 10 л (н.у.) кислорода. При этом выделилось 490 кДж тепла. Определить $\Delta H^0_{\text{обр}}(\text{Al}_2\text{O}_3)$.
23. При окислении 10 г кальция выделилось 158,8 кДж тепла. Определить $\Delta H^0_{\text{обр}}(\text{CaO})$.
24. Рассчитайте изменение энтальпии и энтропии химической реакции: $\text{Fe}_2\text{O}_3(\text{к}) + 3\text{H}_2(\text{г}) = 2\text{Fe}(\text{к}) + 3\text{H}_2\text{O}(\text{г})$ при 298 °К. Определите температуру, при которой система находится в равновесии.
25. Определите тепловой эффект сгорания жидкого $\text{CS}_2(\text{ж})$ до образования газообразных CO_2 и SO_2 . Сколько молей CS_2 вступят в реакцию, если выделится 1400 кДж тепла?
26. Энтальпия образования аммиака из газообразных азота и водорода равна -46,19 кДж/моль. Какой объем азота (н.у.) израсходован на эту реакцию, если в результате выделилось 18,41 кДж теплоты?
27. Тепловой эффект реакции $\text{C}(\text{графит}) + 2\text{N}_2\text{O}(\text{г}) = \text{CO}_2(\text{г}) + 2\text{N}_2(\text{г})$ составляет 558 кДж. Исходя из энтальпии образования CO_2 , равной $\Delta H^0_{\text{обр}}(\text{CO}_2) = -393,8$ кДж/моль, определите энтальпию образования N_2O .
28. При сжигании графита образовался оксид углерода (IV) массой 8,86г при этом выделилось 291,4 кДж. Вычислите энтальпию образования CO_2 .
29. Сколько тепла выделится при сгорании 5 л (н. у.) сероводорода, если реакция выражается уравнением $2\text{H}_2\text{S}(\text{г}) + 3\text{O}_2(\text{г}) = 2\text{H}_2\text{O}(\text{г}) + 2\text{SO}_2(\text{г})$?
30. Определите расход тепла на разложение 5 кг безводной соды $\text{Na}_2\text{CO}_3(\text{к})$ на оксиды по реакции $\text{Na}_2\text{CO}_3(\text{к}) = \text{Na}_2\text{O}(\text{к}) + \text{CO}_2(\text{г})$.
31. Определить направление самопроизвольного протекания реакции при стандартных условиях. Укажите знак $\Delta S^0_{\text{х.р.}}$ и обоснуйте чем вызвано изменение энтропии. Объясните, нагревание или охлаждение будет способствовать протеканию реакции в прямом направлении:

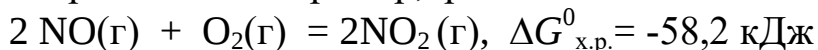
- 1) $\text{C}(\text{графит}) + \text{CO}_2(\text{г}) = 2\text{CO}(\text{г})$,
- 2) $\text{CaCO}_3(\text{к}) = \text{CaO}(\text{к}) + \text{CO}_2(\text{г})$,
- 3) $2\text{NO}(\text{г}) + \text{O}_2(\text{г}) = 2\text{NO}_2(\text{г})$,
- 4) $\text{CO}(\text{г}) + \text{H}_2\text{O}(\text{г}) = \text{CO}_2(\text{г}) + \text{H}_2(\text{г})$,
- 5) $\text{PCl}_3(\text{г}) + \text{Cl}_2(\text{г}) = \text{PCl}_5(\text{г})$,
- 6) $3\text{Fe}(\text{к}) + 4\text{H}_2\text{O}(\text{г}) = \text{Fe}_3\text{O}_4(\text{к}) + 4\text{H}_2(\text{г})$,
- 7) $\text{CH}_4(\text{г}) + \text{I}_2(\text{г}) = \text{CH}_3\text{I}(\text{ж}) + \text{HI}(\text{г})$,
- 8) $2\text{CO}(\text{г}) + 2\text{H}_2(\text{г}) = \text{CH}_4(\text{г}) + \text{CO}_2(\text{г})$,
- 9) $2\text{SO}_2(\text{г}) + \text{O}_2(\text{г}) = 2\text{SO}_3(\text{г})$,
- 10) $4\text{HCl}(\text{г}) + \text{O}_2(\text{г}) = 2\text{H}_2\text{O}(\text{г}) + 2\text{Cl}_2(\text{г})$,
- 11) $\text{MgCO}_3(\text{к}) = \text{MgO}(\text{к}) + \text{CO}_2(\text{г})$,

- 12) $\text{NH}_3(\text{г}) + \text{HCl}(\text{г}) = \text{NH}_4\text{Cl}(\text{к})$,
13) $\text{SiO}_2(\text{к}) + 2 \text{C}(\text{графит}) + 2\text{Cl}_2(\text{г}) = \text{SiCl}_4(\text{ж}) + 2\text{CO}(\text{г})$,
14) $\text{FeO}(\text{к}) + \text{CO}(\text{г}) = \text{Fe}(\text{к}) + \text{CO}_2(\text{г})$,
15) $\text{NH}_4\text{NO}_3(\text{к}) = \text{N}_2\text{O}(\text{г}) + 2 \text{H}_2\text{O}(\text{г})$,
16) $\text{MnO}_2(\text{к}) + 2\text{C}(\text{графит}) = \text{Mn}(\text{к}) + 2 \text{CO}(\text{г})$,
17) $\text{Fe}_2\text{O}_3(\text{к}) + 3 \text{H}_2(\text{г}) = 2 \text{Fe}(\text{к}) + 3 \text{H}_2\text{O}(\text{г})$,
18) $\text{CuS}(\text{к}) + 2 \text{O}_2(\text{г}) = \text{CuSO}_4(\text{к})$,
19) $2 \text{PbS}(\text{к}) + 3 \text{O}_2(\text{г}) = 2 \text{PbO}(\text{к}) + 2 \text{SO}_2(\text{г})$,
20) $\text{SiCl}_4(\text{ж}) + 3 \text{H}_2\text{O}(\text{ж}) = \text{H}_2\text{SiO}_3(\text{к}) + 4 \text{HCl}(\text{г})$,
21) $\text{Al}_2\text{O}_3(\text{к}) + 3 \text{SO}_3(\text{г}) = \text{Al}_2(\text{SO}_4)_3(\text{к})$,
22) $\text{PbO}(\text{к}) + \text{CO}(\text{г}) = \text{Pb}(\text{к}) + \text{CO}_2(\text{г})$,
23) $\text{SiO}_2(\text{к}) + 2 \text{C}(\text{графит}) = \text{Si}(\text{к}) + 2 \text{CO}(\text{г})$,
24) $\text{COCl}_2(\text{г}) = \text{CO}(\text{г}) + \text{Cl}_2(\text{г})$.

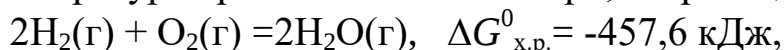
Глава 4

ХИМИЧЕСКАЯ КИНЕТИКА И РАВНОВЕСИЕ

Термодинамика изучает состояния систем, но не прослеживает путь реакции, поэтому она определяет лишь принципиальную возможность ее протекания в определенном направлении. В термодинамических уравнениях нет такой величины, как время, поэтому невозможно прогнозировать скорость процессов. Например, реакция:



при комнатной температуре протекает очень быстро, а в реакции



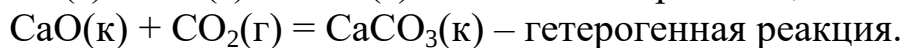
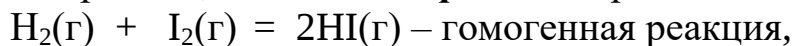
для превращения 15% исходных веществ, при той же температуре, требуется 54 млрд лет. Следовательно, реакции, выгодные с точки зрения термодинамики, могут, протекать медленно, и наоборот, менее выгодные процессы идут очень быстро. Таким образом, скорость реакции прямо не связана со значением энергии Гиббса (ΔG).

Раздел химии, который изучает скорости и механизмы химических реакций, называется *химической кинетикой*.

4.1. Основные понятия. Скорость химической реакции

В химических реакциях происходит превращение одного или нескольких химических веществ, называемых *исходными веществами* (реагентами), в одно или несколько других химических веществ, называемых *продуктами* реакции.

Если исходные вещества, продукты и среда образуют одну фазу (жидкую или газообразную), то реакцию называют *гомогенной*. Гомогенная реакция протекает во всем объеме системы. Если реагенты находятся в разных агрегатных состояниях, то есть химическое превращение происходит на фазовой границе, то это – *гетерогенная* реакция. Например,



В практике для определения скорости процесса используют *среднюю* скорость, которая равна изменению концентрации реагирующих веществ или продуктов реакции (ΔC) в единицу времени:

$$V = \pm \frac{\Delta C}{\Delta t}, \quad (4.1)$$

где для гомогенных реакций размерность моль/л·с, а для гетерогенных – моль/м²·с. Знак (-) перед дробью относится к изменению концентраций исходных веществ, знак (+) – к изменению концентраций продуктов реакции.

Для описания механизма реакции используют **мгновенную** скорость при $t \rightarrow 0$. Она определяется производной от концентрации по времени

$$V_t = \pm \frac{dC}{dt}. \quad (4.2)$$

В элементарном акте могут принимать участие одна, две или три молекулы. По этому признаку различают одномолекулярные, бимолекулярные и трехмолекулярные реакции. Одномолекулярные реакции представляют собой самопроизвольный распад одной молекулы, би- и трехмолекулярные – результат соударений соответственно двух или трех молекул. Вероятность соударения большого числа частиц очень мала, поэтому даже трехмолекулярные реакции очень редки. В соответствии с этим стехиометрические коэффициенты в большинстве химических реакций не отражают ее молекулярность.

Химические реакции можно разделить на **простые и сложные**. К **простым** реакциям относятся одностадийные реакции (их называют **элементарными**). Большинство химических реакций являются сложными, они протекают в несколько стадий. Например, в процессе разложения оксида азота (V):



последовательно идут несколько реакций, с разными скоростями:

- 1) $\text{N}_2\text{O}_5 \rightarrow \text{N}_2\text{O}_3 + \text{O}_2$ (медленная);
- 2) $\text{N}_2\text{O}_3 \rightarrow \text{NO} + \text{NO}_2$ (быстрая);
- 3) $\text{NO} + \text{N}_2\text{O}_5 \rightarrow 3\text{NO}_2$ (быстрая);
- 4) $2\text{NO}_2 \rightarrow \text{N}_2\text{O}_4$ (быстрая).

$2\text{N}_2\text{O}_5 \rightarrow 2\text{N}_2\text{O}_4 + \text{O}_2$ – суммарное уравнение сложной реакции не отражает ее механизма.

Если реакция протекает через ряд последовательных стадий, то скорость реакции в целом определяется скоростью самой медленной стадии, которая называется **лимитирующей стадией**.

На скорость реакции влияют многие факторы: природа и концентрация реагентов, температура, давление (в реакциях с участием газов), катализаторы, степень измельченности (в реакциях с участием твердых веществ), внешние воздействия, например излучения, и др.

4.1.1. Влияние концентрации на скорость реакции

Химическая реакция происходит в результате столкновения и взаимодействия молекул исходных веществ (например, А и В), скорость такой реакции пропорциональна числу столкновений, которое, в свою очередь, пропорционально произведению концентраций реагирующих веществ А и В.

Основным законом химической кинетики является *закон действия масс*: «При постоянной температуре скорость элементарной химической реакции прямо пропорциональна произведению концентраций реагирующих веществ, взятых в степенях, равных их стехиометрическим коэффициентам».

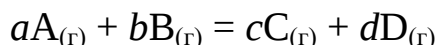
Скорость одностадийной гомогенной реакции $A(г) + B(г) = AB(г)$, согласно закону действия масс:

$$V = k[A] \cdot [B], \quad (4.3)$$

где k – константа скорости; $[A], [B]$, моль/л – концентрации веществ А и В. По физическому смыслу k – это скорость реакции при концентрации реагентов $[A]=[B]=1$ моль/л. Размерность константы c^{-1} . Константа скорости определяется природой реагирующих веществ и не зависит от их концентрации.

Уравнение (4.3), выражающее зависимость скорости реакции от концентрации реагирующих веществ, называется **кинетическим** уравнением.

Уравнение реакции, как правило, не отражает ее механизма. Для сложных многостадийных реакций скорость реакции в целом определяется скоростью самой медленной стадии. Для сложной химической реакции:

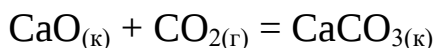


кинетическое уравнение имеет вид:

$$V = k [A]^a \cdot [B]^b \quad (4.4)$$

Гетерогенные реакции протекают на границе раздела фаз, поэтому их скорость зависит от площади реакционной поверхности (S). Влияние площади отражается в константе скорости $k = k' \cdot S$. В гетерогенных процессах общая скорость реакции очень часто определяется скоростью доставки реагирующих веществ или отвода продуктов реакции, т.е. скоростью диффузии. Поэтому для расчета скорости гетерогенных реакций используют не поверхностную, а объемную концентрацию газообразных и жидких веществ. Так как концентрация твердого компонента постоянна,

то она в выражение для скорости реакции не включается. Например, для реакции



кинетическое уравнение имеет вид:

$$V = k [\text{CO}_2]$$

4.1.2. Зависимость скорости реакции от температуры

В подавляющем большинстве химических реакций с ростом температуры их скорость увеличивается.

Существует эмпирическое правило, по которому *скорость большинства гомогенных химических реакций при повышении температуры на 10⁰С возрастает примерно в 2-4 раза.*

Эта зависимость была описана Вант-Гоффом и носит его имя:

$$\frac{V_2}{V_1} = \gamma^{\frac{T_2 - T_1}{10}}, \quad (4.5)$$

где V_1 и V_2 – соответственно скорости реакции при T_1 и T_2 ; γ – температурный коэффициент, равный 2÷4.

Однако это уравнение теоретически не обосновано и, в реакциях с участием больших по молекулярной массе молекул, не всегда справедливо.

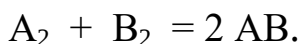
Необходимым условием для начала химической реакции между двумя частицами является их соударение. Но не каждый акт столкновения молекул реагирующих веществ приводит к их химическому взаимодействию. Это можно объяснить тем, что часть молекул, не обладая достаточным запасом кинетической энергии, при столкновении упруго отталкиваются за счет межмолекулярных сил, и в реакцию не вступают.

Таким образом, столкновение частиц является необходимым условием, но не является достаточным для их химического взаимодействия.

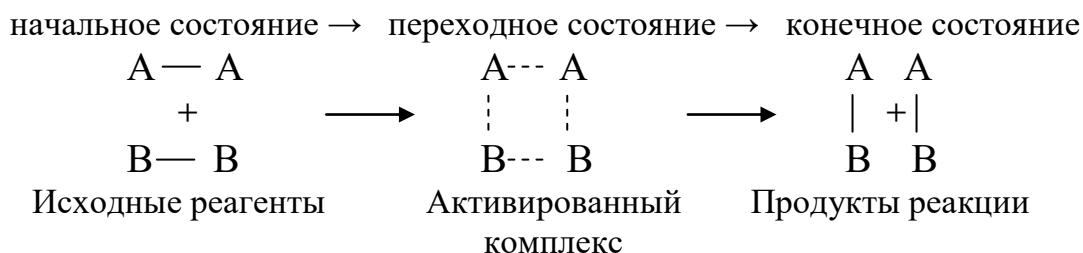
Шведский ученый С. Аррениус высказал гипотезу о том, что в химическую реакцию вступают только те молекулы, уровень энергии которых выше энергии отталкивания между молекулами при их сближении. Тем самым он ввел понятие **энергетического барьера** химической реакции.

Все молекулы, энергия которых равна или выше энергетического барьера, находятся в особом состоянии, называемом **активированным комплексом**. Это состояние является переходным. В нем как бы уже нет исходных веществ, но нет и еще продуктов реакции.

Рассмотрим образование активированного комплекса на примере реакции:



Очевидно, что реакция произойдет только тогда, когда соударяются активные молекулы с энергией, достаточной для разрыва (или существенного ослабления) химических связей. Следует иметь в виду, что на разрыв связей в химическом соединении требуется энергия и, наоборот, при образовании связей энергия выделяется. При столкновении молекул A_2 и B_2 , обладающих достаточной энергией, в них начинается перестройка: связи в исходных молекулах ослабляются, но окончательно не разрываются. Одновременно с этим идет образование связей между самими молекулами A_2 и B_2 , которое приводит к выделению энергии. Все это приводит к образованию некоторого промежуточного или переходного состояния. Переходное состояние системы отвечает образованию активированного комплекса (A_2B_2):



Молекулы в переходном состоянии обладают максимально возможным запасом энергии и поэтому они крайне неустойчивы. Время жизни активированного комплекса составляет порядка 10^{-13} с. Распад активированного комплекса приводит к образованию продуктов реакции либо исходных веществ.

Энергия, необходимая для образования активированного комплекса, называется **энергией активации** (E_a).

Энергетические изменения для простой одностадийной реакции системе можно представить в виде схемы, изображенной на рис 4.1. По оси ординат отложена потенциальная энергия системы. Ось абсцисс характеризует реакционный путь реакции:

исходное состояние → переходное состояние → конечное состояние.

Исходное состояние имеет энергию, равную $\Sigma \Delta H^0_{\text{нач.}}$, конечное $\Sigma \Delta H^0_{\text{кон.}}$. Разность этих энергий равна тепловому эффекту реакции:

$$\Delta H^0_{\text{х.р.}} = \Sigma \Delta H^0_{\text{кон.}} - \Sigma \Delta H^0_{\text{нач.}}$$

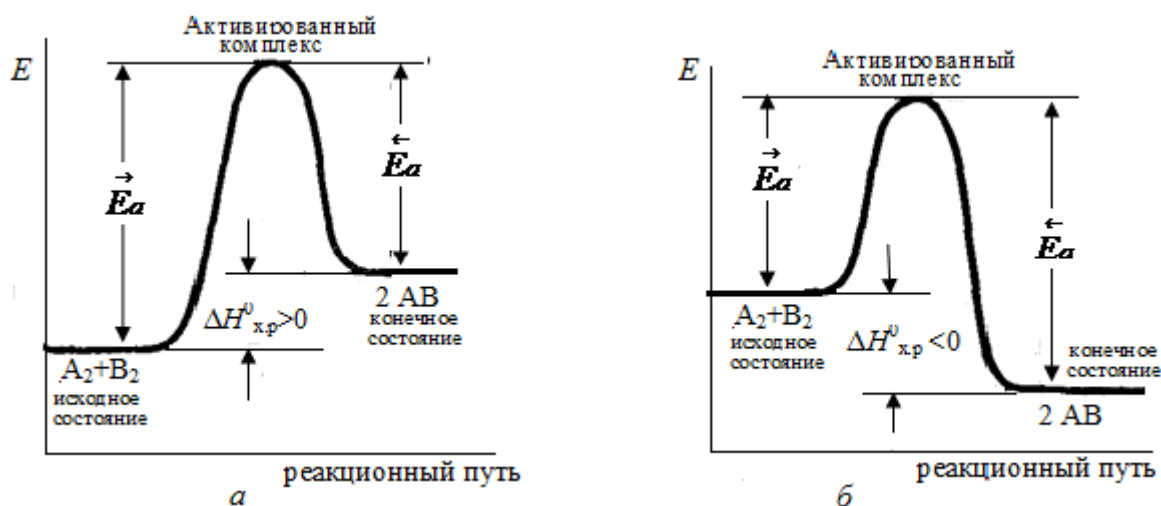


Рис. 4.1. Энергетическая диаграмма одностадийной реакции: $A_2 + B_2 = 2AB$:
 а – эндотермическая реакция; б – экзотермическая реакция

Энергия активированного комплекса выше энергии исходного и конечного состояния. Обратная реакция также протекает через образование активированного комплекса, но величина энергии активации ($\bar{E}_a$) иная, чем в прямой реакции. Разность между энергиями активации прямой и обратной реакции соответствует тепловому эффекту реакции:

$$\Delta H^0_{x.p.} = \bar{E}_a - E_a. \quad (4.6)$$

Если энергия активации прямой реакции больше чем обратной, то реакция экзотермическая, в противном случае – эндотермическая.

Энергия активации измеряется в кДж/моль и для большинства реакций изменяется в пределах от 50 до 250 кДж/моль. Считается, что реакции, у которых $E_a > 150$ кДж/моль, при стандартных условиях практически не протекают. Энергия активации расходуется на преодоление отталкивания между частицами и на ослабление химических связей у исходных веществ. Таким образом, энергия активации косвенно характеризует природу реагирующих веществ, так как отражает прочность химической связи в них.

Влияние температуры и природы реагирующих веществ на скорость химической реакции описывается уравнением Аррениуса, которое связывает константу химической реакции с энергией активации и температурой:

$$k = A_0 e^{-\frac{E_a}{RT}}, \quad (4.7)$$

где A_0 – предэкспоненциальный множитель; E_a , кДж/моль – энергия активации; R – универсальная газовая постоянная (8,314 Дж/моль·К); T , К – абсолютная температура.

Множитель A_0 является постоянной или очень мало зависящей от температуры величиной (для данной реакции). A_0 отражает общее число столкновений частиц в единицу времени, а также вероятность распада активированного комплекса на исходные вещества. Функция $e^{-\frac{E_a}{RT}}$ характеризует долю частиц, обладающих энергией, достаточной для вступления в реакцию (долю активных молекул).

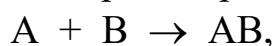
Из уравнения Аррениуса следует, что при постоянной температуре константа скорости определяется величиной энергии активации. Чем выше E_a , тем меньше в реакционной смеси активных молекул, тем меньше константа скорости и сама скорость химической реакции.

4.1.3. Влияние катализатора на скорость реакции

Одним из наиболее распространенных методов ускорения химических реакций является применение катализаторов - **катализ**. **Катализаторами** называют вещества, способные ускорять химическую реакцию, при этом сами катализаторы в химической реакции не расходуются. Катализатор многократно участвует в промежуточных стадиях реакции, но выходит из нее химически неизменным.

Установлено, что катализаторы изменяют механизм химической реакции. При участии катализатора возникают другие, новые переходные состояния, характеризующиеся меньшей высотой энергетического барьера.

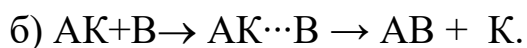
Рассмотрим действие катализатора на примере реакции:



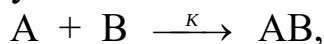
для которой $\Delta G_{x.p.} < 0$, но из-за высокой энергии активации ($E_a > 150 \text{ кДж/моль}$) эта реакция идет очень медленно. Применяя третье вещество (катализатор), которое способно легко вступать в реакцию с одним из исходных компонентов, например с веществом А:



получаем соединение, которое в свою очередь легко вступает в реакцию с веществом В,



Суммируя реакции а) и б), получаем



т.е. катализатор в ходе реакции восстановился и остался без изменения.

Эти уравнения можно проиллюстрированы кривыми потенциальной энергии на рис. 4.2.

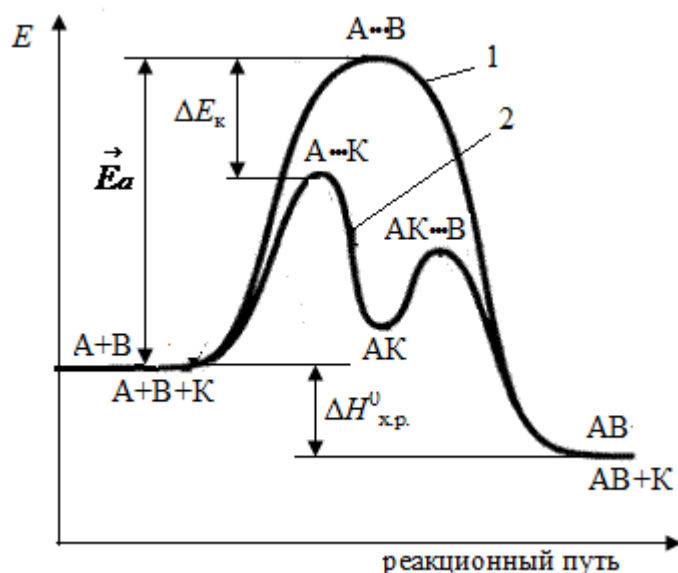


Рис. 4.2. Энергетическая диаграмма реакции
1 – в отсутствии; 2 – в присутствии катализатора

Из рисунка видно:

- 1) что катализатор уменьшает энергию активации, изменяя механизм реакции; она протекает через новые стадии, каждая из которых характеризуется невысокой энергией активации;
- 2) что катализатор не изменяет $\Delta H_{x.p.}$ реакции (а также ΔG , ΔU и ΔS);
- 3) если катализируемая реакция обратимая, катализатор не влияет на равновесие, не изменяет константу равновесия (K_c) и равновесные концентрации компонентов системы. Он в равной степени ускоряет и прямую, и обратную реакции, тем самым ускоряя время достижения равновесия.

В присутствии катализатора энергия активации реакции снижается на величину ΔE_k . Поскольку в выражении для константы скорости реакции (4.7) энергия активации входит в отрицательный показатель степени, то даже небольшое уменьшение E_a вызывает очень значительное увеличение скорости реакции.

Различают гомогенный и гетерогенный катализ. В первом случае катализатор находится в одной фазе с реагентами, а во втором – катализатором является твердое вещество, на поверхности которого идет химическая реакция между реагентами. Эффективность гетерогенных катализаторов обычно намного больше, чем гомогенных.

Скорость каталитических реакций в случае гомогенного катализа зависит от концентрации катализатора, а в случае гетерогенного – от его удельной поверхности – чем она больше, тем выше скорость. Для увеличения поверхности катализаторов их измельчают или получают специаль-

ными способами, при которых образуются очень тонко-дисперсные порошки.

4.2. Химическое равновесие

Химические реакции принято подразделять на обратимые и необратимые.

Если в ходе химической реакции одно из реагирующих веществ расходуется полностью, то такая реакция называется **необратимой**. К разряду необратимых реакций с хорошей долей приближения можно отнести реакции, идущие с образованием газов, трудно растворимых и малодиссоциирующих веществ.

Однако большинство химических реакций визуально прекращается задолго до того, как исходные вещества полностью израсходовались. Такие химические реакции относятся к разряду **обратимых**, т.е. они идут как в прямом, так и в обратном направлении. В обратимых реакциях энергии активации прямого и обратного процессов отличаются друг от друга незначительно, а продукты реакции способны превращаться в исходные вещества. Пределом протекания обратимых реакций является **состояние равновесия**.

Кинетическим условием состояния равновесия является равенство скоростей прямой и обратной реакций: $\vec{V} = \bar{V}$.

На рис. 4.3 представлен график изменения скоростей прямой и обратной реакций во времени. Из рисунка видно, что начиная с некоторого времени (назовем его время наступления равновесия $t_{\text{равновесия}}$), скорости выравниваются и в дальнейшем, при данных условиях, не изменяются.

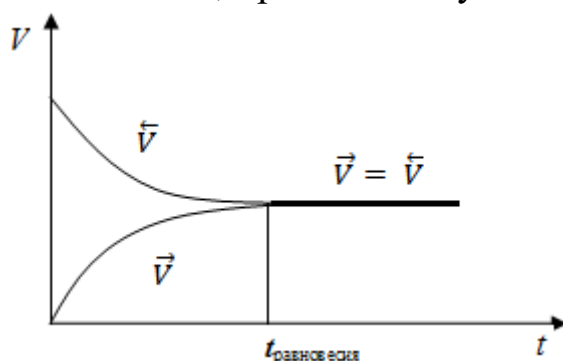


Рис.4.3. Изменение скоростей прямой ($\vec{V}$) и обратной ($\bar{V}$) реакций с течением времени (t)

Начиная с момента равновесия, при неизменных внешних условиях концентрации исходных веществ и продуктов реакции не изменяются с течением времени. Концентрации реагентов, отвечающие состоянию равновесия, называются **равновесными**. Для определения равновесной кон-

концентрации реагента необходимо из его начальной концентрации вычесть количество вещества, прореагировавшего к моменту наступления равновесного состояния:

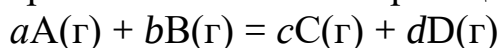
$$C_{\text{равн.}} = C_{\text{исх.}} - C_{\text{прореагир.}}$$

Количество реагентов, вступивших в реакцию и образовавшихся к моменту равновесия продуктов, пропорциональны стехиометрическим коэффициентам в уравнении реакции.

При постоянной температуре константы скоростей прямого и обратного процесса являются постоянными величинами.

Отношение констант скоростей прямой и обратной реакций является также величиной постоянной $K = \frac{\vec{K}}{\overleftarrow{K}}$ и носит название **константа химического равновесия**. Она может быть выражена через концентрации реагентов, а для реакций с участием газов через их парциальные давления.

В общем виде для обратимой гомогенной реакции:



$$\text{при } V, T = \text{const} \quad K_c = \frac{[C]^c [D]^d}{[A]^a [B]^b}, \quad (4.8)$$

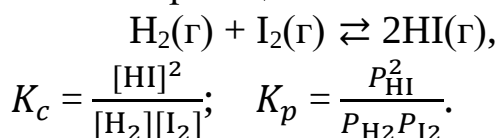
$$\text{при } P, T = \text{const} \quad K_p = \frac{p_C^c p_D^d}{p_A^a p_B^b}, \quad (4.9)$$

где $[A]$, $[B]$, $[C]$, $[D]$ – равновесные концентрации веществ (моль/л);

p_A , p_B , p_C , p_D – равновесные парциальные давления газов.

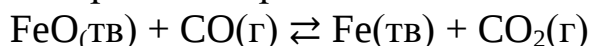
Уравнения (4.8) и (4.9) называются **математическими выражениями констант равновесия**.

Например, для гомогенной реакции:



Для гетерогенных процессов в выражение константы равновесия (4.8) и (4.9) конденсированные вещества в собственной фазе (например, $\text{H}_2\text{O}_{(\text{ж})}$, $\text{NaCl}_{(\text{т})}$ и т. п.) не включаются.

Например, для гетерогенной реакции:



выражение константы равновесия будет иметь вид:

$$K_c = \frac{[\text{CO}_2]}{[\text{CO}]}, \quad K_p = \frac{p_{\text{CO}_2}}{p_{\text{CO}}}.$$

Учитывая соотношение между парциальным давлением и концентрацией, согласно уравнению Менделеева-Клайперона, $P_i = C_i RT$, можно установить взаимосвязь между K_p и K_c :

$$K_p = K_c(RT)^{\Delta \nu_{\text{газ}}}, \quad (4.10)$$

где $\Delta \nu^{\text{газ}}$ – изменение числа молей газообразных веществ в ходе реакции, которое рассчитывается по формуле $\Delta \nu = \sum \nu_{\text{газ.прод.}} - \sum \nu_{\text{газ.исх.веществ}}$

Константа химического равновесия не зависит от пути протекания процесса и определяет глубину его протекания к моменту достижения равновесия. Чем больше эта величина, тем больше степень превращения реагентов в продукты.

Константа химического равновесия, так же, как и константы скоростей реакции, является функцией только температуры и природы реагирующих веществ и не зависит от их концентрации. Зависимость константы равновесия от температуры можно определить из уравнения:

$$K_p = e^{-\frac{\Delta H_{\text{х.р.}}^0}{RT} + \frac{\Delta S_{\text{х.р.}}^0}{R}}. \quad (4.11)$$

Анализ уравнения (4.11) показывает, что с ростом температуры в эндотермических процессах константа равновесия увеличивается, а экзотермических реакциях уменьшается.

4.2.1. Смещение химического равновесия

Состояние химического равновесия является устойчивым и в нем система обладает минимумом запаса свободной энергии. Это состояние может продолжаться сколь угодно долго при заданных условиях, т.е. пока параметры, при которых оно сформировалось, остаются неизменными. При изменении условий равновесие нарушится и сместится в ту или другую сторону. Через некоторое время в системе установится новое состояние равновесия, отвечающее новым условиям и новым равновесным концентрациям веществ. Сдвиг равновесия обусловлен тем, что изменение условий по разному влияет на скорость прямой и обратной реакций. Если при изменении внешних условий скорость прямой реакции возросла больше, чем обратной, то равновесие смещается в сторону прямой реакции – вправо, и наоборот.

Качественным принципом, позволяющим определить направление смещения химического равновесия, служит принцип *Ле-Шателье*: «Если на систему, находящуюся в состоянии равновесия, оказать какое-либо внешнее воздействие, то равновесие сместится в том направлении, при котором это воздействие уменьшается».

К основным факторам, способным повлиять на состояние химического равновесия, относятся температура и концентрация реагентов. Для реакций, протекающих с участием газов при постоянной температуре, дополнительным фактором является давление, так как его изменение при-

водит к изменению объема и, следовательно, к изменению концентрации газовых реагентов.

1. Влияние концентрации реагентов

С увеличением концентрации исходных веществ, скорость прямой реакции возрастает, поэтому равновесие смещается вправо, что увеличивает выход продуктов. К такому же эффекту приводит отвод продуктов из равновесной смеси. Увеличение концентрации продуктов реакции или уменьшение концентрации исходных веществ вызывает смещение равновесия влево, т.е. в сторону исходных веществ. При этом через некоторое время в системе опять установится новое состояние равновесия.

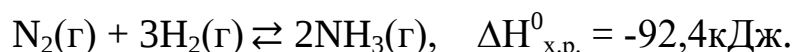
2. Влияние температуры

Влияние температуры на смещение равновесия можно свести к следующему: если к равновесной системе, находящейся при постоянном давлении, подводить теплоту, то равновесие сместится в сторону поглощения теплоты. И, наоборот, если теплоту отводить, то равновесие сместится в сторону выделения теплоты. Другими словами, в случае эндотермической реакции при нагревании равновесие смещается в сторону прямой реакции, т.е. вправо. А в случае экзотермической реакции нагревание смещает равновесия в сторону обратной реакции.

3. Влияние давления

При повышении давления (уменьшения объема реакционной системы) равновесие смещается в сторону меньшего количества молей газообразных веществ. И, наоборот, при уменьшении давления равновесие в системе смещается в сторону большего количества молей газообразных веществ. Если количество молей газообразных веществ в ходе реакции не меняется, то изменение давления не приводит к смещению равновесия.

Рассмотрим влияние этих факторов на смещение равновесия в реакции:



Увеличение концентрации N_2 или H_2 (исходных веществ) приводит к возрастанию скорости прямой реакции, поэтому равновесие смещается вправо, что увеличивает выход продуктов. При увеличении, продуктов (NH_3) – влево.

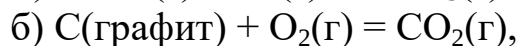
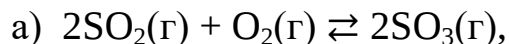
Данная реакция экзотермическая ($\Delta H_{\text{х.р.}}^0 < 0$), нагревание препятствует протеканию прямой реакции, что приводит к смещению равновесия в сторону обратной реакции (влево).

При повышении давления равновесие смещается в направлении процесса, идущего с уменьшением количества молей газообразных веществ. В ходе данной реакции число молей газообразных веществ уменьшается (вступают 1 моль N_2 и 3 моля H_2 , а образуется 2 моля NH_3). Повышение

давления сместит равновесие в направлении процесса, идущего с уменьшением количества молей газообразных веществ, то есть вправо.

Примеры решения задач

Пример 4.1. Как изменится скорость прямой реакции ($T = \text{const}$) для следующих процессов:



при увеличении общего давления в реакционном сосуде в три раза?

Решение. Согласно уравнению Менделеева-Клапейрона $p = CRT$ (где C – концентрация в моль/л) следует, что при повышении давления в 3 раза, концентрация газообразных веществ увеличивается также в 3 раза.

Согласно закону действующих масс, скорость прямой реакции до повышения давления для реакции а):

а) $\vec{V} = \vec{k}[\text{SO}_2]^2[\text{O}_2]$.

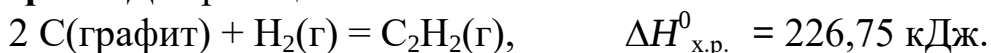
После повышения давления в 3 раза:

$\vec{V}_1 = \vec{k}(3[\text{SO}_2])^2(3[\text{O}_2]) = 27\vec{k}[\text{SO}_2]^2[\text{O}_2]$. Таким образом, скорость прямой реакции возрастет в 27 раз;

Для реакции б):

б) $\vec{V} = \vec{k}[\text{O}_2]$, концентрация твердых веществ в выражение скорости не включается. После повышения давления в 3 раза концентрация кислорода увеличится в 3 раза. Таким образом, скорость прямой реакции $\vec{V}_1 = \vec{k}3[\text{O}_2] = 3\vec{k}[\text{O}_2]$ возрастет в 3 раза.

Пример 4.2. Для реакции:



1. Написать математическое выражение констант равновесия K_c и K_p и найти соотношение между ними.

2. Указать, как влияет на концентрацию ацетилена в равновесной смеси: а) повышение температуры; б) снижение давления ($T = \text{const}$); в) увеличение весового количества графита; г) введение катализатора.

Решение

1. Реакция синтеза ацетилена является гетерогенным процессом и протекает на границе раздела твердой и газообразной фазы. Концентрация твердой фазы – графита является постоянной величиной, и константа равновесия данной реакции представляет собой отношение равновесных концентраций ацетилена и водорода:

$$K_c = \frac{[\text{C}_2\text{H}_2]}{[\text{H}_2]}; \quad K_p = \frac{P_{\text{C}_2\text{H}_2}}{P_{\text{H}_2}}.$$

Соотношение между K_c и K_p находим из уравнения (4.10), учитывая изменение числа молей газообразных веществ в ходе реакции ($\Delta n = 1 - 1 = 0$):

$$\frac{K_p}{K_c} = (RT)^{\Delta \nu} = (RT)^0 = 1.$$

2. Направление смещение равновесия при изменении одного из условий равновесия определяется принципом Ле Шателье:

а) данная реакция является эндотермическим процессом ($\Delta H^0 > 0$), подвод тепла извне компенсируется его поглощением в эндотермическом процессе, и равновесие смещается в направлении протекания прямой реакции, что приведет к увеличению концентрации ацетилена в равновесной смеси;

б) увеличение давления приводит к увеличению молярной концентрации газообразных веществ (водорода и ацетилена), таким образом, концентрация ацетилена возрастает, хотя смещения равновесия не происходит, так как протекание данной реакции не сопровождается изменением числа молей газов $\Delta \nu = 0$;

в) данная система является гетерогенной; концентрация твердых веществ в выражение скорости не включается, поэтому весовое количество графита не влияет на смещение равновесия, а, следовательно, и на величину концентрации ацетилена;

г) введение катализатора сокращает время достижения равновесия, но не влияет на его смещение. Следовательно, равновесная концентрация ацетилена в присутствии катализатора остается постоянной.

Пример 4.3. При температуре 400К определить, на сколько кДж понизилась энергия активации за счет введения катализатора, если скорость реакции возросла в 100 раз.

Решение. Обозначим энергию активации без катализатора за E_{a1} , в присутствии катализатора за E_{a2} . Тогда, согласно уравнению Аррениуса:

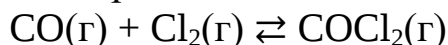
$$k_1 = A_0 e^{-\frac{E_{a1}}{RT}}; \quad k_2 = A_0 e^{-\frac{E_{a2}}{RT}}.$$

Скорость реакции при введении катализатора возрастает во столько раз, во сколько раз возрастает константа скорости:

$$\frac{\bar{V}_2}{\bar{V}_1} = \frac{k_2}{k_1} = \frac{A_0 e^{-\frac{E_{a2}}{RT}}}{A_0 e^{-\frac{E_{a1}}{RT}}} = e^{\frac{E_{a1} - E_{a2}}{RT}} = e^{\frac{\Delta E_a}{RT}}.$$

По условию задачи $\frac{\bar{V}_2}{\bar{V}_1} = 100 = e^{\frac{\Delta E_a}{8,31 \cdot 400}}$, прологарифмировав это соотношение, получаем $\ln 100 = \frac{\Delta E_a}{8,31 \cdot 400}$; отсюда $\Delta E_a = 15308 \text{ Дж} = 15,3 \text{ кДж}$.

Пример 4.4. При 873К для реакции:



константа равновесия K_c равна 12,12. Рассчитайте K_p и определите изменение энергии Гиббса при этой температуре.

Решение. Для расчета K_p воспользуемся уравнением (4.10):

$$K_p = K_c(RT)^{\Delta\nu}.$$

Изменение числа моль газообразных веществ в ходе данной реакции составляет $\Delta\nu = \sum v_{\text{прод.}} - \sum v_{\text{исх. веществ}} = 1 - (1+1) = -1$ моль. Подставляя в уравнение $T=873\text{K}$ и $R=0,082 \text{ л}\cdot\text{атм/моль}\cdot\text{K}$, получаем:

$$K_p = 12,12 \cdot (0,082 \cdot 873)^{-1} = 0,17.$$

Изменение энергии Гиббса рассчитывается по уравнению (3.17):

$$\Delta G_{\text{х.р.}} = -RT \ln K_p = -8,314 \cdot 873 \cdot \ln 0,17 = 12861 \text{ Дж} = 12,861 \text{ кДж}.$$

Индивидуальные задания по теме

ХИМИЧЕСКАЯ КИНЕТИКА. ХИМИЧЕСКОЕ РАВНОВЕСИЕ

1. Во сколько раз изменится скорость прямой реакции (реакцию считать элементарной) при изменении давления в 3 раза? Для указанной реакции написать математические выражения констант равновесия K_c и K_p и вычислить соотношение между ними. Обосновать в каком направлении смещается равновесие: а) при повышении температуры; б) при понижении давления.

№	Реакция	№	Реакция
1	$2\text{C(т)} + \text{H}_2(\text{г}) \rightleftharpoons \text{C}_2\text{H}_2(\text{г})$	12	$\text{H}_2(\text{г}) + \text{I}_2(\text{г}) \rightleftharpoons 2\text{HI}(\text{г})$
2	$\text{CO}_2(\text{г}) + \text{H}_2(\text{г}) \rightleftharpoons \text{CO}(\text{г}) + \text{H}_2\text{O(ж)}$	13	$2\text{NO}(\text{г}) + \text{O}_2(\text{г}) \rightleftharpoons 2\text{NO}_2(\text{г})$
3	$2\text{CO}(\text{г}) + \text{O}_2(\text{г}) \rightleftharpoons 2\text{CO}_2(\text{г})$	14	$\text{CO}(\text{г}) + \text{H}_2\text{O}(\text{г}) \rightleftharpoons \text{H}_2(\text{г}) + \text{CO}_2(\text{г})$
4	$\text{N}_2(\text{г}) + \text{O}_2(\text{г}) \rightleftharpoons 2\text{NO}(\text{г})$	15	$2\text{HI}(\text{г}) \rightleftharpoons \text{H}_2(\text{г}) + \text{I}_2(\text{г})$
5	$2\text{C(тв)} + \text{O}_2(\text{г}) \rightleftharpoons 2\text{CO}(\text{г})$	16	$\text{FeO(т)} + \text{CO}(\text{г}) \rightleftharpoons \text{Fe(т)} + \text{CO}_2(\text{г})$
6	$2\text{NO}(\text{г}) + \text{Cl}_2(\text{г}) \rightleftharpoons 2\text{NOCl}(\text{г})$	17	$\text{COCl}_2(\text{г}) \rightleftharpoons \text{CO}(\text{г}) + \text{Cl}_2(\text{г})$
7	$\text{C(т)} + 2\text{H}_2(\text{г}) \rightleftharpoons \text{CH}_4(\text{г})$	18	$2\text{SO}_2(\text{г}) + \text{O}_2(\text{г}) \rightleftharpoons 2\text{SO}_3(\text{г})$
8	$\text{PCl}_5(\text{г}) \rightleftharpoons \text{PCl}_3(\text{г}) + \text{Cl}_2(\text{г})$	19	$\text{N}_2\text{O}_4(\text{г}) \rightleftharpoons 2\text{NO}_2(\text{г})$
9	$\text{SO}_2\text{Cl}_2(\text{г}) \rightleftharpoons \text{SO}_2(\text{г}) + \text{Cl}_2(\text{г})$	20	$\text{H}_2(\text{г}) + 1/2\text{O}_2(\text{г}) \rightleftharpoons \text{H}_2\text{O}(\text{г})$
10	$2\text{CO}_2(\text{г}) \rightleftharpoons \text{O}_2(\text{г}) + 2\text{CO}(\text{г})$	21	$2\text{NO}(\text{г}) + \text{O}_2(\text{г}) \rightleftharpoons \text{N}_2\text{O}_4(\text{г})$
11	$\text{CO}(\text{г}) + \text{MgO(т)} \rightleftharpoons \text{CO}_2(\text{г}) + \text{Mg(т)}$	22	$\text{CO}(\text{г}) + \text{NO}_2(\text{г}) \rightleftharpoons \text{CO}_2(\text{г}) + \text{NO}(\text{г})$

2. При температуре 500K определить, на сколько кДж понизилась энергия активации за счет введения катализатора, если скорость реакции возросла в указанное количество (X) раз:

№	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13
X	50	100	200	300	400	500	600	700	800	900	1000	2000	3000

3. Для химической реакции, по значению константы равновесия (K_c) при указанной температуре, найти значения $\Delta G_{x.p.}$ и указать, какие вещества (исходные или продукты) преобладают в системе при данной температуре.

№	Реакция	$T, ^\circ\text{C}$	K_c
1	$\text{C(тв)} + \text{O}_2(\text{г}) \rightleftharpoons \text{CO}_2(\text{г})$	1027	$4,44 \cdot 10^{17}$
2	$\text{N}_2\text{O}_4(\text{г}) \rightleftharpoons 2\text{NO}_2(\text{г})$	0	$8,7 \cdot 10^{-3}$
3	$\text{N}_2(\text{г}) + 3\text{H}_2(\text{г}) \rightleftharpoons 2\text{NH}_3(\text{г})$	0	$4,3 \cdot 10^8$
4	$\text{SO}_2(\text{г}) + 1/2\text{O}_2(\text{г}) \rightleftharpoons \text{SO}_3(\text{г})$	0	$8,4 \cdot 10^{12}$
5	$\text{H}_2(\text{г}) + \text{O}_2(\text{г}) \rightleftharpoons 2\text{H}_2\text{O}(\text{г})$	397	3,78
6	$2\text{CO}_2(\text{г}) \rightleftharpoons \text{O}_2(\text{г}) + 2\text{CO}(\text{г})$	1120	$1,22 \cdot 10^{-14}$
7	$\text{CH}_4(\text{г}) + 2\text{H}_2\text{S}(\text{г}) \rightleftharpoons \text{CS}_2(\text{г}) + 4\text{H}_2(\text{г})$	0	$8,4 \cdot 10^7$
8	$\text{CO}_2(\text{г}) + \text{H}_2(\text{г}) \rightleftharpoons \text{CO}(\text{г}) + \text{H}_2\text{O}(\text{г})$	750	0,77
9	$2\text{HI}(\text{г}) \rightleftharpoons \text{H}_2(\text{г}) + \text{I}_2(\text{г})$	425	$1,83 \cdot 10^{-2}$
10	$4\text{HCl}(\text{г}) + \text{O}_2(\text{г}) \rightleftharpoons 2\text{H}_2\text{O}(\text{г}) + 2\text{Cl}_2(\text{г})$	430	$2,33 \cdot 10^3$
11	$\text{H}_2\text{O}(\text{г}) \rightleftharpoons \text{H}_2(\text{г}) + 1/2\text{O}_2(\text{г})$	1327	$5,7 \cdot 10^{-7}$
12	$\text{C}_2\text{H}_6(\text{г}) \rightleftharpoons \text{C}_2\text{H}_4(\text{г}) + \text{H}_2(\text{г})$	627	$6,8 \cdot 10^{-4}$
13	$2\text{NO}(\text{г}) + \text{O}_2(\text{г}) \rightleftharpoons 2\text{NO}_2(\text{г})$	494	2,2
14	$\text{PCl}_5(\text{г}) \rightleftharpoons \text{PCl}_3(\text{г}) + \text{Cl}_2(\text{г})$	250	0,041
15	$\text{N}_2\text{O}_4(\text{г}) \rightleftharpoons 2\text{NO}_2(\text{г})$	60	4,91
16	$\text{SO}_2(\text{г}) + 1/2\text{O}_2(\text{г}) \rightleftharpoons \text{SO}_3(\text{г})$	900	0,104
17	$\text{N}_2(\text{г}) + \text{O}_2(\text{г}) \rightleftharpoons 2\text{NO}(\text{г})$	1727	$4,086 \cdot 10^{-4}$
18	$\text{N}_2(\text{г}) + \text{O}_2(\text{г}) \rightleftharpoons 2\text{NO}(\text{г})$	2227	$3,6 \cdot 10^{-3}$
19	$2\text{SO}_2(\text{г}) + \text{O}_2(\text{г}) \rightleftharpoons 2\text{SO}_3(\text{г})$	677	0,827
20	$\text{CO}_2(\text{г}) + \text{H}_2(\text{г}) \rightleftharpoons \text{CO}(\text{г}) + \text{H}_2\text{O}(\text{г})$	850	1

Глава 5

РАСТВОРЫ

Растворы – это гомогенные системы, состоящие из двух и более компонентов, состав которых можно изменять в определенных пределах без нарушения гомогенных свойств. Образование растворов сопровождается значительными объемными и тепловыми эффектами, что напоминает образование химических соединений.

Растворы не имеют постоянного состава и к ним не применимы законы стехиометрии.

Структура и свойства растворов определяются природой и размером растворенных частиц, агрегатным состоянием системы и др.

Размеры растворенных частиц определяют *степень дисперсности* системы. По возрастанию величины степени дисперсности различают *грубодисперсные системы* (радиус частиц 10^{-5} - 10^{-7} м), *коллоидные системы* (радиус частиц 10^{-7} - 10^{-9} м), *истинные* растворы (размер молекул или ионов 10^{-9} - 10^{-10} м).

Грубодисперсные и коллоидные системы состоят из двух или более фаз, одна из которых состоит из отдельных мелких частиц (*дисперсная фаза*), распределенных в другой фазе (*дисперсионной среде*).

Грубодисперсные системы разделяют на суспензии (твердые частицы в жидкости) и эмульсии (капли одной жидкости в другой). Типичной суспензией является система, полученная взбалтыванием глины в воде, а типичной эмульсией – молоко.

Коллоидные системы являются промежуточными между истинными растворами и грубодисперсными системами.

Коллоидная система – это система, в которой твердые частицы, капли или пузырьки дисперсной фазы распределены в другой фазе, отличающейся от первой по составу или агрегатному состоянию. Примерами коллоидных систем являются водные растворы клея или желатина, туман (капли жидкости в газе), дым (твердые частицы в газе). Наиболее характерным отличием коллоидных растворов от истинных растворов является то, что их более крупные частицы сильно рассеивают проходящий через них свет. Для коллоидных систем характерно матовое (обычно голубоватое) свечение, которое можно наблюдать на темном фоне при пропускании через них пучка света. Это свечение называется *опалесценцией*. Опалесценция наблюдается только тогда, когда длина световой волны больше размера частицы дисперсной фазы. Если длина волны намного меньше, происходит отражение, проявляющееся в виде мути.

Истинные растворы подразделяют на газообразные (воздух), жидкие (морская вода) и твердые (сплавы).

При нормальном давлении из-за слабого взаимодействия между молекулами газовые растворы можно считать механической смесью компонентов, однако размеры молекул газов позволяют отнести их к истинным растворам.

Твердые растворы – это системы с переменным составом, в которых частицы различных элементов располагаются в общей кристаллической решетке. Область существования твердых растворов обычно отличается достаточно узкими интервалами концентраций. Однако такие металлы, как медь и золото, обладают практически полной взаимной растворимостью. Различают твердые растворы замещения и внедрения. В первых структурные единицы (атомы, ионы, молекулы) растворяющегося компонента замещают частицы растворителя в узлах кристаллической решетки. Этот случай характерен для веществ, имеющих близкие размеры частиц и однотипные кристаллические решетки. Если же эти условия не соблюдаются, то могут образовываться твердые растворы внедрения. В этом случае происходит внедрение структурных единиц растворяемого компонента в междоузлия кристаллической решетки растворителя.

Жидкие растворы, как и все прочие, состоят из растворителя и растворенного вещества. В жидких растворах наиболее типичным и широко распространенным растворителем является вода. По характеру распределения электронной плотности между атомами кислорода и водорода молекулы воды являются полярными. Полярные молекулы называют диполями.

5.1. Образование растворов

Образование растворов – это сложный избирательный процесс. В процессе растворения веществ изменяется как их структура, так и структура растворителя. Частицы вступают в новые типы взаимодействий, при этом изменяется состояние системы в целом. Физико-химический процесс взаимодействия молекул растворителя и молекул, ионов или атомов растворяемого вещества, в результате которого образуются сложные пространственные структуры, называется *сольватацией* (если растворитель вода – *гидратацией*), а сами структуры сольватами (гидратами).

Процесс растворения является самопроизвольным процессом и протекает с убылью свободной энергии ($\Delta G < 0$):

$$\Delta G^0_{\text{раств.}} = \Delta H^0_{\text{раств.}} - T\Delta S^0_{\text{раств.}} \quad (5.1)$$

Тепловой эффект, наблюдаемый при растворении, следует рассматривать как результат ряда физических и химических явлений:

1. Разрушение химических и межмолекулярных связей в растворяющихся веществах. При растворении в воде жидких и твердых веществ теплота может выделяться (например, растворение KOH, Ca(OH)₂, серной кислоты) или поглощаться (например, растворение NaNO₃, KI). В общем случае изменение энтальпии для обоих случаев обозначим как ΔH_1 .

2. Физико-химическое взаимодействие растворяющегося вещества с молекулами растворителя с образованием сольватных структур. Этот процесс сопровождается выделением энергии и, значит, энтальпия системы понижается, т.е. $\Delta H_2 < 0$.

3. Самопроизвольное перемешивание раствора, в результате которого концентрация сольватных структур по объему раствора выравнивается. Этот процесс требует небольших затрат энергии ($\Delta H_3 > 0$). Вклад этой составляющей в общий тепловой эффект незначителен.

Таким образом, суммарный тепловой эффект процесса растворения складывается из трех составляющих:

$$\Delta H_{\text{раств.}} = \Delta H_1 + \Delta H_2 + \Delta H_3.$$

В зависимости от соотношения этих трех величин суммарный тепловой эффект может быть как положительным, так и отрицательным.

Если растворение является процессом экзотермическим ($\Delta H^0_{\text{раств.}} < 0$), то в соответствии с уравнением (5.1) возможны два варианта: $\Delta S^0_{\text{раств.}} > 0$ и $\Delta S^0_{\text{раств.}} < 0$. Например, при растворении газов энтропия системы убывает ($\Delta S^0_{\text{раств.}} < 0$) и в процессе растворения превалирует энтальпийный фактор.

Если же процесс растворения происходит с поглощением теплоты ($\Delta H^0_{\text{раств.}} > 0$), то процесс растворения может протекать за счет энтропийного фактора.

В процессе растворения растворы называются **ненасыщенными**. В момент, когда энтальпийный и энтропийный факторы выравниваются, наступает состояние равновесия и раствор становится **насыщенным**. В этом состоянии избыток растворяемого вещества и раствор могут сосуществовать сколь угодно долго.

Если процесс растворения твердого вещества проводить при повышенной температуре до состояния насыщения, а затем медленно его начать охлаждать, то можно создать условия, при которых избыточное количество растворенного вещества в осадок выпадать не будет. Такой раствор называют **пересыщенным**. Пересыщенный раствор находится в состоянии неустойчивого равновесия и при малейшем воздействии разрушается.

5.2. Способы выражения концентраций растворов

Концентрация является количественной характеристикой состава раствора. Под концентрацией понимают содержание растворенного вещества в определенной массе или в определенном объеме раствора или растворителя. Для выражения состава растворов чаще всего используются массовая доля растворенного вещества ($\omega, \%$), молярная концентрация (молярность, C_M), нормальная (нормальность, C_N).

Массовая доля (ω) представляет собой отношение массы растворенного вещества ($m_{\text{в-ва}}$, г) к массе всего раствора ($m_{\text{р-ра}}$, г):

$$\omega = \frac{m_{\text{в-ва}}}{m_{\text{р-ра}}} . \quad (5.2)$$

Это безразмерная величина, выражаемая в долях от единицы или в процентах: $\omega, \% = \frac{m_{\text{в-ва}}}{m_{\text{р-ра}}} \cdot 100\%$.

Массовая доля численно равна числу граммов вещества, растворенного в 100г раствора. Например, 20% NaCl означает, что в 100г раствора содержится 20г хлорида натрия (т.е. 100г раствора содержит 20г NaCl и 80г H₂O).

Молярность (M или C_M) – число молей растворенного вещества в 1л раствора. Молярность рассчитывают по формуле:

$$C_M = \frac{m_{\text{в-ва}}}{MV}, \text{ моль/л}, \quad (5.3)$$

где $m_{\text{в-ва}}$ – масса растворенного вещества (г); M – молярная масса растворенного вещества (г/моль); V – объем раствора (л).

Например, 1 литр 0,1М H₂SO₄ (или $C_M = 0,1$ моль/л) раствора содержит 0,1 моля H₂SO₄ или $m = \nu \cdot M_{\text{H}_2\text{SO}_4} = 0,1 \cdot 98$ г/моль = 9,8г.

Нормальность (n или C_N) – число эквивалентов растворенного вещества в 1л раствора. Нормальность рассчитывают по формуле:

$$C_N = \frac{m_{\text{в-ва}}}{M \frac{1}{z} V} = \frac{m_{\text{в-ва}}}{\mathcal{E}V} \text{ моль/л}, \quad (5.4)$$

где $m_{\text{в-ва}}$ – масса растворенного вещества (г); M – молярная масса растворенного вещества (г/моль); V – объем раствора (л); $\frac{1}{z} = f_{\text{экв}}$ – фактор эквивалентности, безразмерная величина.

Например, для H₂SO₄ ($z = 2$); H₃PO₄ ($z = 3$); NaOH ($z = 1$); Ca(OH)₂ ($z = 2$); AlCl₃ ($z = 3$); Al₂(SO₄)₃ ($z = 2 \cdot 3 = 6$); NH₄Cl ($z = 1$).

Таким образом, 0,01н H₂SO₄ (или $C_N = 0,01$ моль/л) – это раствор в одном литре которого содержится 0,01 моль эквивалента H₂SO₄.

Нормальная концентрация связана с молярной концентрацией соотношением:

$$C_H = \frac{c_M}{f_{ЭКВ}}. \quad (5.5)$$

5.3. Свойства разбавленных растворов. Законы Рауля

Чистый растворитель характеризуется рядом физических свойств: давлением насыщенного пара, температурой кипения и температурой отвердевания, осмотическим давлением.

Исследование свойств растворов в зависимости от внешних условий и их концентрации позволило установить, что эти свойства в значительной степени отличаются от свойств чистого растворителя.

Давление насыщенного пара над раствором всегда меньше, чем над чистым растворителем. Это явление описывается первым законом Рауля «Относительное понижение давления насыщенного пара растворителя при образовании раствора равно молярной доле растворенного вещества»:

$$\frac{P^0 - P}{P^0} = \frac{n_a}{n_a + n_b}, \quad (5.6)$$

где P^0 – давление пара над чистым растворителем; P – давление пара над раствором; n_a – число молей растворенного вещества; n_b – число молей растворителя. Из этого закона следует, что давление пара растворителя над раствором зависит от природы растворителя и молярной доли растворенного вещества, но не зависит от природы растворенного вещества.

Температура кипения раствора всегда больше, а температура замерзания всегда меньше, чем у чистого растворителя (второй закон Рауля): «Повышение температуры кипения и понижение температуры замерзания разбавленных растворов пропорционально их концентрациям»:

$$\Delta T_{\text{кип.}} = EC; \quad \Delta T_{\text{зам.}} = KC, \quad (5.7)$$

где E – *эбуллиоскопическая*, а K – *криоскопическая* константы характеризуют свойства растворителя и не зависят от природы растворенного вещества; C – концентрация раствора (моль/л).

Явление селективной диффузии (переноса) из раствора частиц определенного вида через полупроницаемую мембрану называют **осмосом**. В процессе осмотического переноса частиц через полупроницаемую мембрану возникает разность концентраций растворенного вещества и, следовательно, давлений в разделяемых мембраной пространствах, эта разность называется **осмотическим давлением**.

Осмотическое давление не зависит от природы растворенного вещества и возрастает пропорционально концентрации растворенного вещества и температуре (уравнение Вант Гоффа):

$$P_{\text{осм.}} = CRT, \quad (5.8)$$

где R – универсальная газовая постоянная.

Законы Рауля и Вант Гоффа справедливы только для очень разбавленных растворов. С ростом концентрации наблюдаются все большие отклонения.

В процессе исследований свойств растворов было обнаружено, что некоторые из них способны проводить электрический ток, а другие являются типичными диэлектриками.

5.4. Растворы электролитов. Теория электролитической диссоциации

По признаку электрической проводимости растворы делятся на **электролиты** и **неэлектролиты**. Например, при растворении в воде поваренной соли (NaCl) образуется проводящий электрический ток раствор, а при растворении сахара $\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_{11}$ – непроводящий. При растворении электролитов в раствор переходят заряженные частицы – ионы, а неэлектролитов – нейтральные молекулы вещества.

Электролиты – это вещества, растворы или расплавы, которых проводят электрический ток за счет движения ионов. Электролиты относятся к проводникам второго рода. Для растворов электролитов наблюдаются отклонения от законов Рауля и Вант Гоффа.

Различия в свойствах растворов, проводящих и не проводящих электрический ток, впервые были объяснены в рамках теории, *электролитической диссоциации*.

Теория электролитической диссоциации базируется на трех постулатах:

Первый постулат. Некоторые вещества, называемые **электролитами**, обладают способностью при растворении распадаться на противоположно заряженные частицы, называемые **ионами**.

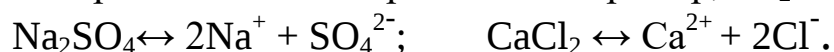
Процесс распада веществ на ионы под действием растворителя называется **электролитической диссоциацией**.

Величина и знак заряда ионов, а также их число зависят от природы электролита. Различают три типа электролитов:

1. Бинарные – распадаются на два иона. Например, NaCl , ZnSO_4 :



2. Тернарные – распадаются на три иона. Например, Na_2SO_4 , CaCl_2 :



3. Квартернарные – распадаются на четыре иона. Например: K_3PO_4 , $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$:



Второй и третий тип электролитов являются несимметричными.

Второй постулат. Электролиты при растворении распадаются на ионы не полностью, и поэтому только часть молекул присутствует в растворе в виде ионов.

Величина, характеризующая долю молекул, распавшихся на ионы в состоянии равновесия, называется **степенью диссоциации** (α):

$$\alpha = \frac{n}{N}, \quad (5.9)$$

где n – число распавшихся на ионы молекул; N – общее количество растворенных молекул.

Степень диссоциации зависит от температуры, типа растворителя, от природы электролита и его концентрации. По значению степени диссоциации электролиты разделяют на сильные, слабые и средней силы. Принято считать, что в 0,1н растворах, для сильных электролитов $\alpha > 0,3$; для слабых $\alpha < 0,03$.

К сильным электролитам в водных растворах относятся почти все хорошо растворимые соли, гидроксиды щелочных и щелочно-земельных металлов, многие неорганические кислоты (HCl , H_2SO_4 , HNO_3 , HBr , HI и др.).

Второй количественной характеристикой электролита является константа диссоциации K_d , которая является константой равновесия в процессе электролитической диссоциации:

$$K_n A_m \rightleftharpoons n K^{m+} + m A^{n-}$$
$$K_d = \frac{[K^{m+}]^n [A^{n-}]^m}{[K_n A_m]}. \quad (5.10)$$

Уравнение (5.10) справедливо лишь для слабых разбавленных электролитов.

В случае концентрированных растворов и растворов сильных электролитов следует учитывать различного рода взаимодействия между частицами в растворе. Для учета этих взаимодействий было предложено заменить концентрацию вещества на его активность:

$$a = f C, \quad (5.11)$$

где f – коэффициент активности ($0 < f < 1$), который формально учитывает все виды взаимодействий между частицами в растворе. С учетом этого, уравнение (5.11) имеет вид:

$$K_d = \frac{a_{K^{m+}}^n a_{A^{n-}}^m}{a_{K_n A_m}}. \quad (5.12)$$

Константа диссоциации, в отличие от степени диссоциации, не зависит от концентрации и определяется природой электролита и температурой. Константа диссоциации представляет собой важную характеристику слабых электролитов, чем меньше ее значение, тем слабее электролит.

Для бинарного слабого электролита: $AB \rightleftharpoons A^+ + B^-$ взаимосвязь константы диссоциации, степени диссоциации и концентрации выражается законом разведения Оствальда:

$$K_d = \frac{\alpha^2 c}{(1-\alpha)}. \quad (5.13)$$

Для очень слабых электролитов $\alpha \rightarrow 0$, поэтому в знаменателе его можно пренебречь, и выражение (5.13) преобразуется в более простое:

$$K_d = \alpha^2 c. \quad (5.14)$$

Соотношение (5.14) справедливо только для слабых симметричных бинарных электролитов. В более сложных случаях это выражение усложняется.

Условно можно принять, что если $K_d < 10^{-3}$, электролит считается слабым. К слабым электролитам относится H_2O , пероксид водорода (H_2O_2), гидроксид аммония (NH_4OH), некоторые неорганические кислоты, например, H_2S , HCN , H_2CO_3 .

Третий постулат. Взаимодействие между ионами отсутствует, и растворы электролитов ведут себя подобно идеальным.

На этом постулате основываются все количественные соотношения теории. Именно этот постулат определил границы применимости теории для количественных расчетов. Уравнения могут быть использованы только для очень разбавленных растворов, в которых ион-ионное взаимодействие стремится к нулю.

5.5. Равновесные процессы в растворах электролитов

Теория электролитической диссоциации позволила научно определить понятие кислоты и основания, объяснить процессы ступенчатой диссоциации, процесс гидролиза солей, создать теорию индикаторов и т.п.

5.5.1. Диссоциация кислот и оснований

Теория Аррениуса позволила сформулировать первую теорию кислот и оснований. Согласно ей, кислотой является соединение, диссоциирующее на ионы водорода и кислотного остатка:

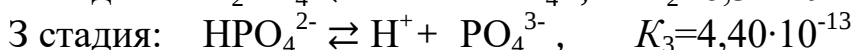
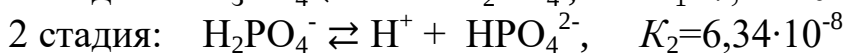
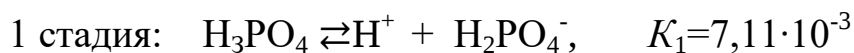


Основание – это соединение, диссоциирующее на катионы металла и анионы гидроксида:



Диссоциация многоосновных кислот протекает ступенчато, т.е. на каждой ступени происходит отщепление одного иона водорода. Число стадий равно основности кислоты – числу атомов водорода в составе кислоты.

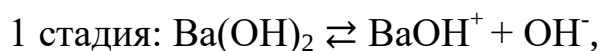
Так, диссоциация ортофосфорной кислоты будет протекать в три стадии:



Каждая из стадий характеризуется своей константой диссоциации. Каждая последующая константа примерно на 5 порядков меньше предыдущей, что свидетельствует о возрастании затрудненности процесса. Поэтому в разбавленных растворах фосфорной кислоты фосфат-ионов (PO_4^{3-}) очень мало. Для многоосновных кислот в большинстве случаев процесс диссоциации ограничивается первой стадией.

Диссоциация многокислотных оснований также протекает стадийно, число стадий определяется кислотностью основания (числом OH^- групп в составе молекулы основания).

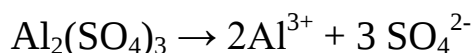
Например, диссоциация гидроксида бария $Ba(OH)_2$ происходит в две стадии:



5.5.2. Диссоциация солей

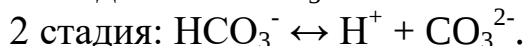
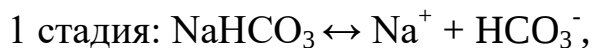
Диссоциация солей определяется типом соли. Различают средние, кислые и основные соли.

Диссоциация средних солей – одностадийный процесс, в котором образуются катионы металла и анионы кислотного остатка. Например, при диссоциации сульфата алюминия в раствор переходят катионы алюминия и сульфат-анионы:



Кислые соли содержат в своем составе незамещенные ионы водорода кислоты, поэтому их диссоциация протекает ступенчато: сначала до катиона металла и аниона кислоты, затем анион кислоты распадается на катион гидроксония и анион кислотного остатка. Например, гидрокарбонат

натрия NaHCO_3 – кислая соль угольной кислоты и гидроксида натрия диссоциирует в две стадии:



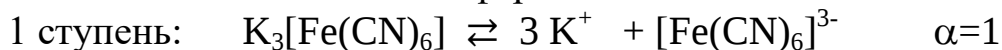
В состав основных солей входят незамещенные гидроксид-ионы, их диссоциация протекает ступенчато, на первой стадии с образованием гидроксо-катионов металла и аниона кислотного остатка. Например, диссоциация гидроксохлорида кальция CaOHCl – основной соли гидроксида кальция и соляной кислоты проходит двухступенчато:



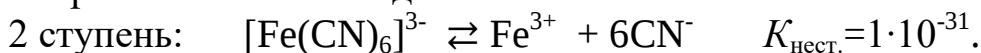
5.5.3. Диссоциация комплексных соединений

Комплексные соединения относятся к сложным электролитам. В большинстве комплексные соединения состоят из ионов внешней и комплексных ионов (внутренняя сфера). В свою очередь внутренняя сфера состоит из комплексообразователя и лигандов. Поэтому диссоциация комплексных соединений происходит ступенчато.

На первой ступени комплексное соединение диссоциирует на комплексный ион и ионы внешней сферы:



На второй ступени идет диссоциация комплексного иона на комплексообразователь и лиганды:



Равновесие на второй ступени характеризуется **константой нестойкости** комплексного иона:

$$K_{\text{нест.}} = \frac{[\text{Fe}^{3+}][\text{CN}^-]^6}{[\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}]}.$$

Устойчивость комплексного иона характеризует $K_{\text{нест.}}$. Чем меньше $K_{\text{нест.}}$, тем более устойчив комплексный ион.

5.5.4. Диссоциация воды. Водородный показатель

Чистая вода относится к разряду очень слабых электролитов. Диссоциация воды описывается уравнением:



или в упрощенном виде:



Константа диссоциации воды:

$$K_d = \frac{[\text{H}^+][\text{OH}^-]}{[\text{H}_2\text{O}]} = 1,8 \cdot 10^{-16}. \quad (5.15)$$

Учитывая, что степень диссоциации воды $\alpha \ll 1$, можно считать, что $[\text{H}_2\text{O}] \sim \text{const} = 55,56$ моль/л. Объединив эту константу с K_d , получаем новую:

$$K_d \cdot [\text{H}_2\text{O}] = \text{const} = K_w; \\ \text{или } K_w = [\text{H}^+][\text{OH}^-] = 10^{-14}. \quad (5.16)$$

Константа K_w – называется **ионным произведением воды**; K_w зависит только от температуры. С повышением температуры диссоциация молекул воды усиливается и K_w увеличивается (при 0°C $K_w = 10^{-14,9}$; при 60°C $K_w = 10^{-13}$).

Учитывая, что носителем кислотных свойств являются ионы H^+ , а основных OH^- , равенство концентраций этих ионов предполагает нейтральную среду:

$$[\text{H}^+] = [\text{OH}^-] = \sqrt{K_w} = 10^{-7} \text{ моль/л.}$$

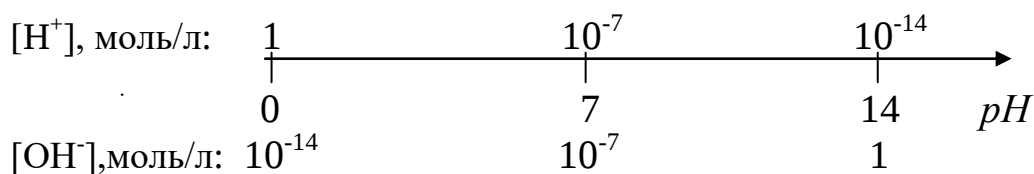
Для характеристики кислотности растворов введено понятие водородного показателя pH:

$$\text{pH} = -\lg [\text{H}^+], \quad (5.17)$$

где $[\text{H}^+]$ – концентрация ионов водорода, моль/л.

Водородный показатель чистой воды равен: $\text{pH} = -\lg 10^{-7} = 7$.

При стандартных условиях концентрация ионов водорода изменяется от 1 до 10^{-14} моль/л, а pH от 0 до 14. Для характеристики кислотности раствора применяется шкала pH:



При $\text{pH} < 7$ – среда кислая, $\text{pH} = 7$ – среда нейтральная, $\text{pH} > 7$ – среда щелочная.

Значение pH можно оценить с помощью индикаторов. Чаще всего индикаторы являются слабыми органическими кислотами или основаниями. Действие индикаторов основано на том, что диссоциированная и недиссоциированная формы индикатора имеют разную окраску. Например, фенолфталеин (слабая органическая кислота) в недиссоциированной форме – бесцветный, а в ионном виде – малиновый. Различают одноцветные (фенолфталеин) и двухцветные индикаторы (лакмус, метиловый оранжевый).

Для каждого индикатора существует определенный интервал pH изменения окраски. Вне этого интервала окраска индикатора практически не изменяется. В табл. 5.1 представлены изменения окраски для некоторых индикаторов.

Таблица 5.1

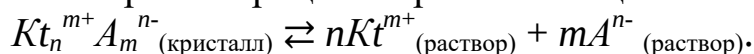
Цвета кислотно-основных индикаторов в зависимости от pH раствора

Индикатор	Шкала <i>pH</i>													
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14
Метиловый оранжевый			красный		желтый									
Лакмус	красный				фиолетовый				синий					
Фенолфталеин	Бесцветный						малиновый							

Использование индикаторов позволяет только приблизительно оценить pH раствора. Для более точного измерения кислотности среды используются приборы, называемые pH -метры.

5.5.5. Равновесие в растворах труднорастворимых веществ

Вещества, в зависимости от своей природы, обладают различной растворимостью в воде, которая колеблется от долей миллиграмма до сотен граммов на литр. Трудно растворимые вещества образуют насыщенные растворы очень маленьких концентраций, поэтому можно считать, что степень их диссоциации достигает единицы. Таким образом, насыщенный раствор труднорастворимого электролита представляет собой систему, состоящую из раствора, находящегося в равновесии с осадком растворенного вещества. При постоянных внешних условиях скорость растворения осадка равна скорости процесса кристаллизации:



В насыщенном растворе труднорастворимого соединения устанавливается гетерогенное равновесие, характеризующееся константой равновесия:

$$K_c = \frac{[Kt_n^{m+}]^n [A_m^{n-}]^m}{[Kt_n A_m]}.$$

Так как концентрация вещества $Kt_n A_m$ в твердой фазе величина постоянная $[Kt_n A_m] = \text{const}$, то ее можно объединить с константой равновесия и получить новую константу. Константа равновесия в системе осадок/насыщенный раствор называется **произведение растворимости** (ПР):

$$\text{ПР} = [Kt_n^{m+}]^n [A_m^{n-}]^m. \quad (5.18)$$

Произведение растворимости зависит только от природы растворенного вещества и температуры. Для многих труднорастворимых веществ ПР определено и сведено в справочные таблицы. Чем меньше величина ПР, тем меньше ионов переходит в раствор и тем меньше растворимость вещества.

Концентрация вещества в насыщенном растворе характеризует его способность растворяться в данном растворителе. Эту концентрацию принято называть **растворимостью**. Растворимость веществ колеблется в очень широких пределах. Так, например, в 100г воды может раствориться до 200г глюкозы, а иодида серебра только $1,3 \cdot 10^{-7}$ г.

Зная величину ПР, можно рассчитать растворимость вещества, т.е., его концентрацию в насыщенном растворе (S , моль/л):

$$S = \sqrt[n+m]{\frac{\text{ПР}}{n^n m^m}}, \quad (5.19)$$

где S – растворимость вещества в моль/л; n и m стехиометрические коэффициенты в уравнении. В справочной литературе растворимостью (S) называется концентрация насыщенного раствора, выраженная в г растворенного вещества на 100 г воды.

Из понятия ПР вытекает условие выпадения осадка: до тех пор, пока произведение концентраций ионов в растворе не превысит величину ПР данной соли ($[K^{+m}]^n [A^{-n}]^m < \text{ПР}$), вещество в осадок выпадать не будет.

Это утверждение справедливо лишь для случая, когда в растворе присутствует только одно растворенное вещество. При добавлении к насыщенному раствору труднорастворимого соединения еще одного электролита, содержащего одноименный ион, равновесие сдвинется в сторону процесса кристаллизации (влево), что позволит более полно выделить растворенное вещество из жидкой фазы в твердую.

5.6. Реакции ионного обмена

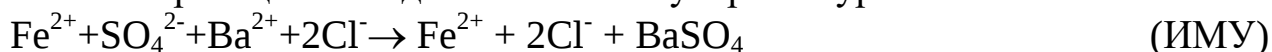
Реакции между электролитами в растворе – это реакции обмена ионами. Обменные реакции протекают без изменения зарядов ионов и обычно имеют большую скорость. Обязательным условием протекания таких реакций является удаление из раствора тех или иных ионов. Обменные реакции записываются с помощью молекулярных уравнений (МУ), полных ионно-молекулярных уравнений (ИМУ) и сокращенных ионно-молекулярных уравнений (сокр. ИМУ). Рассмотрим четыре типичных варианта обменных реакций, идущих практически до конца (т.е. равновесие смещено в сторону продуктов реакции):

1. Реакции, идущие с образованием осадка

Например, при смешении растворов сульфата железа и хлорида бария, которые относятся к хорошо растворимым веществам, образуется осадок сульфата бария. Молекулярное уравнение этой реакции:



Запишем реакцию в виде ионно-молекулярного уравнения:



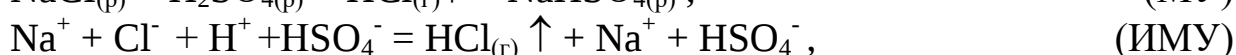
После сокращения в левой и правой частях ИМУ одинаковых ионов, получаем сокращенное ИМУ:



Так как BaSO_4 выпадает в осадок, который не участвует в обратной реакции растворения, то и равновесие данного процесса смещено вправо и реакция практически идет до конца.

2. Реакции, идущие с выделением газа

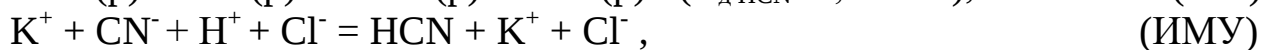
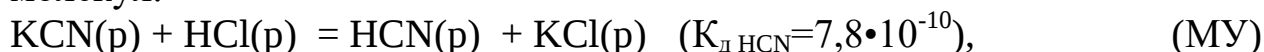
Например, взаимодействие концентрированных растворов хлорида натрия и серной кислоты приводит к образованию газообразного хлористого водорода:



Равновесие данной реакции практически нацело смещено вправо, так как одним из продуктов реакции является летучее вещество, покидающее зону реакции (раствор).

3. Реакции, идущие с образованием слабых электролитов

Причиной данных реакций является образование очень устойчивых молекул. Например, при добавлении к раствору цианида калия раствора соляной кислоты, образуется цианистоводородная кислота, которая является слабым электролитом и в растворе присутствует в основном в виде молекул:



Образование слабодиссоциирующих молекул HCN сдвигает равновесие вправо. Обобщая этот пример, можно сделать вывод о том, что сильные кислоты и основания «вытесняют» из растворов более слабые.

К этому же типу реакций относятся реакции нейтрализации между кислотами и основаниями, в результате которых образуется слабый электролит – вода, например:

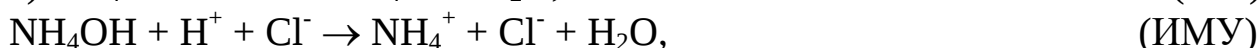




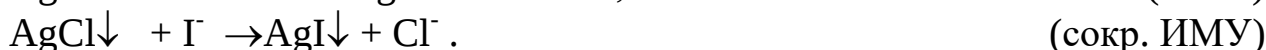
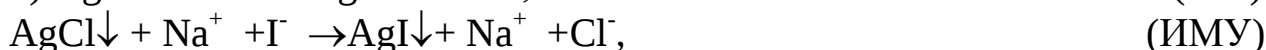
4. Реакции, идущие с образованием комплексных ионов



Встречаются процессы, при которых слабые электролиты или мало-растворимые соединения входят в число исходных веществ и продуктов реакции. Равновесие в этом случае смещается в сторону образования веществ, имеющих наименьшую константу диссоциации (*a*) или в сторону образования менее растворимого вещества (*б*):



Так как, $K_{\text{д}(\text{NH}_4\text{OH})} = 1,8 \cdot 10^{-5} > K_{\text{д}(\text{H}_2\text{O})} = 1,8 \cdot 10^{-16}$, равновесие сдвинуто в сторону образования молекул воды.



Так как, $PP_{\text{AgCl}} = 1,78 \cdot 10^{-10} > PP_{\text{AgI}} = 8,3 \cdot 10^{-17}$, равновесие сдвинуто в сторону образования менее растворимого соединения AgI.

Подводя итог изложенному, можно сделать вывод: реакции ионного обмена протекают необратимо в прямом направлении, если в результате них образуются труднорастворимые вещества, газы, слабодиссоциирующие вещества (слабые электролиты или комплексные ионы).

5.7. Гидролиз солей

Гидролиз – это обменная реакция между частицами растворенного вещества и молекулами воды. В результате гидролиза солей образуются слабые электролиты: кислоты и основания. Это происходит за счет смещения равновесия процесса электролитической диссоциации воды.

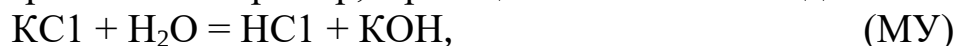
Гидролиз является результатом поляризационного взаимодействия ионов соли с их гидратными оболочками. Чем сильнее взаимодействие, тем интенсивнее протекает гидролиз. Сущность процесса гидролиза можно представить следующим образом. Катионы соли образуют с молекулами воды донорно-акцепторные связи: донором являются атомы кислорода в молекулах воды, имеющие по две неподеленные пары электронов, а акцепторами – катионы, имеющие свободные электронные орбитали. Чем больше заряд катиона и меньше его размер, тем сильнее его поляризую-

щее воздействие на гидратную оболочку и тем вероятнее, что катион оторвет от молекулы воды ион OH^- . Анионы соли связаны со своей гидратной оболочкой водородными связями, причем чем больше заряд аниона и меньше его радиус, тем эти связи прочнее. В пределе анион может полностью оторвать протон от молекулы воды и образовать с ним ковалентную связь.

Таким образом, в ходе гидролиза, благодаря образованию слабого электролита (слабой кислоты или слабого основания), происходит смещение равновесия $\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{OH}^-$ из-за связывания H^+ или OH^- , что приводит к изменению pH -среды.

В общем случае реакция гидролиза является реакцией обратной реакции нейтрализации, поэтому вероятность ее протекания определяется возможностью образования слабых электролитов, т.е. слабых кислот или слабых оснований.

Соли, образованные ионами сильной кислоты и сильного основания, гидролизу не подвергаются. Например, в реакции соли KCl с водой:

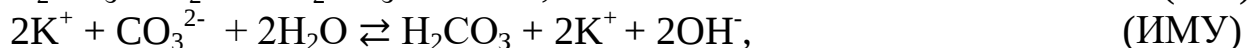


равновесие полностью смещено влево, в сторону слабого электролита воды. В этом случае реакция гидролиза не идет. Концентрация ионов водорода и гидроксид-ионов не изменяется, и среда останется нейтральной.

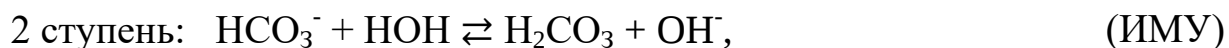
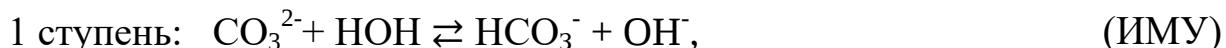
Гидролизу подвергаются соли, в состав которых входят ионы слабой кислоты или слабого основания. Гидролиз – это стадийная реакция, в случае многозарядного иона число стадий равно его заряду.

Рассмотрим три варианта гидролиза.

1. Соль образована сильным основанием и слабой кислотой, например, K_2CO_3 :



В этом случае гидролиз протекает **по аниону**, так как угольная кислота является слабым электролитом ($K_d = 4,69 \cdot 10^{-11}$). Ион CO_3^{2-} является двухзарядным, поэтому гидролиз протекает в две ступени:



Появление в растворе избытка ионов OH^- создает в растворе щелочную среду ($pH > 7$). Чем слабее кислота, тем полнее идет гидролиз. Для

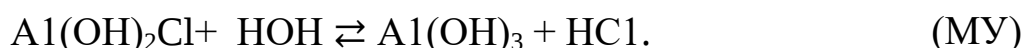
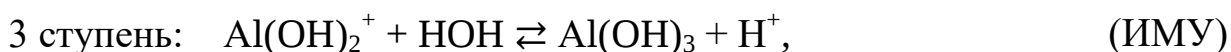
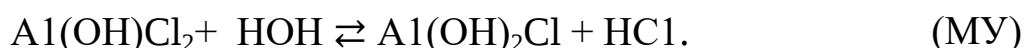
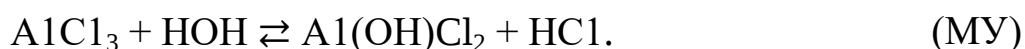
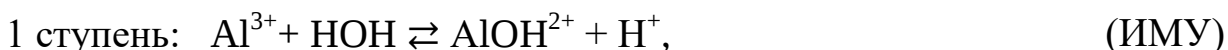
предотвращения гидролиза по аниону необходимо раствор подщелочить.

Гидролизом солей слабых многоосновных кислот по второй и третьей ступени обычно можно пренебречь.

2. Соль образована слабым основанием и сильной кислотой, например, $AlCl_3$:



В этом случае гидролиз протекает **по катиону**, так как гидроксид алюминия является слабым электролитом ($K_d = 1,38 \cdot 10^{-9}$). Ион Al^{3+} является трехзарядным, поэтому гидролиз происходит в три ступени:



Образовавшиеся в результате гидролиза ионы водорода создают кислую среду ($pH < 7$). Чем слабее образующееся основание, тем полнее идет гидролиз. Для предотвращения гидролиза по катиону необходимо раствор подкислить.

3. Соль образована слабым основанием и слабой кислотой, например (NH_4CN) ($K_{dNH_4OH} = 1,8 \cdot 10^{-5}$, $K_{dHCN} = 1 \cdot 10^{-10}$). В этом случае гидролиз идет и по катиону и по аниону:



В данном примере образуются и ионы H^+ и OH^- , поэтому среда может оказаться и кислой и щелочной. Это зависит от относительной силы образующихся кислоты и основания. В данном случае $K_{dNH_4OH} = 1,79 \cdot 10^{-5}$, а $K_{dHCN} = 7,9 \cdot 10^{-10}$. Это свидетельствует о том, что цианистоводородная кислота является более слабым электролитом и, гидролиз по аниону будет протекать более интенсивно. Образующиеся при этом ионы OH^- будут иметь большую концентрацию, чем ионы H^+ , следовательно, раствор NH_4CN имеет слабощелочную среду.

Гидролиз солей, образованных очень слабыми кислотами и основаниями, является **необратимым**.

Количественно процесс гидролиза характеризуется степенью гидролиза α_{Γ} и константой гидролиза K_{Γ} . Степень гидролиза – это отношение числа частиц, подвергшихся гидролизу, к их общему растворенному количеству:

$$\alpha_{\Gamma} = \frac{n_{\Gamma}}{N}. \quad (5.20)$$

Степень гидролиза при нормальной температуре обычно величина очень маленькая величина. Для реакции гидролиза константа равновесия выражается константой гидролиза K_{Γ} . Константы гидролиза для различных солей можно рассчитать на основании табличных данных:

1. Гидролиз по аниону

$$K_{\Gamma} = \frac{K_w}{K_{\text{д(кислоты)}}}, \quad (5.21)$$

где K_w – ионное произведение воды, $K_{\text{д(кислоты)}}$ – константа диссоциации кислоты.

2. Гидролиз по катиону

$$K_{\Gamma} = \frac{K_w}{K_{\text{д(основания)}}}, \quad (5.22)$$

где K_w – ионное произведение воды, $K_{\text{д(основания)}}$ – константа диссоциации основания.

3. Необратимый гидролиз

$$K_{\Gamma} = \frac{K_w}{K_{\text{д(кислоты)}}K_{\text{д(основания)}}}, \quad (5.23)$$

где K_w – ионное произведение воды, $K_{\text{д(кислоты)}}$ – константа диссоциации кислоты, $K_{\text{д(основания)}}$ – константа диссоциации основания.

При нагревании степень гидролиза растет, так как константа диссоциации воды с ростом температуры возрастает сильнее, чем константы диссоциации кислот и оснований.

Примеры решения задач

Пример 5.1. Вычислить концентрацию ионов водорода и степень диссоциации 0,002М раствора HNO_2 . Константа диссоциации $K_{\text{д}} = 5 \cdot 10^{-4}$.

Решение. Азотистая кислота – слабый электролит, процесс диссоциации можно выразить следующим уравнением:



Запишем математическое выражение константы диссоциации

$$K_{\text{д}} = \frac{[\text{H}^+][\text{NO}_2^-]}{[\text{HNO}_2]}.$$

Обозначим $[\text{H}^+] = X$ моль/л. Из уравнения диссоциации

(согласно стехиометрическим коэффициентам) следует, что $[\text{H}^+] = [\text{NO}_2^-] = X$. Концентрация недиссоциированной кислоты составит $[\text{HNO}_2] = (0,002 - X)$ моль/л.

Подставляя данные значения в выражение константы диссоциации и пренебрегая величиной X в знаменателе из-за ее малого значения, находим $[H^+] = X = \sqrt{0,002 \times 5 \times 10^{-4}} = 1 \cdot 10^{-4}$ моль/л. Зная концентрацию ионов водорода, можно определить степень диссоциации $\alpha = [H^+]/C_m = (1 \cdot 10^{-4}/0,002) = 0,05$ или в процентах $\alpha = 0,05 \cdot 100\% = 5\%$.

Пример 5.2. Рассчитать концентрацию ионов водорода и гидроксид-ионов в растворе NH_4OH , концентрацией $C_m = 0,01M$, если $K_d = 1,8 \cdot 10^{-5}$. Определить pH этого раствора.

Решение. Гидроксид аммония диссоциирует следующим образом:



Запишем для этого уравнения выражение константы диссоциации:

$$K_d = \frac{[NH_4^+][OH^-]}{[NH_4OH]}$$

Концентрации ионов аммония $[NH_4^+]$ и гидроксид-ионов $[OH^-]$ совпадают, так как $\nu(NH_4^+) : \nu(OH^-) = 1:1$, обозначим их концентрацию за « x »: $[NH_4^+] = [OH^-] = x$ моль/л, тогда выражение для K_d примет вид:

$1,8 \cdot 10^{-5} = x^2 / 0,01 - x$. Считая, что $x \ll C_m$, уравнение преобразуется к виду $1,8 \cdot 10^{-5} = x^2 / 0,01$. Затем, решая это уравнение относительно « x », получаем:

$$x = \sqrt{1,8 \cdot 10^{-5} \cdot 0,01} = 4,2 \cdot 10^{-4} \text{ моль/л; или } [OH^-] = 4,2 \cdot 10^{-4} \text{ моль/л.}$$

Концентрации ионов водорода и гидроксид-ионов связаны через ионное произведение воды $K_w = [H^+][OH^-] = 10^{-14}$. Выразим концентрацию ионов водорода $[H^+] = K_w/[OH^-]$ и рассчитаем её значение:

$$[H^+] = 1 \cdot 10^{-14} / 4,2 \cdot 10^{-4} = 2,3 \cdot 10^{-11} \text{ моль/л.}$$

Водородный показатель: $pH = -\lg[H^+] = -\lg 2,3 \cdot 10^{-11} = 10,6$

Пример 5.3. Определить pH раствора HCl ($\alpha=1$), если $C_m = 2 \cdot 10^{-3}$ моль/л.

Решение. Диссоциация соляной кислоты протекает по уравнению $HCl \rightleftharpoons H^+ + Cl^-$, концентрация ионов водорода $[H^+] = \alpha C_m = 1 \cdot 2 \cdot 10^{-3} = 2 \cdot 10^{-3}$ моль/л. Водородный показатель: $pH = -\lg[H^+] = -\lg 2 \cdot 10^{-3} = 2,7$.

Индивидуальные задания по теме РАСТВОРЫ

1. Написать уравнение ступенчатой диссоциации следующих электролитов:

№ п/п	Электролит	№ п/п	Электролит
1	2	3	4
1	$Mg(OH)_2, HNO_2, Na_2SO_4$	11	$H_2SO_3, KMnO_4, Fe(OH)_3$
2	$HI, K_2S, Al(OH)_3$	12	$H_2SeO_3, FeSO_4, Mg(OH)_2$
3	$H_3PO_4, Ba(OH)_2, Ca(HS)_2$	13	$H_3PO_4, FeCl_3, Ba(OH)_2$
4	$HCNS, NaHCO_3, Ca(OH)_2$	14	$HClO, KOH, NaHSO_3$

1	2	3	4
5	HCN, MgCl ₂ , Cu(OH) ₂	15	NH ₄ OH, Ca(HCO ₃) ₂ , H ₂ SO ₄
6	NH ₄ OH, H ₂ SO ₃ , AlPO ₄	16	H ₃ AsO ₄ , NaCl, Ca(OH) ₂
7	H ₂ S, NaOH, MgCO ₃	17	H ₂ CO ₃ , NaOH, Al(NO ₃) ₃
8	H ₂ CO ₃ , CH ₃ COONa, CaCl ₂	18	HF, NaCN, Mg(OH) ₂
9	CH ₃ COOH, Fe(OH) ₂ , CuSO ₄	19	H ₂ SO ₄ , K ₂ Cr ₂ O ₇ , LiOH
10	HCl, K ₂ CO ₃ , Sr(OH) ₂	20	H ₃ BO ₃ , BaCl ₂ , Al(OH) ₃

2. Рассчитать pH и степень диссоциации (α) раствора электролита «Z», при заданной концентрации (C_m) и указанной константе диссоциации (K_d).

№ п/п	Электролит Z	C_m , моль/л	(K_d)	№ п/п	Электролит Z	C_m , моль/л	(K_d)
1	H ₃ PO ₄ ^{*)}	0,1	$7,52 \cdot 10^{-3}$	16	H ₂ CO ₃ ^{*)}	0,001	$4,45 \cdot 10^{-7}$
2	HNO ₂	0,5	$4,4 \cdot 10^{-4}$	17	H ₃ PO ₄ ^{*)}	0,1	$7,52 \cdot 10^{-3}$
3	HF	0,01	$6,61 \cdot 10^{-4}$	18	H ₂ CO ₃ ^{*)}	0,01	$4,45 \cdot 10^{-7}$
4	HCN	0,1	$7,9 \cdot 10^{-10}$	19	LiOH	0,002	$6,4 \cdot 10^{-4}$
5	LiOH	0,001	$6,4 \cdot 10^{-4}$	20	H ₂ S	0,001	$6,0 \cdot 10^{-8}$
6	NH ₄ OH	0,05	$1,79 \cdot 10^{-5}$	21	NH ₄ OH	0,002	$1,79 \cdot 10^{-5}$
7	H ₂ S	0,01	$6,0 \cdot 10^{-8}$	22	H ₃ BO ₃ ^{*)}	0,01	$5,8 \cdot 10^{-10}$
8	HClO	0,05	$5,01 \cdot 10^{-8}$	23	HCN	0,01	$7,9 \cdot 10^{-10}$
9	H ₂ CO ₃ ^{*)}	0,02	$4,45 \cdot 10^{-7}$	24	CH ₃ COOH	0,01	$1,75 \cdot 10^{-5}$
10	CH ₃ COOH	0,05	$1,75 \cdot 10^{-5}$	25	HNO ₂	0,01	$4,4 \cdot 10^{-4}$
11	H ₂ SO ₃ ^{*)}	0,2	$1,58 \cdot 10^{-2}$	26	NH ₄ OH	0,001	$1,79 \cdot 10^{-5}$
12	H ₃ AsO ₄ ^{*)}	0,1	$5,98 \cdot 10^{-3}$	27	H ₂ GeO ₃	0,01	$1,7 \cdot 10^{-9}$
13	H ₃ PO ₄ ^{*)}	0,02	$7,52 \cdot 10^{-3}$	28	HClO	0,01	$5,01 \cdot 10^{-8}$
14	H ₃ BO ₃ ^{*)}	0,05	$5,8 \cdot 10^{-10}$	29	LiOH	0,003	$6,4 \cdot 10^{-4}$
15	NH ₄ OH	0,05	$1,79 \cdot 10^{-5}$	30	HBrO	0,01	$2,06 \cdot 10^{-9}$

*) – учитывать I степень диссоциации

3. Написать в молекулярной и ионно-молекулярной форме уравнения реакций ионного обмена между следующими электролитами. Определить и обосновать, в какую сторону смещено равновесие в указанных реакциях.

№ п/п	Электролиты	№ п/п	Электролиты
1	FeCl ₃ + NaOH; NaOH + HNO ₃	9	AlCl ₃ + NaOH; H ₂ SO ₃ + NaOH
2	CaCO ₃ + HCl; AgNO ₃ + KCl	10	H ₂ S + NaOH; BaCl ₂ + Na ₂ SO ₄
3	CuSO ₄ + NaOH; K ₂ S + HCl	11	HCl + NH ₄ OH; MgCl ₂ + KOH
4	Ba(OH) ₂ + K ₂ CO ₃ ; HNO ₃ + KOH	12	Cu(OH) ₂ + HCl; Na ₂ S + HCl
5	Zn(OH) ₂ + HCl; CuSO ₄ + NaOH	13	H ₂ CO ₃ + NaOH; CaS + HCl
6	NH ₄ OH + H ₂ SO ₄ ; Na ₂ CO ₃ + HCl	14	HNO ₂ + KOH; CaCl ₂ + Na ₃ PO ₄
7	NH ₄ Cl + KOH; CaCl ₂ + K ₂ SO ₄	15	CH ₃ COOH + NaOH; HF + KOH
8	FeSO ₄ + NaOH; NaNO ₂ + HCl	16	HCN + K ₂ S; FeSO ₄ + BaCl ₂

ОКИСЛИТЕЛЬНО-ВОССТАНОВИТЕЛЬНЫЕ РЕАКЦИИ

Одним из вариантов классификации химических реакций может быть разделение их на две большие группы: реакции, протекающие без изменения степени окисления и окислительно-восстановительные реакции, сопровождающиеся изменением степени окисления атомов, входящих в состав реагирующих веществ. В таких реакциях столкновение частиц сопровождается переходом электронов от одного из реагентов к другому.

Для окислительно-восстановительных реакций в отечественной литературе используется сокращение ОВР, а в иностранной Redox от латинских *восстановление (reduction)*, *окисление (oxidation)*.

Окислительно-восстановительные реакции очень широко распространены в природе. К ним относятся реакции фотосинтеза у растений, дыхание живых организмов, процессы горения и коррозии металлов и многие другие.

6.1. Степень окисления

Степень окисления является характеристикой окислительно-восстановительной способности частиц.

Под **степенью окисления** элемента понимают электрический заряд атома в соединении, вычисленный исходя из предположения, что соединение состоит из ионов. В отличие от реально существующих зарядов у ионов, степень окисления показывает лишь возможный заряд атома в молекуле. Она может быть отрицательной, положительной и нулевой. Например, степень окисления атомов в простых веществах равна «0» (например, $\overset{0}{\text{H}}_2$, $\overset{0}{\text{Cu}}$, $\overset{0}{\text{S}}$, $\overset{0}{\text{N}}_2$).

Степень окисления – это формальная величина, но несмотря на это, ее использование является эффективным при подборе коэффициентов в ОВР.

Для нахождения степеней окисления используют следующие правила:

1. Металлы главных подгрупп I, II и III групп обладают в химических соединениях постоянной степенью окисления, соответствующей номеру группы (например, $\overset{+1}{\text{Na}}$, $\overset{+2}{\text{Ca}}$, $\overset{+3}{\text{Al}}$);
2. Степень окисления атома фтора равна «-1» ($\overset{-1}{\text{F}}$);

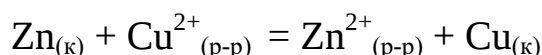
3. Водород проявляет во всех соединениях степень окисления «+1», за исключением гидридов щелочных и щелочно-земельных металлов, в которых степень окисления водорода равна «-1» (например, $(\overset{+1}{\text{Na}}\overset{-1}{\text{H}}, \overset{+2}{\text{Ca}}\overset{-1}{\text{H}}_2)$);
4. Степень окисления кислорода в соединениях равна «-2», кроме пероксидов, в которых степень окисления равна «-1» (например, $\overset{+1}{\text{H}}_2\overset{-1}{\text{O}}_2, \overset{+1}{\text{Na}}_2\overset{-1}{\text{O}}_2$).
5. Алгебраическая сумма степеней окисления всех атомов в нейтральной молекуле равна нулю, а в ионе – заряду иона. Эта взаимосвязь позволяет рассчитывать степени окисления атомов в сложных соединениях.

В химических соединениях атомы многих элементов могут иметь переменную степень окисления. Например, сера в различных соединениях может проявлять степень окисления «-2, 0, +2, +4, +6». В таких случаях для нахождения степени окисления атома необходимо воспользоваться изложенными ранее правилами. Конкретно, для определения степени окисления серы в молекуле серной кислоты $\overset{+1}{\text{H}}_2\overset{x}{\text{S}}\overset{-2}{\text{O}}_4$ следует исходить из того, что молекула нейтральна. Атом водорода имеет степень окисления +1, а атом кислорода -2. Так как атомов водорода два, а атомов кислорода четыре, то мы имеем два «+» и восемь «-». До нейтральности не хватает шесть «+». Именно это число и является степенью окисления серы $\overset{+1}{\text{H}}_2\overset{+6}{\text{S}}\overset{-2}{\text{O}}_4$.

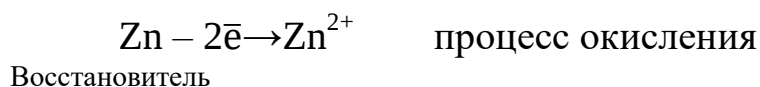
Изменение степени окисления элементов происходит за счет перехода электронов от одних частиц к другим. В химии условный заряд электрона принят за величину «-1» и обозначается $\bar{e}$. Например, в реакции вытеснения меди из раствора ее соли:



электроны от атома цинка переходят к ионам меди:



Процесс потери частицей электронов называется **окислением**, а процесс присоединения электронов – **восстановлением**:

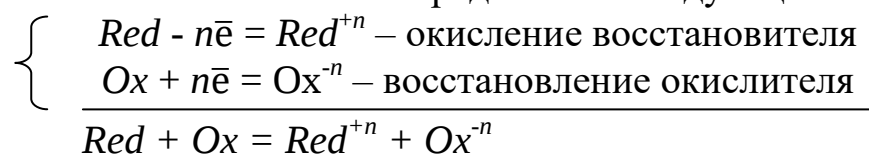


Частица, отдающая электроны, называется **восстановитель (Red)**, а частица, которая эти электроны присоединяет – **окислитель (Ox)**.

В этой реакции цинк повышает степень окисления, а медь – понижает.

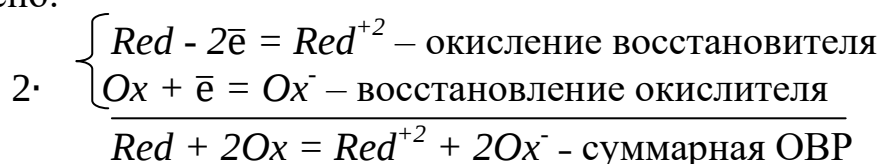
Окислительно-восстановительная реакция - это единый процесс, состоящий из двух полуреакций: полуреакции окисления и полуреакции

восстановления, которые протекают одновременно. Схемы полуреакций окисления и восстановления можно представить следующим образом:



Последняя реакция является суммарной ОВ-реакцией, в которой отданные и принятые электроны при сложении сократились.

Количество отданных и принятых электронов должно совпадать. Если восстановитель отдает два электрона, а окислитель может принять только один, то число участвующих в реакции частиц окислителя должно быть удвоено:



Именно такая общая схема заложена в методах подбора стехиометрических коэффициентов в окислительно-восстановительных реакциях.

6.2. Типичные окислители и восстановители

Окислительно-восстановительная способность частиц зависит от энергии, с которой они притягивают к себе электроны. Энергия притяжения электронов зависит от многих составляющих. У нейтральных атомов – это величина положительного заряда атомного ядра и радиус атома, которые определяют электроотрицательность элемента. Чем больше заряд ядра и меньше радиус атома, тем энергия притяжения больше и, следовательно, выше электроотрицательность и окислительная способность атома.

Наиболее сильными окислительными свойствами обладают:

а) простые вещества, образуемые атомами *p*-элементов VI –VII групп 2 и 3 периодов с высокой электроотрицательностью (F_2 , O_2 , Cl_2);

б) кислородсодержащие молекулы и ионы, содержащие элементы в высших степенях окисления ($KMnO_4$, PbO_2 , HNO_3 , $Cr_2O_7^{2-}$);

в) катионы металлов и водорода в высших степенях окисления (например, Ag^{+1} , Cu^{+2} , H^{+1}). Такие частицы не могут повышать свои степени окисления и, следовательно, могут быть только окислителями;

г) перекисные соединения (например, H_2O_2 , Na_2O_2);

В качестве типичных восстановителей могут выступать:

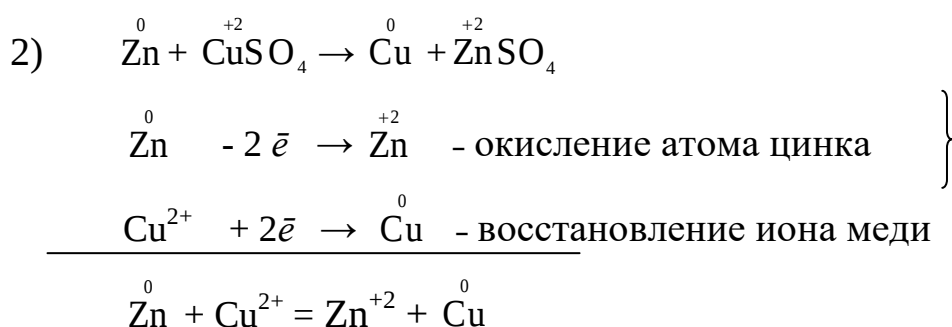
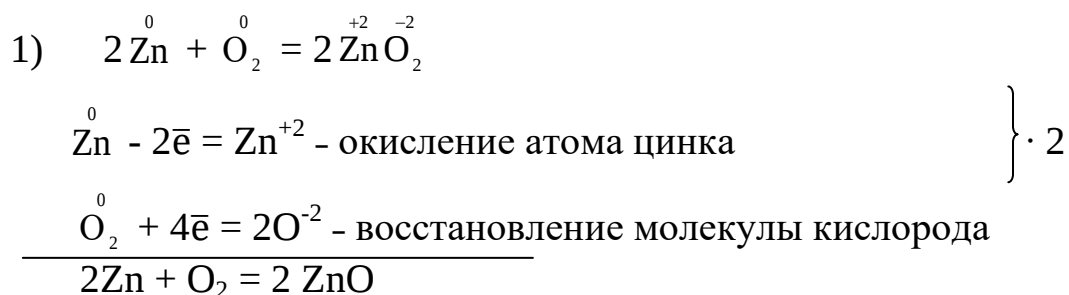
- а) простые вещества, с низкой электроотрицательностью (к ним относятся активные металлы, например, Na, K, Mg);
- б) простые элементарные анионы (S^{2-} , Cl^-);
- в) катионы металлов, атомы которых находятся в низшей степени окисления (Fe^{2+} , Mn^{2+});
- г) сложные вещества, в состав которых входят атомы в низких степенях окисления ($\overset{+2}{N}O$, $\overset{-3}{N}H_3$)

Если в состав соединения входят атомы с промежуточными степенями окисления, то эти вещества могут проявлять как окислительные, так и восстановительные свойства. Это зависит от «партнера» по реакции.

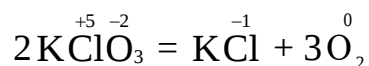
6.3. Классификация окислительно-восстановительных реакций

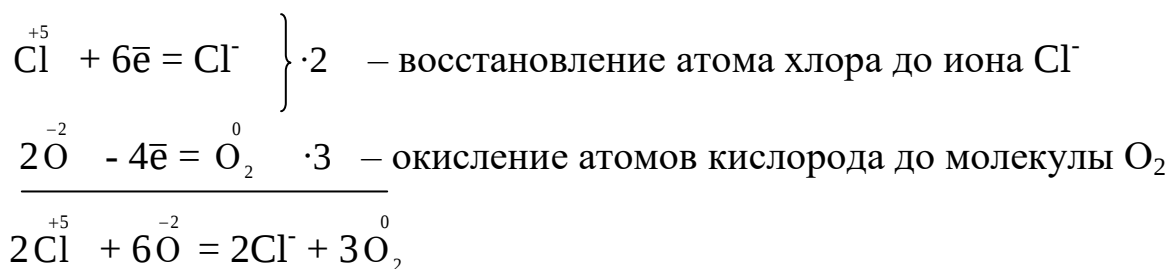
Окислительно-восстановительные реакции можно разделить на четыре типа.

1. *Межатомные или межмолекулярные* ОВР – это реакции, в которых изменяется степень окисления атомов, находящихся в состав разных веществ. Например:

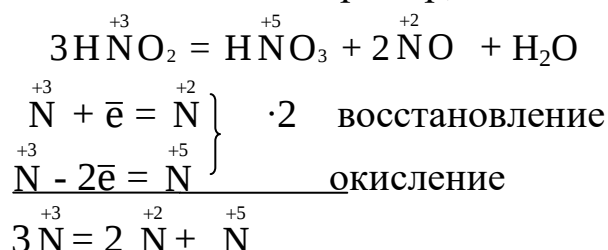


2. *Внутримолекулярные* ОВР – это реакции, которые идут с изменением степени окисления разных атомов в одной и той же молекуле. То есть, окислитель и восстановитель входят в состав одного вещества. Например,



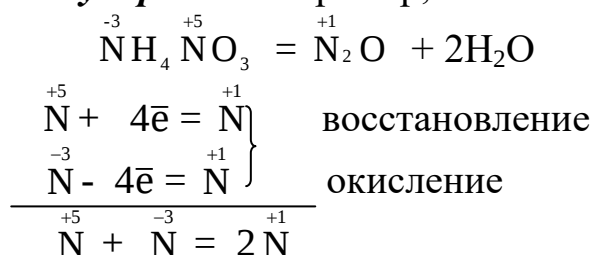


3. Реакции **диспропорционирования** (самоокисления-самовосстановления). Окислителем и восстановителем являются атомы одного и того же элемента, входящие в состав одного вещества и находящиеся в промежуточной степени окисления. Часть атомов повышает свою степень окисления, а другая часть ее понижает. Например,

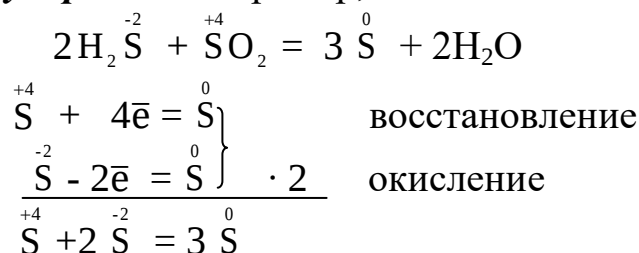


4. Реакции **конпропорционирования** (конмутации). Это реакции обратные реакциям диспропорционирования. В результате этих реакций атомы одного элемента, находящиеся в разных степенях окисления, переходят к общей, промежуточной между исходными, степени окисления. При этом атом, находящийся в более высокой степени окисления, является окислителем, а атом в более низкой степени окисления – восстановителем. Данные реакции могут быть как межмолекулярными, так и внутримолекулярными.

4.1. **Внутримолекулярные.** Например,



4.2. **Межмолекулярные.** Например,



6.4. Составление уравнений окислительно-восстановительных реакций

Для составления полного уравнения окислительно-восстановительной реакции необходимо знать свойства реагирующих веществ и на их основе определить продукты реакции. После этого надо подобрать стехиометрические коэффициенты реакции. Определение свойств веществ не входит в задачу данного пособия, поэтому будем считать, что молекулярная схема реакции известна.

Для подбора стехиометрических коэффициентов существует несколько методов, из которых наибольшее распространение получили следующие два. Метод электронного баланса и метод ионно-электронных уравнений (метод полуреакций).

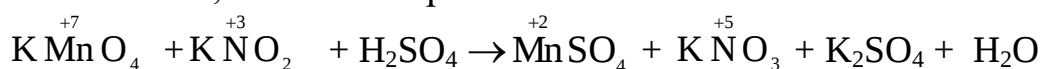
6.4.1. Метод электронного баланса

Метод *электронного баланса* является наиболее универсальным методом, и применим для любых окислительно-восстановительных процессов, протекающих в любых системах (растворы, расплавы, газы). В основе метода лежит принцип сравнения степеней окисления атомов в исходных веществах и в продуктах реакции с последующим составлением схемы электронного баланса с учетом количества отданных восстановителем и принятых окислителем электронов.

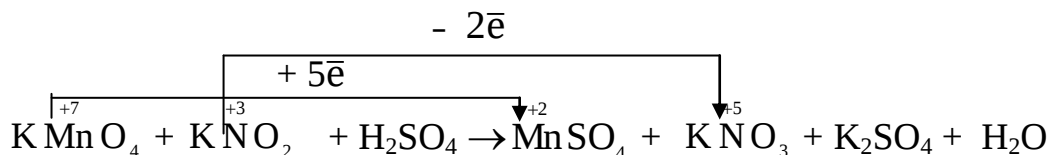
Рассмотрим этот метод на примере реакции:



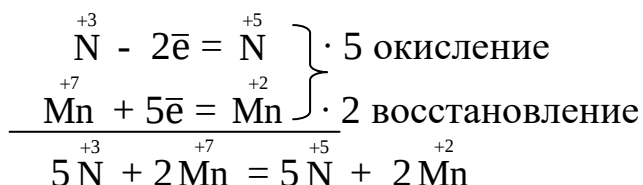
1. Определяем элементы, атомы которых изменяют степени окисления:



2. Находим окислитель и восстановитель в данной ОВР, составляем схему перехода электронов от восстановителя к окислителю:



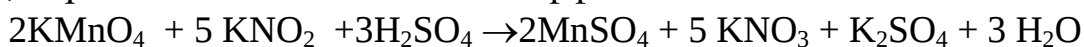
3. Записываем уравнения реакций окисления и восстановления и составляем электронный баланс между количеством отданных и принятых электронов. После умножения уравнения складываются, как обычные алгебраические, а электроны сокращаются:



4. Коэффициенты «5» и «2» являются основными, их переносим в молекулярное уравнение:



5. Далее методом подбора уравниваем атомы остальных элементов. В левой части уравнения имеется 1 моль атомов серы, а в правой $2 + 1 = 3$ моля, следовательно, перед H_2SO_4 ставим коэффициент «3». Затем уравниваем число атомов водорода: слева 6 моль атомов, а справа два, следовательно, перед водой должен быть коэффициент «3»:



Проверка количества остальных атомов показывает, что все коэффициенты подобраны.

Основным недостатком метода электронного баланса является то, что в нем используется понятие степени окисления – гипотетический ион, а не реально существующий. Этот недостаток исправлен в методе ионно-электронных уравнений.

6.4.2. Метод ионно-электронных уравнений (метод полуреакций)

Этот метод применяется для подбора коэффициентов в уравнениях реакций, протекающих в растворах. Он основан на составлении уравнений процессов окисления и восстановления с помощью ионов и молекул, реально существующих в растворе. Степени окисления атомов не используют, а учитывают заряды ионов и характер среды (pH), в которой протекает ОВ-реакция. В качестве частиц среды в водных растворах могут принимать участие следующие частицы: H^+ , OH^- и H_2O .

Таблица 6.1

Схема участия частиц среды в ОВР в зависимости от кислотности раствора

Кислотность раствора (pH)	Исходные частицы	Продукты
Кислая среда (pH < 7)	H^+ и H_2O	H_2O и H^+
Нейтральная среда (pH = 7)	H_2O	H^+ и (или) OH^-
Щелочная среда (pH > 7)	OH^- и H_2O	H_2O и OH^-

Последовательность действий при подборе коэффициентов методом полуреакций следующая:

1. Написать уравнение в ионно-молекулярной форме, в котором сильные электролиты записывают в виде ионов, а слабые электролиты, газы и осадки – в виде молекул;

2. Определить кислотно-щелочность среды;

3. Определить частицы, изменившие свой заряд или состав, и записать полуреакции окисления и восстановления;

4. Составить материальный баланс для этих полуреакций, т. е. количество атомов каждого из присутствующих элементов в левой и правой частях уравнения должно быть одинаковым. В случае, когда исходные частицы содержат большее число атомов кислорода, чем полученные, то в кислой среде каждый атом кислорода связывается двумя ионами водорода образуя воду, а в нейтральной и щелочной средах – молекулой воды в два гидроксид-иона. Если же исходные частицы не содержат кислорода или содержат меньшее число атомов кислорода, чем полученные, то недостающее число атомов кислорода восполняют в нейтральной и кислой средах за счет молекул воды, а в щелочной – за счет двух ионов OH^- .

5. Уравнять полученные полуреакции по зарядам с участием электронов.

6. Составить электронный баланс между полуреакциями, учитывая, что количество принятых электронов должно равняться количеству отданных. Далее просуммировать полуреакции: сложить отдельно левые части и отдельно правые части уравнений. Если в суммарном уравнении имеются одинаковые частицы в левой и правой частях уравнения, то привести подобные (сократить).

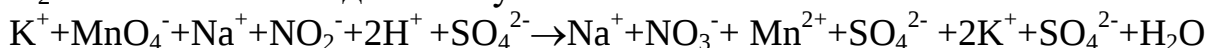
7. Полученные коэффициенты перенести в молекулярное уравнение и проверить материальный баланс.

Рассмотрим метод ионно-электронных уравнений для уравнивания ОВР между KMnO_4 и KNO_2 в кислой, нейтральной и щелочной средах.

I. В **кислой** среде реакция протекает по уравнению:



1. Записываем это уравнение в ионно-молекулярной форме. Для этого все сильные электролиты представляем в виде ионов, а слабый электролит H_2O оставляем в виде молекул:



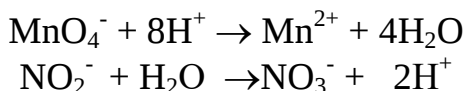
2. В уравнении присутствуют ионы H^+ , следовательно, реакция протекает в кислой среде.

3. Определяем частицы, изменившие свой заряд или состав:

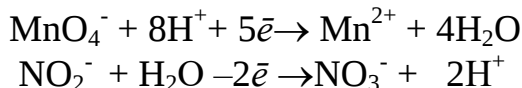


4. На основании этих превращений составляем материальный баланс с участием частиц среды. Ион MnO_4^- потерял 4 моля атомов кислорода, которые в **кислой** среде связываются 8 молями ионов водорода и превра-

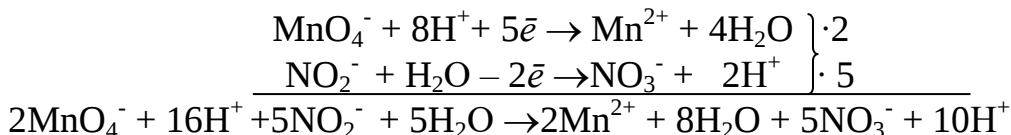
щаются в молекулы воды. Ион NO_2^- с участием воды приобрел 1 моль атомов кислорода:



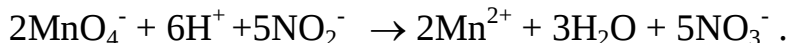
5. Полученные полуреакции необходимо уравнивать по зарядам. В первом уравнении суммарный заряд слева равен (+7), а справа – (+2), значит, перманганат-ион присоединил 5 электронов и восстановился. Во втором уравнении слева (-1), а справа – (+1), следовательно, ион NO_2^- потерял 2 электрона и окислился:



6. Для соблюдения электронного баланса первое уравнение необходимо умножить на 2, второе уравнение умножить на 5, после чего просуммировать уравнения:



В левой и правой частях уравнения имеются одинаковые частицы: H^+ и H_2O . После их сокращения получаем **сокращенное** ионно-молекулярное уравнение:



7. Далее переносим коэффициенты в исходное уравнение:

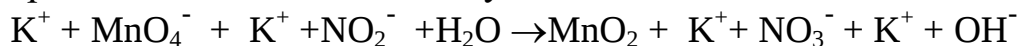


и проверяем материальный баланс.

II. В **нейтральной** среде реакция протекает по уравнению:



1. Записываем это уравнение в ионно-молекулярной форме. Сильные электролиты записываем в виде ионов, а слабый электролит H_2O и малорастворимый MnO_2 в виде молекул:

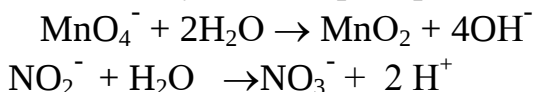


2. В уравнении присутствует H_2O , следовательно, реакция протекает в нейтральной среде.

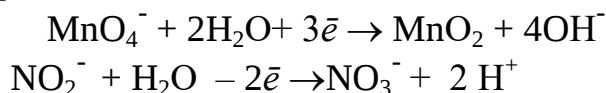
3. Определяем частицы, изменившие свой заряд и состав:



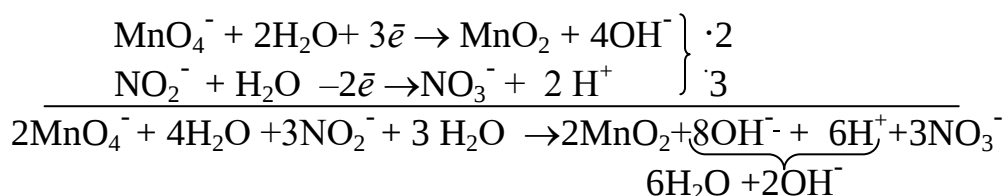
4. На основании этих превращений составляем материальный баланс с участием частиц среды. Ион MnO_4^- потерял 2 моля атомов кислорода, которые в **нейтральной** среде связываются 2 молями H_2O и образуют 4 моля OH^- . Ион NO_2^- с участием молекул воды приобрел 1 моль атомов кислорода:



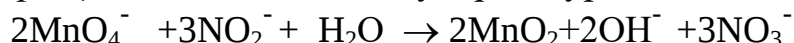
5. Полученные полуреакции необходимо уравнивать по зарядам. В первом уравнении слева суммарный заряд равен (-1), а справа – (-4), значит, перманганат-ион присоединил 3 электрона и восстановился. Во втором уравнении слева суммарный заряд (-1), а справа – (+1), следовательно, ион NO_2^- потерял 2 электрона и окислился:



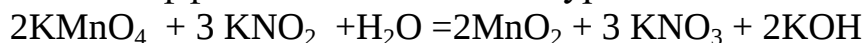
6. Для соблюдения электронного баланса первое уравнение необходимо умножить на 2, второе уравнение умножить на 3, после чего просуммировать уравнения:



В правой части уравнения имеются 8OH^- и 6H^+ , которые в сумме образуют 6 молей H_2O и 2 моля ионов OH^- . В левой части уравнения имеется 7 молей H_2O . После сокращения H_2O в левой и правой частях уравнения получаем *сокращенное* ионно-молекулярное уравнение:

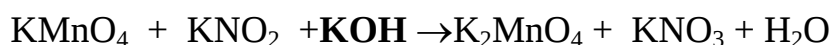


7. Далее переносим коэффициенты в исходное уравнение:

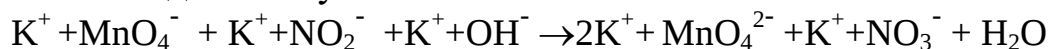


и проверяем материальный баланс.

III. В **щелочной** среде реакция протекает по уравнению:



1. Записываем это уравнение в ионно-молекулярной форме. Для этого все сильные электролиты представляем в виде ионов, а слабый электролит H_2O оставляем в виде молекул:

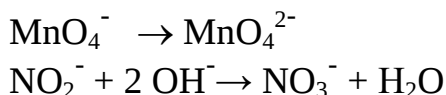


2. В уравнении присутствуют ионы OH^- , следовательно, реакция протекает в щелочной среде.

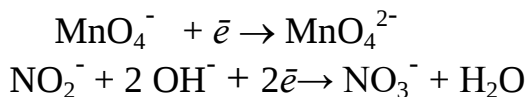
3. Определяем частицы, изменившие свой заряд или состав:



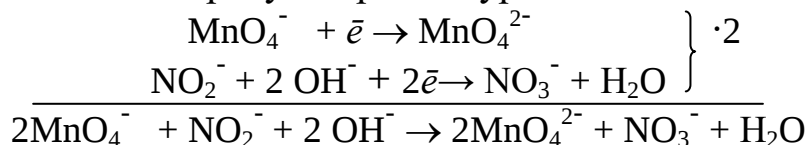
4. На основании этих превращений составляем материальный баланс с участием частиц среды. Ион MnO_4^- сохранил свой состав, но изменил заряд. Ион NO_2^- в **щелочной** среде с участием 2 молей OH^- приобрел 1 моль атомов кислорода:



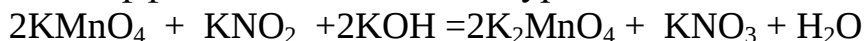
5. Полученные полуреакции необходимо уравнивать по зарядам. В первом уравнении слева суммарный заряд равен (-1), а справа – (-2), значит, ион MnO_4^- присоединил 1 электрон и восстановился. Во втором уравнении слева (-3), а справа – (-1), следовательно, ион NO_2^- потерял 2 электрона и окислился:



6. Для соблюдения электронного баланса первое уравнение необходимо умножить на 2, после чего просуммировать уравнения:



7. Далее переносим коэффициенты в исходное уравнение:



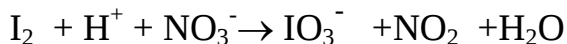
и проверяем материальный баланс.

В некоторых ОВР окислитель одновременно является и средой. Рассмотрим этот случай на примере реакции:

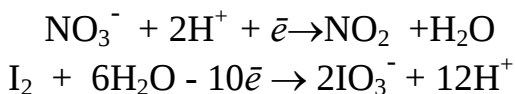


В этой реакции азотная кислота HNO_3 содержит окислитель ион NO_3^- и создает кислую среду (наличие ионов H^+).

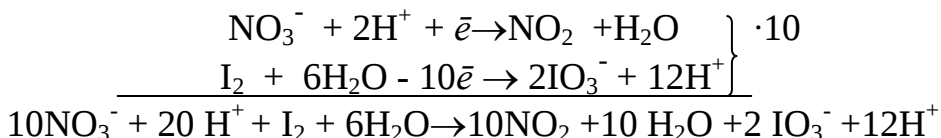
1. Представим молекулярное уравнение в ионно-молекулярном виде. Простое вещество I_2 , газ NO_2 , и слабый электролит H_2O оставляем в виде молекул:



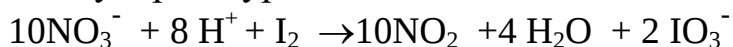
2. Далее составляем полуреакции окисления и восстановления. С учетом того, что реакция протекает в кислой среде, для соблюдения материального баланса используем ионы H^+ и H_2O :



3. Для соблюдения электронного баланса первое уравнение необходимо умножить на 10, после чего просуммировать уравнения:



После сокращения ионов H^+ в левой и правой частях уравнения получим суммарное ионно-молекулярное уравнение:



4. Затем полученные коэффициенты перенесем в молекулярное уравнение реакции. Учитывая, что ионы NO_3^- и H^+ входят в состав одного и того же соединения, а количество их разное, перед HNO_3 ставится максимальный

коэффициент, так как часть азотной кислоты расходуется на создание кислой среды. Таким образом, полное уравнение:



Метод полуреакций позволяет уравнивать не только атомы окислителя и восстановителя, но и атомы водорода и кислорода, что значительно упрощает подбор дополнительных коэффициентов.

Вопрос о принципиальной возможности или невозможности окислительно-восстановительных реакций решается так же, как и для всех других. Реакция термодинамически разрешена, если она протекает с уменьшением свободной энергии Гиббса, т.е. $\Delta G_{\text{хр}} < 0$. Однако этот вопрос для ОВР может быть решен и методом сравнения окислительно-восстановительных потенциалов сопряженных пар окислителя и восстановителя. Подробно этот вопрос будет освещен в следующей главе.

Индивидуальные задания по теме

ОКИСЛИТЕЛЬНО-ВОССТАНОВИТЕЛЬНЫЕ РЕАКЦИИ

Методом ионно-электронных уравнений подберите коэффициенты в следующих окислительно-восстановительных реакциях. Укажите окислитель и восстановитель. Какой из элементов окисляется, какой восстанавливается?

- 1) $\text{Al} + \text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 + \text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow \text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 + \text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3 + \text{K}_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{O}$
- 2) $\text{Al} + \text{KMnO}_4 + \text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow \text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 + \text{MnSO}_4 + \text{K}_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{O}$
- 3) $\text{MnO}_2 + \text{KClO}_3 + \text{KOH} \rightarrow \text{K}_2\text{MnO}_4 + \text{KCl} + \text{H}_2\text{O}$
- 4) $\text{Bi}_2\text{O}_3 + \text{Br}_2 + \text{KOH} \rightarrow \text{KBiO}_3 + \text{KBr} + \text{H}_2\text{O}$
- 5) $\text{SnCl}_2 + \text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 + \text{HCl} \rightarrow \text{SnCl}_4 + \text{CrCl}_3 + \text{KCl} + \text{H}_2\text{O}$
- 6) $\text{MgI}_2 + \text{H}_2\text{O}_2 + \text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow \text{I}_2 + \text{MgSO}_4 + \text{H}_2\text{O}$
- 7) $\text{FeSO}_4 + \text{KClO}_3 + \text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow \text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 + \text{KCl} + \text{H}_2\text{O}$
- 8) $\text{KNO}_2 + \text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 + \text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow \text{KNO}_3 + \text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3 + \text{K}_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{O}$
- 9) $\text{MnO}_2 + \text{O}_2 + \text{KOH} \rightarrow \text{K}_2\text{MnO}_4 + \text{H}_2\text{O}$
- 10) $\text{SO}_2 + \text{FeCl}_3 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{H}_2\text{SO}_4 + \text{FeCl}_2 + \text{HCl}$
- 11) $\text{H}_2\text{S} + \text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 + \text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow \text{S} + \text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3 + \text{K}_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{O}$
- 12) $\text{H}_2\text{SO}_3 + \text{HIO}_3 \rightarrow \text{H}_2\text{SO}_4 + \text{HI}$
- 13) $\text{Zn} + \text{KMnO}_4 + \text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow \text{ZnSO}_4 + \text{MnSO}_4 + \text{K}_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{O}$
- 14) $\text{KMnO}_4 + \text{KBr} + \text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow \text{MnSO}_4 + \text{Br}_2 + \text{K}_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{O}$
- 15) $\text{SO}_2 + \text{KMnO}_4 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{K}_2\text{SO}_4 + \text{MnO}_2 + \text{H}_2\text{SO}_4$
- 16) $\text{KI} + \text{KMnO}_4 + \text{KOH} \rightarrow \text{I}_2 + \text{K}_2\text{MnO}_4 + \text{H}_2\text{O}$
- 17) $\text{MnO}_2 + \text{HCl}_{(\text{конц})} \rightarrow \text{MnCl}_2 + \text{H}_2\text{O} + \text{Cl}_2$
- 18) $\text{FeSO}_4 + \text{KMnO}_4 + \text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow \text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 + \text{MnSO}_4 + \text{K}_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{O}$
- 19) $\text{Na}_2\text{SO}_3 + \text{KMnO}_4 + \text{KOH} \rightarrow \text{KNO}_3 + \text{K}_2\text{MnO}_4 + \text{Na}_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{O}$
- 20) $\text{K}_2\text{S} + \text{KMnO}_4 + \text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow \text{S} + \text{MnSO}_4 + \text{K}_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{O}$

- 21) $\text{NaCrO}_2 + \text{H}_2\text{O}_2 + \text{NaOH} \rightarrow \text{Na}_2\text{CrO}_4 + \text{H}_2\text{O}$
22) $\text{P} + \text{HNO}_3 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{H}_3\text{PO}_4 + \text{NO}$
23) $\text{KMnO}_4 + \text{H}_2\text{S} + \text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow \text{S} + \text{MnSO}_4 + \text{K}_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{O}$
24) $\text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{KNO}_3 + \text{KOH} \rightarrow \text{K}_2\text{FeO}_4 + \text{KNO}_2 + \text{H}_2\text{O}$
25) $\text{I}_2 + \text{KOH} \rightarrow \text{KI} + \text{KIO}_3 + \text{H}_2\text{O}$
26) $\text{KIO}_3 + \text{H}_2\text{O}_2 + \text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow \text{O}_2 + \text{I}_2 + \text{K}_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{O}$
27) $\text{Al} + \text{KOH} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{K}[\text{Al}(\text{OH})_4] + \text{H}_2$
28) $\text{SnCl}_2 + \text{KMnO}_4 + \text{HCl} \rightarrow \text{SnCl}_4 + \text{MnCl}_2 + \text{H}_2\text{O}$
29) $\text{Cl}_2 + \text{KI} + \text{KOH} \rightarrow \text{KCl} + \text{KIO}_3 + \text{H}_2\text{O}$
30) $\text{SnCl}_2 + \text{FeCl}_3 \rightarrow \text{SnCl}_4 + \text{FeCl}_2$

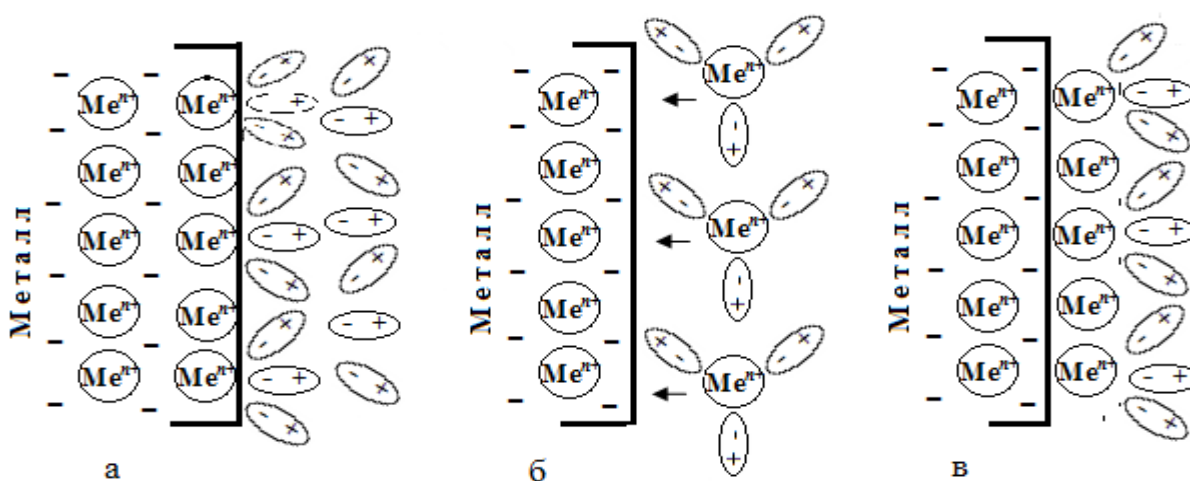
ОСНОВЫ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИХ ПРОЦЕССОВ

Механизм возникновения электродных потенциалов, их количественное определение, процессы, которые сопровождаются возникновением электрического тока или вызваны электрическим током, изучаются особым разделом химии – *электрохимией*.

7.1. Электродные потенциалы и механизм их возникновения

Возникновение электродного потенциала связано с явлениями, происходящими на границе двух фаз (металл/электролит) с участием заряженных частиц (ионов и электронов). На границе раздела металл – электролит всегда образуется распределение электрического заряда в виде *двойного электрического слоя* (ДЭС).

При погружении металла в электролит, к поверхностным катионам металла притягиваются полярные молекулы воды (рис.7.1, а). Под действием электростатического взаимодействия с водой катионы металла с пластины в гидратированном состоянии переходят в раствор, в результате чего поверхность металла (из-за появления в ней избыточных электронов) заряжается отрицательно (рис.7.1, б). Далее к отрицательно заряженной пластине притягиваются из раствора гидратированные катионы и адсорбируются на ней (рис.7.1, в). В результате на границе металла с раствором образуется двойной электрический слой, т.е. между металлом и раствором возникает разность потенциалов. Разность потенциалов между металлом и раствором называется *электродным потенциалом*.



В упрощенном виде образование ДЭС показано на рис 7.2.

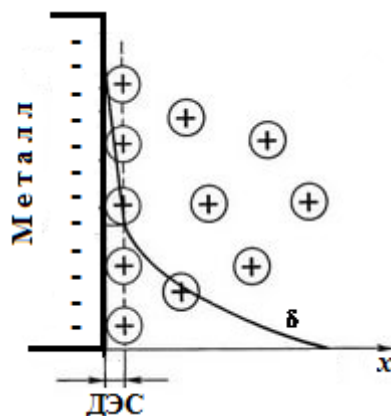
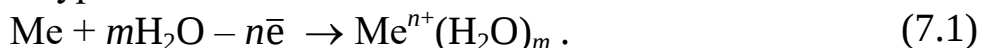


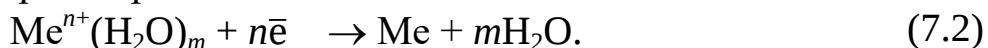
Рис. 7.2. Образование ДЭС:

⊕ - гидратированные катионы металла, δ - плотность заряда

Процесс, происходящий при взаимодействии металла с водой, можно записать в виде уравнения:



По мере перехода катионов металла в раствор растет отрицательный заряд поверхности металла и положительный заряд раствора, что препятствует выходу катионов металла из кристаллической решетки. Поэтому наряду с выходом катионов идет обратный процесс восстановления катионов металла из раствора:



По достижению равенства скоростей процессов (7.1) и (7.2) наступает равновесие, которое характеризуется определенным значением потенциала между металлом и раствором. Этот потенциал называется **равновесным электродным потенциалом**.

Металл, опущенный в раствор собственной соли, называется **металлическим электродом**. Условно металлический электрод записывается в виде $\text{Me} \mid \text{Me}^{n+}$, где вертикальная черта обозначает границу между металлом и его ионами в растворе. В зависимости от активности металла и концентрации (точнее активности) его ионов в электролите возможны два механизма образования ДЭС. Характер взаимодействия полярных молекул воды с катионами металла определяется энергией кристаллической решетки металла и энергией гидратации его ионов.

Если энергия гидратации больше энергии кристаллической решетки, то катионы металла достаточно легко выходят из кристаллической решетки и в гидратированном состоянии переходят в раствор. При этом поверхность металла приобретает отрицательный заряд, а слой раствора, примыкающий к ней - положительный. Такой механизм характерен для активных металлов (например, таких как Mg, Zn, Fe).

В том случае, когда металл малоактивный (например, Cu, Ag, Au), в начальный момент катионы Me^{n+} из раствора преимущественно адсорбируются на поверхности электрода и металлическая пластина заряжается положительно, а прилегающий к электроду раствор за счет избытка анионов отрицательно.

В любом случае на границе раздела двух фаз образуется двойной электрический слой. Потенциалу металла приписывается тот знак, который возникает на его поверхности в двойном электрическом слое.

Абсолютные значения электродных потенциалов экспериментально определить невозможно. Поэтому пользуются их относительными значениями, измеренными относительно некоего электрода сравнения. В качестве электрода сравнения обычно используют **стандартный водородный электрод**.

7.2. Стандартный водородный электрод

Стандартный водородный электрод представляет собой платиновую пластину, покрытую тонкодисперсной платиной (платиновая чернь), погруженную в раствор серной кислоты с активностью ионов водорода 1 моль/л (рис. 7.3). Платина играет роль проводника первого рода, через который осуществляется отвод и подвод электронов. Через раствор непрерывно под давлением 101325 Па и $T=298\text{K}$ пропускают молекулярный водород.

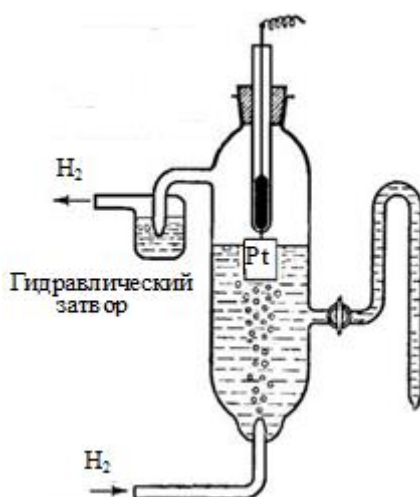
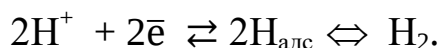


Рис. 7.3. Стандартный водородный электрод

При контакте платины с молекулярным водородом происходит его адсорбция на платине. Адсорбированный водород под действием полярных молекул воды переходит в раствор в виде ионов, а платиновая пластина, на которой остались электроны, становится отрицательно заряжен-

ной и, в свою очередь, удерживает положительно заряженные ионы водорода. Возникает двойной электрический слой, в котором устанавливается равновесие:



Потенциал, при котором устанавливается равновесие, принят за ноль и называется **стандартным** электродным потенциалом водородного электрода ($E^0_{\text{H}^+/1/2\text{H}_2}$). Условно водородный электрод записывается в виде $\text{Pt}, \text{H}_2 \mid \text{H}^+$.

Водородный электрод относится к **газовым** электродам. Кроме водородного электрода, к газовым электродам относятся электроды, у которых окисленная или восстановленная форма находится в газовом состоянии. Например, кислородный электрод $\text{Pt}, \text{O}_2 \mid \text{OH}^-$, в котором существует следующее равновесие: $\text{O}_2 + \text{H}_2\text{O} + 4\bar{e} \rightleftharpoons 4\text{OH}^-$.

7.3. Определение стандартных электродных потенциалов

Для определения стандартных электродных потенциалов металлов ($E^0_{\text{Me}^{n+}/\text{Me}}$) собирают установку, состоящую из двух полуэлементов: металла, опущенного в раствор своей соли с активностью ионов 1 моль/л, и стандартного водородного электрода (рис. 7.4).

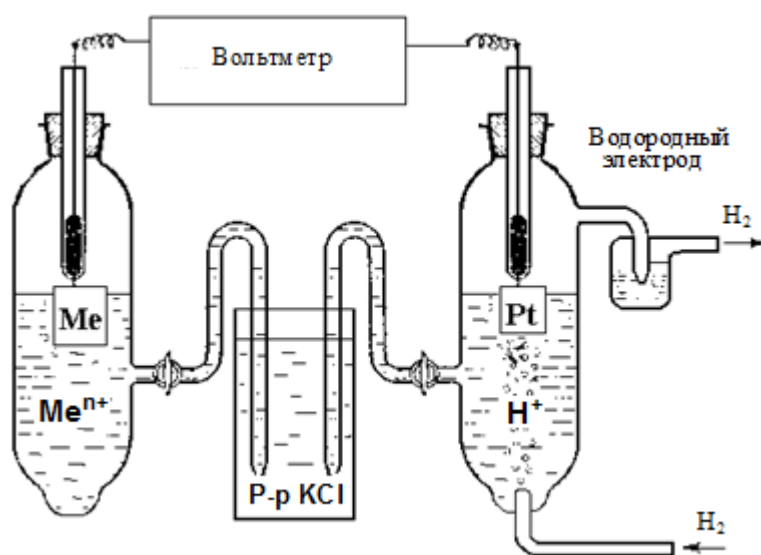


Рис. 7.4. Установка для измерения потенциала металлических электродов

Электроды замыкают через вольтметр, а растворы электролитов — через электролитический ключ (солевой мостик). Солевой мостик представляет собой стеклянную трубку, заполненную насыщенным раствором KCl. Солевой мостик позволяет растворам обмениваться ионами, но при этом сами растворы разделены и не смешиваются.

Условная схема установки записывается в виде: $\text{Me}|\text{Me}^{n+}||\text{H}^+|\text{H}_2, \text{Pt}$, где одна черта обозначает границу между металлом и раствором, а две вертикальные черты – границу между растворами (электролитический ключ).

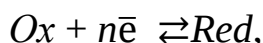
Если замкнуть оба электрода через вольтметр, то он покажет разность потенциалов между этими электродами:

$$\Delta E = E^0_{\text{Me}^{n+}/\text{Me}} - E^0_{\text{H}^+/1/2\text{H}_2},$$

в которой $E^0_{\text{H}^+/1/2\text{H}_2} = 0$, следовательно, $\Delta E = E^0_{\text{Me}^{n+}/\text{Me}}$.

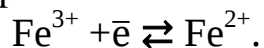
Значения стандартных потенциалов металлических электродов, измеренных при $T=298\text{K}$, $P=1 \cdot 10^5 \text{Па}$ в водных растворах при активности ионов 1 моль/л сведены в таблицы.

Понятие электродного потенциала применимо не только к металлическим электродам, но и к любой системе, содержащей в растворе окисленную и восстановленную формы частиц. В такой системе протекает две окислительно-восстановительные полуреакции, сопровождающиеся переходом электронов между участвующими в реакции частицами. В общем виде этот процесс может быть записан:



где *Ox* и *Red* – окисленная и восстановленная формы частиц; n – число электронов, участвующих в реакции.

Например, в растворе, в котором одновременно содержатся ионы Fe^{2+} и Fe^{3+} , устанавливается равновесие:



В этой системе ионы Fe^{3+} являются окисленной формой, а Fe^{2+} восстановленной формой.

Для измерения электродного потенциала в таких системах, как и в случае водородного электрода, используют инертный металл (как правило, это платина): $\text{Pt}|\text{Ox}, \text{Red}$. Материал электрода служит переносчиком электронов. Электрод отдает окислителю или принимает электроны от восстановителя в растворе. Электроды такого типа называются **окислительно-восстановительными** электродами или **редокс-электродами**. Окислительно-восстановительный потенциал, возникающий в таких системах, не зависит от материала электрода.

Значения стандартных потенциалов окислительно-восстановительных электродов, так же, как и для металлических электродов, сведены в таблицы.

Следует подчеркнуть, что значение электродного потенциала относится к равновесной реакции окисления-восстановления, поэтому потенциал имеет один и тот же знак, как в процессе окисления, так и в процессе восстановления.

7.4. Влияние внешних факторов на величину электродного потенциала

Электродные потенциалы металлов зависят от многих факторов: природы металла, температуры, активности и природы потенциалопределяющих частиц в растворе.

Данная взаимосвязь была установлена и называется **уравнением Нернста**:

$$E_{\text{Ox/Red}} = E_{\text{Ox/Red}}^0 + \frac{RT}{nF} \ln \frac{\alpha_{\text{Ox}}}{\alpha_{\text{Red}}}, \quad (7.3)$$

где α_{Ox} и α_{Red} , моль/л – активности окисленной и восстановленной формы частиц; n – число электронов, участвующих в окислительно-восстановительном процессе; $R = 8,314 \text{ Дж/моль} \cdot \text{К}$ – универсальная газовая постоянная; $T \text{ К}$ – температура; $F = 96500 \text{ Кл/моль}$ – постоянная Фарадея. По физическому смыслу F – это заряд 1 моля электронов.

При подстановке числовых значений констант R , F и с учетом перевода натурального логарифма в десятичный, а также при $T = 298 \text{ К}$ уравнение (7.3) имеет вид:

$$E_{\text{Ox/Red}} = E_{\text{Ox/Red}}^0 + \frac{0,059}{n} \lg \frac{\alpha_{\text{Ox}}}{\alpha_{\text{Red}}}, \quad (7.4)$$

В разбавленных растворах электролитов активность с достаточным приближением можно принять равной концентрации ($\alpha = C$), тогда уравнение (7.4) может быть представлено в виде:

$$E_{\text{Ox/Red}} = E_{\text{Ox/Red}}^0 + \frac{0,059}{n} \lg \frac{[\text{Ox}]}{[\text{Red}]}. \quad (7.5)$$

Для металлических электродов уравнение (7.5) упрощается:

$$E_{\text{Me}^{n+}/\text{Me}} = E_{\text{Me}^{n+}/\text{Me}}^0 + \frac{0,059}{n} \lg [\text{Me}^{n+}]. \quad (7.6)$$

Потенциал водородного электрода зависит от pH среды (с учетом того, что $\lg[H^+] = -pH$, а давление водорода $P_{H_2} = 1 \text{ атм}$) и уравнение Нернста для водородного электрода имеет вид:

$$E_{H^+/1/2H_2} = E_{H^+/1/2H_2}^0 + 0,059 \lg \frac{[H^+]}{\sqrt{P_{H_2}}} = -0,059 pH. \quad (7.7)$$

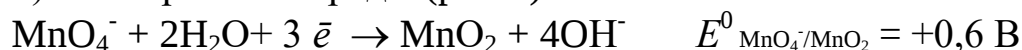
Электродный потенциал служит мерой окислительно-восстановительной способности веществ. Чем меньше значение E^0 , тем большими восстановительными свойствами обладает вещество. И, наобо-

рот, чем больше E^0 , тем выше его окислительные свойства. Кроме того, потенциал может зависеть от кислотности среды. Например, ион MnO_4^- , являясь окислителем, в зависимости от pH среды может проявлять различные окислительные свойства:

а) в кислой среде (pH < 7)



б) в нейтральной среде (pH=7)



в) в щелочной среде (pH > 7)



В кислой среде E^0 больше, следовательно, в кислой среде MnO_4^- проявляет более сильные окислительные свойства.

7.5. Направление окислительно-восстановительных реакций. Константа равновесия ОВР

Направление самопроизвольного протекания ОВР определяется по знаку изменения свободной энергии Гиббса ($\Delta G_{\text{хр}}$). Если в результате реакции свободная энергия системы убывает, то такая реакция термодинамически разрешена ($\Delta G_{\text{хр}} < 0$).

Для окислительно-восстановительных реакций существует взаимосвязь между изменением стандартной свободной энергии и электродвижущей силой:

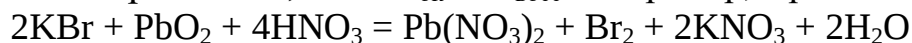
$$\Delta G^0_{\text{хр}} = -nF\Delta E^0, \quad (7.8)$$

где n – число электронов, участвующих в ОВР; ΔE^0 – разность потенциалов в окислительно-восстановительной системе; F – число Фарадея.

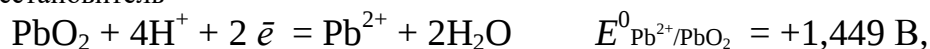
Анализ уравнения (7.8) показывает, что $\Delta G^0_{\text{хр}}$ будет отрицательной величиной (с учетом того, что n и F – константы) при условии, что разность потенциалов ΔE будет больше нуля. В свою очередь ЭДС рассчитывается как разность потенциала окислителя и восстановителя:

$$\Delta E = E_{\text{ок}} - E_{\text{восс}}. \quad (7.9)$$

Из соотношения (7.9) следует, что ОВР будет протекать самопроизвольно в прямом направлении, если $E_{\text{ок}} > E_{\text{восс}}$. Например, в реакции:



восстановитель



окислитель

потенциал окислителя $E^0_{\text{ок}}$ больше потенциала восстановителя $E^0_{\text{восс}}$, следовательно, в стандартных условиях она будет протекать самопроизвольно слева направо.

Таким образом, потенциал является мерой окислительно-восстановительной способности.

Реальные ОВР начинают протекать самопроизвольно с заметной скоростью, если ЭДС системы превышает 0,4 В.

Глубину протекания реакции характеризует константа равновесия. В случае ОВ реакций выражение константы равновесия можно получить сочетанием уравнений (3.17) и (7.8). Приравнивая правые части этих уравнений, получаем: $RT \ln K_p = nF\Delta E$, откуда следует, что

$$\ln K = \frac{nF\Delta E}{RT}. \quad (7.10)$$

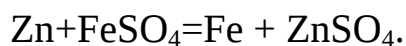
Для стандартной температуры и переходу к десятичному логарифму уравнение (7.10) преобразуется к виду:

$$\lg K = \frac{n(E_{ок} - E_{вос})}{0,059}. \quad (7.11)$$

7.6. Электрохимический ряд напряжений металлов

Электродный потенциал металлов является мерой их восстановительной способности. Если металлы расположить по возрастанию величины их стандартных электродных потенциалов, то получим электрохимический ряд напряжений металлов, в котором чем ниже значение потенциала, тем более активным является металл, т. е. обладает большей восстановительной способностью. Таким образом, металл, имеющий более отрицательное значение потенциала, может вытеснить любой другой металл, у которого потенциал более положительный, из раствора его соли.

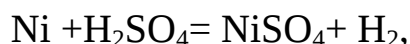
Например, цинк ($E^0_{Zn^{2+}/Zn} = -0,763В$) может вытеснить железо ($E^0_{Fe^{2+}/Fe} = -0,44В$) из раствора его соли по реакции:



Особо следует отметить, что ряд напряжений характеризует последовательность вытеснения одних металлов другими только в водных растворах, так как характеризует потенциал восстановления гидратированного иона.

Ввиду того, что ряд напряжений металлов выстроен относительно стандартного водородного электрода, металлы, стоящие до водорода, могут вытеснять его из растворов кислот.

Например, никель ($E^0_{\text{Ni}^{2+}/\text{Ni}} = -0,25\text{В}$), при взаимодействии с серной кислотой вытесняет водород по реакции:



а медь ($E^0_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}} = +0,337\text{В}$) не вступает с ней в реакцию.

7.7. Химические источники тока

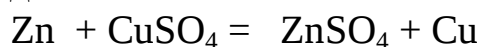
Химические источники тока (ХИТ) – это устройства, в которых химическая энергия самопроизвольных окислительно-восстановительных реакций преобразуется в электрическую энергию. Химические источники тока подразделяются на первичные (не перезаряжаемые) и вторичные (перезаряжаемые). К первичным относятся гальванические элементы (ГЭ) и топливные элементы (ТЭ). Вторичными являются аккумуляторы. В аккумуляторах используемые самопроизвольные ОВР имеют высокую степень обратимости.

Причиной возникновения и протекания электрического тока в ХИТ является разность электродных потенциалов двух окислительно-восстановительных систем. Действие химических источников тока основано на пространственном разделении окислительных и восстановительных реакций, происходящих на электродах.

7.7.1. Гальванические элементы

Простейший гальванический элемент (ГЭ) состоит из двух полуэлементов: пластин, изготовленных из различных металлов и погруженных в раствор электролита, содержащий собственные ионы. Металлические пластины соединены между собой проводником первого рода (проводом), а растворы – электролитическим ключом (солевым мостиком). Условно схема такого ГЭ записывается в виде $\text{Me}_1|\text{Me}_1^{n+}||\text{Me}_2^{m+}|\text{Me}_2$.

В качестве примера рассмотрим работу стандартного медно-цинкового гальванического элемента (элемент Даниэля – Якоби) (рис.7.5), и в основе которого лежит самопроизвольная ОВ-реакция между цинком и сульфатом меди:



Устройство состоит из цинковой пластины, опущенной в 1М раствор ZnSO_4 , и медной пластины, погруженной в 1М раствор CuSO_4 . Ме-

таллические пластины соединены между собой проводником первого рода, а растворы – электролитическим ключом. В первом полуэлементе формируется скачок потенциала за счет равновесия между атомами цинка в металле и ионами цинка в растворе:



Во втором полуэлементе потенциал возникает за счет равновесия между атомами меди в металле и ионами меди в растворе:



При замыкании внешней электрической цепи, за счет разных потенциалов на электродах, электроны от цинкового электрода переходят к медному электроду. Это приводит к нарушению исходных равновесий: в результате чего на цинковом электроде протекают процессы окисления, а на медном электроде процессы восстановления, обеспечивая поддержание их потенциалов.

В электрохимии принято электрод, на котором протекают реакции окисления, называть **анодом**, а электрод, на котором идут реакции восстановления, – **катодом**.

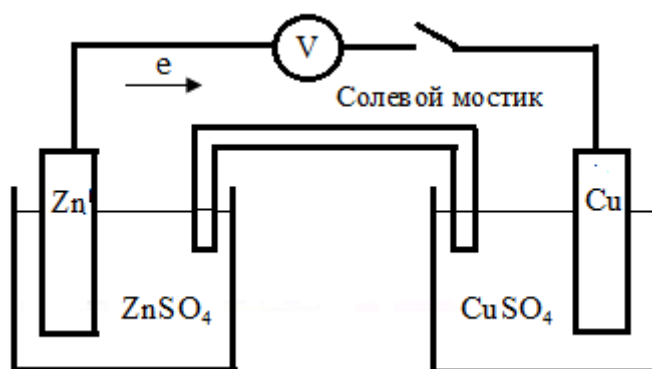


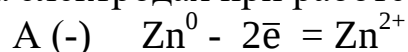
Рис. 7.5. Медно-цинковый гальванический элемент

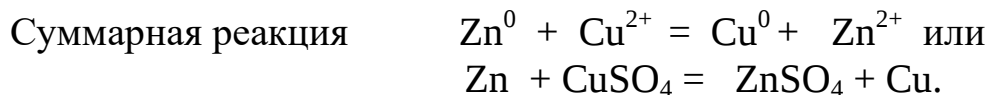
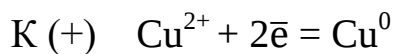
Таким образом, цинк, имеющий меньший электродный потенциал, является анодом, а медь (с наибольшим потенциалом) – катодом. При окислении цинка с его поверхности ионы Zn^{2+} , уходят в раствор. На катоде ионы Cu^{2+} из раствора восстанавливаются, при этом в растворе остаются неуравновешенными ионы SO_4^{2-} . Образовавшиеся при окислении цинка положительные ионы Zn^{2+} притягивают через солевой мостик отрицательные ионы SO_4^{2-} . В результате в растворе возникает электрический ток за счет движения отрицательных анионов, а в проводнике первого рода – за счет движения электронов.

Условно схема данного ГЭ записывается в виде:



Реакции, протекающие на электродах при работе данного ГЭ:





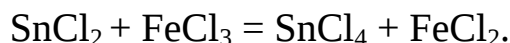
Последние две реакции, записанные в ионно-молекулярном и молекулярном виде, называются **токообразующими реакциями**.

Стандартная электродвижущая сила (ЭДС) или ΔE^0 определяется как разность потенциала окислителя и восстановителя:

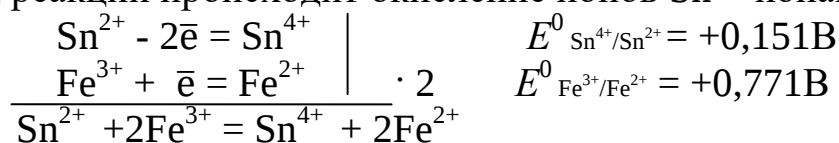
$$\Delta E^0 = E^0_{\text{катода}} - E^0_{\text{анода}} = +0,337 - (-0,763) = +1,10 \text{ В.}$$

Для повышения ЭДС можно изменить концентрацию потенциалопределяющих ионов. В медно-цинковом ГЭ, увеличивая концентрацию раствора CuSO_4 и снижая концентрацию раствора ZnSO_4 , то есть, изменяя стандартные потенциалы цинкового и медного электродов, можно повысить ЭДС на десятки милливольт.

В принципе, ГЭ можно составить на основе любой самопроизвольной ОВР. В качестве примера рассмотрим самопроизвольную ОВ реакцию в водном растворе между хлоридом 2-валентного олова и хлоридом 3-валентного железа:



В данной реакции происходит окисление ионов Sn^{2+} ионами железа Fe^{3+} :



Для получения электрического тока за счет этой реакции необходимо создать ГЭ, представленный на рис.7.6.

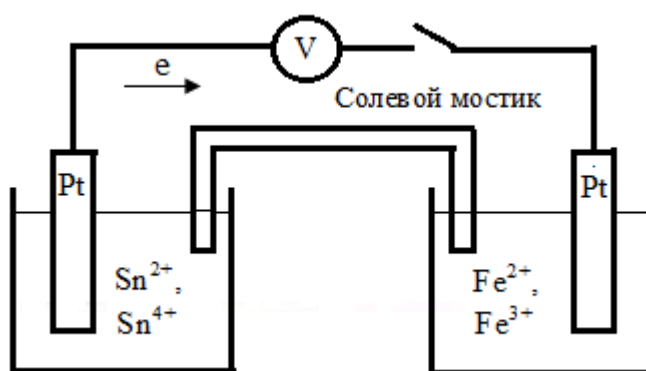
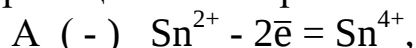


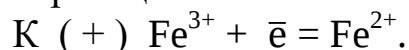
Рис. 7.6. Схема гальванического элемента из редокс-электродов

Гальванический элемент состоит из двух полуэлементов. Первый полуэлемент представляет раствор, содержащий ионы Sn^{2+} и Sn^{4+} . В раствор, в качестве электрода, опущена платиновая пластина, материал которой не принимает непосредственного участия в формировании межфазного скачка-

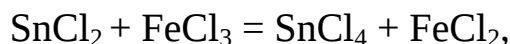
ка потенциала. Потенциалоопределяющими ионами являются ионы олова (Sn^{2+} и Sn^{4+}). Второй полуэлемент устроен аналогичным образом, но электролитом является раствор, содержащий ионы Fe^{2+} и Fe^{3+} . Каждый полуэлемент является, по сути, редокс-электродом и характеризуется своим определенным потенциалом. Электролиты соединены солевым мостиком. При замыкании электродов свободные электроны по цепи начнут перемещаться, от электрода с более отрицательным потенциалом (в данном случае это полуэлемент с ионами олова) к электроду с более положительным потенциалом (полуэлемент с ионами железа). В результате в первом полуэлементе на межфазной границе начнет протекать реакция окисления:



а во втором полуэлементе – реакция восстановления ионов железа:



Таким образом, в гальваническом элементе начнет протекать представленная ранее реакция:



но окислитель и восстановитель непосредственно друг с другом не контактируют, т.е. процессы окисления и восстановления пространственно разделены. Обмен электронами между ними происходит через внешнюю цепь, а внутренняя энергия ОВР преобразовывается в энергию постоянного тока.

ГЭ можно создать и на основе двух одинаковых электродов, но отличающихся концентрацией потенциалоопределяющих частиц, а следовательно, и потенциалами. Такие ГЭ называются **концентрационными** гальваническими элементами.

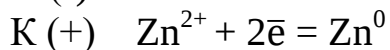
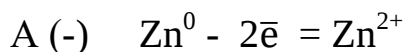
В качестве примера концентрационных ГЭ можно привести следующие системы (в скобках указаны концентрации растворов):

1) ГЭ из цинковых электродов $\text{Zn}|\text{Zn SO}_4 (0,01\text{M})||\text{Zn SO}_4 (1\text{M})|\text{Zn}$.

В правом полуэлементе концентрация ионов $[\text{Zn}^{2+}] = 1 \text{ моль/л}$, потенциал соответствует стандартному ($E^0_{\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}} = -0,763\text{В}$). В левом полуэлементе, согласно уравнению Нернста, потенциал равен:

$$\begin{aligned} E_{\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}} &= E^0_{\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}} + \frac{0,059}{n} \lg[\text{Zn}^{2+}] = -0,763 + \frac{0,059}{2} \lg 0,01 = \\ &= -0,763 - 0,059 = -0,822 \text{ В}. \end{aligned}$$

Таким образом, цинковый электрод, в левом полуэлементе имеющий меньший потенциал, будет являться анодом, а в правом полуэлементе (с наибольшим потенциалом) – катодом. Реакции, протекающие на электродах:



$\text{Zn}^0 + \text{Zn}^{2+} = \text{Zn}^{2+} + \text{Zn}^0$ – токообразующая реакция.

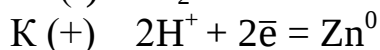
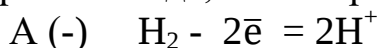
$$\text{ЭДС} = E_{\text{катода}} - E_{\text{анода}} = (-0,763) - (-0,82) = +0,057 \text{ В.}$$

2) ГЭ из водородных электродов $\text{Pt}, \text{H}_2|\text{H}^+, \text{pH}=4||^+, \text{pH}=2|\text{H}_2, \text{Pt}$.

В левом полуэлементе $E_{\text{H}^+/1/2\text{H}_2} = -0,059\text{pH} = -0,059 \cdot 4 = -0,236 \text{ В.}$

В правом полуэлементе $E_{\text{H}^+/1/2\text{H}_2} = -0,059\text{pH} = -0,059 \cdot 2 = -0,118 \text{ В.}$

Следовательно, левый элемент выступает в роли анода, а правый в роли катода, на которых протекают реакции:



$\text{H}_2 + 2\text{H}^+ = 2\text{H}^+ + \text{H}_2$ – токообразующая реакция.

$$\text{ЭДС} = E_{\text{катода}} - E_{\text{анода}} = (-0,118) - (-0,236) = +0,118 \text{ В.}$$

В случае концентрационных ГЭ различие между электродными потенциалами незначительно, поэтому ЭДС в них имеет невысокие значения.

Гальванические элементы получили широкое применение в качестве источников энергии, в первую очередь из-за их портативности и мобильности. Промышленность выпускает огромное количество разнотипных ГЭ. Они отличаются конструкцией, составом электролитов и другими параметрами. Вместе с этим все химические источники тока, работающие по принципу ГЭ, не свободны от недостатков: стоимость веществ, необходимых для их работы достаточно высока, а отношение количества энергии, которую может дать элемент, к его массе мало.

7.7.2. Топливные элементы

Гальванические элементы, в которых реагентами служат традиционные виды топлива (H_2 , CH_4 и др.), называют **топливными элементами** (ТЭ). Поскольку горение представляет собой окислительно-восстановительную реакцию, то ее можно использовать для прямого получения электрического тока в гальваническом элементе. В качестве окислителя в большинстве ТЭ используется либо чистый кислород, либо кислород из воздуха.

В ТЭ вещества для электрохимической реакции подаются в него по мере необходимости, а продукты реакции отводятся. При необходимости отключить такой элемент подача реагентов прекращается.

Наиболее разработанными конструкциями являются водород – кислородные ТЭ. Простейшая схема водород – кислородного ТЭ показана на рис. 7.7. Устройство состоит из трех камер, разделенных водородным и

кислородным электродами. Между электродами расположена камера для электролита (~25% раствор KOH). Электроды представляют собой пористые блоки, получаемые прессованием и спеканием металлических порошков (чаще всего используется никелевый порошок). В электрод введен катализатор. Электроды укрепляют в ячейке так, чтобы с одной стороны они соприкасались с раствором электролита. Через обратную сторону к электродам подаются газы: к одному – водород, к другому – кислород. Газы нагнетают под слегка повышенным давлением, так что они частично вытесняют электролит из пор электродов. Таким образом, внутри пористого электрода создаются участки контакта трех фаз – твердого электрода, жидкого электролита и газообразного реагента (водорода или кислорода). Вблизи этих так называемых трехфазных границ раздела и происходит токообразующая электрохимическая реакция. От электродов ток с помощью специальных токоотводов отводится во внешнюю цепь.

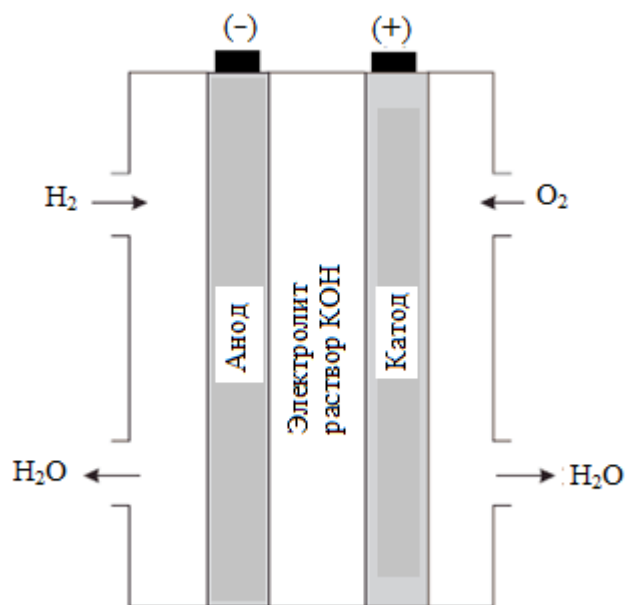
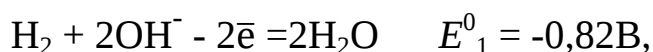
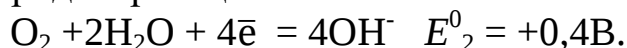


Рис. 7.7. Схема водород-кислородного топливного элемента

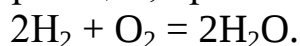
В процессе работы в водородном электроде идет реакция окисления газообразного водорода:



а в кислородном электроде – реакция восстановления кислорода:



Суммарная токообразующая реакция, протекающая в ТЭ:



Стандартная ЭДС ТЭ: $\Delta E = E_2^0 - E_1^0 = +0,4 - (-0,82) = +1,23\text{В}.$

Образующиеся в результате реакции пары воды отводятся из ТЭ.

Отличием топливных элементов от прочих генераторов электроэнергии является то, что за время работы они не сжигают топливо. Электричество в топливных элементах вырабатывается в результате бесшумной электрохимической реакции. Химическая энергия топлива в таких устройствах преобразуется напрямую в электричество, тепло и воду, что обеспечивает экологичность процесса.

Срок службы ТЭ, как правило, ограничен сроком службы электродов. В процессе эксплуатации вместе с недостаточно очищенными реагентами в зону реакции попадают посторонние вещества. Некоторые из них оказываются каталитическими ядами. Их действие постепенно приводит к необратимому отравлению электродов-катализаторов и снижает их каталитическую активность, что, в итоге, заканчивается выходом из строя всей системы.

Применение ТЭ необычайно широко и имеет большие перспективы. Они используются в космосе, на подводных лодках, в качестве источника электроэнергии в электромобилях, в качестве мощных стационарных источников тока и др.

7.7.3. Аккумуляторы

Аккумуляторы относятся к перезаряжаемым источникам тока. В них внутренняя энергия обратимых окислительно-восстановительных реакций непосредственно преобразуется в энергию постоянного электрического тока. Одна из реакций, осуществляемая за счет внешнего источника постоянного тока, обеспечивает превращение электрической энергии в химическую и накопление последней. Этот процесс называется «зарядка» аккумулятора. Обратная реакция обеспечивает протекание электрического тока во внешней цепи за счет превращения накопленной химической энергии в электрическую. Данный процесс называется «разрядка» аккумулятора. После разрядки работоспособность аккумулятора восстанавливается вновь за счет процесса зарядки. На практике широкое применение получили кислотные и щелочные аккумуляторы.

Рассмотрим принцип работы на примере кислотного свинцового аккумулятора.

Ячейка представляет собой емкость, заполненную 30%-ным раствором серной кислоты, в которую помещены отрицательный (I) и положительный (II) электроды, разделенные специальной мембраной. Основой обоих электродов является металлическая решетка из сплава свинец-сурьма (Pb-Sb), обладающая хорошей механической прочностью. Активной массой отрицательного электрода (анода) является свинцовая губка

(вспененный свинец с большой удельной поверхностью). Положительный электрод (катод) изготовлен из двуокиси свинца (PbO_2). Мембрана предотвращает короткие замыкания между электродами.

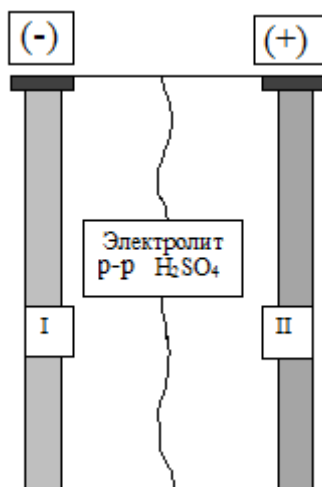
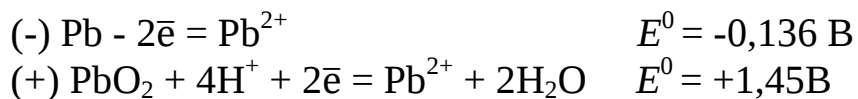


Рис. 7.8. Схема элементарной ячейки кислотного аккумулятора

Схему аккумулятора при разрядке можно представить следующим образом:



В процессе разряда аккумулятора на его отрицательном электроде протекает реакция окисления свинца, а на положительном — реакция восстановления двуокиси свинца:



В обоих процессах продуктом реакций является труднорастворимый сульфат свинца (PbSO_4).

Токообразующая реакция представляет взаимодействие свинца с двуокисью свинца в кислой среде:



На практике часто о степени разряженности аккумулятора судят по плотности электролита. Чем меньше плотность, тем сильнее разряжено устройство.

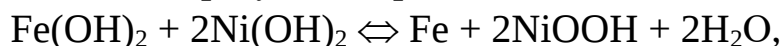
При зарядке аккумуляторные клеммы подсоединяются к клеммам источника постоянного тока с соблюдением полярности. В процессе заряда все перечисленные реакции начинают протекать в обратном направле-

нии. На отрицательных пластинах образуется свинец, а на положительных – двуокись свинца, т.е. нарабатывается исходная активная масса.

Среди множества щелочных аккумуляторов следует выделить железо-никелевые, никель-кадмиевые и серебряно-цинковые системы. В щелочных аккумуляторах электролитом является раствор щелочи. Например, в железо-никелевом аккумуляторе электролитом является концентрированный раствор КОН. Схема аккумулятора следующая:



Заряд и разряд происходят в результате реакции:



что соответствует восстановлению Fe^{2+} до Fe^0 и окислению Ni^{2+} до Ni^{3+} при заряде и обратным процессам при разряде.

Преимущество щелочных аккумуляторов, по сравнению со свинцовым кислотным аккумулятором, в том, что они имеют больший срок службы.

Одним из видов аккумуляторов являются аккумуляторы, в которых в качестве анодов используются высокоактивные щелочные металлы, а в качестве катодов – сложные оксидные системы. Особняком стоят литий-ионные аккумуляторы. В них реализованы все достоинства литиевых систем, но исключается возгорание при попадании воздуха или влаги.

7.8. Электролиз

Электролиз – это окислительно-восстановительный процесс, протекающий под действием постоянного электрического тока.

При электролизе энергия электрического тока превращается в химическую энергию, вследствие чего становится возможным осуществление несамопроизвольного процесса. Путем электролиза можно проводить реакции, которые химическим путем при обычной температуре не идут.

Электролиз используют в промышленности: для получения металлов из солевых расплавов (например, Al, Mg, Ti и др.); для очистки металлов от примесей (электрорафинирование); для получения водорода и кислорода из воды; хлора и щелочей из раствора NaCl и получения многих других веществ.

В технике электролиз нашел применение для нанесения гальванопокрытий на металлические и пластмассовые изделия, а также в гальванопластике. Гальванопластика позволяет получить очень тонкостенные изделия с толщиной, исчисляемой микронами. Электролиз используют для изготовления печатных плат.

Процессы электролиза осуществляются в устройствах, называемых **электролизерами**, конструкция которых в каждом случае индивидуальна. Простейший электролизер (рис.7.9) представляет собой емкость, запол-

ненную электролитом, в который опущены два электрода: анод подсоединен к положительному полюсу источника тока (+), а катод подсоединен к отрицательному полюсу (-). На аноде протекают реакции окисления, а на катоде – восстановления. Чтобы исключить взаимодействие анодных и катодных продуктов, электролизеры разделяются специальными диафрагмами, изготовленными из инертных материалов (керамики, пластмасс, асбеста и др.).

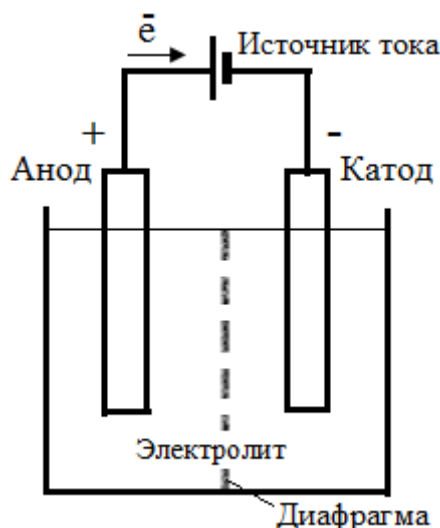


Рис. 7.9. Схема устройства электролизера с диафрагмой

Классификация процессов электролиза довольно затруднена, однако наиболее общей может служить разделение его на электролиз растворов с растворимыми и нерастворимыми анодами. В первом случае материал анода является участником электродных процессов, а во втором – токоподводом и катализатором.

В качестве растворимых анодов при электролизе водных растворов могут выступать металлы, стоящие в ряду напряжений после алюминия до платины. В роли нерастворимых анодов используются благородные металлы (Pt, Au, Ir), графит, всевозможные оксидные композиты на основе марганца, свинца, титана и т.д.

В качестве катодов можно использовать любой из невосстанавливаемых материалов (графит, титан, сталь, медь, никель и др.).

Схема электролизера может быть представлена в виде:

(-) Катод | Электролит | Анод (+),

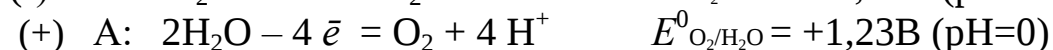
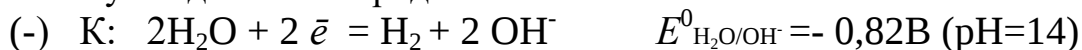
где вертикальная черта означают границу электрод - электролит.

Электролитами могут служить растворы или расплавы.

Для определения продуктов электролиза и самой окислительно-восстановительной реакции необходимо составить «схему электролиза». Она включает в себя несколько последовательных действий:

1. Представить электролит в виде ионов. В растворе или расплаве электролита ионы находятся в хаотичном движении. Под действием электрического тока ионы приобретают направленное движение: катионы направляются к отрицательно заряженному электроду (катоде), анионы – к положительно заряженному электроду (аноду).

При электролизе **водных растворов** следует учитывать реакции разряда молекул воды на электродах:



2. Написать реакции восстановления и окисления ионов (и воды, в случае электролиза водного раствора) на катоде и аноде с указанием их потенциалов.

3. Определить, к какому типу относится анод. В случае растворимого анода написать анодную реакцию его окисления с указанием потенциала. Материал катода непосредственного участия в реакции восстановления не принимает.

Возможные на электродах реакции называются **конкурирующими**.

Сравнив электродные потенциалы реакций, установить очередность протекания конкурирующих реакций на электродах. На катоде первой будет идти реакция с наибольшим потенциалом, а на аноде – с наименьшим.

4. В выбранных реакциях при помощи коэффициентов уравнивать число электронов и сложить эти реакции. Полученная реакция и будет той самопроизвольной ОВР, которая идет под действием электрического тока.

Использование стандартных электродных потенциалов для определения последовательности электродных реакций условно, так как прохождение тока через электролизер сопровождается поляризацией электродов. Результатом поляризации является смещение электродных потенциалов: у анода – в положительную сторону, а у катода – в отрицательную. Кроме того, степень смещения этих потенциалов зависит от материала электродов. Это объясняется тем, что электроды являются не только токоподводами, но и выполняют роль катализаторов электродных реакций. Очевидно, что каталитическая активность различных материалов по отношению к конкретной реакции является различной. Степень затрудненности электродных реакций на электродах из различных материалов оценивается параметром, называемым **перенапряжением** (η , В).

Перенапряжения катодного выделения металлов сравнительно невелики.

С высоким перенапряжением, как правило, протекает процесс образования газов, таких как водород и кислород. Минимальное перенапряжение водорода на катоде в кислых растворах наблюдается на платине ($\eta=0,1\text{В}$), а максимальное – на свинце, цинке, кадмии и ртути. Перенапряжение изменяется при замене кислых растворов на щелочные. Например, на платине в щелочной среде перенапряжение водорода $\eta=0,31\text{ В}$.

Анодное выделение кислорода также связано с перенапряжением. Минимальное перенапряжение выделения кислорода наблюдается на Pt-электродах ($\eta=0,7\text{ В}$), а максимальное – на цинке, ртути и свинце.

7.8.1. Схема электролиза водных растворов с растворимым анодом

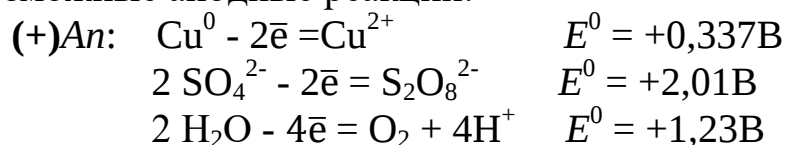
Рассмотрим несколько примеров электролиза с медным анодом.

Электролиз раствора сульфата меди с медным анодом и угольным катодом

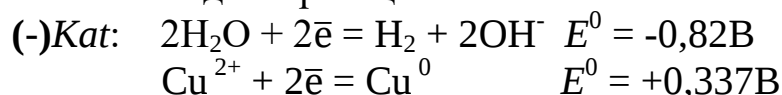
Схема электролизера: $(-) \text{C}_{\text{графит}} | \text{CuSO}_4(\text{раствор}) | \text{Cu} (+)$

1. В водном растворе сульфат меди полностью диссоциирует на ионы $\text{CuSO}_4 \rightarrow \text{Cu}^{2+} + \text{SO}_4^{2-}$, таким образом, в электролите присутствуют три вида частиц, способных участвовать в электродных реакциях: ионы Cu^{2+} , SO_4^{2-} и молекулы H_2O . Металлическая медь, из которой сделан анод, способна окисляться.

2. Возможные анодные реакции:

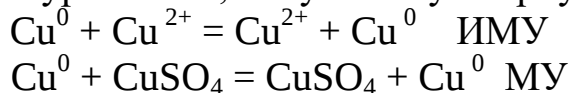


Возможные катодные реакции:



3. Сравнив потенциалы реакций, делаем вывод, что на аноде будет протекать первая реакция, так как потенциал этого процесса меньше, чем потенциал других процессов, а на катоде – вторая реакция, так как ее потенциал наибольший.

4. Сложив эти уравнения, получаем суммарную реакцию электролиза:



Полученная реакция является самопроизвольной ОВР, которая идет под действием электрического тока. В процессе электролиза происходит перенос меди с анода на катод.

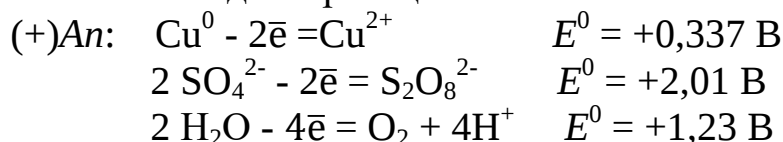
В промышленности такой электролиз используется для высокой степени очистки меди от примесей.

Электролиз раствора сульфата меди с медным анодом и железным катодом

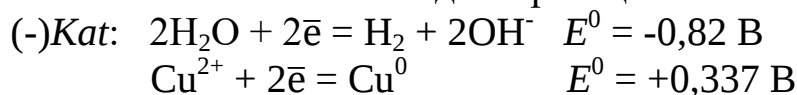
Схема электролизера: (-) Fe | CuSO_{4(раствор)} | Cu (+).

1. В водном растворе сульфат меди полностью диссоциирует на ионы CuSO₄ → Cu²⁺ + SO₄²⁻, таким образом, в электролите присутствуют три вида частиц, способных участвовать в электродных реакциях: ионы Cu²⁺ и SO₄²⁻ и молекулы H₂O. Металлическая медь, из которой сделан анод, также способна окисляться.

2. Возможные анодные реакции:

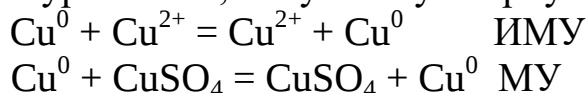


Катод, сделанный из железа, не принимает участия в реакциях восстановления. Возможные катодные реакции:



3. На основании потенциалов реакций, делаем вывод, что на аноде будет протекать первая реакция, а на катоде – вторая реакция.

4. Сложив эти уравнения, получим суммарную реакцию электролиза:



Эта запись означает, что полученные при растворении медного анода ионы меди Cu²⁺ под действием электрического поля мигрируют к железному катоду и восстанавливаются (осаждаются) на нем. В результате стальная деталь, являющаяся катодом, покрывается слоем металлической меди.

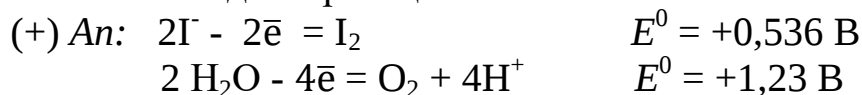
7.8.2. Схема электролиза с нерастворимым анодом

Электролиз водного раствора иодида натрия NaI с угольными электродами

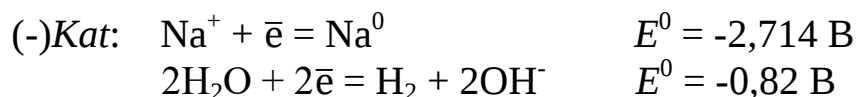
Схема электролизера: (-) C_{графит} | NaI_(раствор) | C_{графит} (+).

1. В водном растворе иодид натрия полностью диссоциирует на ионы NaI → Na⁺ + I⁻, следовательно, в электролите присутствуют три вида частиц, способных участвовать в электродных реакциях: ионы Na⁺ и I⁻ и молекулы воды H₂O. Анодный графит является инертным (нерастворимым) электродом.

2. Возможные анодные реакции:

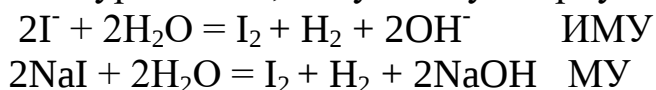


Возможные катодные реакции:



3. Сравнив потенциалы реакций, делаем вывод, что на аноде будет протекать первая реакция, так как ее потенциал наименьший, а на катоде – вторая, так как ее потенциал наибольший.

4. Сложив эти уравнения, получим суммарную реакцию электролиза:



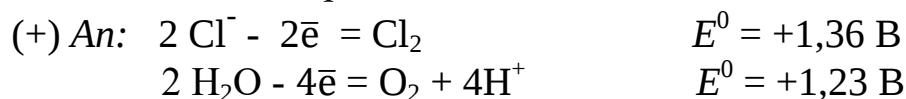
В результате электролиза водного раствора иодида натрия с нерастворимым угольным анодом в анодном пространстве электролизера образуется молекулярный иод, а в прикатодном пространстве – раствор гидроксида натрия и газообразный водород.

Электролиз водного раствора хлорида натрия NaCl с угольными электродами

Схема электролизера: (-) C_{графит} | NaCl_(раствор) | C_{графит} (+).

1. В водном растворе хлорид натрия полностью диссоциирует на ионы NaCl → Na⁺ + Cl⁻, следовательно, в электролите присутствуют три вида частиц, способных участвовать в электродных реакциях: молекулы воды H₂O, ионы Na⁺ и Cl⁻. Угольный анод является инертным (нерастворимым) электродом.

2. Возможные анодные реакции:



Возможные катодные реакции:

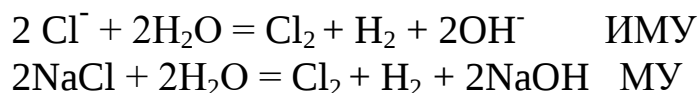


3. На аноде в конкурирующих реакциях образуются газы, выделение которых сопровождается высоким перенапряжением, особенно для кислорода. На угольном электроде для кислорода η=1,17В. Таким образом, потенциал реакции выделения кислорода составляет:

$$E = E^0 + \eta = 1,23 + 1,17 = 2,4 \text{ В.}$$

С учетом этого, наименьший потенциал имеет первая реакция, в которой выделяется хлор. На катоде наибольший потенциал у второй реакции, в которой выделяется водород.

4. Сложив выбранные уравнения, получим суммарную реакцию электролиза:



В результате электролиза водного раствора хлорида натрия на аноде образуется молекулярный хлор, на катоде – водород, а в прикатодном пространстве – раствор гидроксида натрия.

7.8.3. Схема электролиза расплава

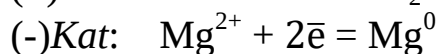
Для получения активных металлов, которые невозможно выделить из водных растворов их солей, используют электролиз их солевых расплавов. Технологически электролиз расплавов – довольно сложный процесс, требующий большого расхода энергии.

Реальные процессы на электродах и в электролите при электролизе расплавов несколько отличаются от приведенной далее упрощенной схемы.

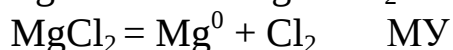
Электролиз расплава хлорида магния с угольными электродами

Схема электролизера: (-) C_{графит} | MgCl₂(расплав) | C_{графит} (+)

При высокой температуре кристаллическая решетка хлорида магния разрушается $\text{MgCl}_2 \rightarrow \text{Mg}^{2+} + 2\text{Cl}^-$, поэтому в расплаве ионы Mg^{2+} и Cl^- находятся в свободном состоянии. Под действием электрического поля катионы Mg^{2+} будут двигаться к катоду, анионы Cl^- – к аноду:



Суммарная реакция электролиза:



В процессе электролиза магний получают в жидком виде. Для исключения обратного процесса хлорирования магния, выделяющимся на аноде хлором, прикатодное и прианодное пространства разделяют диафрагмой.

7.9. Напряжение разложения

Минимальная разность потенциалов, которую нужно создать между электродами, чтобы начался электролиз, называется **напряжением разложения электролита**. Теоретическое напряжение разложения равно разности потенциалов разряда ионов на электродах:

$$U_{\text{теор.}} = E_a - E_k, \quad (7.12)$$

где E_a , E_k – электродные потенциалы анодного и катодного процесса соответственно.

На практике напряжение электролиза U складывается из разности равновесных потенциалов E , с учетом перенапряжения на аноде и катоде и

омического падения напряжения в проводниках первого и второго рода $I(r_1 + r_2)$:

$$U = (E_a + \eta) - (E_k - \eta) + I(r_1 + r_2). \quad (7.13)$$

В отсутствие перенапряжения на электродах напряжение разложения равно сумме теоретического напряжения разложения и омического падения напряжения в проводниках первого и второго рода.

7.10. Законы Фарадея

Так как прохождение электрического тока через электрохимическую систему связано с химическими превращениями, то между количеством прошедшего электричества и количеством прореагировавших веществ существует определенная связь. Эта связь установлена Фарадеем.

Первый закон Фарадея: *Количества веществ, превращенных при электролизе, пропорциональны количеству электричества, прошедшего через электролит.* Этот закон можно представить уравнением:

$$m = kQ = kIt, \quad (7.14)$$

где m , г – масса вещества; k – электро-химический эквивалент; Q , Кл – количество электричества; I , А – сила тока; t , с – время, с.

Электрохимический эквивалент равен теоретической массе прореагировавшего или образовавшегося на электроде вещества при прохождении 1-го фарадея (F) электричества.

Второй закон Фарадея: *При прохождении одного и того же количества электричества через различные электролиты количества веществ, подвергшихся превращению у электродов, пропорциональны их химическим эквивалентам ($\mathcal{E}$):*

$$\frac{m_1}{m_2} = \frac{\mathcal{E}_1}{\mathcal{E}_2}, \quad (7.15)$$

Химический эквивалент определяется по формуле:

$$\mathcal{E} = \frac{M}{n}, \quad (7.16)$$

где M (г/моль) – молярная масса вещества; n , моль⁻¹ – число электронов в полуреакции.

Экспериментально установлено, что для выделения на электроде одного эквивалента вещества, необходимо затратить одно и то же количество электричества, равное ~96500 Кл. Оно получило название **постоянной Фарадея F** : $F = 96500$ Кл /моль или $F = 26,8$ А·ч /моль.

На основании второго закона Фарадея можно записать:

$$k = \frac{M}{nF}. \quad (7.17)$$

Объединяя выражения (7.14) и (7.17), получаем соотношение:

$$m_{\text{теор}} = \frac{MIt}{nF}. \quad (7.18)$$

На практике вследствие протекания параллельных окислительно-восстановительных процессов на электродах образуется меньше вещества, чем соответствует прошедшему через раствор электричеству.

Для характеристики потерь электричества при электролизе введено понятие **выход по току** (Вт). **Выходом по току** называется выраженное в процентах отношение количества, фактически полученного продукта электролиза $m_{\text{факт}}$, к теоретически рассчитанному $m_{\text{теор}}$, соответствующему количеству прошедшего электричества:

$$\text{Вт} = \frac{m_{\text{факт}}}{m_{\text{теор}}} 100\%. \quad (7.19)$$

Сочетая уравнения (7.18) и (7.19), получаем выражение для расчета фактической массы вещества, прореагировавшего на электродах:

$$m_{\text{факт}} = \frac{MIt}{nF} \text{Вт}. \quad (7.20)$$

Если необходимо рассчитать объем образовавшегося в электродной реакции газа, то уравнение (7.20) может быть преобразовано к виду:

$$V_{\text{факт}} = \frac{V_m It}{nF} \text{Вт}, \quad (7.21)$$

где V_m (л/моль) – молярный объем – 22,4 л/моль.

Примеры решения задач

Пример 7.1. Рассчитать потенциалы следующих электродов:

1. Zn-электрода, погруженного в раствор ZnSO_4 с концентрацией 0,01 моль/л;
2. водородного электрода, в котором $\text{pH} = 3$;
3. редокс-электрода $\text{Pt}|\text{Fe}^{3+}, \text{Fe}^{2+}$ с концентрацией ионов $[\text{Fe}^{3+}] = 0,01$ моль/л и $[\text{Fe}^{2+}] = 0,1$ моль/л.

Решение. Потенциалы электродов рассчитываются по уравнению Нернста.

1. Потенциал Zn-электрода:

$$\begin{aligned} E_{\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}} &= E_{\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}}^0 + \frac{0,059}{n} \lg[\text{Zn}^{2+}] = -0,763 + \frac{0,059}{2} \lg 0,01 = \\ &= -0,763 - 0,059 = -0,822 \text{ В}. \end{aligned}$$

2. Потенциал водородного электрода:

$$E_{\text{H}^+/\frac{1}{2}\text{H}_2} = -0,059\text{pH} = -0,059 \cdot 3 = -0,177\text{В}.$$

3. Потенциал редокс-электрода $\text{Pt}|\text{Fe}^{3+}, \text{Fe}^{2+}$:

$$E_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}} = E^0_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}} + \frac{0,059}{n} \lg \frac{[\text{Fe}^{3+}]}{[\text{Fe}^{2+}]} = +0,771 + 0,059 \lg \frac{0,01}{0,1} = +0,712\text{В}.$$

Пример 7.2. Напишите катодный и анодный процессы и уравнение токообразующей реакции в свинцово-цинковом гальваническом элементе при $T = 298\text{К}$, в котором $[\text{Zn}^{2+}] = 0,1\text{моль/л}$, $[\text{Pb}^{2+}] = 0,01\text{моль/л}$. Составьте схему гальванического элемента. Укажите направление движения электронов при замыкании цепи. Рассчитайте ЭДС.

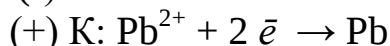
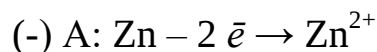
Решение. Поскольку концентрации потенциалопределяющих ионов отличаются от 1 моль/л, рассчитаем значения электродных потенциалов цинка и свинца по уравнению Нернста для металлических электродов:

$$E_{\text{Me}^{n+}/\text{Me}} = E^0_{\text{Me}^{n+}/\text{Me}} + \frac{0,059}{n} \lg [\text{Me}^{n+}].$$

$$E_{\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}} = -0,763 + \frac{0,059}{2} \lg 0,1 = -0,763 + \frac{0,059}{2} (-1) = -0,792\text{В},$$

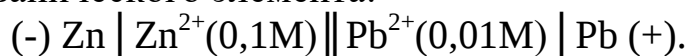
$$E_{\text{Pb}^{2+}/\text{Pb}} = -0,126 + \frac{0,059}{2} \lg 0,01 = -0,126 + \frac{0,059}{2} (-2) = -0,185\text{В}.$$

Сравнивая потенциалы цинкового и свинцового электродов, определяем, что анодом является цинковый электрод с меньшим значением потенциала, а катодом – свинцовый электрод. Реакции, протекающие на электродах:



Уравнение токообразующей реакции: $\text{Zn} + \text{Pb}^{2+} \rightarrow \text{Zn}^{2+} + \text{Pb}$.

Схема гальванического элемента:

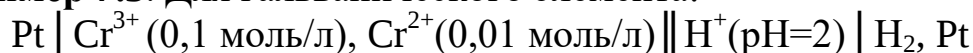


При замыкании цепи, электроны во внешней цепи пойдут от отрицательно заряженного электрода к положительно заряженному электроду, т. е. – от цинка к свинцу.

Рассчитываем ЭДС гальванического элемента:

$$\text{ЭДС} = E_{\text{катода}} - E_{\text{анода}} = E_{\text{Pb}^{2+}/\text{Pb}} - E_{\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}} = -0,185 - (-0,792) = 0,607\text{В}.$$

Пример 7.3. Для гальванического элемента:



написать уравнения электродных процессов, составить уравнение токообразующей реакции, указать полярность электродов. Определить направление движения электронов во внешней цепи. Рассчитать ЭДС.

Решение. Данный гальванический элемент составлен из окислительно-восстановительного и водородного электродов. Поскольку концентрации потенциалопределяющих ионов отличаются от 1 моль/л, рассчитаем значения электродных потенциалов.

Потенциал окислительно-восстановительного электрода определяем по уравнению Нернста:

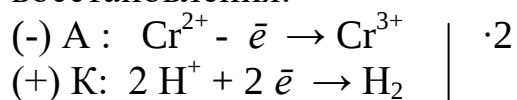
$$E_{\text{Cr}^{3+}/\text{Cr}^{2+}} = E^0_{\text{Cr}^{3+}/\text{Cr}^{2+}} + \frac{0,059}{n} \lg \left[\frac{\text{Cr}^{3+}}{\text{Cr}^{2+}} \right]$$

$$E_{\text{Cr}^{3+}/\text{Cr}^{2+}} = -0,408 + \frac{0,059}{1} \lg \frac{[0,1]}{[0,01]} = -0,408 + 0,059 \cdot 1 = -0,349 \text{ В.}$$

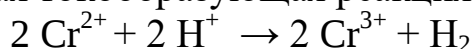
Потенциал водородного электрода, в зависимости от pH, рассчитываем по уравнению Нернста:

$$E_{\text{H}^+/\frac{1}{2}\text{H}_2} = -0,059 \text{ pH} = -0,059 \cdot 2 = -0,118 \text{ В.}$$

Определяем катод и анод. Поскольку окислительно-восстановительный электрод имеет меньший потенциал, то в гальваническом элементе он будет анодом (отрицательный полюс), а водородный электрод – катодом (положительный полюс). После замыкания цепи на первом электроде будет протекать процесс окисления, на втором – процесс восстановления:



Суммарная токообразующая реакция описывается уравнением:



Электроны при замыкании внешней цепи будут двигаться от отрицательного полюса к положительному: от хромового окислительно-восстановительного электрода к водородному.

Рассчитываем ЭДС гальванического элемента:

$$\Delta E^0 = E^0_{\text{катода}} - E^0_{\text{анода}} = -0,118 - (-0,349) = 0,231 \text{ В.}$$

Пример 7.4. Какие процессы протекают на электродах в концентрационном гальваническом элементе, с цинковыми электродами, если у одного из электродов концентрация ионов цинка (Zn^{2+}) равна 1 моль/л, а у другого – 0,0001 моль/л? Напишите схему ГЭ и рассчитайте ЭДС.

Решение. Концентрационный гальванический элемент состоит из одинаковых электродов, погруженных в растворы своих солей различной концентрации. Определим потенциалы обоих электродов. Так как концентрация ионов цинка у первого электрода равна 1 моль/л, то потенциал его будет равен стандартному потенциалу цинкового электрода: $E^0_{\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}} = -0,763 \text{ В.}$

Потенциал второго электрода рассчитаем по уравнению Нернста:

$$E_{\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}} = -0,763 + \frac{0,059}{2} \lg 0,0001 = -0,763 + \frac{0,059}{2} (-4) = -0,881 \text{ В.}$$

Первый электрод с меньшим потенциалом является катодом, второй – анодом. Реакции, протекающие на электродах:

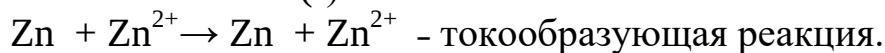
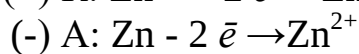
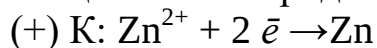
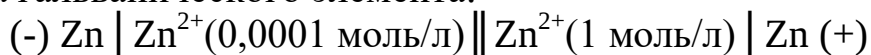


Схема гальванического элемента:

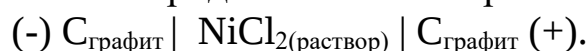


Рассчитываем ЭДС гальванического элемента:

$$\Delta E^0 = E^0_{\text{катода}} - E^0_{\text{анода}} = -0,763 - (-0,881) = 0,122 \text{ В.}$$

Пример 7.5. Составьте схему электролиза водного раствора хлорида никеля (NiCl_2) с инертными электродами. Вычислите массу вещества и объем газа, выделившихся на электродах, если время электролиза составляет 50 мин, а сила тока 3 А. Какие вещества будут выделяться на электродах, если заменить инертный анод на марганцевый?

Решение. Предположим, что в качестве инертного анода и катода используются угольные электроды. Схема электролизера:



1. В водном растворе хлорид никеля полностью диссоциирует на ионы: $\text{NiCl}_2 \rightarrow \text{Ni}^{2+} + \text{Cl}^-$, таким образом, в электролите присутствуют три вида частиц, способных участвовать в электродных реакциях (ионы Ni^{2+} , Cl^- и молекулы воды H_2O). Графит является инертным электродом.

2. Возможные анодные реакции:



Возможные катодные реакции:



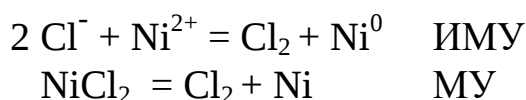
3. На аноде в конкурирующих реакциях выделяются газы, которые сопровождаются высоким перенапряжением, особенно для кислорода. На угольном электроде для кислорода $\eta = 1,17 \text{ В}$. Таким образом, потенциал реакции выделения кислорода составляет:

$$E = E^0 + \eta = 1,23 + 1,17 = 2,4 \text{ В.}$$

С учетом этого, наименьший потенциал имеет первая реакция, в которой выделяется хлор.

На катоде наибольший потенциал у первой реакции, в которой выделяется никель.

4. Сложив выбранные уравнения, получим суммарную реакцию электролиза:



Таким образом, при электролизе водного раствора хлорида никеля на аноде образуется молекулярный хлор, на катоде – осаждается никель.

Масса никеля рассчитывается по первому закону Фарадея:

$$m_{\text{Ni}} = \frac{MIt}{nF} = \frac{58,7 \cdot 3 \cdot 50 \cdot 60}{2 \cdot 96500} = 2,74 \text{ г.}$$

Масса кислорода рассчитывается по второму закону Фарадея (7.18):

$$\frac{m_{\text{Ni}}}{m_{\text{O}_2}} = \frac{\mathcal{E}_{\text{Ni}}}{\mathcal{E}_{\text{O}_2}}, \quad \text{откуда} \quad m_{\text{O}_2} = \frac{m_{\text{Ni}} \cdot \mathcal{E}_{\text{O}_2}}{\mathcal{E}_{\text{Ni}}},$$

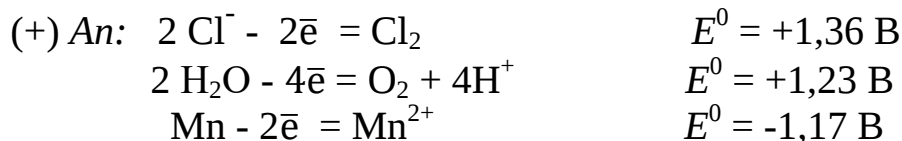
где эквивалентные массы никеля и кислорода соответственно равны:

$$\mathcal{E}_{\text{Ni}} = \frac{M_{\text{Ni}}}{n} = \frac{58,7}{2} = 29,35 \text{ г/моль}, \quad \mathcal{E}_{\text{O}_2} = \frac{32}{4} = 8 \text{ г/моль}.$$

Таким образом, $m_{\text{O}_2} = \frac{2,74 \cdot 8}{29,35} = 0,747 \text{ г}$, или в литрах:

$$V = v \cdot V_M = \frac{m}{M} V_M = \frac{0,747}{32} 22,4 = 0,52 \text{ л.}$$

При замене угольного анода на марганцевый возможно его окисление. Таким образом, к двум конкурирующим реакциям на аноде добавляется реакция окисления марганца:



Последняя реакция имеет меньший потенциал, поэтому при электролизе раствора NiCl_2 марганцевый электрод будет окисляться, и в прианодном пространстве образуется хлорид марганца.

Суммарная реакция электролиза: $\text{NiCl}_2 + \text{Mn} = \text{Ni} + \text{MnCl}_2$.

Индивидуальные задания по теме

ОСНОВЫ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИХ ПРОЦЕССОВ

1. Для гальванического элемента определить катод и анод и указать полярность электродов и направление движения электронов во внешней цепи. Написать уравнения реакций, протекающих на электродах, и уравнение токообразующей реакции. Рассчитать ЭДС:

1. $\text{Fe} | \text{Fe}^{+2} (1 \text{ моль/л}) || \text{Ag}^+ (0,1 \text{ моль/л}) | \text{Ag}$
2. $\text{Cr} | \text{Cr}^{+3} (2 \text{ моль/л}) || \text{Cd}^{+2} (1 \text{ моль/л}) | \text{Cd}$
3. $\text{Al} | \text{Al}^{+3} (2 \text{ моль/л}) || \text{Cd}^{+2} (0,1 \text{ моль/л}) | \text{Cd}$
4. $\text{Ni} | \text{Ni}^{+2} (0,1 \text{ моль/л}) || \text{Cu}^{+2} (0,01 \text{ моль/л}) | \text{Cu}$

5. $\text{Mg}|\text{Mg}^{+2} (1 \text{ моль/л}) \parallel \text{Zn}^{+2} (0,01 \text{ моль/л})|\text{Zn}$
6. $\text{Cd}|\text{Cd}^{+2} (0,1 \text{ моль/л}) \parallel \text{Pb}^{+2} (0,01 \text{ моль/л})|\text{Pb}$
7. $\text{Fe}|\text{Fe}^{+2} (0,01 \text{ моль/л}) \parallel \text{Fe}^{+2} (1 \text{ моль/л})|\text{Fe}$
8. $\text{Co}|\text{Co}^{+2} (0,5 \text{ моль/л}) \parallel \text{Ni}^{+2} (0,5 \text{ моль/л})|\text{Ni}$
9. $\text{Zn}|\text{Zn}^{+2} (1 \text{ моль/л}) \parallel \text{Cu}^{+2} (0,01 \text{ моль/л})|\text{Cu}$
10. $\text{Pt}, \text{H}_2|\text{H}^+ (\text{pH}=4) \parallel \text{H}^+ (\text{pH}=2)|\text{H}_2, \text{Pt}$
11. $\text{Al}|\text{Al}^{+3} (1 \text{ моль/л}) \parallel \text{Al}^{+3} (2 \text{ моль/л})|\text{Al}$
12. $\text{Mn}|\text{Mn}^{+2} (1 \text{ моль/л}) \parallel \text{Ni}^{+2} (0,01 \text{ моль/л})|\text{Ni}$
13. $\text{Pb}|\text{Pb}^{+2} (1 \text{ моль/л}) \parallel \text{Ag}^+ (0,1 \text{ моль/л})|\text{Ag}$
14. $\text{Pt}|\text{Cr}^{+3} (0,1 \text{ моль/л}), \text{Cr}^{+2} (0,1 \text{ моль/л}) \parallel \text{Fe}^{+3} (0,1 \text{ моль/л}), \text{Fe}^{+2} (0,1 \text{ моль/л})|\text{Pt}$
15. $\text{Zn}|\text{Zn}^{+2} (1 \text{ моль/л}) \parallel \text{Fe}^{+2} (0,01 \text{ моль/л})|\text{Fe}$
16. $\text{Mn}|\text{Mn}^{+2} (0,01 \text{ моль/л}) \parallel \text{Fe}^{+2} (0,01 \text{ моль/л})|\text{Fe}$
17. $\text{Fe}|\text{Fe}^{+2} (1 \text{ моль/л}) \parallel \text{Sn}^{+2} (0,01 \text{ моль/л})|\text{Sn}$
18. $\text{Ag}|\text{Ag}^+ (0,001 \text{ моль/л}) \parallel \text{Ag}^+ (0,1 \text{ моль/л})|\text{Ag}$
19. $\text{Fe}|\text{Fe}^{+2} (0,005 \text{ моль/л}) \parallel \text{Pb}^{+2} (0,005 \text{ моль/л})|\text{Pb}$
20. $\text{Mn}|\text{Mn}^{+2} (0,01 \text{ моль/л}) \parallel \text{Zn}^{+2} (0,01 \text{ моль/л})|\text{Zn}$
21. $\text{Pb}|\text{Pb}^{+2} (0,1 \text{ моль/л}) \parallel \text{Cu}^{+2} (0,01 \text{ моль/л})|\text{Cu}$
22. $\text{Cd}|\text{Cd}^{+2} (10^{-4} \text{ моль/л}) \parallel \text{Cu}^{+2} (0,01 \text{ моль/л})|\text{Cu}$
23. $\text{Ni}|\text{Ni}^{+2} (0,01 \text{ моль/л}) \parallel \text{Ag}^+ (1 \text{ моль/л})|\text{Ag}$
24. $\text{Mn}|\text{Mn}^{+2} (0,01 \text{ моль/л}) \parallel \text{Pb}^{+2} (0,01 \text{ моль/л})|\text{Pb}$
25. $\text{Al}|\text{Al}^{+3} (2 \text{ моль/л}) \parallel \text{Cr}^{+2} (0,01 \text{ моль/л})|\text{Cr}$
26. $\text{Ni}|\text{Ni}^{+2} (1 \text{ моль/л}) \parallel \text{Fe}^{+3} (2 \text{ моль/л})|\text{Fe}$
27. $\text{Pt}, \text{H}_2|\text{H}^+ (\text{pH}=4) \parallel \text{Ag}^+ (1 \text{ моль/л})|\text{Ag}$
28. $\text{Cu}|\text{Cu}^{+2} (0,01 \text{ моль/л}) \parallel \text{Ag}^+ (0,1 \text{ моль/л})|\text{Ag}$
29. $\text{Zn}|\text{Zn}^{+2} (0,01 \text{ моль/л}) \parallel \text{Ni}^{+2} (1 \text{ моль/л})|\text{Ni}$
30. $\text{Al}|\text{Al}^{+3} (2 \text{ моль/л}) \parallel \text{Fe}^{+2} (0,01 \text{ моль/л})|\text{Fe}$
31. $\text{Zn}|\text{Zn}^{+2} (0,01 \text{ моль/л}) \parallel \text{H}^+ (\text{pH}=2)|\text{H}_2, \text{Pt}$
32. $\text{Pt}|\text{Sn}^{+4} (0,1 \text{ моль/л}), \text{Sn}^{+2} (0,1 \text{ моль/л}) \parallel \text{Hg}^{+2} (1 \text{ моль/л})|\text{Hg}$
33. $\text{Mg}|\text{Mg}^{+2} (10^{-4} \text{ моль/л}) \parallel \text{H}^+ (\text{pH}=2)|\text{H}_2, \text{Pt}$
34. $\text{Cd}|\text{Cd}^{+2} (0,01 \text{ моль/л}) \parallel \text{Cd}^{+2} (1 \text{ моль/л})|\text{Cd}$
35. $\text{Mn}|\text{Mn}^{+2} (1 \text{ моль/л}) \parallel \text{Cu}^{+2} (0,1 \text{ моль/л})|\text{Cu}$
36. $\text{Sn}|\text{Sn}^{+2} (0,01 \text{ моль/л}) \parallel \text{Cu}^{+2} (1 \text{ моль/л})|\text{Cu}$
37. $\text{Cd}|\text{Cd}^{+2} (0,1 \text{ моль/л}) \parallel \text{Sn}^{+2} (0,1 \text{ моль/л})|\text{Sn}$
38. $\text{Pt}|\text{Fe}^{+3} (10^{-2} \text{ моль/л}), \text{Fe}^{+2} (0,1 \text{ моль/л}) \parallel \text{Sn}^{+4} (10^{-2} \text{ моль/л}), \text{Sn}^{+2} (0,1 \text{ моль/л})|\text{Pt}$
39. $\text{Mn}|\text{Mn}^{+2} (0,1 \text{ моль/л}) \parallel \text{Sn}^{+2} (0,01 \text{ моль/л})|\text{Sn}$
40. $\text{Zn}|\text{Zn}^{+2} (1 \text{ моль/л}) \parallel \text{Pb}^{+2} (0,01 \text{ моль/л})|\text{Pb}$

2. Записать реакции, протекающие на инертных электродах при электролизе водных растворов следующих электролитов. Определить, какие вещества выделяются на катоде и аноде, и вычислить их массу, если время электролиза два часа, сила тока $I = 2 \text{ А}$. Считать выход по току $V_T = 100\%$.

Какие вещества будут выделяться на электродах при замене инертного анода на металлический, указанный в задании?

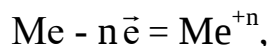
№ варианта	Электролит	Металлический электрод	№№ варианта	Электролит	Металлический электрод
1	K ₂ SO ₄	Cd	20	ZnSO ₄	Zn
2	MgCl ₂	Ni	21	CdCl ₂	Cd
3	Zn(NO ₃) ₂	Zn	22	FeSO ₄	Fe
4	SnF ₂	Sn	23	CoCl ₂	Co
5	CdSO ₄	Cd	24	NiSO ₄	Ni
6	FeCl ₂	Fe	25	NaOH	Cu
7	AgNO ₃	Ag	26	FeCl ₃	Fe
8	HCl	Co	27	Na ₂ SO ₄	Cu
9	CoSO ₄	Co	28	BaCl ₂	Co
10	NiCl ₂	Ni	29	Mg(NO ₃) ₂	Pb
11	Pb(NO ₃) ₂	Pb	30	Cu(NO ₃) ₂	Cu
12	Fe ₂ (SO ₄) ₃	Fe	31	KI	Ni
13	CaCl ₂	Ni	32	KOH	Mg
14	CuCl ₂	Cu	33	KBr	Co
15	KCl	Ni	34	Cd(NO ₃) ₂	Cd
16	KNO ₃	Cu	35	Ca(NO ₃) ₂	Cd
17	ZnCl ₂	Zn	36	Cr ₂ (SO ₄) ₃	Cr
18	MgSO ₄	Fe	37	MnCl ₂	Mn
19	AlCl ₃	Cd	38	AgCl	Ag

Глава 8

КОРРОЗИОННЫЕ ПРОЦЕССЫ

Коррозия – это самопроизвольное разрушение металлов под действием окружающей среды. Среда, в которой металл корродирует, называется коррозионной или агрессивной. Причиной коррозии является термодинамическая неустойчивость системы металл/коррозионная среда, т.е. энергия Гиббса в процессе коррозии уменьшается ($\Delta G < 0$). По этой причине металлы в свободном состоянии, за исключением благородных металлов (например, Ag, Au, Pt) в природе практически не встречаются.

Коррозия относится к окислительно-восстановительным процессам, в которых металл всегда окисляется:



а частицы окружающей среды восстанавливаются.

По механизму взаимодействия металла с окружающей средой различают следующие виды коррозии: **химическую, электрохимическую, электрокоррозию, биохимическую, радиационную.**

При **химической** коррозии происходит окисление металла без возникновения в системе электрического тока. Обычно по химическому механизму протекает коррозия металлов под воздействием агрессивных газов при высоких температурах (газовая коррозия), а также в растворах неэлектролитов, т.е. в средах не проводящих электрический ток.

Электрохимическая коррозия возникает в присутствии электролита с участием внутренних микро- или макрогальванических пар или внешней разности потенциалов. Она может протекать в атмосферных условиях, в соленой и пресной воде, в почве (почвенная коррозия). Этот вид коррозии встречается чаще других видов коррозионных процессов и наиболее опасен для металлов.

Электрокоррозия возникает под воздействием блуждающих токов в грунте и является частным случаем электрохимической коррозии.

Биохимическая коррозия связана с воздействием микроорганизмов на металл. При этом металл может разрушаться как из-за того, что он служит питательной средой для микроорганизмов, так и под воздействием продуктов их жизнедеятельности. Биохимическая коррозия в чистом виде встречается редко, поскольку в присутствии влаги протекает одновременно и электрохимическая коррозия.

Радиационная коррозия происходит под воздействием радиоактивного излучения.

По характеру коррозионных разрушений различают **сплошную коррозию**, охватывающую всю поверхность металла, и **местную корро-**

зию, возникающую на определенных участках. На рис. 8.1 представлены некоторые виды коррозионных разрушений. Сплошную коррозию можно разделить на равномерную (рис.8.1, *а*) и неравномерную (рис. 8.1,*б*). Местная коррозия может быть: в виде пятен – пятнистая коррозия (рис.8.1, *в*); точек – питтинговая коррозия (рис. 8.1 , *г*); селективная (рис. 8.1, *д*), при которой разрушается один компонент сплава; язвенная (рис. 8.1, *е*), при глубоком проникновении коррозии внутрь металла; межкристаллитная коррозия (рис. 8.1, *ж*), которая происходит по границам отдельных зерен; транскристаллитная коррозия (рис. 8.1, *з*), которая проходит через все зерна в виде узких трещин.

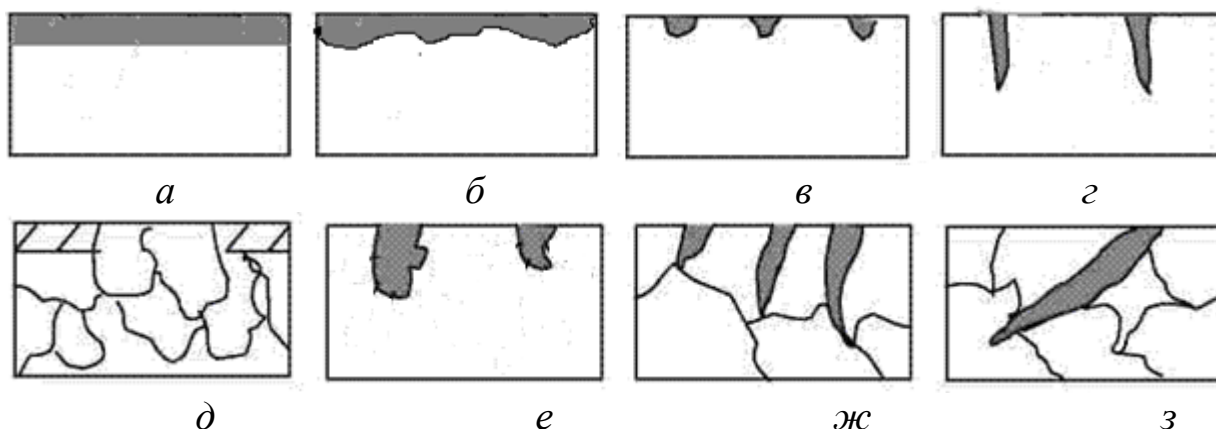


Рис. 8.1. Основные виды коррозионных разрушений:

а – равномерная; *б* – неравномерная; *в* – пятнистая; *г* – питтинг;
д – селективная; *е* – язвенная; *ж* – межкристаллитная; *з* – транскристаллитная

Наиболее распространенными механизмами коррозии являются химический и электрохимический механизмы.

8.1. Химическая коррозия

При химической коррозии происходит прямое гетерогенное окисление металлов агрессивной средой. Окислитель забирает у металла валентные электроны и образует с ним химическое соединение. В результате на поверхности металла образуется пленка из продукта коррозии. Чисто химический механизм коррозии встречается достаточно редко. Чаще всего химическая коррозия протекает при взаимодействии металлов с сухими газами (например, O_2 , Cl_2 , CO_2 , NO_2) при высоких температурах (газовая коррозия) и в растворах неэлектролитов (например, нефть и продукты ее переработки, содержащие соединения серы, а также жидкие галогены).

Наиболее распространенным случаем газовой коррозии является взаимодействие металла с кислородом воздуха с образованием оксидного слоя различного состава и различной толщины. Например, в реакциях:

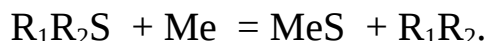


кислород, отнимая валентные электроны у алюминия и железа, образует на поверхности металлов оксидные пленки (Fe_2O_3 , Al_2O_3).

Помимо оксидных пленок продуктами газовой коррозии в присутствии H_2S и CO_2 могут быть сернистые соединения, основные соли угольной кислоты (например, Ag_2S , $(\text{CuOH})_2\text{CO}_3$).

Сильными окислителями для металлов являются галогены. Так, например, алюминий и его сплавы, хром и стали с высоким содержанием хрома не устойчивы в атмосфере хлора. А жидкий бром активно окисляет алюминий, титан, железо, сталь и никель.

По химическому механизму протекает коррозия металлов в неэлектролитах за счет агрессивных органических жидкостей, например, сернистой нефти:



8.2. Электрохимическая коррозия

Механизм электрохимической коррозии связан с возникновением микрогальванопар (т.е. появлением анодных и катодных участков у корродирующего металла) или макрогальванопар (контактная коррозия), сопровождается возникновением в системе электрического тока и протекает в средах, проводящих электрический ток (растворах или расплавах электролитов). Таким образом, процессы, протекающие при электрохимической коррозии, аналогичны процессам, протекающим в гальваническом элементе, за исключением того, что электроны движутся внутри корродирующего металла, т.е. отсутствует внешняя цепь.

Причиной коррозии является термодинамическая неустойчивость металла в коррозионной среде. Мерой этой неустойчивости служит изменение энергии Гиббса:

$$\Delta G = -nFE < 0, \quad (8.1)$$

где n – число электронов, принимающих участие в коррозионном окислительно-восстановительном процессе; $F = 96500 \text{ Кл}$ – число Фарадея; $E = E_{\text{к}} - E_{\text{а}}$ – ЭДС коррозионного гальванического элемента, а $E_{\text{к}}$, $E_{\text{а}}$ – потенциалы соответственно катодного и анодного процессов, В. Отсюда следует, что электрохимическая коррозия будет происходить при условии, что в растворе присутствует окислитель, равновесный потенциал которого

более положительный, чем равновесный потенциал металла, который выступает анодным участком.

Окислитель, обеспечивающий протекание катодного процесса, называется **деполяризатором**, а сам процесс отвода электронов с катодных участков называется **деполяризацией**.

Чаще всего в качестве деполяризаторов выступают растворенные в электролите или в воде молекулярный кислород или ионы водорода. Вследствие этого следует различать два вида электрохимической коррозии:

1) с кислородной деполяризацией

Потенциал кислородного электрода зависит от pH среды по уравнению:

$$E(O_2 / H_2O) = 1,23 - 0,059 \cdot pH, \text{ В}$$

В табл. 8.1 представлены катодные реакции восстановления кислорода с указанием потенциала в зависимости от pH среды.

Таблица 8.1

Катодные реакции восстановления кислорода в зависимости от pH среды

pH	Реакция на катоде
0	$O_2 + 4H^+ + 4e = 2H_2O \quad (E^0 = +1,23 \text{ В})$
7	$O_2 + 2H_2O + 4e = 4OH^- \quad (E^0 = +0,81 \text{ В})$
14	$O_2 + 2H_2O + 4e = 4OH^- \quad (E^0 = +0,41 \text{ В})$

Таким образом, в насыщенной кислородом кислой среде подвергаться коррозии с кислородной деполяризацией могут металлы, стандартный электродный потенциал которых отрицательнее +1,23 В, в нейтральной +0,81В и щелочной – отрицательнее +0,41В.

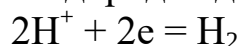
Электрохимическая коррозия с кислородной деполяризацией протекает:

- а) в атмосфере любого влажного газа;
- б) в водных растворах солей, щелочей, морской и речной воде;
- в) в почве и т.д.

Продуктами коррозии с кислородной деполяризацией являются оксиды, гидроксиды.

2) с водородной деполяризацией

Катодное восстановление водорода идет по реакции:



Потенциал водородного электрода зависит от pH среды по уравнению

$$E(H^+ / H_2) = - 0,059 \cdot pH, \text{ В},$$

согласно которому, в кислых, нейтральных и щелочных средах он составляет:

pH=0	pH=7	pH=14
$E^0 = 0,0 \text{ В}$	$E^0 = -0,41 \text{ В}$	$E^0 = -0,82 \text{ В}$

Коррозии с водородной деполяризацией в кислых средах будут подвергаться металлы, стандартный потенциал которых отрицательнее 0,0 В (например, Fe, Ni, Zn, Cd, Al), в нейтральной среде отрицательнее -0,41В, в щелочной среде отрицательнее -0,82 В.

Коррозия с водородной деполяризацией имеет место:

- а) при большой концентрации $[H^+]$ в растворах;
- б) в отсутствие в растворе кислорода и когда они не покрыты оксидными пленками. В этом случае водород вытесняется из воды.

Продуктами коррозии с водородной деполяризацией являются различные соли.

Из приведенных данных видно, что более активными в коррозионном отношении являются среды, содержащие кислород, так как потенциал кислородного электрода больше потенциала водородного электрода на 1,23 В при любых значениях pH.

Возникновение катодных и анодных участков на поверхности металла может быть связано: с химической и геометрической неоднородностью поверхности; механическими деформациями; неоднородностью коррозионной среды; контактом с другими металлами и многими другими факторами.

Химическая неоднородность поверхности металла может быть связана с наличием примесей других металлов, или включением оксидов, нитридов, карбидов и др. На рис 8.2 и 8.3 приведены схемы коррозии углеродистой стали для различных сред, в которых пассивными (катодными) участками являются зерна карбида железа:

- а) кислая среда (pH<7)

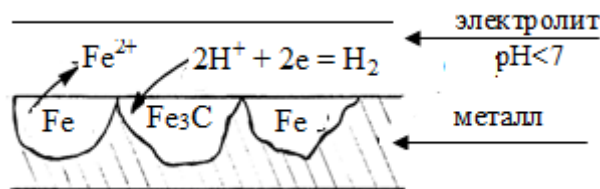
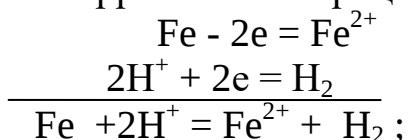


Рис. 8.2. Коррозия углеродистой стали в кислой среде

Коррозионные процессы:



б) нейтральная или щелочная среда ($\text{pH} \geq 7$) в присутствии кислорода

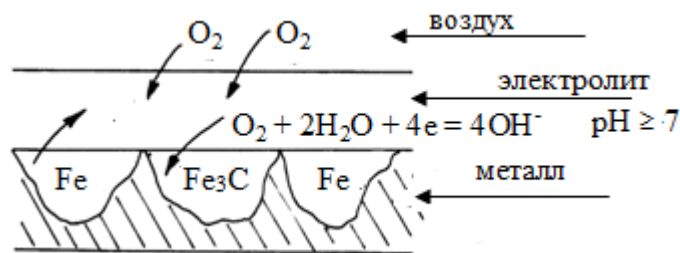
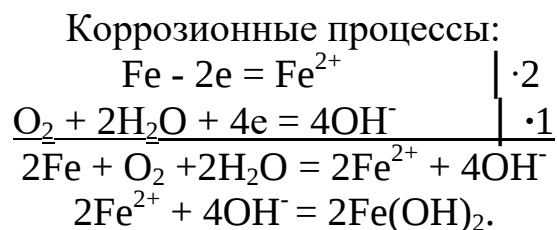


Рис. 8.3. Коррозия углеродистой стали в нейтральной и щелочной средах



Далее гидроксид железа (II) частично окисляется до гидроксида железа (III): $4\text{Fe}(\text{OH})_2 + \text{O}_2 + 2\text{H}_2\text{O} = 4\text{Fe}(\text{OH})_3$. С течением времени смесь гидроксидов $\text{Fe}(\text{OH})_2$ и $\text{Fe}(\text{OH})_3$ обезвоживается с образованием сложных гидратированных оксидов $\text{FeO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ – так называемой ржавчины.

Геометрическая неоднородность поверхности связана с наличием шероховатости, наличием острых углов, граней, которые приводят к разным значениям энергии Гиббса на отдельных участках поверхности металла (сплава) и, следовательно, к разным значениям их потенциалов. На выступах количество оборванных связей у атома металла больше, чем во впадинах, и соответственно энергия Гиббса у такого участка будет больше, а потенциал поверхности меньше. Таким образом, выступ будет являться анодным участком.

Механические деформации (например, изгиб, провисание балки, напряженные сварные швы и т.д.) за счет искажения кристаллической решетки металла приводят к образованию микрогальванопар. При этом в области растяжений металла возникает анодный участок, а в области сжатия – катодный. Коррозия при действии внешних и внутренних напряжений приводит к межкристаллитному растрескиванию.

Неоднородность состава среды может приводить к образованию микрогальванопар даже на поверхности одного и того же металла. Примером может служить коррозия металла под каплей воды (рис. 8.4).

Так как поверхностные слои воды содержат больше растворенного кислорода, чем внутренние, поверхность металла в центре под каплей оказывается более активной (анодный участок), а на периферии капли будет возникать катодный участок металла. После высыхания капли в центре

металлической пластинки появляется пятно ржавчины. Такие процессы наиболее часто наблюдаются при атмосферной и почвенной коррозии. В общем случае неоднородность состава среды приводит к неравенству электродных потенциалов на различных участках поверхности металла, что способствует образованию микрогальванопар.

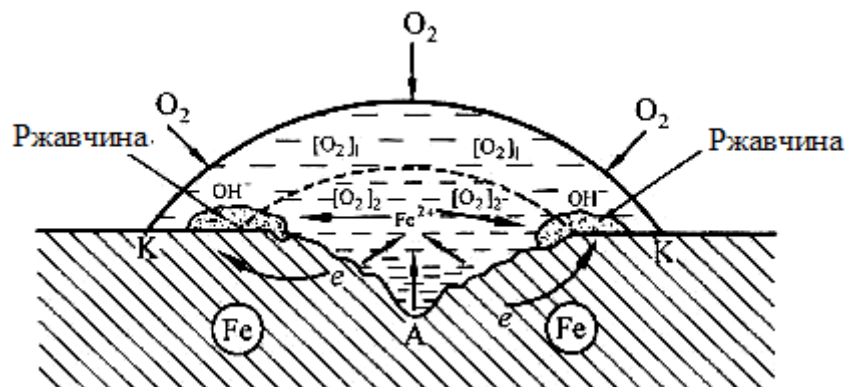


Рис. 8.4. Коррозия железа под каплей воды

Контакт двух различных металлов, находящихся в растворе электролита, приводит к возникновению макрогальванопары. На рис. 8.5 показана коррозия железа, находящегося в контакте с медью. В данной гальванопаре железо является анодом ($E^\circ = -0,44$ В), а медь – катодом ($E^\circ = 0,337$ В). Анодный процесс будет представлять собой окисление железа, катодный же будет определяться видом и составом коррозионной среды.

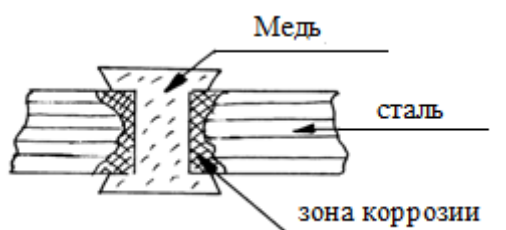


Рис. 8.5. Коррозия при контакте двух металлов

8.3. Кинетика коррозионных процессов и факторы, влияющие на скорость коррозии

Электрохимическая коррозия протекает через несколько взаимосвязанных стадий: движение электронов в металле, движение ионов в растворе, реакция анодного окисления металла и катодное восстановление окислителя. В целом скорость определяется самой медленной стадией, называемой *лимитирующей*.

При коррозии с водородной деполяризацией, ввиду большой подвижности ионов H^+ , скорость процесса определяется скоростью реакции их восстановления, которая существенно зависит от природы металла, на котором она протекает. Влияние природы металла можно оценить по перенапряжению водорода (η_{H_2}) на различных металлах. Чем меньше η_{H_2} , тем быстрее протекает коррозия. Например, если в составе металла содержатся платина, золото или палладий, которые будут являться катодными участками, а перенапряжение водорода соответственно на них невелико, то скорость коррозии резко возрастает.

Другие металлы, например, ртуть, свинец, цинк, кадмий не катализуют выделение водорода и катодный процесс протекает на них медленно. Например, цинк ($E_{Zn^{2+}/Zn}^0 = -0,763 \text{ В}$) термодинамически неустойчив в кислых средах, но из-за большого перенапряжения выделения водорода ($\eta_{H_2} = -1,24 \text{ В}$), цинк очень медленно вытесняет водород из кислот. Соприкосновение цинка и менее активного металла с меньшим η_{H_2} (например, с медью) резко активизирует процесс коррозии цинка. При таком контакте возникает коррозионный гальванический элемент ($Zn | H^+ | Cu$), в котором медь ($E_{Cu^{2+}/Cu}^0 = +0,337 \text{ В}$) становится катодом. Перенапряжение выделения водорода на меде составляет $\eta_{H_2} = -0,87 \text{ В}$, что существенно облегчает катодный процесс, в результате скорость анодного растворения цинка возрастает.

Скорость восстановления кислорода также характеризуется его перенапряжением ($\eta_{O_2, \text{В}}$), т.е. степенью затрудненности процесса на данном металле. Чем меньше перенапряжение, тем больше скорость реакции восстановления кислорода и тем быстрее протекает коррозия металла.

Одним из важных кинетических факторов, влияющим на скорость коррозии, является способность металлов переходить в пассивное состояние. **Пассивация металлов** связана с образованием на их поверхности тонких пленок малорастворимых соединений — оксидов, гидроксидов, солей. Например, алюминий на воздухе покрывается очень тонкой, но прочной оксидной плёнкой, после чего окисление практически прекращается. Оксидная пленка на железе является пористой и рыхлой, через нее происходит диффузия кислорода к поверхности металла и процесс коррозии продолжается. Это объясняет тот факт, что скорость коррозии алюминия в атмосферных условиях значительно меньше скорости коррозии железа, хотя стандартный электродный потенциал алюминия намного более отрицателен.

В результате пассивации кислородом прочные, хорошо сцепленные оксидные пленки образуются также на титане, цинке и некоторых других металлах.

Вещества, способствующие образованию защитных пленок на поверхности металла, называются **пассиваторами**. К ионам-пассиваторам относятся, например, анионы PO_4^{3-} , $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$, NO_2^- . При этом ионы $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$, NO_2^- являются хорошими окислителями и пассивируют поверхность металла путем создания на нем окисных пленок, а ион PO_4^{3-} способствует образованию нерастворимых фосфатных пленок. К сильным пассиваторам относятся некоторые концентрированные кислоты-окислители, например, HNO_3 .

К основным факторам, влияющим на скорость коррозии, относятся:

1. **Кислотно-щелочность (pH)** коррозионной среды. Реакция среды, т.е. pH раствора, прежде всего, влияет на растворимость оксидных и гидроксидных пленок. По химическим свойствам эти пленки могут обладать основными, кислотными или амфотерными свойствами. В том случае, если пленки обладают основными свойствами, защитное действие их будет в большей степени проявляться в щелочных средах, где растворимость их меньше. Если оксидные или гидроксидные пленки металлов обладают кислотными свойствами, коррозионная устойчивость металлов будет в большей степени проявляться в кислых средах. В соответствии с этим все металлы можно разделить на следующие группы:

а) металлы, неустойчивые в кислых, но коррозионно-стойкие в щелочных средах (Ni, Co, Cd, Mg, Mn, Fe);

б) металлы, коррозионно-стойкие в кислых, но не устойчивые в щелочных растворах (Ta, Mo, W);

в) металлы, коррозионно-стойкие в нейтральных растворах, но неустойчивые в кислых и щелочных средах (Zn, Al, Sn, Pb, Bi, Be). У этих металлов защитные слои имеют амфотерный характер;

г) металлы, скорость коррозии которых практически не зависит от pH среды (Ag, Au, Pt). Это связано с тем, что указанные металлы не окисляются кислородом даже при нагревании, поэтому на них отсутствуют оксидные пленки.

2. **Состав коррозионной среды.**

а) присутствие в электролите ионов Cl^- , Br^- способствует коррозии многих металлов. Ионы хлора хорошо адсорбируются на таких металлах, как Fe, Cr, Al, Ni и разрушают оксидные пленки, способствуя окислению металла. Именно этим объясняется быстрое разрушение многих металлов в морской воде. Ионы, способствующие коррозии называют **депассиваторами**.

б) полярные молекулы NH_3 или ионы CN^- также способны растворять оксидные пленки и образовывать с ионами металла комплексные соединения. В результате этого скорость коррозии резко возрастает.

Например, медь, коррозионно-устойчивый металл, в растворе аммиака корродирует с достаточно большой скоростью:



Увеличение скорости коррозии связано с тем, что комплексообразование увеличивает восстановительную активность металла за счет сдвига его потенциала в отрицательную сторону:

$$E^0_{\text{Cu/Cu}^{2+}} = +0,337\text{В}; E^0_{[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}/\text{Cu}} = -0,04\text{ В}.$$

Частицы способные усиливать коррозию называются **активаторами** коррозии;

в) наличие в электролите гидролизующихся солей способно изменить рН раствора и тем самым повлиять на растворимость оксидных и солевых поверхностных пленок металла, а, следовательно, и на скорость коррозии.

3. *Температура.* Влияние температуры на скорость коррозии неоднозначно. Если процесс идет с кислородной деполяризацией, то с ростом температуры уменьшается растворимость кислорода, а следовательно, его концентрация, что приводит к снижению скорости коррозии. В случае коррозии с водородной деполяризацией с увеличением температуры скорость катодного выделения водорода возрастает, что способствует коррозии металлов.

Химически чистые металлы в меньшей степени подвергаются коррозии.

8.4. Показатели скорости коррозионных процессов

Скорость коррозии может определяться **весовым** показателем:

$$K_m = (m_0 - m_1) / S \cdot t, \text{ г/м}^2 \cdot \text{год}, \quad (8.2)$$

где S – площадь поверхности пластины; t – время коррозии; m_0 – первоначальный вес пластины; m_1 – вес пластины после коррозии, если продукты коррозии не осаждаются на ней. Если продукты коррозии осаждаются, то прежде чем пластину взвесить, необходимо их удалить; или **объемным** показателем:

$$K_v = V / S \cdot t, \text{ л/м}^2 \cdot \text{год}, \quad (8.3)$$

где V – объем поглощенного газа (например, кислорода в случае коррозии с кислородной деполяризацией) или выделившегося газа (например, молекулярного водорода – водородная деполяризация).

Скорость коррозии можно выразить и в единицах тока, возникающего при электрохимической коррозии. Используя закон Фарадея, получаем

$$m = (I \cdot t \cdot \mathcal{E}) / F, \quad (8.4)$$

где m , г – потери массы при коррозии; I , А – сила тока; t , с – время коррозии; $\mathcal{E}$, г/моль – эквивалентная масса вещества; F , Кл/моль – число Фарадея.

Используя уравнение (8.4), можно записать выражение для скорости коррозии, выразив ее через ток коррозии:

$$V_{\text{кор}} = m / S \cdot t = I \cdot \mathcal{E} / F \cdot S. \quad (8.5)$$

Из уравнения (8.5) следует, что ток коррозии прямо пропорционален скорости коррозии.

8.5. Методы защиты металлов от коррозии

В зависимости от механизма и условий протекания коррозии применяются различные методы защиты металлов. Выбор метода определяется на стадии проектирования и изготовления изделия, а также в процессе его эксплуатации. Выбор метода определяется его эффективностью, экономичностью и целесообразностью.

К основным методам защиты относятся:

- 1) защитные покрытия;
- 2) электрохимическая защита;
- 3) изменение состава и свойств коррозионной среды;
- 4) легирование металлов;
- 5) рациональное конструирование изделий.

8.5.1. Защитные покрытия

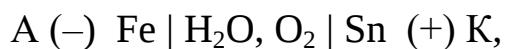
Защитные покрытия применяются для изоляции металлического изделия от коррозионной среды, их можно разделить на металлические и неметаллические. Выбор вида покрытия зависит от условий, в которых эксплуатируется металлическое изделие.

Металлические покрытия используются для защиты легкокорродирующих металлов. С этой целью используют хром, никель, цинк, олово, алюминий, кадмий. Эти металлы, благодаря наличию оксидной пленки на их поверхности, являются пассивными. В качестве металлических защитных покрытий используются также и малоактивные металлы, такие как медь, серебро, золото. По характеру поведения металлических покрытий их можно разделить на **катодные и анодные**.

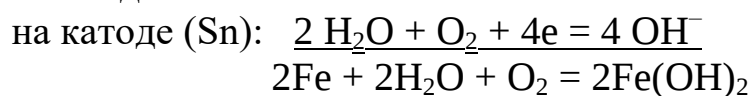
К катодным покрытиям относятся покрытия из металлов, потенциалы которых имеют более положительное значение, чем потенциал основного металла. В качестве катодных покрытий по железу можно использо-

вать, например, такие металлы, как Sn, Si, Ni, Ag. При повреждении покрытия (или наличии пор) возникает коррозионный элемент, в котором основной материал в поре служит анодом и растворяется, а материал покрытия – катодом, на котором выделяется водород или поглощается кислород.

Например, при нарушении целостности оловянного покрытия по железу (луженое железо) в атмосферных условиях, возникает гальванический элемент:

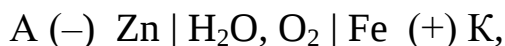


в котором железо является анодом ($E_{\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}}^0 = -0,44 \text{ В}$), а олово – катодом ($E_{\text{Sn}^{2+}/\text{Sn}}^0 = -0,136 \text{ В}$). Реакции, протекающие на электродах:

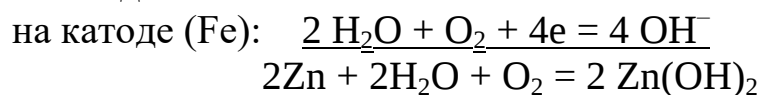


Следовательно, катодные покрытия могут защищать металл от коррозии лишь при отсутствии пор и повреждений покрытия.

Анодные покрытия имеют более отрицательный потенциал, чем потенциал основного металла. Примером такого покрытия может быть цинковое покрытие по железу (оцинкованное железо). В случае нарушения целостности покрытия при контакте с влажным воздухом возникает гальванический элемент:



в котором железо является катодом ($E_{\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}}^0 = -0,44 \text{ В}$), а цинк – анодом ($E_{\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}}^0 = -0,763 \text{ В}$). Реакции, протекающие на электродах:



Таким образом, в результате электрохимической коррозии разрушается анодное покрытие, а конструкция остается целой.

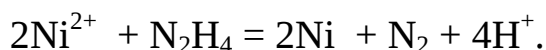
Для получения металлических защитных покрытий применяются различные способы:

а) электрохимический (гальванический) состоит в том, что на поверхности изделия путем электролиза растворов солей создается тонкий слой защищаемого металла. Покрываемое изделие при этом служит катодом, а осаждаемый металл – анодом;

б) погружение в расплавленный металл (горячее цинкование, горячее лужение);

в) металлизация – нанесение на изделие тонкого слоя защитного металла путем распыления его расплава струей сжатого воздуха;

г) в химическом методе используют реакцию восстановления ионов осаждаемого металла на изделии с помощью водорода, гидразина и других восстановителей. Например, в процессе химического никелирования изделие помещают в раствор, содержащий ионы никеля и какой-либо восстановитель, например гидразин. Происходящую при этом ОВ-реакцию, можно записать в виде:



Ионы никеля восстанавливаются до металлического никеля на изделии, тем самым образуя на нем слой никеля. Метод химического никелирования, являясь простым и высокопроизводительным, позволяет получать равномерные по толщине защитные слои на деталях самой сложной конфигурации, что выгодно отличает его от гальванического метода.

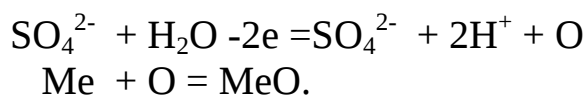
д) плакирование – совместный прокат защищаемого металла с тонким листом защитного металла.

Неметаллические покрытия можно разделить на химические и органические.

Химические покрытия. Это специально создаваемые на поверхности металла химически стойкие соединения, способные изолировать его от окружающей среды: оксиды, фосфаты, сульфаты и другие.

Оксидные пленки можно получить разными методами: химическим, электрохимическим, термическим. Примером химического оксидирования служит “воронение” стали. Оно осуществляется путем кипячения очищенных и обезжиренных изделий в растворе NaOH, NaNO₃, NaNO₂. При такой обработке образуется оксидная пленка (Fe₃O₄), обладающая повышенной коррозионной стойкостью.

Электрохимический способ получения оксидных пленок заключается в том, что защищаемое изделие обезжиривают и помещают в электролизер, содержащий сильные окислители (SO₄²⁻, Cr₂O₇²⁻, CrO₄²⁻), при этом изделие подсоединяют к положительному полюсу источника тока и пропускают электрический ток. Процессы, происходящие на аноде, можно записать в виде:



К химическим покрытиям относят также пленки труднорастворимых веществ на изделии. Например, в процессе кипячения стальных изделий в растворе солей фосфорной кислоты получают защитные фосфатные покрытия $\text{Fe}_3(\text{PO}_4)_2$.

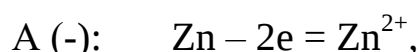
В качестве *органических покрытий* используются лаки, краски, эмали, полимерные материалы, резины и каучуки, битумы, углеграфитовые материалы. Лакокрасочные покрытия являются одним из самых распространенных и дешевых методов защиты металлов от коррозии.

8.5.2. Электрохимическая защита

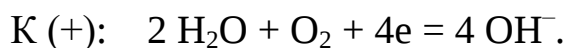
Электрохимическая защита является одним из наиболее эффективных способов защиты металлов от коррозии.

К электрохимическим методам защиты относят протекторную и катодную защиту.

Протекторная защита состоит в том, что к корродирующему металлу подсоединяется более активный металл, выступающий в роли *протектора*. В результате искусственно создается макрогальванопара, в которой протектор является анодом и окисляется, а на защищенном металле идет реакция восстановления окислителя. Чаще всего в качестве протектора используют активные металлы – магний, алюминий, цинк и их сплавы. Например, для защиты подземного трубопровода на некотором расстоянии от него закапывают цинковый протектор, присоединив его к трубопроводу. В искусственно созданном гальваническом элементе цинк является анодом, который разрушается:



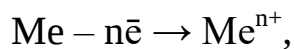
а на трубопроводе (катоде) протекает реакция восстановления окислителя, например, кислорода:



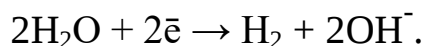
Катодная защита осуществляется путем поляризации защищаемого изделия постоянным током от внешнего источника. Катодную защиту используют для защиты от коррозии подземных и морских трубопроводов, подводных лодок, паровых котлов, водных резервуаров, химического оборудования, кабелей и др.

Сущность катодной защиты заключается в том, что защищаемый объект подключается к отрицательному полюсу внешнего источника постоянного тока, поэтому он становится катодом, а анодом служит вспомо-

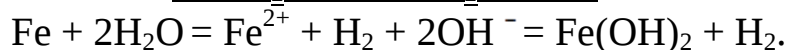
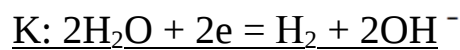
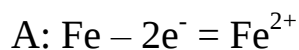
гательный, электрод из металлолома. Процессы, протекающие на электродах, аналогичны процессам, протекающим при электролизе: вспомогательный электрод (анод) растворяется (окисляется):



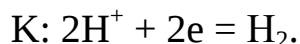
а на защищаемом объекте (катоде) выделяется водород:



Например, при катодной защите подземного трубопровода во влажной почве в качестве анода используют стальной электрод. В этом случае реакции, протекающие на электродах:



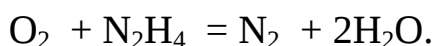
В случае использования катодной защиты в кислых средах на катоде (защищаемом металле) восстанавливаются ионы водорода:



8.5.3. Изменение состава и свойств коррозионной среды

Изменение состава и свойств коррозионной среды сводится к обработке среды, в которой протекает коррозия металла. К подобным методам относят обескислороживание, процессы нейтрализации среды, введение ингибиторов. Эти методы используются в случаях, когда достаточно ограниченный объем коррозионной среды.

Наиболее распространенным окислителем при коррозии является кислород. Удаление кислорода из водной среды можно осуществить кипячением или пропусканием ее через фильтры, наполненные металлической стружкой, которая корродирует по механизму кислородной деполяризации и при этом поглощает (удаляет) кислород из воды. Также можно удалить кислород с помощью сильных восстановителей, например, гидразина по реакции:



В случае коррозии с водородной деполяризацией, для снижения концентрации ионов водорода используют нейтрализацию среды щелочами, содой, известью.

Для удаления солей могут быть использованы методы дистилляции, ионного обмена и обратного осмоса.

Существенное влияние на скорость коррозии оказывает удаление кислых газов (CO_2 , H_2S), которое может быть достигнуто путем нейтрализации щелочными компонентами, связывания в нерастворимые соединения или другими методами.

Изменение состава и свойств коррозионной среды, для уменьшения её агрессивности, можно осуществить введением в неё специальных веществ – ингибиторов коррозии. **Ингибиторы** – это химические соединения, введение которых в небольших количествах в коррозионную среду резко снижает скорость коррозии. По химическому составу различают органические и неорганические ингибиторы. По условиям применения различают жидкофазные ингибиторы для растворов и летучие ингибиторы, которые дают защитный эффект в условиях атмосферной коррозии. По механизму действия различают катодные, анодные и экранирующие ингибиторы.

Механизм защитного действия ингибиторов заключается в адсорбции их на поверхности и последующем торможении анодных (анодные ингибиторы), катодных (катодные ингибиторы) процессов электрохимической коррозии, а также в образовании защитных и пассивирующих пленок.

Анодные ингибиторы – это неорганические соединения, обладающие окислительными свойствами. Такие свойства характерны для хроматов, нитритов, молибдатов. Подобные соединения восстанавливаются на катодных участках поверхности, обеспечивая пассивацию анодных участков с образованием на них защитных пленок из оксидов или мало-растворимых солей.

Катодные ингибиторы по защитному действию менее эффективны, чем анодные. Они тормозят протекание катодных процессов. Это достигается за счет:

- уменьшения концентрации растворенного кислорода посредством связывания его в химическое соединение (в случае коррозии с кислородной деполяризацией);
- повышения перенапряжения катодного выделения водорода добавлением в растворы определенных солей (при коррозии с водородной деполяризацией);
- уменьшения площади катодных участков посредством экранирования.

Анодные и катодные ингибиторы оказывают защитное действие только в нейтральных и щелочных растворах. В сильноокислотных растворах используют экранирующие ингибиторы. В качестве экранирующих

ингибиторов используются органические соединения, содержащие в своем составе атомы серы, кислорода, азота (альдегиды, фенолы, меркаптаны, амины, соли ароматических карбоновых кислот). За счет того, что они имеют полярные группы или неподелённые электронные пары у атомов O, S, N, одни из них затрудняют протекание катодной реакции, другие анодной.

Ингибиторы атмосферной коррозии подразделяют на нелетучие и летучие. Нелетучие ингибиторы применяют при хранении изделий на складе. Их наносят на поверхность изделий или на его упаковку. Летучие ингибиторы используют для защиты, как в сухой, так и во влажной атмосфере. Испаряясь, они заполняют окружающую воздушную среду. Пары адсорбируются на поверхности металла и образуют пленки с анодным и катодным механизмами защитного действия. К летучим ингибиторам относятся нитриты и карбонаты замещенных аминов, а также сложные эфиры карбоновых кислот.

8.5.4. Легирование металлов

Легирование металлов является эффективным методом повышения коррозионной стойкости металлов. При легировании в состав сплава вводят такие компоненты, которые на поверхности образуют устойчивые оксидные слои, а в растворах сдвигают потенциал легированного металла в положительную сторону. В качестве легирующих добавок применяют Cr, Ni, Al, Ti, Nb, W и др. Эти элементы при высокой температуре окисляются более энергичнее, чем железо, и образуют плотные защитные пленки оксидов (например, NiCr_2O_4 , FeCr_2O_4), которые более устойчивы, чем просто оксид Cr_2O_3 .

К коррозионно-стойким сплавам относятся нержавеющие стали, в которых легирующими компонентами служат хром, никель, титан и другие металлы. Например, аустенитная нержавеющая сталь должна содержать не менее 18% Cr, 10% Ni, 1,5 % Ti. Такие стали используются в агрессивных газовых и жидких средах, а также при высоких температурах.

Легирование также применяется с целью снижения скорости электрохимической коррозии с водородной деполяризацией.

Примеры решения задач

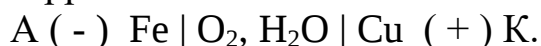
Пример 8.1. Обосновать, по какому механизму (химическому или электрохимическому) протекает коррозия железа, содержащего примеси

меди в морской воде. Записать уравнения реакций коррозионного процесса и указать, какие образуются продукты коррозии.

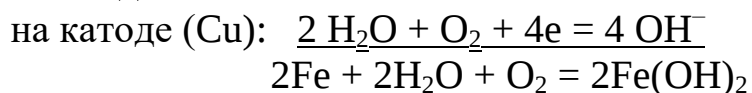
Решение. Наличие примесей меди в железе приводит к возникновению микрогальванопар, а нахождение его в морской воде, являющейся электролитом, способствует коррозии по электрохимическому механизму.

Железо имеет более отрицательное значение стандартного электродного потенциала ($E^0_{\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}} = -0,44 \text{ В}$), чем медь ($E^0_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}} = +0,337 \text{ В}$). Поэтому медь будет выступать в роли катода, а железо, в роли анода и, следовательно, корродировать. Окислителем в морской воде является растворенный кислород.

Записываем схему коррозионного гальванического элемента:



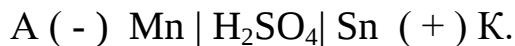
Реакции, протекающие при коррозии:



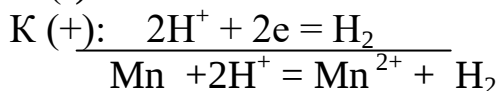
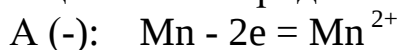
Продуктами коррозии с кислородной деполяризацией являются оксиды и гидроксиды. В данном случае образуется гидроксид железа (II), которой вследствие вторичных процессов с течением времени преобразуется в ржавчину $\text{FeO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$.

Пример 8.2. Марганец в контакте с оловом находится в растворе серной кислоты. Какой металл будет корродировать и какие при этом образуются продукты? Составить схему коррозионного гальванического элемента и записать реакции, протекающие при коррозии.

Решение. Контакт двух металлов приводит к образованию макрогальванопары. Исходя из значений стандартных электродных потенциалов: ($E^0_{\text{Mn}^{2+}/\text{Mn}} = -0,913 \text{ В}$, $E^0_{\text{Sn}^{2+}/\text{Sn}} = -0,136 \text{ В}$), определяем, что более активным является марганец, т.е. он будет выступать в роли анода, а олово – в роли катода. Схема гальванического элемента:

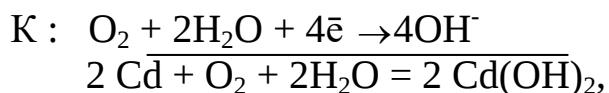


Коррозия в кислой среде (H_2SO_4) протекает с водородной деполяризацией. Реакции, протекающие на электродах:



Продуктами коррозии с водородной деполяризацией являются соли корродирующего металла: в конкретном случае - MnSO_4 .

Пример 8.3. Две железные пластины, одна из которых содержит примеси никеля, находятся в кислой среде (например, HCl). В каком случае скорость коррозии железа будет выше?



с той разницей, что восстановление кислорода происходит на олове с перенапряжением $\eta=1,21$ В.

Катодный процесс в обоих случаях является самым медленным и определяет скорость всего коррозионного процесса в целом. Перенапряжение восстановления кислорода на олове больше, следовательно, восстановление кислорода на олове протекает с затруднением. Таким образом, коррозия кадмия в контакте с оловом будет происходить с меньшей скоростью.

Индивидуальные задания по теме КОРРОЗИОННЫЕ ПРОЦЕССЫ

1. Составьте уравнения анодного и катодного процессов с кислородной и водородной деполяризацией при коррозии пары магний – никель. Какие продукты коррозии образуются в первом и во втором случаях?
2. Почему химически чистое железо более стойко против коррозии, чем техническое железо? Составьте уравнения анодного и катодного процессов, происходящих при коррозии технического железа, содержащего примеси свинца, во влажном воздухе и в кислой среде.
3. Свинцовую и цинковую пластины опустили в раствор нитрата серебра. Составьте уравнения реакций, происходящих на этих пластинах. Какие процессы будут проходить на пластинах, если наружные концы их соединить проводником?
4. Составьте уравнения анодного и катодного процессов с кислородной и водородной деполяризацией при коррозии пары алюминий – железо. Какие продукты коррозии образуются в первом и во втором случаях?
5. Почему в конструкциях, омываемых водой, не следует одновременно применять сочлененные детали из железа и алюминия? Приведите схему коррозии в случае небрежной эксплуатации таких деталей. Составьте уравнения анодного и катодного процессов.
6. Олово, спаянное с серебром, находится в атмосферных условиях. Какой из металлов будет корродировать? Составьте схему образующегося коррозионного гальванического элемента и напишите реакции, протекающие на электродах.
7. Составьте уравнения анодного и катодного процессов с кислородной и водородной деполяризацией при коррозии пары олово-медь. Какие продукты коррозии образуются в первом и во втором случаях?

8. Никелевая и кадмиевая пластинки находятся в водном растворе соляной кислоты. Если соединить концы пластинок проводником, то на никелевой пластинке будет происходить выделение водорода. Дать объяснение этому явлению, привести схему коррозионного процесса.
9. Две свинцовые пластины соединены между собой стальными стержнями. Как протекает коррозия в атмосферных условиях? Запишите уравнения протекающих процессов.
10. Кадмиевую и свинцовую пластины опустили в раствор сульфата меди. Составьте уравнения реакций, происходящих на каждой из этих пластинок. Какие процессы будут проходить на пластинах, если наружные концы пластин соединить проводником?
11. Составьте уравнения анодного и катодного процессов с кислородной и водородной деполяризацией при коррозии пары алюминий/железо. Какие продукты коррозии образуются в первом и во втором случаях?
12. Серебряную и цинковую пластины опустили в раствор сульфата меди. Составьте уравнения реакций, происходящих на этих пластинах. Какие процессы будут проходить на пластинах, если наружные концы пластин соединить проводником?
13. Никель очень медленно выделяет водород из кислот. Почему скорость выделения водорода на никеле резко возрастает, если он находится в контакте с цинком? Какой металл при этом окисляется? Почему выделение водорода идет преимущественно на никеле?
14. Магниева пластина в контакте с железной находятся в морской воде. С какой деполяризацией протекает коррозия? Составьте схему коррозионного элемента и запишите уравнения реакций, протекающих на электродах.
15. Алюминиевая пластина в контакте с железной находится в водном растворе NaCl . С какой деполяризацией протекает коррозия? Составьте схемы коррозионных гальванических элементов и запишите реакции, протекающие на электродах. Какую роль играют ионы хлора в процессе коррозии?
16. В раствор HCl поместили цинковую пластину и цинковую пластину, частично покрытую медью. В каком случае процесс коррозии цинка происходит интенсивнее? Ответ мотивируйте, составив уравнения соответствующих процессов.
17. В каком случае в кислой среде будет быстрее разрушаться цинковое покрытие, нанесенное на железо или кобальт? Объясните, с чем это связано. Напишите уравнения анодного и катодного процессов, происходящих при коррозии.
18. Учитывая величину перенапряжения реакции восстановления ионов водорода, объясните, почему в кислой среде амальгамирование (покрытие

ртутью) цинка резко снижает его коррозию, а контакт с медью - увеличивает? Запишите коррозионные процессы.

20. Почему контакт с никелем усиливает коррозию цинка в кислой среде? На каком металле наблюдается выделение водорода? Объясните, в контакте с каким металлом, никелем или платиной, цинк корродирует быстрее?

21. Обоснуйте, в каком случае во влажном воздухе будет быстрее разрушаться железо, содержащее медь или свинец. Составьте уравнения анодного и катодного процессов для обоих случаев.

22. Учитывая перенапряжение выделения водорода, объясните, как влияют на скорость коррозии алюминия в кислой среде (HCl) примеси Cu, Pb, Fe? Запишите уравнения реакций, протекающих при коррозии алюминия.

23. Цинк в контакте с медью и свинцом подвергается атмосферной коррозии. Составьте уравнения коррозионных процессов. Объясните, в каком случае коррозия протекает быстрее?

24. Если в разбавленную серную кислоту опустить пластину из чистого железа, то выделение на ней водорода идет медленно и со временем почти прекращается. Почему прекращается? Однако, если цинковой палочкой прикоснуться к железной пластине, то на последней начинается бурное выделение водорода. Объясните, почему? Какой металл при этом растворяется? Составьте уравнения анодного и катодного процессов.

25. Две железные пластины, частично покрытые оловом и медью, находятся во влажном воздухе. На какой из этих пластин быстрее образуется ржавчина? Почему? Составьте уравнения анодного и катодного процессов при коррозии этих пластин.

26. Одно железное изделие покрыли никелем, другое – оловом. Обосновать, к какому типу относятся покрытия. Составьте уравнения анодного и катодного процессов коррозии этого изделия при нарушении покрытия в кислой среде. В каком случае коррозия будет происходить активнее?

27. Железное изделие покрыли свинцом. Обоснуйте, к какому типу (анодное или катодное) относится свинцовое покрытие. Составьте уравнения анодного и катодного процессов коррозии этого изделия при нарушении целостности покрытия во влажном воздухе и в соляной кислоте. Какие продукты коррозии образуются в первом и во втором случаях?

28. Какое покрытие называется анодным, а какое – катодным? Назовите несколько металлов, которые могут служить анодными и катодными покрытиями для железа. Составьте уравнения анодного и катодного процессов, происходящих при коррозии железа, покрытого медью, во влажном воздухе и в кислой среде.

29. Какой металл целесообразней выбрать для протекторной защиты от коррозии свинцовой оболочки кабеля: цинк, магний или хром? Составьте

уравнения анодного и катодного процессов атмосферной коррозии. Какой состав продуктов коррозии?

30. Покрытые алюминием и медью железные пластины с нарушенными покрытиями находятся во влажном воздухе. На какой из пластин появится ржавчина? Составьте схемы коррозионных гальванических элементов и запишите уравнения протекающих реакций.

31. Объясните, почему хромовое защитное покрытие на железе может быть пористым, а оловянное должно быть сплошным? Напишите уравнения реакций, протекающих при коррозии в атмосферных условиях в случае нарушения целостности покрытий.

32. Конструкция из алюминия находится в морской воде. Для защиты конструкции применяют катодный метод, присоединив ее к отрицательному полюсу источника постоянного тока, а железную пластину – к положительному полюсу. Какие процессы при этом протекают?

33. Никелевая и железная пластины, погруженные в водный раствор соляной кислоты, подсоединены к источнику постоянного тока: никелевая к (-), железная к (+). Какая из пластин защищается от коррозии? Запишите уравнения протекающих процессов.

34. Для защиты металлов от коррозии в ряде случаев применяется протекторная защита. В качестве протектора для стальных изделий можно применять сплавы на основе магния. Напишите уравнения реакций на протекторе и изделии при коррозии в морской воде.

35. Какие металлы могут быть использованы в качестве протектора при защите медных изделий в морской воде? Напишите уравнения реакций, протекающих на протекторе и защищаемом изделии.

36. Какой из металлов подвергается коррозии, если оцинкованная и никелированная стальные детали с нарушенным покрытием находятся в кислой среде? Составьте схемы коррозионных гальванических элементов и запишите соответствующие электродные реакции.

37. Никелевая и алюминиевая пластины, погруженные в раствор NaCl, подсоединены к источнику постоянного тока: никелевая к (+), алюминиевая к (-). Какая из пластин защищается от коррозии? Какие процессы протекают на электродах?

38. При протекторной защите стальных изделий в качестве протектора может быть использован магний. Напишите реакции, протекающие на протекторе и изделии при коррозии в морской воде.

39. Какие процессы протекают при коррозии оцинкованного железа с нарушенным покрытием в морской воде и в атмосферных условиях? Составьте схемы коррозионных гальванических элементов. Какую роль играет присутствие в воде хлорида натрия?

40. Приведите примеры катодного и анодного покрытия для кобальта. Составьте уравнения анодных и катодных процессов при коррозии во влажном воздухе и в растворе соляной кислоты при нарушении целостности покрытия.

СПИСОК РЕКОМЕНДУЕМОЙ ЛИТЕРАТУРЫ

1. **Ахметов, Н.С.** Общая и неорганическая химия: учебник / Н.С. Ахметов. – СПб.: Лань, 2014. – 752 с.
2. **Глинка, Н.Л.** Общая химия: учебник для академического бакалавриата/ Н.Л. Глинка. – Люберцы: Юрайт, 2016. – 729 с.
3. **Карапетьянц, М.Х.** Общая и неорганическая химия: учебник/М.Х. Карапетьянц, С.И. Дракин. – М.: КД Либроком, 2015. – 592 с.
4. **Гуров, А.А.** Химия: учебник для вузов онлайн: учебник/А.А. Гуров, Ф.З. Бадаев, Л.П. Овчаренко, В.Н. Шаповалов. – М.: Изд-во МГУ им. Н.Э. Баумана, 2004. – 748.
5. **Никольский, А.Б.** Химия: учебник для вузов/ А.Б. Никольский, А.В. Суворов. – СПб.: Химиздат, 2001. – 512с.
6. **Семенов, И.Н.** Химия: учебник для вузов/ И.Н.Семенов, И.Л. Перфилова. – СПб.: Химиздат, 2000. – 656 с.

ПРИЛОЖЕНИЕ

Варианты заданий для контрольных работ

№ варианта	Контрольная работа 1										Контрольная работа 2				
	Глава 1		Глава 2		Глава 3		Глава 4		Глава 5		Глава 6	Глава 7		Глава 8	
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16
1	1	24	1(1)	2(1)	1	31(1)	1(1)	3(1)	1(1)	2(1)	1	1(1)	2(1)	1	27
2	2	25	1(2)	2(2)	2	31(2)	1(2)	3(2)	1(2)	2(2)	2	1(2)	2(2)	2	28
3	3	26	1(3)	2(3)	3	31(3)	1(3)	3(3)	1(3)	2(3)	3	1(3)	2(3)	3	29
4	4	27	1(4)	2(4)	4	31(4)	1(4)	3(4)	1(4)	2(4)	4	1(4)	2(4)	4	30
5	5	28	1(5)	2(5)	5	31(5)	1(5)	3(5)	1(5)	2(5)	5	1(5)	2(5)	5	31
6	6	29	1(6)	2(6)	6	31(6)	1(6)	3(6)	1(6)	2(6)	6	1(6)	2(6)	6	32
7	7	30	1(7)	2(7)	7	31(7)	1(7)	3(7)	1(7)	2(7)	7	1(7)	2(7)	7	33
8	8	31	1(8)	2(8)	8	31(8)	1(8)	3(8)	1(8)	2(8)	8	1(8)	2(8)	8	34
9	9	32	1(9)	2(9)	9	31(9)	1(9)	3(9)	1(9)	2(9)	9	1(9)	2(9)	9	35
10	10	33	1(10)	2(10)	10	31(10)	1(10)	3(10)	1(10)	2(10)	10	1(10)	2(10)	10	36
11	11	34	1(11)	2(11)	11	31(11)	1(11)	3(11)	1(11)	2(11)	11	1(11)	2(11)	11	37
12	12	35	1(12)	2(12)	12	31(12)	1(12)	3(12)	1(12)	2(12)	12	1(12)	2(12)	12	38
13	13	36	1(13)	2(13)	13	31(13)	1(13)	3(13)	1(13)	2(13)	13	1(13)	2(13)	13	39
14	14	37	1(14)	2(14)	14	31(14)	1(14)	3(14)	1(14)	2(14)	14	1(14)	2(14)	14	27
15	15	38	1(15)	2(15)	15	31(15)	1(15)	3(15)	1(15)	2(15)	15	1(15)	2(15)	15	28
16	16	39	1(16)	2(16)	16	31(16)	1(16)	3(16)	1(16)	2(16)	16	1(16)	2(16)	16	29
17	17	40	1(17)	2(17)	17	31(17)	1(17)	3(17)	1(17)	2(17)	17	1(17)	2(17)	17	30
18	18	41	1(18)	2(18)	18	31(18)	1(18)	3(18)	1(18)	2(18)	18	1(18)	2(18)	18	31
19	19	42	1(19)	2(19)	19	31(19)	1(19)	3(19)	1(19)	2(19)	19	1(19)	2(19)	19	32
20	20	43	1(20)	2(20)	20	31(20)	1(20)	3(20)	1(20)	2(20)	20	1(20)	2(20)	20	33
21	21	44	1(21)	2(21)	21	31(21)	1(21)	2(1)	3(1)	2(21)	21	1(21)	2(21)	21	34
22	22	45	1(22)	2(22)	22	31(22)	1(22)	2(2)	3(2)	2(22)	22	1(22)	2(22)	22	35
23	23	46	1(23)	2(23)	23	31(23)	1(1)	2(3)	3(3)	2(23)	23	1(23)	2(23)	23	36
24	1	47	1(24)	2(24)	24	31(24)	1(2)	2(4)	3(4)	2(24)	24	1(24)	2(24)	24	37
25	2	48	1(2)	2(3)	25	31(4)	1(3)	2(5)	3(5)	2(25)	25	1(25)	2(25)	25	38
26	3	49	1(3)	2(4)	26	31(5)	1(4)	2(6)	3(6)	2(26)	26	1(26)	2(26)	26	39
27	4	50	1(4)	2(5)	27	31(6)	1(5)	2(7)	3(7)	2(27)	27	1(27)	2(27)	1	40
28	5	24	1(5)	2(6)	28	31(7)	1(6)	2(8)	3(8)	2(28)	28	1(28)	2(28)	2	27
29	6	25	1(6)	2(7)	29	31(8)	1(7)	2(9)	3(9)	2(29)	29	1(29)	2(29)	3	28
30	7	26	1(7)	2(8)	30	31(9)	1(8)	2(10)	3(10)	2(30)	30	1(30)	2(30)	4	29
31	8	27	1(8)	2(9)	1	31(10)	1(9)	2(11)	3(11)	1(1)	1	1(31)	2(31)	5	30
32	9	28	1(9)	2(10)	2	31(11)	1(10)	2(12)	3(12)	1(2)	2	1(32)	2(32)	6	31
33	10	29	1(10)	2(11)	3	31(12)	1(11)	2(13)	3(13)	1(3)	3	1(33)	2(33)	7	32
34	11	30	1(11)	2(12)	4	31(13)	1(12)	3(1)	3(14)	1(4)	4	1(34)	2(34)	8	33
35	12	31	1(12)	2(13)	5	31(14)	1(13)	3(2)	3(15)	1(5)	5	1(35)	2(35)	9	34

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16
36	13	32	1(13)	2(14)	6	31(15)	1(14)	3(3)	3(16)	1(6)	6	1(36)	2(36)	10	35
37	14	33	1(14)	2(15)	7	31(16)	1(15)	3(4)	1(1)	1(7)	7	1(37)	2(37)	11	36
38	15	34	1(15)	2(16)	8	31(17)	1(16)	3(5)	1(2)	1(8)	8	1(38)	2(38)	12	37
39	16	35	1(16)	2(17)	9	31(18)	1(17)	3(6)	1(3)	1(9)	9	1(39)	2(1)	13	38
40	17	36	1(17)	2(18)	10	31(19)	1(18)	3(7)	1(4)	1(10)	10	1(40)	2(2)	14	39
41	18	37	1(18)	2(19)	11	31(20)	1(19)	3(8)	1(5)	1(11)	11	1(1)	2(3)	15	40
42	19	38	1(19)	2(20)	12	31(21)	1(20)	3(9)	1(6)	1(12)	12	1(2)	2(4)	16	27
43	20	39	1(20)	2(21)	13	31(22)	1(21)	3(10)	1(7)	1(13)	13	1(3)	2(5)	17	28
44	21	40	1(21)	2(22)	14	31(23)	1(22)	3(11)	1(8)	1(14)	14	1(4)	2(6)	18	29
45	22	41	1(22)	2(23)	15	31(24)	1(1)	3(12)	1(9)	1(15)	15	1(5)	2(7)	19	30
46	23	42	1(23)	2(24)	16	31(1)	1(2)	3(13)	1(10)	1(16)	16	1(6)	2(8)	20	31
47	1	43	1(24)	2(3)	17	31(2)	1(3)	3(14)	1(11)	1(17)	17	1(7)	2(9)	21	32
48	2	44	1(2)	2(4)	18	31(3)	1(4)	3(15)	1(12)	1(18)	18	1(8)	2(10)	22	33
49	3	45	1(3)	2(5)	19	31(4)	1(5)	3(16)	1(13)	1(19)	19	1(9)	2(11)	23	34
50	4	46	1(4)	2(6)	20	31(5)	1(6)	3(17)	1(14)	1(20)	20	1(10)	2(12)	24	35
51	5	47	1(5)	2(7)	21	31(6)	1(7)	3(18)	1(15)	2(21)	21	1(11)	2(13)	25	36
52	6	48	1(6)	2(8)	22	31(7)	1(8)	3(19)	1(16)	2(22)	22	1(12)	2(14)	26	37
53	7	49	1(7)	2(9)	23	31(8)	1(9)	3(20)	1(17)	2(23)	23	1(13)	2(15)	1	38
54	8	50	1(8)	2(10)	24	31(9)	1(10)	2(1)	1(18)	2(24)	24	1(14)	2(16)	2	39
55	9	24	1(9)	2(11)	25	31(10)	1(11)	2(2)	1(19)	2(25)	25	1(15)	2(17)	3	40
56	10	25	1(10)	2(12)	26	31(11)	1(12)	2(3)	1(20)	2(26)	26	1(16)	2(18)	4	27
57	11	26	1(11)	2(13)	27	31(12)	1(13)	2(4)	3(1)	2(27)	27	1(17)	2(19)	5	28
58	12	27	1(12)	2(14)	28	31(13)	1(14)	2(5)	3(2)	2(28)	28	1(18)	2(20)	6	29
59	13	28	1(13)	2(15)	29	31(14)	1(15)	2(6)	3(3)	2(29)	29	1(19)	2(21)	7	30
60	14	29	1(14)	2(16)	30	31(15)	1(16)	2(7)	3(4)	2(30)	30	1(20)	2(22)	8	31
61	15	30	1(15)	2(17)	1	31(16)	1(17)	2(8)	3(5)	1(1)	1	1(21)	2(23)	9	32
62	16	31	1(16)	2(18)	2	31(17)	1(18)	2(9)	3(6)	1(2)	2	1(22)	2(24)	10	33
63	17	32	1(17)	2(19)	3	31(18)	1(19)	2(10)	3(7)	1(3)	3	1(23)	2(25)	11	34
64	18	33	1(18)	2(20)	4	31(19)	1(20)	2(11)	3(8)	1(4)	4	1(24)	2(26)	12	35
65	19	34	1(19)	2(21)	5	31(20)	1(21)	2(12)	3(9)	1(5)	5	1(25)	2(27)	13	36
66	20	35	1(20)	2(22)	6	31(21)	1(22)	2(13)	3(10)	1(6)	6	1(26)	2(28)	14	37
67	21	36	1(21)	2(23)	7	31(22)	1(1)	3(1)	3(11)	1(7)	7	1(27)	2(29)	15	38
68	22	37	1(22)	2(24)	8	31(23)	1(2)	3(2)	3(12)	1(8)	8	1(28)	2(30)	16	39
69	23	38	1(23)	2(3)	9	31(24)	1(3)	3(3)	3(13)	1(9)	9	1(29)	2(31)	17	40
70	1	39	1(24)	2(4)	10	31(1)	1(4)	3(4)	3(14)	1(10)	10	1(30)	2(32)	18	27
71	2	40	1(1)	2(5)	11	31(2)	1(5)	3(5)	3(15)	1(11)	11	1(31)	2(33)	19	28
72	3	41	1(2)	2(6)	12	31(3)	1(6)	3(6)	3(16)	1(12)	12	1(32)	2(34)	20	29
73	4	42	1(3)	2(7)	13	31(4)	1(7)	3(7)	3(1)	1(13)	13	1(33)	2(35)	21	30
74	5	43	1(4)	2(1)	14	31(5)	1(8)	3(8)	3(2)	1(14)	14	1(34)	2(36)	22	31
75	6	44	1(5)	2(2)	15	31(6)	1(9)	3(9)	3(3)	1(15)	15	1(35)	2(37)	23	32
76	7	45	1(6)	2(3)	16	31(7)	1(10)	3(10)	3(4)	1(16)	16	1(36)	2(38)	24	33
77	8	46	1(7)	2(4)	17	31(8)	1(11)	3(11)	3(5)	1(17)	17	1(37)	2(1)	25	34
78	9	47	1(8)	2(5)	18	31(9)	1(12)	3(12)	3(6)	1(18)	18	1(38)	2(2)	26	35

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16
79	10	48	1(9)	2(6)	19	31(10)	1(13)	3(13)	3(7)	1(19)	19	1(39)	2(3)	1	36
80	11	49	1(10)	2(7)	20	31(11)	1(14)	3(14)	3(8)	1(20)	20	1(40)	2(4)	2	37
81	12	50	1(11)	2(8)	21	31(12)	1(15)	3(15)	3(9)	2(21)	21	1(1)	2(5)	3	38
82	13	24	1(12)	2(9)	22	31(13)	1(16)	3(16)	3(10)	2(22)	22	1(2)	2(6)	4	39
83	14	25	1(13)	2(10)	23	31(14)	1(17)	3(17)	3(11)	2(23)	23	1(3)	2(7)	5	40
84	15	26	1(14)	2(11)	24	31(15)	1(18)	3(18)	3(12)	2(24)	24	1(4)	2(8)	6	27
85	16	27	1(15)	2(12)	25	31(16)	1(19)	3(19)	3(13)	2(25)	25	1(5)	2(9)	7	28
86	17	28	1(16)	2(13)	26	31(17)	1(20)	3(20)	3(14)	2(26)	26	1(6)	2(10)	8	29
87	18	29	1(17)	2(14)	27	31(18)	1(21)	2(1)	3(15)	2(27)	27	1(7)	2(11)	9	30
88	19	30	1(18)	2(15)	28	31(19)	1(22)	2(2)	3(16)	2(28)	28	1(8)	2(12)	10	31
89	20	31	1(19)	2(16)	29	31(20)	1(1)	2(3)	1(17)	2(29)	29	1(9)	2(13)	11	32
90	21	32	1(20)	2(17)	30	31(21)	1(2)	2(4)	1(18)	2(30)	30	1(10)	2(14)	12	33
91	22	33	1(21)	2(18)	1	31(22)	1(3)	2(5)	1(19)	3(1)	1	1(11)	2(15)	13	34
92	23	34	1(22)	2(19)	2	31(23)	1(4)	2(6)	1(20)	3(2)	2	1(12)	2(16)	14	35
93	1	35	1(23)	2(20)	3	31(24)	1(5)	2(7)	2(1)	3(3)	3	1(13)	2(17)	15	36
94	2	36	1(24)	2(21)	4	31(1)	1(6)	2(8)	2(2)	3(4)	4	1(14)	2(18)	16	37
95	3	37	1(1)	2(22)	5	31(2)	1(7)	2(9)	2(3)	3(5)	5	1(15)	2(19)	17	38
96	4	38	1(2)	2(23)	6	31(3)	1(8)	2(10)	2(4)	3(6)	6	1(16)	2(20)	18	39
97	5	39	1(3)	2(24)	7	31(4)	1(9)	2(11)	2(5)	3(7)	7	1(17)	2(21)	19	40
98	6	40	1(4)	2(1)	8	31(5)	1(10)	2(12)	2(6)	3(8)	8	1(18)	2(22)	20	27
99	7	41	1(5)	2(2)	9	31(6)	1(11)	2(13)	2(7)	3(9)	9	1(19)	2(23)	21	28
100	8	42	1(6)	2(3)	10	31(7)	1(12)	3(1)	2(8)	3(10)	10	1(20)	2(24)	22	29

**Мацулевич Жанна Владимировна
Самсонова Альбина Дмитриевна
Борисов Александр Владимирович
Ковалева Ольга Николаевна**

ХИМИЯ

Редактор Е.В. Комарова
Технический редактор С.П. Новикова
Компьютерный набор и верстка: А.Д. Самсонова, О.Н. Ковалева

Подписано в печать 30.12. 2020. Формат 60x84¹/₁₆.
Бумага офсетная. Печать трафаретная.
Усл. печ. л. 10,0. Тираж 100 экз. Заказ

Нижегородский государственный технический университет им. Р.Е. Алексеева.
Типография НГТУ.

Адрес университета и полиграфического предприятия:
603950, Н. Новгород, ул. Минина, 24.

