

Министерство образования Украины
Институт системных исследований образования
Донецкий государственный технический университет

В.В. Приседский
В.М. Виноградов, Д.И. Ожерельев, В.С. Семькин

**КУРС
ОБЩЕЙ ХИМИИ
в примерах
(в двух частях)**

**Часть II. Химия растворов. Комплексные соединения.
Окислительно-восстановительные реакции. Электрохимия.**

Рекомендовано Институтом
системных исследований образования Украины
в качестве учебного пособия для студентов
технических вузов

Киев · ИСДО · 1996

УДК 546

Приседский В.В., Виноградов В.М., Ожерельев Д.И., Семькин В.С.
Курс общей химии в примерах (в двух частях). Ч. 2. Химия растворов.
Комплексные соединения. Окислительно-восстановительные реакции.
Электрохимия.

Предлагаемое учебное пособие существенно отличается от большинства изданных ранее учебников и учебных пособий как характером изложения отдельных вопросов курса химии, так и своим построением: сжатое изложение теоретического материала сопровождается подробными примерами его применения при решении учебных и практических задач. Значительное внимание уделено современному изложению основных понятий и законов химии. Вторая часть пособия освещает содержание следующих разделов химического курса: общая теория растворов, включая теорию коллигативных свойств и электролитической диссоциации, комплексные соединения, окислительно-восстановительные реакции, электрохимия, общий обзор свойств s-, p- и d-элементов и их соединений.

Пособие предназначено для студентов технических вузов и может быть использовано студентам университетов, а также преподавателями, которым оно окажет помощь в организации и проведении учебных занятий.

ISBN 5–7763–2579–X

© В. В. Приседский, В. М. Виноградов,
Д. И. Ожерельев, В. С. Семькин, 1996

Компьютерная подготовка рукописи - Е.И.Волкова

СОДЕРЖАНИЕ

	Стр.
Введение	4
11. Концентрация растворов	6
12. Коллигативные свойства растворов	19
13. Электролитическая диссоциация	25
14. Реакции обмена в растворах электролитов. Произведение растворимости. Диссоциация воды. Гидролиз солей	34
15. Кислотно-основные свойства оксидов и гидроксидов	44
16. Комплексные соединения	54
17. Окислительно-восстановительные реакции	66
18. Гальванические элементы	83
19. Электролиз	93
20. Химические свойства металлов	106
21. Коррозия металлов	119
22. Общая характеристика d-элементов и их соединений	128
Приложение 1. Плотность растворов некоторых неорганических кислот и щелочей в воде при 20°C	147
Приложение 2. Константы диссоциации некоторых слабых электролитов	148
Приложение 3. Произведение растворимости малорастворимых веществ в воде при 25°C	149
Приложение 4. Степень гидролиза некоторых солей в 0,1М растворах при 25 °С	151
Приложение 5. Криоскопическая (K_K) и эбуллиоскопическая (K_E) константы растворителей	151
Приложение 6. Константы нестойкости некоторых комплексных ионов в водных растворах	152
Приложение 7. Стандартные окислительно-восстановительные потенциалы по отношению к водородному электроду при 25°C	153
Приложение 8. Стандартные электродные потенциалы металлов в водных растворах (φ° , В)	157
Приложение 9. Растворимость солей и оснований в воде	158
Приложение 10. Периодическая система элементов Д.И. Менделеева	159

ВВЕДЕНИЕ

Уважаемый читатель!

Предлагаемый Вашему вниманию "Курс общей химии в примерах" появился в сложное время быстрых перемен в жизни нашей страны. Эти события, так и внутренняя логика развития науки и образования в конце XX века диктуют необходимость создания учебников и учебных пособий нового типа. При значительно большей компактности они должны полностью соответствовать современному состоянию науки и быть ориентированы на практическое овладение ее результатами и методами.

При подготовке второй части "Курса" авторы стремились последовательно провести те же принципы, что и при написании первой его части. По нашему мнению, целью изучения химии в технических вузах является не только усвоение определенного объема конкретных химических знаний, при всей их несомненной значимости для подготовки будущих инженеров, но и решение значительно более общей задачи - обучение студентов основам *научного метода*. Последняя задача решается при изучении совокупности фундаментальных естественно-научных дисциплин. Это означает необходимость значительно большего единства, интеграции курсов химии с курсами других естественных наук и математики.

Не секрет, что многие вузовские курсы химии по уровню и характеру изложения материала существенно отличаются от курсов, скажем, физики или сопромата. Различия эти прослеживаются на протяжении длительного времени и даже привели к устойчивым представлениям о существовании некоего особого химического интеллекта. Мы хотим помочь студентам осознать единство всех естественных наук. Попробуйте подойти к изучению химии с тех же позиций, что и других точных наук. По нашему мнению, лучший способ понять химию - это увидеть, как в громадном разнообразии химических свойств и фактов проявляется действие небольшого числа единых фундаментальных законов. Это же есть и лучший способ овладения научным методом в целом.

В нашем "Курсе" нет длинных выводов и сложных доказательств. Вместо этого основное внимание уделено раскрытию смысла и содержания основных понятий и законов химии, демонстрации и объяснению того, как они "работают". Изложение материала в пособии следует схеме: простой пример - его теоретическое обобщение - применение для решения более сложных задач. Легко видеть, что это полностью соответствует общей

парадигме (концептуальной или методологической схеме) современного естествознания, как она представляется со времен Френсиса Бэкона: наблюдение - размышление (теоретическое обобщение) - практика.

Практикой, не требующей ничего, кроме листа бумаги и карандаша, является решение задач. Обучить этому на примерах - одна из центральных, вынесенных в заголовок, целей пособия. Решение задач чрезвычайно важно в изучении наук - оно развивает творческие способности и навыки практического использования теоретических знаний, умение "почувствовать" формулы и уравнения, оценивать и анализировать с позиций научного метода явления окружающего мира. По существу, оно моделирует сам процесс научного познания и технического поиска.

В пособии рассмотрены как типовые, так и нестандартные, оригинальные задачи. Выбор примеров диктовался двумя основными соображениями. Первое - идя от простого к сложному, раскрыть "технологии", методические принципы их решения. Второе - показать универсальность, неограниченный диапазон действия фундаментальных законов химической науки.

Во второй части "Курса" освещено содержание следующих разделов: общая теория растворов, включая коллигативные свойства и электролитическую диссоциацию, комплексные соединения, кислотно-основные реакции, окислительно-восстановительные реакции и окислительно-восстановительные потенциалы, электрохимия, включая химические источники тока и электролиз, химические свойства и коррозия металлов, общий обзор *s*-, *p*- и *d*-элементов и их соединений.

Авторы выражают благодарность тем коллегам, которые откликнулись своими замечаниями и советами на появлении первой части нашего "Курса".

11. КОНЦЕНТРАЦИЯ РАСТВОРОВ

Основные понятия: массовая доля; массовая процентная, молярная, моляльная и нормальная концентрация; мольная доля.

Перечень умений: вычислять концентрации растворов, рассчитывать необходимые количества исходных веществ для приготовления растворов заданной концентрации, вычислять количества растворенного вещества и растворителя в растворе известной концентрации.

Условные обозначения: m – масса раствора, m_1 – масса растворителя, m_2 – масса растворенного вещества, V – объем раствора, ω – массовая доля, N – мольная доля; концентрации: C_M – молярная, C_m – моляльная, C_N – нормальная (эквивалентная), $C_{\%}$ – процентная; M – молярная масса вещества, $M_{\text{эКВ}}$ – молярная масса эквивалента вещества. Индекс 1 относится к растворителю, а индекс 2 – к растворенному веществу.

Количественный состав растворов выражается их концентрацией, которая показывает количество одного из образующих раствор компонентов (обычно – растворенного вещества) в определенном количестве раствора или растворителя.

Чтобы решать разнообразные задачи по концентрации растворов, надо твердо знать смысл каждого способа выражения концентрации.

Массовую концентрацию раствора выражают либо в долях единицы, либо в процентах. Массовая доля есть отношение массы растворенного вещества к массе раствора

$$\omega = \frac{m_2}{m} = \frac{m_2}{m_1 + m_2}$$

Процентная массовая концентрация представляет собой массовую концентрацию, выраженную в процентах

$$C_{\%} = \omega \cdot 100\%$$

Молярная концентрация показывает число молей растворенного вещества (n_2) в одном литре раствора

$$C_M = \frac{n_2}{V(\text{л})} \text{ (моль/л),}$$

где $n_2 = \frac{m_2}{M_2}$. Размерность молярной концентрации принято обозначать также М.

Например, 0,1 М = 0,1 моль/л (децимолярный раствор).

Моляльная концентрация показывает число молей растворенного вещества, приходящееся на 1 кг растворителя

$$C_m = \frac{n_2}{m_1(\text{кг})} = \frac{n_2 \cdot 1000}{m_1(\text{г})} \text{ (моль/кг).}$$

Нормальная концентрация показывает число молей эквивалентов растворенного вещества $n_{\text{эКВ}}$ в одном литре раствора

$$C_N = \frac{n_{\text{эКВ}}}{V(\text{л})} \text{ (моль/л),}$$

где $n_{\text{эКВ}} = \frac{m_2}{M_{\text{эКВ}}}$. Размерность нормальной концентрации принято также обозначать

буквой «н». Например, 0,1 н – децинормальный раствор.

Мольная доля равна отношению числа молей одного компонента (n_i) к сумме всех компонентов раствора

$$N_i = \frac{n_i}{\sum_{i=1}^a n_i},$$

где $\sum_{i=1}^a n_i = n_1 + n_2 + \dots + n_a$.

Если в растворителе растворено только одно вещество, то мольная доля растворенного вещества равна $N_2 = \frac{n_2}{n_1 + n_2}$, а мольная доля растворителя $N_1 = \frac{n_1}{n_1 + n_2}$.

Тогда $N_1 + N_2 = 1$.

Пример 1. В 104 г воды растворили 49 г серной кислоты. Плотность полученного раствора $\rho = 1,24$ г/мл. Вычислите массовую процентную, молярную, моляльную, нормальную концентрации данного раствора, а также мольные доли кислоты и воды в этом растворе. Сколько мл данной кислоты потребуется для нейтрализации 50 мл 0,1 н раствора щелочи?

Решение. а) *Вычисление массовой концентрации.* Зная смысл различных способов выражения концентрации, нетрудно догадаться, что в данном случае для вычислений надо знать массу растворенного вещества m_2 (49 г) и массу раствора m (104 + 49 = 153 г). Следовательно, $\omega = \frac{49}{153} = 0,320$, а $C\% = 0,320 \cdot 100 = 32,0\%$.

б) *Вычисление молярной концентрации.* Что нужно знать для ее вычисления? Число моль кислоты n_2 и объем раствора в литрах V

$$n_2 = \frac{m(\text{H}_2\text{SO}_4)}{M(\text{H}_2\text{SO}_4)} = \frac{49}{98} = 0,5 \text{ моль}; \quad V = \frac{m}{\rho} = \frac{153}{1,24} = 123 \text{ мл (0,123 л)};$$

$$C_M = \frac{n_2}{V} = \frac{0,5}{0,123} = 4,07 \text{ моль/л.}$$

в) *Вычисление моляльной концентрации.* Нужно знать массу растворителя (m_1) и число моль растворенного вещества (n_2). Масса растворителя указана в условии задачи (104 г), а число моль кислоты было вычислено в предыдущем действии (0,5 моль).

Следовательно, моляльная концентрация $C_m = \frac{n_2}{m_1(\text{кг})} = \frac{0,5}{0,104} = 4,81 \text{ моль/кг H}_2\text{O}$.

г) *Вычисление нормальной концентрации.* Для ее вычисления надо знать объем раствора (V) и число моль эквивалентов растворенного вещества ($n_{2 \text{ экв}}$). Объем раствора был вычислен во втором действии ($V = 0,123$ л), а число моль эквивалентов серной кислоты равно: $n_{2 \text{ экв}} = \frac{m_2}{M_{2 \text{ экв}}} = \frac{49}{49} = 1 \text{ моль}$, где $M_{2 \text{ экв}}$ – молярная масса эквивалентов

H_2SO_4 , равная $M_{2 \text{ экв}}(\text{H}_2\text{SO}_4) = f_{\text{экв}}(\text{H}_2\text{SO}_4) \cdot M(\text{H}_2\text{SO}_4) = \frac{1}{2} \cdot 98 = 49 \text{ г/моль}$. Тогда

нормальная концентрация раствора $C_N = \frac{1}{0,123} = 8,13 \text{ моль/л}$.

д) *Вычисление мольных долей.* Для вычисления мольной доли компонента в растворе надо знать число моль данного компонента и общее число моль в растворе, т.е. в данном случае надо знать число моль кислоты (n_2) и число моль воды (n_1). Число моль кислоты было вычислено во втором действии и равно $n_2 = 0,5$ моль, а число моль воды

$$n_1 = \frac{m_1(\text{H}_2\text{O})}{M_1(\text{H}_2\text{O})} = \frac{104}{18} = 5,78 \text{ моль}.$$

Следовательно, мольная доля кислоты

$$N_2 = \frac{n_2}{n_1 + n_2} = \frac{0,5}{5,78 + 0,5} = 0,0796.$$

Мольная доля растворителя – воды

$$N_1 = \frac{n_1}{n_1 + n_2} = \frac{5,78}{5,78 + 0,5} = 0,9204.$$

Мольную долю растворителя можно рассчитать иначе:

$$N_1 = 1 - N_2 = 1 - 0,0796 = 0,9204.$$

е) *Вычисление объема кислоты* для нейтрализации щелочи. Такие вычисления основаны на законе эквивалентов, согласно которому числа моль эквивалентов взаимодействующих веществ должны быть одинаковыми. Так как нормальная

концентрация $C_N = \frac{n_{\text{экв}}}{V}$, то число моль эквивалентов $n_{\text{экв}} = V \cdot C_N$. Следовательно, для одного раствора $n_{\text{экв}}' = V_1 \cdot C_{N1}$, а для другого – $n_{\text{экв}}'' = V_2 \cdot C_{N2}$. По закону эквивалентов

$$V_1 \cdot C_{N1} = V_2 \cdot C_{N2}, \quad (a)$$

где V_1 и V_2 – объемы взаимодействующих растворов, а C_{N1} и C_{N2} – их нормальные концентрации.

В рассматриваемом примере примем, что первым раствором является кислота, а другим – щелочь. Подставляя соответствующие значения и в выведенное выше равенство (a), получим:

$$V_1 \cdot 8,13 = 50 \cdot 0,1.$$

Отсюда

$$V_1 = \frac{50 \cdot 0,1}{8,13} = 0,615 \text{ мл}.$$

Пример 2. Вычислите молярную, моляльную и нормальную концентрации, а также мольные доли компонентов в 10% растворе нитрата бария, плотность которого 1,09 г/мл.

Решение. а) *Вычисление молярной концентрации.* При вычислении C_M расчет удобно вести на 1 л (1000 мл) раствора. Так как $n_2 = \frac{m_2}{M_2}$, то вначале надо найти массу

растворенного вещества (m_2) в выбранном объеме раствора. Молярная масса $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$: $M_2 = 261$ г/моль. Масса 1 л раствора $m = 1000 \cdot 1,09 = 1090$ г, а m_2 составляет 10% от массы раствора, т.е. $m_2 = 1090 \cdot 10/100 = 109$ г.

$$\text{Следовательно, } n_2 = \frac{109}{261} = 0,418 \text{ моль и } C_M = \frac{n_2}{V} = \frac{0,418}{1} = 0,418 \text{ моль/л}.$$

б) *Вычисление моляльной концентрации.* Для этого надо вычислить число моль растворенного вещества и массу растворителя, приходящиеся на одно и то же количество раствора. В предыдущем действии было найдено, что масса 1 л данного раствора $m = 1090$ г и в нем содержится 109 г или 0,418 моль растворенного вещества. Масса растворителя $m_1 = m - m_2$, т.е. $m_1 = 1090 - 109 = 981$ г (0,981 кг). Следовательно,

$$C_m = \frac{n_2}{m_1} = \frac{0,418}{0,981} = 0,426 \text{ моль/кг}.$$

в) *Вычисление нормальной концентрации.* Задача сводится к вычислению числа моль эквивалентов $n_{\text{экв}2} = (\text{Ba}(\text{NO}_3)_2)$ в одном литре раствора. Так как $n_{\text{экв}2} = \frac{m_2}{M_{\text{экв}2}}$, а m_2 в одном литре раствора равна 109 г, то надо вычислить молярную массу эквивалента $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$, которая равна:

$$M_{\text{экв}2} = f_{\text{экв}2} \cdot M(\text{Ba}(\text{NO}_3)_2) = (1/2) \cdot 261 = 130,5 \text{ г/моль}$$

Следовательно, $n_{\text{экв2}} = \frac{109}{130,5} = 0,84$ моль, а $C_N = 0,84$ моль/л.

г) *Вычисление мольных долей* $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ и воды в растворе (N_2 и N_1). Задача сводится к вычислению числа моль соли (n_2) и числа моль воды (n_1) в растворе.

$$n_1 = \frac{m_1}{M_1}, \quad n_2 = \frac{m_2}{M_2}.$$

Так как в 100 г 10%-ного раствора $m_2 = 10$ г, а $m_1 = 90$ г, то

$$n_1 = \frac{90}{18} = 5 \text{ моль}, \quad n_2 = \frac{10}{261} = 0,038 \text{ моль}.$$

Следовательно, $N_2 = \frac{n_2}{n_1 + n_2} = \frac{0,038}{5 + 0,038} = 0,0076$, $N_1 = 1 - N_2 = 1 - 0,0076 = 0,9924$.

Пересчет одного способа выражения концентрации раствора в другие можно также осуществлять алгебраическим путем, преобразуя формулы для концентраций. На основании данных выше определений разных способов выражения концентраций можно записать:

$$1) \quad \omega = \frac{m_2}{m}; \quad 2) \quad C_M = \frac{m_2}{M_2 \cdot V}; \quad 3) \quad C_N = \frac{m_2}{M_{\text{экв2}} \cdot V}; \quad 4) \quad C_m = \frac{m_2 \cdot 1000}{M_2 \cdot m_1};$$

$$5) \quad N_2 = \frac{n_2}{n_1 + n_2} = \frac{m_2 \cdot M_1}{m_2 \cdot M_1 + m_1 \cdot M_2}.$$

Выразим из этих соотношений массу растворенного вещества:

$$1) \quad m_2 = \omega \cdot m; \quad 2) \quad m_2 = C_M \cdot M_2 \cdot V; \quad 3) \quad m_2 = C_N \cdot M_{\text{экв2}} \cdot V; \quad 4) \quad m_2 = C_m \cdot M_2 \cdot m_1 \cdot 10^{-3};$$

$$5) \quad m_2 = \frac{m_1 \cdot M_2 \cdot N_2}{M_1(1 - N_2)}.$$

Так как в одном и том же количестве раствора масса растворенного вещества (m_2) остается неизменной, правые части приведенных равенств будут также равны между собой, т.е.

$$\omega \cdot m = C_M \cdot M_2 \cdot V = C_N \cdot M_{\text{экв2}} \cdot V = C_m \cdot M_2 \cdot m_1 \cdot 10^{-3} = \frac{m_1 \cdot M_2 \cdot N_2}{M_1(1 - N_2)}.$$

Беря попарно любые из этих равенств, легко найти формулу пересчета одного способа выражения концентрации в другой.

Решение примера вторым алгебраическим путем.

а) *Вычисление молярной концентрации.* Из равенства $\omega \cdot m = C_M \cdot M_2 \cdot V$ находим

$$C_M = \frac{\omega \cdot m}{M_2 \cdot V} = \frac{\omega}{M_2} \cdot \rho$$

(так как $\frac{m}{V} = \rho$). Следует иметь в виду, что при вычислении C_M объем раствора надо выражать в литрах, а плотность ρ в г/л, т.е. $\rho = 1,09 \cdot 10^3$ г/л.

Так как для 10%-ного раствора $\omega = 0,1$

$$C_M = \frac{0,1 \cdot 1,09 \cdot 10^3}{261} = 0,418 \text{ моль/л}.$$

б) *Вычисление моляльной концентрации.* Используя равенство, связывающее ω и C_m , $\omega \cdot m = C_m \cdot M_2 \cdot m_1 \cdot 10^{-3}$, найдем

$$C_m = \frac{\omega \cdot m \cdot 10^3}{M_2 \cdot m_1}.$$

Расчет удобно вести на 100 г раствора: $m = 100$ г, $m_2 = 10$ г, $m_1 = 90$ г, $\omega = 0,1$.
Вычисляем

$$C_m = \frac{0,1 \cdot 100 \cdot 10^3}{261 \cdot 90} = 0,426 \text{ моль/кг.}$$

в) *Вычисление нормальной концентрации.* Из равенства $\omega \cdot m = C_N \cdot M_{\text{экв2}} \cdot V$ находим

$$C_N = \frac{\omega \cdot m}{M_{\text{экв2}} \cdot V} = \frac{\omega \cdot \rho}{M_{\text{экв2}}}$$

$$C_N = \frac{0,1 \cdot 1090}{130,5} = 0,84 \text{ моль/л.}$$

г) *Вычисление мольных долей.* Используем равенство

$$\omega \cdot m = \frac{m_1 \cdot M_2 \cdot N_2}{M_1(1 - N_2)}.$$

Из него следует, что

$$N_2 = \frac{\omega \cdot m \cdot M_1}{M_2 \cdot m_1 + \omega \cdot m \cdot M_1}.$$

Подставляя $m = 100$ г, $\omega = 0,1$, $m_1 = 90$ г, молярную массу растворителя (H_2O) $M_1 = 18$ г/моль, получим

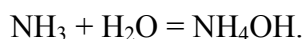
$$N_2 = \frac{0,1 \cdot 100 \cdot 18}{261 \cdot 90 + 0,1 \cdot 100 \cdot 18} = 0,0076,$$

$$N_1 = 1 - N_2 = 1 - 0,0076 = 0,9924.$$

Взаимосвязь между различными способами выражения концентрации растворов дана в Приложении 3.

Пример 3. Сколько литров аммиака NH_3 нужно растворить при нормальных условиях в 200 г воды, чтобы получить 10%-ный раствор NH_4OH ?

Решение. особенность этой задачи состоит в том, что растворенное вещество образуется в результате химической реакции



Рассчитаем массу NH_4OH , которая должна быть растворена в 200 г воды для образования 10%-ного раствора:

$$C_{\%} = \frac{m_2 \cdot 100}{m_1 + m_2}$$

$$\frac{m_2 \cdot 100}{200 + m_2} = 10, \quad 100m_2 = 2000 + 10m_2$$

$$m(\text{NH}_4\text{OH}) = m_2 = 22,2 \text{ г.}$$

Необходимый объем аммиака находим из стехиометрии реакции

$$n(\text{NH}_3) = n(\text{NH}_4\text{OH}),$$

$$\frac{V(\text{NH}_3)}{V_{\text{ом}}} = \frac{m(\text{NH}_4\text{OH})}{M(\text{NH}_4\text{OH})},$$

$$\frac{V(\text{NH}_3)}{22,4} = \frac{22,2}{35},$$

откуда

$$V(NH_3) = \frac{22,2 \cdot 22,4}{35} = 14,2 \text{ л.}$$

Пример 4. К 300 мл 0,1 н. раствора K_2CO_3 прибавили 200 мл 1 н. раствора этой же соли. Вычислите нормальную и молярную концентрации полученного раствора, полагая, что его объем равен сумме объемов сливаемых растворов.

Решение. а) *Вычисление нормальной концентрации.* Для вычисления надо определить объем полученного раствора и число моль эквивалентов растворенного вещества в данном объеме. Объем полученного раствора будет равен сумме объемов исходных растворов, т.е. $V = V_1 + V_2 = 300 + 200 = 500 \text{ мл} = 0,5 \text{ л}$. Число моль эквивалентов соли в растворе ($n_{\text{экв2}}$) равно сумме чисел моль эквивалентов в каждом из взятых растворов.

Число моль эквивалентов можно вычислить из соотношения $C_N = \frac{n_{\text{экв2}}}{V}$. Отсюда $n_{\text{экв2}} = C_N \cdot V$. В первом растворе $n_{\text{экв2}}' = 0,1 \cdot 0,3 = 0,03$ моль, во втором растворе $n_{\text{экв2}}'' = 1 \cdot 0,2 = 0,2$ моль. Следовательно, общее число моль эквивалентов в полученном растворе $n_{\text{экв2}} = 0,03 + 0,2 = 0,23$ моль. Нормальная концентрация раствора $C_N = \frac{n_{\text{экв2}}}{V} = \frac{0,23}{0,5} = 0,46$ моль/л.

б) *Вычисление молярной концентрации.* Так как молярная масса эквивалента K_2CO_3 $M_{\text{экв}} = M/2$, то $M = 2M_{\text{экв}}$. Отсюда следует, что число моль в растворе (n_2) будет в два раза меньше, чем число моль эквивалентов, т.е. в одном литре раствора $n_2 = n_{\text{экв2}}/2 = 0,46/2 = 0,23$ моль. Следовательно, молярная концентрация раствора $C_M = 0,23$ моль/л.

Пример 5. сколько литров воды надо добавить к 2 л 60%-ного раствора NaOH, плотность которого 1,643 г/мл, чтобы получить 40%-ный раствор?

Решение. Масса 2 л исходного раствора $m = V \cdot \rho = 2000 \cdot 1,643 = 3286 \text{ г} = 3,286 \text{ кг}$. Так как по условию задачи масса растворенного вещества m_2 составляет 60%, то $m_2 = 0,60 \cdot 3,286 = 1,972 \text{ кг}$. На основании этого вычислим массу получаемого раствора (m'), имея в виду, что масса растворенного вещества (m_2) должна составлять в нбм 40%, т.е.

$$\frac{m_2}{m'} \cdot 100 = 40.$$

Отсюда

$$m' = \frac{m_2 \cdot 100}{40} = \frac{1,972 \cdot 100}{40} = 4,930 \text{ кг.}$$

По разности между m' и m находим массу добавляемой воды

$$m_1(H_2O) = m' - m = 4,930 - 3,286 = 1,644 \text{ кг.}$$

Так как плотность воды $\rho = 1,00 \text{ кг/л}$, объем воды $V(H_2O) = 1,644 \text{ л}$.

Пример 6. В свинцовых аккумуляторах используется 35-40% раствор серной кислоты. Рассчитайте, сколько литров 50%-ной серной кислоты ($\rho = 1,40 \text{ г/мл}$) и 10%-ной кислоты ($\rho = 1,07 \text{ г/мл}$) потребуется для приготовления 5 л аккумуляторной серной кислоты, если ее концентрация 38%, а плотность 1,29 г/мл.

Решение. Задачи такого типа можно решать двумя способами.

I способ (аналитический). Рассчитываем массу серной кислоты, необходимую для приготовления 5 л 38% раствора. Так как масса 5 л этого раствора $m = V \cdot \rho = 5 \cdot 1,29 = 6,45 \text{ кг}$, то масса H_2SO_4 в этом растворе равна $m_2 = m \cdot \omega = 6,45 \cdot 0,38 = 2,45 \text{ кг}$.

Обозначим массу 50%-ного раствора, необходимого для приготовления 38%-ного раствора, через x (кг). Тогда масса 10%-ного раствора должна быть $(6,45 - x)$. Масса H_2SO_4 в x кг 50%-ного раствора $m_2' = 0,5x$ кг, а масса в $(6,45 - x)$ кг 10%-ного раствора $m_2'' = 0,1 \cdot (6,45 - x)$ кг.

Сумма ($m_2' + m_2''$) должна быть равна 2,45 кг. Следовательно

$$0,5x + 0,645 - 0,1x = 2,45$$

$$0,4x = 1,805$$

$$x = 1,805/0,4 = 4,51 \text{ кг}$$

Итак, масса 50%-ного раствора, необходимого для приготовления заданного 38% раствора, равна 4,51 кг. Значит, масса 10% раствора $m = 6,45 - 4,51 = 1,94$ кг. Теперь, зная плотности исходных растворов, находим их объемы, которые необходимы для приготовления заданного раствора кислоты:

$$V_1 = 4,51/1,40 = 3,22 \text{ л}; \quad V_2 = 1,94/1,07 = 1,81 \text{ л.}$$

II способ. На практике часто применяют диагональную схему правила смешения («правило креста»). Для этого по вертикали записывают процентную концентрацию или массовые доли исходных растворов (ω_1 и ω_2), правее между ними – концентрацию (или массовую долю) приготовляемого раствора (ω_3) и проводят вычитание (из большего числа меньшего) по диагонали, т.е.

$$\begin{array}{ccc} \omega_1 & & (\omega_3 - \omega_2) - \text{массовые доли 1-го раствора} \\ & \backslash & / \\ & \omega_3 & \\ & / & \backslash \\ \omega_2 & & (\omega_1 - \omega_3) - \text{массовые доли 2-го раствора} \end{array}$$

Полученные величины показывают массовые части исходных растворов, необходимые для приготовления заданного раствора.

Применяя это правило для решения рассматриваемой задачи, получим:

$$\begin{array}{ccc} 50 & & 28 \\ & \backslash & / \\ & 38 & \\ & / & \backslash \\ 10 & & 12 \end{array}$$

Т.е. для приготовления 38%-ного раствора надо взять 28 массовых частей 50%-ного раствора и 12 частей 10%-ного раствора.

Теперь надо вычислить массу 5 л приготовляемого раствора (m), зная его плотность:

$$m = V \cdot \rho = 5 \cdot 1,29 = 6,45 \text{ кг.}$$

Так как всех частей 40, т.е. $(28 + 12)$, то одной части будет соответствовать масса, равная $\frac{6,45}{40} = 0,161$ кг.

Следовательно, масса 50%-ного раствора H_2SO_4 (m') должна быть

$$m' = 28 \cdot 0,161 = 4,51 \text{ кг,}$$

а масса 10%-ного раствора этой кислоты (m'') будет:

$$m'' = 12 \cdot 0,161 = 1,93 \text{ кг.}$$

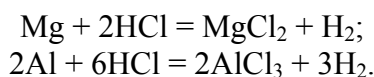
А теперь по плотности растворов вычислим их объемы

$$V_1 = \frac{4,51}{1,40} = 3,22 \text{ л}; \quad V_2 = \frac{1,94}{1,07} = 1,81 \text{ л.}$$

Контрольное задание. Решите по правилу смешения пример 4.

Пример 7. Рассчитайте, сколько литров 30%-ной соляной кислоты, плотность которой $\rho = 1,15$ г/мл, потребуется для растворения 50 г сплава магния с алюминием, содержащего 20% магния.

Решение. При решении подобных задач, когда в растворе протекают химические реакции, необходимо вначале составить уравнения этих реакций. В данном случае сплав магния с алюминием растворяется в соляной кислоте. Напишем уравнения реакций взаимодействия магния и алюминия в отдельности с соляной кислотой



По этим уравнениям на основании стехиометрических соотношений между металлами и HCl можно вычислить, сколько граммов хлороводорода необходимо для растворения металлов. Массу каждого металла находим из процентного состава сплава, а именно: $m(\text{Mg}) = 50 \cdot 0,2 = 10$ г, а $m(\text{Al}) = 50 - 10 = 40$ г.

Из первого уравнения следует, что на один моль Mg расходуется 2 моль HCl, т.е.

$$\begin{aligned} n(\text{Mg})/n'(\text{HCl}) &= 1/2 \\ 2 \cdot n(\text{Mg}) &= n'(\text{HCl}) \\ 2 \frac{m(\text{Mg})}{M(\text{Mg})} &= \frac{m'(\text{HCl})}{M(\text{HCl})} \\ 2 \frac{10}{24,3} &= \frac{m'(\text{HCl})}{36,5} \end{aligned}$$

откуда

$$m'(\text{HCl}) = 2 \cdot 10 \cdot 36,5 / 24,3 = 30,0 \text{ г.}$$

Аналогичным образом находим массу HCl, необходимую для растворения алюминия. Из второго уравнения видно, что стехиометрическое отношение Al к HCl равно $2/6 = 1/3$, т.е.

$$\begin{aligned} n(\text{Al})/n''(\text{HCl}) &= 1/3 \\ 3 \cdot n(\text{Al}) &= n''(\text{HCl}) \\ 3 \frac{m(\text{Al})}{M(\text{Al})} &= \frac{m''(\text{HCl})}{M(\text{HCl})} \\ 3 \frac{40}{27} &= \frac{m''(\text{HCl})}{36,5} \end{aligned}$$

откуда

$$m''(\text{HCl}) = 3 \cdot 40 \cdot 36,5 / 27 = 162,2 \text{ г.}$$

Масса HCl, затраченная на растворение обоих металлов, будет равна сумме $m(\text{HCl}) = m'(\text{HCl}) + m''(\text{HCl}) = 30,0 + 162,2 = 192,2$ г.

Теперь можно рассчитать массу 30%-ного раствора соляной кислоты, необходимой для растворения металлов. Так как

$$C_{\%} = \frac{m_2}{m} \cdot 100 = 30\%,$$

то

$$m = \frac{m(\text{HCl}) \cdot 100}{30} = \frac{192,2 \cdot 100}{30} = 641 \text{ г.}$$

Объем V кислоты вычисляем по известной плотности раствора

$$V = \frac{m}{\rho} = \frac{641}{1,15} = 557 \text{ мл} = 0,557 \text{ л.}$$

12. КОЛЛИГАТИВНЫЕ СВОЙСТВА РАСТВОРОВ

Основные понятия: идеальный раствор; снижение давления пара растворителя над раствором Δp ; снижение температуры кристаллизации (замерзания) Δt_3 и повышение t_k температуры кипения раствора; криоскопическая K_k и эбуллиоскопическая K_3 константы растворителя; осмос, осмотическое давление Π ; изотонический коэффициент i ; химический потенциал μ .

Перечень умений: используя законы Рауля и Вант-гоффа, рассчитывать давление пара растворителя над раствором p , температуру кристаллизации (замерзания) t_3 раствора, температуру кипения t_k раствора, осмотическое давление растворов Π , криоскопическую K_k и эбуллиоскопическую K_3 константы растворителя, молекулярную массу растворенного вещества, изотонический коэффициент i .

Растворы – гомогенные системы, которые состоят из двух или больше компонентов, состав которых в определенных пределах (часто – весьма значительных) может непрерывно изменяться.

Смешивание компонентов на атомно-молекулярном уровне – важная особенность растворов как физико-химических систем. Процесс смешивания сопровождается значительным увеличением хаотичности распределения частиц и, следовательно – энтропии, которая объясняет повышенную термодинамическую стойкость растворов.

Многие свойства растворов непосредственно вытекают именно из этих фундаментальных особенностей. Отметим, что именно энтропией смешивания исходных веществ и продуктов определяется возможность кинетической обратимости химических реакций. В числе участников обратимой реакции обязательно должны быть фазы, которые являются растворами, – жидкими, твердыми или газообразными.

Величина энтропии смешивания зависит в первую очередь от концентрации компонентов, а не от их химической природы. Поэтому многие свойства растворов зависят от концентрации всех видов частиц растворенного вещества (молекул, атомов, ионов) и не зависят от природы этих частиц. Такие свойства называются коллигативными. К ним относятся давление пара растворителя, температуры кипения и кристаллизации (замерзания) растворов, осмотическое давление.

В растворах неэлектролита растворенное вещество находится в виде молекул. Поэтому концентрация частиц в растворах неэлектролита зависит от числа растворенных молекул (N). В растворах электролитов молекулы растворенного вещества полностью или частично диссоциируют на ионы. Поэтому общее число частиц (молекул или ионов) N' – увеличивается в i раз, то есть $i = \frac{N'}{N}$. Это число i называется изотоническим коэффициентом. Для растворов неэлектролитов $i = 1$.

Следовательно, численные величины, которые выражают соответствующие свойства раствора электролита, будут в i раз больше, чем для раствора неэлектролита такой же концентрации.

Давление пара растворителя над раствором. Закон Рауля

Важной физико-химической характеристикой растворов является давление пара над раствором. Если рассматривать раствор, образованный двумя веществами (1 – растворитель, 2 – растворенное вещество), то его состав в мольных долях подчиняется соотношению $N_1 + N_2 = 1$. для чистого растворителя $N_1 = 1$ и давление насыщенного пара над ним будет p^* . При введении в растворитель растворенного вещества мольная доля растворителя в растворе будет меньше 1 и, соответственно, давление насыщенного пара

растворителя p над раствором будет меньше, чем над чистым растворителем, то есть $p < p^*$.

Разность $\Delta p = (p^* - p)$ показывает понижение давления пара растворителя над раствором. Отношение $\frac{\Delta p}{p^*} = \frac{p^* - p}{p^*}$ называется относительным понижением давления пара растворителя над раствором.

В конце 19 века французский ученый Рауль установил закон, носящий его имя, который формулируется так: относительное понижение давления насыщенного пара растворителя над раствором равняется мольной доле растворенного вещества, то есть

$$\frac{\Delta p}{p^*} = N_2 = \frac{n_2}{n_1 + n_2} \quad (1)$$

или

$$\Delta p = p^* \cdot N_2 = p^* \cdot \frac{n_2}{n_1 + n_2} \quad (2)$$

где n_1 и n_2 – число моль растворителя и растворенного вещества соответственно.

При применении закона Рауля к электролитам необходимо ввести изотонический коэффициент:

$$\Delta p' = p^* \cdot \frac{i n_2}{n_1 + n_2}.$$

Для очень разбавленных растворов $i n_2 \ll n_1$ и можно принять:

$$\Delta p' = i \cdot p^* \cdot N_2,$$

следовательно, в этом случае $i = \frac{\Delta p'}{\Delta p}$.

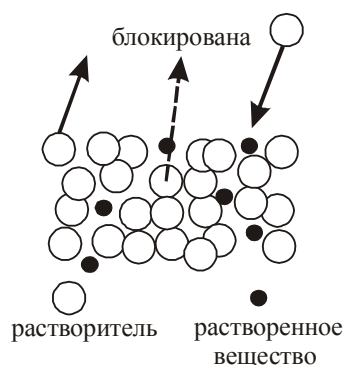


Рис.1. Схема, иллюстрирующая равновесие раствора с газовой фазой

Физико-химический смысл закона Рауля легко понять, если учесть, что на поверхности раствора частицы растворенного вещества «блокируют» переход молекул растворителя в газовую фазу (рис.1). Скорость перехода молекул растворителя в пар (скорость испарения) оказывается пропорциональной числу молекул растворителя в поверхностном слое раствора, которое в свою очередь пропорционально мольной доле N_1

$$v_{\text{исп}} = k \cdot N_1$$

тогда как скорость обратного перехода (конденсации) пропорциональна p и от N_1 не зависит:

$$v_{\text{конд}} = k' \cdot p.$$

При равновесии газовой фазы с жидкостью скорость испарения равна скорости конденсации:

$$k \cdot N_1 = k' \cdot p,$$

откуда

$$p = \frac{k}{k'} \cdot N_1.$$

Для чистого растворителя ($N_1=1$)

$$p^* = \frac{k}{k'}.$$

Таким образом,

$$p = p^* \cdot N_1, \quad (3)$$

что является другой математической формой закона Рауля. В действительности, уравнение (3) можно представить таким образом

$$p = p^* \cdot N_1 = p^* (1 - N_2), \quad \frac{p^* - p}{p^*} = N_2, \quad \frac{\Delta p}{p^*} = N_2,$$

что совпадает с обычной записью закона Рауля.

Температуры кипения и замерзания раствора

Со снижением давления пара растворителя над раствором непосредственно связаны такие свойства, как температура кипения и температура замерзания (кристаллизации) раствора. Точнее говоря, все эти свойства являются следствием одной причины – повышения термодинамической устойчивости а отсюда и интервала стабильного существования раствора в результате повышения энтропии при смешении частиц.

Будут ли изменяться и как температуры кипения и кристаллизации раствора по сравнению с чистым растворителем? Чтобы ответить на этот вопрос, нужно определить, что понимают под температурой кипения и температурой кристаллизации жидкости.

Температурой кипения называется температура, при которой давление насыщенного пара над жидкостью становится равным атмосферному давлению.

Температурой кристаллизации называется температура, при которой данная жидкость начинает переходить в кристаллическое состояние. При этом давление насыщенного пара над веществом в жидком и твердом состояниях одинаково (это вытекает из определения понятия равновесия).

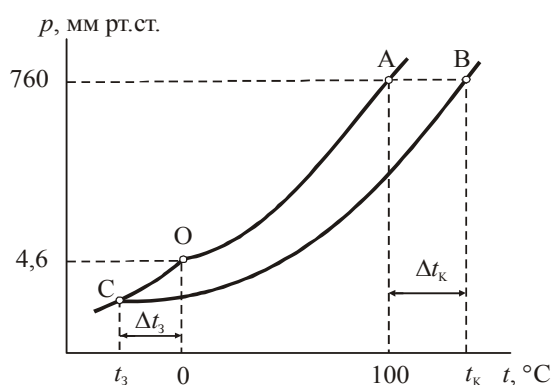


Рис.2. Фрагмент фазовой диаграммы чистого растворителя и раствора

С повышением температуры давление пара над твердым или жидким веществом увеличивается. Влияние давления пара на температуры кипения и кристаллизации воды и водного раствора удобно рассмотреть на фазовой диаграмме (рис. 2). На этом рисунке OA – кривая давления пара над чистым растворителем; CB – кривая давления пара над раствором; t_k – температура кипения раствора; Δt_k – повышение температуры кипения раствора; t_3 – температура замерзания раствора; Δt_3 – понижение температуры кристаллизации раствора.

На диаграмме кривая CB лежит ниже кривой OA, потому что при любой температуре давление насыщенного пара растворителя над раствором ниже, чем над чистым растворителем. Поэтому температура кипения раствора t_k выше температуры кипения чистого растворителя t_k^* на $\Delta t_k = t_k - t_k^*$, а температура кристаллизации раствора t_3 ниже температуры кристаллизации чистого растворителя t_3^* на $\Delta t_3 = t_3^* - t_3$. Таким образом, растворы кипят при более высокой, а кристаллизуются при более низкой температуре, чем чистый растворитель, то есть интервал устойчивого состояния растворов расширяется по сравнению с чистым растворителем.

Рауль установил, что повышение температуры кипения (Δt_k) и понижение температуры кристаллизации (Δt_3) растворов неэлектролитов прямо пропорциональны моляльной концентрации C_m растворенного вещества:

$$\Delta t_k = K_3 \cdot C_m \quad (4)$$

и

$$\Delta t_3 = K_k \cdot C_m, \quad (5)$$

где K_3 и K_k являются коэффициентами пропорциональности, которые называются так: K_3 – эбуллиоскопическая константа, K_k – криоскопическая константа. Это постоянные величины, их значения определяются только природой растворителя. Каков физический

смысл этих констант? Из приведенных соотношений видно, что при $C_m = 1$ моль/кг $\Delta t_k = K_3$, а $\Delta t_3 = K_k$, т.е. K_3 и K_k соответственно равны повышению температуры кипения или понижению температуры замерзания одномолярного раствора. Например, для воды $K_3 = 0,52$ К·кг/моль, а $K_k = 1,86$ К·кг/моль.

При пересчете температур кипения и кристаллизации для растворов электролитов необходимо ввести изотонический коэффициент i

$$\Delta t_k' = i \cdot K_3 \cdot C_m, \quad (6)$$

$$\Delta t_3' = i \cdot K_k \cdot C_m. \quad (7)$$

Отсюда следует что

$$i = \frac{\Delta t_k'}{\Delta t_k} = \frac{\Delta t_3'}{\Delta t_3}.$$

На соотношениях между концентрацией раствора и его температурами кипения и кристаллизации основаны два экспериментальных метода определения молярной массы (M_2) растворимых веществ (эбуллиоскопия и криоскопия).

Так как

$$C_m = \frac{m_2 \cdot 10^3}{M_2 \cdot m_1},$$

$$\Delta t_k' = \frac{i \cdot K_3 \cdot m_2 \cdot 10^3}{M_2 \cdot m_1}$$

и

$$\Delta t_3' = \frac{i \cdot K_k \cdot m_2 \cdot 10^3}{M_2 \cdot m_1}.$$

Отсюда

$$M_2 = \frac{i \cdot K_3 \cdot m_2 \cdot 10^3}{\Delta t_k' \cdot m_1} \quad (8)$$

или

$$M_2 = \frac{i \cdot K_k \cdot m_2 \cdot 10^3}{\Delta t_3' \cdot m_1}. \quad (9)$$

Для растворов неэлектролитов $i = 1$.

Следует отметить, что рассмотренные зависимости коллигативных свойств от концентрации выполняются не для всех растворов. Растворы, которые подчиняются закону Рауля во всем интервале концентраций, называются идеальными. В идеальном растворе частицы компонентов 1 и 2 близки по характеристикам межмолекулярных взаимодействий (1-1, 2-2, 1-2). Примером идеального раствора является система бензол C_6H_6 – толуол $C_6H_5CH_3$. Во многих случаях установленные Раулем закономерности можно использовать с достаточной точностью для реальных разбавленных растворов, в которых частицы растворенного вещества окружены лишь молекулами растворителя и поэтому существенны только взаимодействия 1-1 и 1-2 (взаимодействия частиц 2-2 практически отсутствуют).

Пример 1. В 200 г воды растворили 18 г карбамида $CO(NH_2)_2$. Вычислить температуру кипения и температуру кристаллизации полученного раствора, а также давление водяного пара над этим раствором при $20^\circ C$, если давление насыщенного пара над водой при данной температуре $17,53$ мм рт. ст.

Решение. а) *Вычисление температуры кипения раствора.* Для этого следует использовать зависимость повышения точки кипения раствора от его концентрации, а именно (карбамид – неэлектролит, $i = 1$)

$$\Delta t_k = K_3 \cdot C_m.$$

Вычислим C_m :

$$C_m = \frac{m_2 \cdot 10^3}{M_2 \cdot m_1}.$$

Молекулярная масса карбамида $M_2 = 60$ г/моль.

$$C_m = \frac{18 \cdot 10^3}{60 \cdot 200} = 1,5 \text{ моль/кг}.$$

Эбуллиоскопическая константа K_3 для воды равна 0,52 К·кг/моль. Следовательно:

$$\Delta t_k = 0,52 \cdot 1,5 = 0,78 \text{ К} = 0,78^\circ\text{C},$$

$$t_k = t_k^* + \Delta t_k = 100 + 0,78 = 100,78^\circ\text{C}.$$

б) *Вычисление температуры кристаллизации раствора.* Для этого следует использовать зависимость понижения температуры кристаллизации раствора от его концентрации

$$\Delta t_3 = K_k \cdot C_m.$$

Так как $C_m = 1,5$ моль/кг, а $K_k = 1,86$ К·кг/моль, то

$$\Delta t_3 = 1,86 \cdot 1,5 = 2,79^\circ.$$

Отсюда

$$t_3 = t_3^* - \Delta t_3 = 0 - 2,79 = -2,79^\circ\text{C}.$$

в) *Вычисление давления пара растворителя над раствором* в данном случае удобно проводить по закону Рауля в форме уравнения (3)

$$p = p^* \cdot N_1.$$

По условию задачи $p^* = 17,53$ мм рт.ст. Вычислим мольную долю N_1 воды в растворе:

$$n_1 = \frac{m_1}{M_1} = \frac{200}{18} = 11,11 \text{ моль},$$

$$n_2 = \frac{m_2}{M_2} = \frac{18}{60} = 0,3 \text{ моль},$$

$$N_1 = \frac{n_1}{n_1 + n_2} = \frac{11,11}{11,11 + 0,3} = 0,974.$$

Следовательно

$$p = p^* \cdot N_1 = 17,53 \cdot 0,974 = 17,07 \text{ мм рт.ст.}$$

Пример 2. раствор, содержащий 4,5 г неизвестного вещества в 500 г воды, кристаллизуется при $-0,279^\circ\text{C}$. Измерения показывают, что электропроводность этого раствора невысока. Вычислите молярную массу растворенного вещества.

Решение. используем уравнение (9) для неэлектролита ($i = 1$)

$$M_2 = \frac{K_k \cdot m_2 \cdot 10^3}{\Delta t_3' \cdot m_1}.$$

$\Delta t_3 = t_3^* - t_3 = 0 - (-0,279) = 0,279^\circ$. Подставляя условия задачи: $m_2 = 4,5$ г, $m_1 = 500$ г и значение криоскопической константы воды $K_k = 1,86$ К·кг/моль, вычисляем

$$M_2 = \frac{1,86 \cdot 4,5 \cdot 10^3}{0,279 \cdot 500} = 60 \text{ г/моль}.$$

Пример 3. В 200 г бензола растворили 30 г уксусной кислоты. Температура кристаллизации полученного раствора $-7,25^\circ\text{C}$. Вычислите криоскопическую константу бензола, если известно, что точка плавления бензола равна $5,5^\circ\text{C}$.

Решение. Используем взаимосвязь между понижением температуры кристаллизации раствора и его моляльной концентрацией:

$$\Delta t_3 = K_K \cdot C_m.$$

Вычислим Δt_3

$$\Delta t_3 = 5,5 - (-7,25) = 12,75^\circ.$$

Вычислим C_m

$$C_m = \frac{m_2 \cdot 10^3}{M_2 \cdot m_1}.$$

Так как $M_2 = M(\text{CH}_3\text{COOH}) = 60$ г/моль, то

$$C_m = \frac{30 \cdot 10000}{60 \cdot 200} = 3,5 \text{ моль/кг}.$$

Следовательно

$$K_K(\text{C}_6\text{H}_6) = \frac{\Delta t_3}{C_m} = \frac{12,75}{3,5} = 3,64 \text{ К} \cdot \text{кг/моль}.$$

Коллигативные свойства разбавленных растворов неэлектролитов и электролитов (при одинаковой их моляльности) взаимосвязаны между собой через изотонический коэффициент i :

$$i = \frac{\Delta p'}{\Delta p} = \frac{\Delta t'_K}{\Delta t_K} = \frac{\Delta t'_3}{\Delta t_3} = \frac{p'_{\text{осм}}}{p_{\text{осм}}}.$$

Изотонический коэффициент i , а, следовательно, и величины, характеризующие свойства электролитов, можно вычислить, если известна степень диссоциации электролита α , показывающая долю растворенных молекул, распавшихся на ионы.

Если было растворено N молекул, то на ионы распалось αN молекул. Приняв, что каждая молекула распадается на n ионов, получаем, что число образовавшихся ионов равно $\alpha N n$. Так как на ионы не распались $(N - \alpha N)$ молекул, то общее число частиц (молекул, ионов) N' в растворе электролита равно:

$$N' = N - \alpha N + \alpha N n = N(1 - \alpha + \alpha n)$$

Поскольку $i = \frac{N'}{N}$, то $i = \frac{N(1 - \alpha + \alpha n)}{N}$. Отсюда

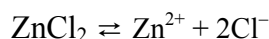
$$i = 1 + \alpha(n - 1).$$

Пример 4. Рассчитайте, при какой температуре начнется кристаллизация раствора, полученного растворением 3,4 г хлорида цинка в 500 г воды, если степень диссоциации соли 78,5%.

Решение. По закону Рауля для температуры замерзания раствора электролита

$$\Delta t'_3 = i \cdot K_K \cdot C_m.$$

Вычислим i . Учитывая уравнение диссоциации



Для ZnCl_2 $n = 3$, следовательно

$$i = 1 + \alpha(n - 1) = 1 + 0,785 \cdot (3 - 1) = 2,57.$$

Моляльная концентрация ($M_2 = M(\text{ZnCl}_2) = 136$ г/моль):

$$C_m = \frac{m_2 \cdot 10^3}{M_2 \cdot m_1} = \frac{3,4 \cdot 1000}{136 \cdot 500} = 0,05 \text{ моль/кг}.$$

Для воды $K_K = 1,86$ К·кг/моль. Вычисляем окончательно

$$\Delta t'_3 = 2,57 \cdot 1,86 \cdot 0,05 = 0,239 \text{ К}$$

$$t'_3 = t_3^* - \Delta t'_3 = 0 - 0,239 = -0,239^\circ\text{C}.$$

Осмотическое давление растворов

При соприкосновении раствора с чистым растворителем вследствие теплового движения происходит диффузия частиц из раствора в растворитель и обратно. В результате этих двух противоположно направленных процессов через некоторое время происходит выравнивание концентрации растворенного вещества и растворителя во всем объеме системы. Аналогичное явление будет протекать и при соприкосновении двух растворов различной концентрации.

Если между раствором и растворителем или между двумя растворами с различной концентрацией поместить полупроницаемую перегородку, через которую могут проникать только молекулы растворителя, то за единицу времени из слоя растворителя (или более разбавленного раствора) в слой раствора будет проникать молекул растворителя больше, чем в обратном направлении, т.е. будет происходить односторонняя диффузия молекул растворителя через полупроницаемую перегородку. Такое явление называется осмосом. Вследствие осмоса объем более концентрированного раствора увеличивается за счет разбавления его растворителем и совершается работа, называемая осмотической. Полупроницаемая перегородка испытывает дополнительное давление Π , которое называется осмотическим давлением.

Схематическая иллюстрация явления осмоса приведена на рис.3: I, II – растворы с концентрацией соответственно C_1 и C_2 ($C_1 < C_2$); 1 – полупроницаемая перегородка; 2 – начальный уровень растворов; 3 – равновесный уровень растворов.

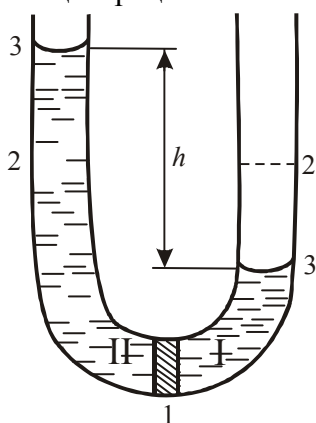


Рис.3. Схема осмоса

Вследствие осмоса уровень жидкости в левом колене будет подниматься, а в правом – опускаться до тех пор, пока гидростатическое давление столба жидкости высотой h не воспрепятствует односторонней диффузии растворителя из правого колена в левое. В этот момент наступит динамическое равновесие, и изменение уровней жидкости прекратится. Движущая сила осмоса уравнивается осмотическим давлением Π , равным гидростатическому давлению столба жидкости h , т.е. $\Pi = h \cdot \rho$, где ρ – плотность раствора.

От чего зависит величина осмотического давления раствора? Главным образом, от концентрации раствора и температуры. Поведение частиц вещества в разбавленном растворе можно приблизительно уподобить поведению молекул газа, занимающих одинаковый с раствором объем. Приняв такую аналогию, Вант-Гофф показал, что для вычисления осмотического давления в разбавленных растворах неэлектролитов можно использовать уравнение идеального газа:

$$\Pi \cdot V = \frac{m}{M} RT.$$

Отсюда

$$\Pi = \frac{m}{MV} RT.$$

Для растворов $\frac{m}{MV}$ представляет собой молярную концентрацию C_M .

Следовательно, осмотическое давление

$$\Pi = C_M \cdot RT. \quad (10)$$

Полученное уравнение является математическим выражением закона Вант - Гоффа, который формулируется так: осмотическое давление разбавленного раствора неэлектролита равно тому давлению, которое производило бы растворенное вещество, если бы оно при той же температуре находилось в состоянии идеального газа и занимало бы объем, равный объему раствора.

При вычислении осмотического давления в растворах электролитов (Π) необходимо вводить изотонический коэффициент i , т.е.

$$\Pi' = iC_M RT \quad (11)$$

Приведенные выше уравнения можно использовать для вычисления осмотического давления в том случае, когда раствор отделен полупроницаемой перегородкой от чистого растворителя. Если же по другую сторону полупроницаемой перегородки находится менее концентрированный раствор, то при вычислении осмотического давления следует брать разность концентраций двух растворов, разделенных перегородкой.

Полупроницаемые перегородки существуют в природе, а также могут быть получены искусственно. Осмос играет важную роль в жизни животных и растительных организмов. Он является одной из причин, обуславливающих поднятие воды по стеблям растений, питание клеток и многие другие явления, так как оболочки клеток представляют собой полупроницаемые перегородки, через поры которых проходят молекулы воды, но не могут проникать молекулы веществ, растворенных во внутриклеточной жидкости.

Пример 5. Вычислить осмотическое давление раствора, в 250 мл которого содержится 6 г глюкозы $C_6H_{12}O_6$ при $27^\circ C$.

Решение. По уравнению Вант-Гоффа

$$\Pi = C_M \cdot RT = \frac{mRT}{MV}$$

Молярная масса глюкозы $M = 180$ г/моль = 0,180 кг/моль; $R = 8,31$ Дж/(моль·К). Подставив остальные данные задачи в единицах СИ: $m = 6$ г = $6 \cdot 10^{-3}$ кг, $T = 27 + 273 = 300$ К, $V = 250 \cdot 10^{-6}$ м³, получим:

$$\Pi = \frac{6 \cdot 10^{-3} \cdot 8,31 \cdot 300}{0,180 \cdot 250 \cdot 10^{-6}} = 332400 \text{ Па} = 332,4 \text{ кПа} = 3,28 \text{ атм}.$$

Как видим, возникающего осмотического давления достаточно для подъема воды на высоту более 30 м!

Измерение осмотического давления используют для определения молекулярной массы растворенного вещества (осмометрия). Из уравнения Вант-Гоффа следует

$$M = \frac{mRT}{\Pi V} \quad (12)$$

Пример 6. Осмотическое давление раствора, содержащего в 100 мл 2,3 г вещества, при 298 К равно 618,5 кПа. Вычислите молярную массу растворенного вещества.

Решение. Воспользуемся уравнением (12). Имея в виду, что $R = 8,31$ Дж/(моль·К), и выразив данные задачи в единицах СИ, получим:

$$M = \frac{2,3 \cdot 10^{-3} \cdot 8,31 \cdot 298}{618,5 \cdot 10^3 \cdot 100 \cdot 10^{-6}} = 0,092 \text{ кг/моль} = 92 \text{ г/моль}.$$

Термодинамика коллигативных свойств

Для термодинамического описания свойств растворов используют так называемые парциальные молярные величины. Все физико-химические величины могут быть разделены на экстенсивные – связанные прямой пропорциональной зависимостью с количеством вещества в системе, и интенсивные – не зависящие непосредственно от количества вещества. Например, экстенсивные свойства: m , V , ΔH , S , ΔG ; интенсивные –

p, T . Пусть Φ – некоторая экстенсивная функция состояния. Соответствующая ей парциальная молярная величина Φ_i компонента i определяется так:

$$\Phi_i = \left(\frac{\partial \Phi}{\partial n_i} \right)_{p, T, n_{j \neq i}}$$

т.е. это производная величины Φ по числу моль вещества i при условии, что параметры состояния и количества моль всех других веществ остаются постоянными. Величина Φ_i показывает, на сколько изменяется функция Φ при добавлении 1 моля компонента i к бесконечно большому количеству раствора. Парциальные молярные величины – интенсивные свойства, связанные с экстенсивной функцией состояния Φ соотношением:

$$\Phi = \sum_i n_i \cdot \Phi_i$$

где суммирование выполняется по всем компонентам системы.

Химическим потенциалом μ_i называется парциальная молярная энергия Гиббса компонента i :

$$\mu_i = \left(\frac{\partial G}{\partial n_i} \right)_{p, T, n_{j \neq i}}, \quad (13)$$

При равновесии химические потенциалы каждого из компонентов системы во всех фазах равны друг другу. В отсутствие равновесия вещество стремится самопроизвольно перейти от большего химического потенциала к меньшему (но не наоборот).

Пример 7. Вычислите химический потенциал чистого вещества.

Решение. Обозначим молярную энергию Гиббса вещества A как $\Delta G_m(A)$. Для произвольного количества вещества A энергия Гиббса, очевидно, равна:

$$\Delta G(A) = n(A) \cdot \Delta G_m(A).$$

В соответствии с определением химического потенциала

$$\mu(A) = \frac{\partial \Delta G(A)}{\partial n(A)} = \frac{\partial (n(A) \cdot \Delta G_m(A))}{\partial n(A)} = \Delta G_m(A),$$

т.е. химический потенциал чистого вещества равен его молярной энергии Гиббса.

Пример 8. Найдите химический потенциал идеального газа, зная, что его энергия Гиббса связана с давлением следующим соотношением:

$$\Delta G = n \cdot \Delta G_m^\circ + n \cdot RT \cdot \ln p,$$

где ΔG_m° – стандартная молярная энергия Гиббса.

Решение. По определению химического потенциала

$$\mu = \frac{\partial(\Delta G)}{\partial n} = \Delta G_m^\circ + RT \cdot \ln p$$

или

$$\mu = \mu_0 + RT \cdot \ln p \quad (14)$$

где $\mu_0 = \Delta G_m^\circ$ – стандартный химический потенциал газа.

Для смеси идеальных газов при общем давлении $p = 1$ атм парциальное давление компонента i равно

$$p_i = N_i \cdot p = N_i$$

где N_i – мольная доля газа i .

Подставив последнее выражение в уравнение (14), получим следующее выражение химического потенциала идеального газа:

$$\mu_i = \mu_i^\circ + RT \cdot \ln N_i \quad (15)$$

Растворы называются идеальными, если химические потенциалы их компонентов определяются так же, как для идеальных газов – уравнением (15). Это наиболее точное определение понятия идеального раствора.

Рассмотренные выше законы Рауля и уравнение Вант-Гоффа непосредственно следуют из уравнения (15) для химического потенциала компонента идеального раствора. Все коллигативные свойства с термодинамической точки зрения имеют единое происхождение – они обусловлены понижением химического потенциала растворителя (компонента 1) в результате смешения его с растворенным веществом (компонентом 2). В чистом растворителе его химический потенциал равен μ_1^* , а в растворе он снижается до $(\mu_1^* + RT \ln N_1)$. Поскольку в последнем выражении присутствует только концентрация растворителя ($N_1 = 1 - N_2$ для бинарного раствора), все коллигативные свойства идеального раствора зависят только от его концентрации.

Пример 9. Покажите, что закон Рауля для давления пара растворителя следует из определения химического потенциала компонента идеального раствора.

Решение. При равновесии химические потенциалы каждого компонента в жидкой фазе, $\mu_i(l)$, и в газовой фазе, $\mu_i(g)$, равны

$$\mu_i(l) = \mu_i(g).$$

Применим это общее соотношение к растворителю ($i = 1$). Будем обозначать величины, относящиеся к чистому растворителю, верхним индексом *.

Рассмотрим сначала равновесие с газовой фазой чистого растворителя, полагая газ идеальным

$$\mu_1^*(l) = \mu_1^*(g) = \mu_1^\circ(g) + RT \cdot \ln p_1^*. \quad (16)$$

При равновесии газовой фазы с раствором ($N_1 = 1 - N_2$)

$$\mu_1(l) = \mu_1(g) = \mu_1^\circ(g) + RT \cdot \ln p_1. \quad (17)$$

Вычитая уравнение (16) из уравнения (17), получим

$$\mu_1(l) = \mu_1^*(l) + RT \cdot \ln \frac{p_1}{p_1^*}. \quad (18)$$

С другой стороны, по определению химического потенциала компонента в идеальном растворе (15)

$$\mu_1 = \mu_1^\circ + RT \cdot \ln N_1$$

и для чистого растворителя ($N_1 = 1$)

$$\mu_1^*(l) = \mu_1^\circ(l).$$

Сравнивая два последних равенства с уравнением (18), находим

$$\frac{p_1}{p_1^*} = N_1,$$

Что совпадает с законом Рауля в форме уравнения (3).

Пример 10. Выведите закон Рауля для температуры кипения разбавленного идеального раствора и найдите выражение для его эбуллиоскопической константы.

Решение. При кипении раствора нелетучего вещества при атмосферном давлении газовая фаза представляет собой пар чистого растворителя при давлении 1 атм. Поэтому

условие равенства химических потенциалов растворителя в газовой фазе и растворе запишется следующим образом

$$\mu_1^*(g) = \mu_1(l) = \mu_1^{\circ}(l) + RT \ln N_1 = \mu_1^*(l) + RT \ln N_1.$$

Отсюда

$$\ln N_1 = \ln(1 - N_2) = \frac{\mu_1^*(g) - \mu_1^*(l)}{RT} = \frac{\Delta G_{\text{исп}}^*}{RT},$$

где $\Delta G_{\text{исп}}^* = \mu_1^*(g) - \mu_1^*(l)$ – молярная энергия Гиббса испарения чистого растворителя:

$$\begin{aligned} \Delta G_{\text{исп}}^* &= \Delta H_{\text{исп}}^* - T_{\text{кип}} \cdot \Delta S_{\text{исп}}^*, \\ \ln(1 - N_2) &= \frac{\Delta H_{\text{исп}}^*}{RT_{\text{кип}}} - \frac{\Delta S_{\text{исп}}^*}{R}. \end{aligned} \quad (19)$$

При кипении чистого растворителя ($N_2 = 0$)

$$\ln 1 = \frac{\Delta H_{\text{исп}}^*}{RT_{\text{кип}}^*} - \frac{\Delta S_{\text{исп}}^*}{R}. \quad (20)$$

Вычитая уравнение (19) из уравнения (20) и учитывая, что при малых N_2 $\ln(1 - N_2) \approx -N_2$, получим

$$\begin{aligned} -\ln(1 - N_2) \approx N_2 &= \frac{\Delta H_{\text{исп}}^*}{R} \left(\frac{1}{T_{\text{кип}}^*} - \frac{1}{T_{\text{кип}}} \right) \\ \left(\frac{1}{T_{\text{кип}}^*} - \frac{1}{T_{\text{кип}}} \right) &= \frac{T_{\text{кип}} - T_{\text{кип}}^*}{T_{\text{кип}} T_{\text{кип}}^*} = \frac{\Delta T_{\text{кип}}}{T_{\text{кип}}^*{}^2}, \end{aligned}$$

где $\Delta T_{\text{кип}} = T_{\text{кип}} - T_{\text{кип}}^* = \Delta t_{\text{к}}$ – повышение температуры кипения раствора по сравнению с чистым растворителем.

Отсюда получаем

$$\Delta T_{\text{кип}} = \left(\frac{RT_{\text{кип}}^*{}^2}{\Delta H_{\text{исп}}^*} \right) \cdot N_2.$$

Перейдем к моляльной концентрации растворенного вещества:

$$C_{m2} = \frac{N_2 \cdot 10^3}{M_1 \cdot N_1}.$$

Так как в разбавленных растворах $N_1 \approx 1$, то $N_2 \approx M_1 \cdot C_{m2} \cdot 10^{-3}$. Следовательно

$$\Delta T = \left(\frac{RT_{\text{кип}}^*{}^2 M_1 \cdot 10^{-3}}{\Delta H_{\text{исп}}^*} \right) \cdot C_{m2}$$

и

$$K_{\text{с}} = \left(\frac{RT_{\text{кип}}^*{}^2 M_1 \cdot 10^{-3}}{\Delta H_{\text{исп}}^*} \right) \quad (21)$$

Аналогичным образом можно показать, что криоскопическая константа растворителя в приближении разбавленного идеального раствора равна

$$K_{\text{к}} = \left(\frac{RT_{\text{пл}}^*{}^2 M_1 \cdot 10^{-3}}{\Delta H_{\text{пл}}^*} \right) \quad (22)$$

Пример 11. Рассчитайте криоскопическую константу воды, зная, что теплота плавления льда составляет 334 Дж/г.

Решение. Для расчета величины $K_{\text{к}}(\text{H}_2\text{O})$ используем уравнение (22). Рассчитываем необходимую для подстановки в уравнение (22) величину молярной теплоты плавления воды:

$$\Delta H_{\text{пл}}^* = (334 \text{ Дж/г}) \cdot (18 \text{ г/моль}) = 6010 \text{ Дж/моль} = 6,01 \text{ кДж/моль},$$

$$T_{\text{пл}}^* = 0 + 273 = 273 \text{ К}; M_1 = 18 \text{ г/моль}.$$

Подставляем эти величины в уравнение (22) и вычисляем

$$K_{\text{к}}(\text{H}_2\text{O}) = \frac{8,31 \cdot 273^2 \cdot 18 \cdot 10^{-3}}{6,01 \cdot 10^3} = 1,86 \text{ К} \cdot \text{кг/моль}.$$

Контрольный вопрос. Рассчитайте в приближении идеального раствора эбуллиоскопическую константу бензола C_6H_6 по следующим экспериментальным данным: точка кипения бензола $80,1^\circ\text{C}$; теплота испарения бензола $\Delta H_{\text{исп}}^0 = 30,8 \text{ кДж/моль}$.

13. ЭЛЕКТРОЛИТИЧЕСКАЯ ДИССОЦИАЦИЯ

Основные понятия: электролитическая диссоциация, истинная и кажущаяся степени диссоциации (α), слабые и сильные электролиты, константа диссоциации ($K_{\text{д}}$), закон разбавления, ионные равновесия, концентрация ионов ($C_{\text{и}}$), активность ионов (α), коэффициент активности (γ).

Перечень умений: составлять уравнения диссоциации электролитов; вычислять концентрацию ионов в растворе, степень и константу диссоциации, изотонический коэффициент.

Электролитами называются вещества, которые в растворенном или расплавленном состоянии проводят электрический ток. Перенос электрического заряда в расплавах и растворах осуществляется ионами, поэтому электролиты в отличие от электронных проводников являются ионными проводниками (проводниками второго рода). Высокая ионная проводимость возможна и в твердом состоянии, однако такие вещества – твердые электролиты – в нашем курсе не рассматриваются. Электролитами являются соли, кислоты и основания.

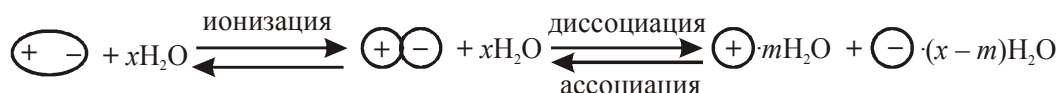
Электролитической диссоциацией называется самопроизвольный процесс распада вещества в растворе или в расплаве на ионы. Механизм этого процесса объясняется теорией электролитической диссоциации, основные идеи которой впервые сформулированы С. Аррениусом (1887) и получили дальнейшее развитие в трудах И.А. Каблукова (1891) и многих других ученых.

Диссоциируют главным образом вещества с ионной связью или с ковалентной полярной. Электролитическая диссоциация в растворах протекает под действием полярных молекул растворителя.

В веществах с ионной связью (в солях, щелочах) уже имеются готовые ионы. Поэтому под действием полярных молекул растворителя происходит разрыв ионной связи и переход ионов в раствор (диссоциация), что можно представить такой схемой:



Если же растворять электролит, состоящий из полярных молекул, то вначале под действием растворителя происходит поляризация химической связи, приводящая к образованию ионов, а затем диссоциация, что можно представить такой схемой:



Чем больше полярность молекул растворителя, которая может быть охарактеризована его диэлектрической проницаемостью (ϵ), тем легче протекает процесс электролитической диссоциации. Из жидких растворителей наибольшую полярность имеют молекулы вода ($\epsilon = 81$).

Обратите внимание на то, что в растворах электролитов ионы находятся не в свободном виде, а соединены с определенным количеством молекул растворителя, образуя сольваты (гидраты – если растворителем является вода).

Число молекул растворителя в сольватной (гидратной) оболочке ионов изменяется в зависимости от природы иона, температуры и концентрации раствора. Например, ион водорода соединяется с одной молекулой воды, образуя ион гидроксония: $\text{H}^+ + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}_3\text{O}^+$, а катион Na^+ может присоединять шесть и более молекул воды.

Сольватные (гидратные) оболочки экранируют электрические заряды ионов и противодействуют объединению противоположно заряженных ионов в молекулы – ассоциации ионов.

При написании уравнений диссоциации обычно ионы записывают без молекул растворителя, например:



Контрольный вопрос. Почему раствор уксусной кислоты в воде ($\epsilon = 81$ при 20°C) проводит электрический ток, а ее раствор в бензоле ($\epsilon = 2,23$ при 20°C) – не проводит?

Для ответа используйте закон Кулона ($F = \frac{q_1 \cdot q_2}{\epsilon \cdot r^2}$).

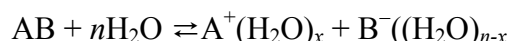
Количественно электролитическая диссоциация может быть охарактеризована степенью диссоциации α , которая показывает долю растворенных молекул, распавшихся на ионы. Степень диссоциации может иметь значения от 0 до 1 (от 0 до 100%). В зависимости от величины α все электролиты делятся на сильные и слабые.

Сильные электролиты диссоциируют практически полностью. К ним относятся все соли (кроме некоторых солей ртути), гидроксиды щелочных, щелочноземельных и некоторых других (Tl, La) металлов, сильные кислоты (например, HCl , HNO_3 , H_2SO_4 , HClO_4).

Слабыми являются электролиты, у которых $\alpha \ll 1$. К слабым электролитам относятся H_2O , H_2CO_3 , H_2SO_3 , H_2S , HCN , CH_3COOH и многие другие органические кислоты, NH_4OH , а также гидроксиды большинства металлов, кроме перечисленных выше.

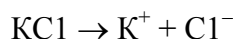
В большинстве случаев электролитическая диссоциация является эндотермическим процессом. Поэтому в соответствии с принципом Ле-Шателье с повышением температуры степень диссоциации α возрастает.

Так как электролитическая диссоциация представляет собой обратимый процесс, который можно выразить схемой:



то разбавление раствора водой будет способствовать смещению равновесия вправо, т.е. повышению степени диссоциации электролита АВ.

При составлении уравнения диссоциации сильных электролитов вместо знака равенства можно писать одну стрелку, направленную вправо, например:



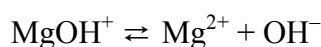
Обратимость процесса диссоциации слабых электролитов необходимо отражать при составлении уравнений диссоциации, например:



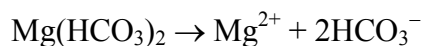
Диссоциация слабых многоосновных кислот и многокислотных оснований протекает по стадиям (ступенчатая диссоциация), например:



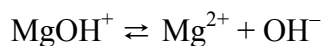
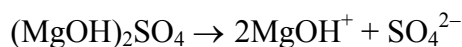
или



Обратите внимание, что кислые и основные соли, образованные от слабых кислот или слабых оснований, вначале диссоциируют как сильные электролиты, а затем образовавшиеся кислотные или основные остатки диссоциируют как слабые электролиты, например:



или

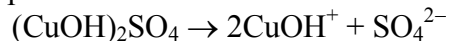


Пример 1. Составьте уравнения диссоциации следующих электролитов: H_2S , $(\text{CuOH})_2\text{SO}_4$, $\text{Ba}(\text{HCO}_3)_2$, K_2SO_4 .

Решение. а) Так как раствор H_2S в воде является слабой двухосновной кислотой, то ее диссоциация протекает ступенчато:



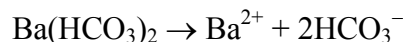
б) $(\text{CuOH})_2\text{SO}_4$ – основная соль, образованная слабым основанием. Она вначале диссоциирует как сильный электролит:



а дальше диссоциирует слабый электролит CuOH^+ :



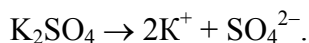
в) $\text{Ba}(\text{HCO}_3)_2$ – кислая соль слабой угольной кислоты. Также вначале диссоциирует как сильный электролит:



Потом диссоциирует слабый электролит HCO_3^- :



г) K_2SO_4 – нормальная соль сильной кислоты и сильного основания, будет диссоциировать в одну стадию:



Как следует из стехиометрии процесса диссоциации, концентрация ионов в растворе ($C_{\text{и}}$) равна произведению молярной концентрации электролита ($C_{\text{М}}$) на степень диссоциации (α) и на число ионов данного вида (ν), образующихся из одной молекулы электролита

$$C_{\text{и}} = C_{\text{М}} \cdot \alpha \cdot \nu. \quad (1)$$

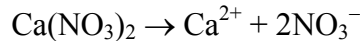
Пример 2. Вычислите концентрацию катионов и анионов в 0,1 М растворе $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$, если $\alpha = 80\%$.

Решение. Так как для катионов $\nu = 2$, а для анионов $\nu = 3$, то

$$\begin{aligned} [\text{Al}^{3+}] &= 0,1 \cdot 0,8 \cdot 2 = 0,16 \text{ моль/л} \\ [\text{SO}_4^{2-}] &= 0,1 \cdot 0,8 \cdot 3 = 0,24 \text{ моль/л} \end{aligned}$$

Пример 3. Найдено, что в 0,18 М растворе $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ концентрация нитрат-ионов составляет 0,265 моль/л. Определите экспериментальное значение степени диссоциации соли.

Решение. Эта задача является обратной по отношению к рассмотренной в примере 2. Из уравнения диссоциации



видно, что для анионов $\nu = 2$. Преобразуя уравнение (1), находим α :

$$\begin{aligned} \alpha &= \frac{C_{\text{и}}}{C_{\text{М}} \cdot \nu}, \quad (2) \\ \alpha &= \frac{0,265}{0,18 \cdot 2} = 0,736 \text{ (73,6\%)}. \end{aligned}$$

Экспериментально степень диссоциации можно определить по отклонениям коллигативных свойств электролитов от свойств растворов неэлектролитов той же концентрации, т.е. используя изотонический коэффициент. В разделе 12 было показано, что

$$i = 1 + \alpha(n - 1),$$

где n – общее число ионов, на которые распадается молекула электролита. Следовательно

$$\alpha = \frac{i - 1}{n - 1}. \quad (3)$$

Контрольный вопрос. Используя соотношение (3), определите, в каком численном интервале может изменяться изотонический коэффициент для электролитов, имея в виду, что α изменяется от 0 до 1? [$1 \leq i \leq n$].

Казалось бы, что для сильных электролитов ($\alpha = 1$) изотонический коэффициент i должен быть равен числу ионов в одной молекуле ($i = n$), но фактически он меньше ($i < n$), что видно из следующих экспериментальных данных.

Таблица

Экспериментальные значения изотонического коэффициента для водных растворов ряда сильных электролитов

Электролит	$C_{\text{М}}$, моль/л	i
KCl	0,14	1,93
LiCl	0,13	1,94
MgSO ₄	0,38	1,20
Ca(NO ₃) ₂	0,18	2,47

Отсюда следует, что для сильных электролитов экспериментальное значение α меньше 1, хотя они диссоциируют полностью. Почему так? Это обусловлено тем, что в растворах сильных электролитов вследствие высокой концентрации ионов создаются условия для их электростатического взаимодействия. Каждый ион оказывается окруженным "облаком" из противоположно заряженных ионов (атмосферой Дебая-Хюккеля) и энергия взаимодействия иона с окружающей его ионной атмосферой приводит к существенному отклонению свойств реального раствора от идеального.

Ионы противоположного заряда, находясь на близких расстояниях притягиваются друг к другу, образуя так называемые ионные пары – сложные частицы, состоящие из двух противоположно заряженных ионов, окруженных полярными молекулами растворителя. Электрические заряды в ионных парах взаимно скомпенсированы и поэтому они не участвуют в электропроводности. Поэтому создается впечатление, что в сильных электролитах не все молекулы продиссоциировали на ионы. Это сказывается на всех коллигативных свойствах растворов сильных электролитов. По этой причине степень диссоциации сильных электролитов, определенная экспериментальным путем, оказывается меньше 1 и называется кажущейся.

В этой связи для сильных электролитов (как и для всех неидеальных растворов) необходимо ввести понятие активности (α). В химической термодинамике под активностью компонента понимается та его условная (эффективная) концентрация, которую необходимо поставить в уравнение (15, глава 12), чтобы получить правильное значение его химического потенциала

$$\mu = \mu^\circ + RT \cdot \ln \alpha \quad (4)$$

Активность равна истинной концентрации компонента (C), умноженной на коэффициент активности (γ)

$$\alpha = \gamma \cdot C \quad (5)$$

С учетом последнего соотношения выражение для химического потенциала (4) можно переписать так

$$\mu = \mu^\circ + RT \cdot \ln C + RT \cdot \ln \gamma \quad (6)$$

откуда видно, что отклонение от идеальности определяется последним членом, т.е. коэффициентом активности γ .

Контрольный вопрос. Чему равна величина γ компонента идеального раствора?

В концентрированных растворах электролитов коэффициент активности иону $\gamma < 1$ и $\alpha < C$, а при разбавлении значение γ стремится к единице: $\gamma \rightarrow 1$ и $\alpha \rightarrow C$. Активность ионов измеряется в тех же единицах, что и концентрация, а коэффициент активности – величина безразмерная.

Пример 4. Раствор, полученный растворением 3,4 г хлорида цинка в 500 г воды, кристаллизуется при $-0,24^\circ\text{C}$. Вычислите кажущуюся степень диссоциации соли в этом растворе.

Решение. Чтобы вычислить α , надо сначала рассчитать значения i из соотношения $i = \frac{\Delta t'_3}{\Delta t_3}$. По закону Рауля $\Delta t_3 = K_k \cdot C_m$ (для воды $K_k = 1,86 \text{ К} \cdot \text{кг}/\text{моль}$). Вычислим моляльную концентрацию данного раствора:

$$C_m = \frac{m_2 \cdot 1000}{M_2 \cdot m_1}$$

Так как молярная масса ZnCl_2 $M_2 = 136 \text{ г}/\text{моль}$, то

$$C_m = \frac{3,4 \cdot 1000}{136 \cdot 500} = 0,05 \text{ моль/кг.}$$

Расчетное понижение Δt_3 (для неэлектролита)

$$\Delta t_3 = K_f \cdot C_m = 1,86 \cdot 0,05 = 0,093^\circ.$$

По условию задачи экспериментальное понижение t_3

$$\Delta t_3' = 0 - (-0,24) = 0,24^\circ\text{C}.$$

Рассчитываем i :

$$i = \frac{\Delta t_3'}{\Delta t_3} = \frac{0,24}{0,093} = 2,57.$$

Из формулы ZnCl_2 следует, что $n = 3$. Вычисляем степень диссоциации соли по уравнению (3)

$$\alpha = \frac{i-1}{n-1} = \frac{2,57-1}{3-1} = 0,785 \text{ (78,5\%).}$$

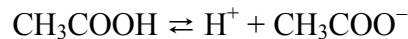
Равновесие процесса диссоциации



характеризуется константой равновесия, которая в этом случае носит специальное название – константа диссоциации K_d

$$K_d = \frac{[A^{n+}]^m \cdot [B^{m-}]^n}{[A_m B_n]} \quad (7)$$

Например, для уксусной кислоты, диссоциирующей по схеме

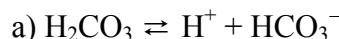


$$K_d = \frac{[\text{H}^+] \cdot [\text{CH}_3\text{COO}^-]}{[\text{CH}_3\text{COOH}]}.$$

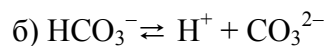
Константа диссоциации обладает всеми свойствами константы равновесия. Как и степень диссоциации, она количественно характеризует способность электролита распадаться на ионы. Чем больше K_d , тем сильнее электролит. Величина K_d зависит от природы электролита и от температуры, но, в отличие от степени диссоциации, не зависит от концентрации раствора.

При ступенчатой диссоциации каждая ступень характеризуется своим значением K_d , причем для каждой последующей ступени K_d всегда меньше, чем для предыдущей.

Например, для угольной кислоты известны два значения K_d (при 25°C):

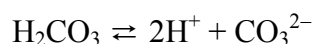


$$K_d = \frac{[\text{H}^+] \cdot [\text{HCO}_3^-]}{[\text{H}_2\text{CO}_3]} = 4,5 \cdot 10^{-7} \text{ моль/л.}$$



$$K_d = \frac{[\text{H}^+] \cdot [\text{CO}_3^{2-}]}{[\text{HCO}_3^-]} = 4,8 \cdot 10^{-11} \text{ моль/л.}$$

Равновесию суммарного процесса диссоциации



соответствует константа диссоциации

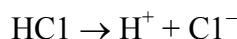
$$K_d = \frac{[\text{H}^+]^2 \cdot [\text{CO}_3^{2-}]}{[\text{H}_2\text{CO}_3]} = 2,16 \cdot 10^{-17} \text{ моль}^2/\text{л}^2$$

которая равна произведению ступенчатых констант диссоциации:

$$K_d = K_{d1} \cdot K_{d2}.$$

Контрольные вопросы. Объясните, почему при ступенчатой диссоциации электролитов распад на ионы в последующей ступени происходит в меньшей степени, чем в предыдущей, т.е. почему $K_1 > K_2 > K_3 \dots$? Какой термодинамической величине соответствует выражение $2,3 \cdot R \cdot 298 \cdot \lg K_d$?

Константа диссоциации, выраженная через концентрации ионов, может быть использована для характеристики только слабых электролитов. В случае сильных электролитов, когда отклонения от идеального поведения становятся существенными, следует вместо концентрации ионов и молекул использовать величины их активностей. Например, для соляной кислоты

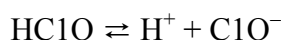


константа диссоциации при 25°C:

$$K_d = \frac{\alpha(\text{H}^+) \cdot \alpha(\text{Cl}^-)}{\alpha(\text{HCl})} = 10^7 \text{ моль/л.}$$

Пример 5. При 25°C в 0,1 М растворе хлорноватистой кислоты HClO $\text{pH} = 4,26$. Вычислите константу и стандартную энергию Гиббса диссоциации этой кислоты.

Решение. Для процесса диссоциации



составляем выражение константы равновесия

$$K_d = \frac{[\text{H}^+]^2 \cdot [\text{ClO}^-]}{[\text{HClO}]}$$

Для вычисления K_d необходимо найти равновесные концентрации ионов. Концентрацию ионов водорода найдем по заданному значению водородного показателя. Т.к. $\text{pH} = -\lg[\text{H}^+]$

$$\begin{aligned} -\lg[\text{H}^+] &= 4,26 & \lg[\text{H}^+] &= -4,26 \\ [\text{H}^+] &= 10^{-4,26} = 5,5 \cdot 10^{-5} \text{ моль/л} \end{aligned}$$

В соответствии со стехиометрией диссоциации

$$\begin{aligned} [\text{ClO}^-] &= [\text{H}^+] = 5,5 \cdot 10^{-5} \text{ моль/л} \\ [\text{HClO}] &= 0,1 - 5,5 \cdot 10^{-5} \cong 0,1 \text{ моль/л.} \end{aligned}$$

Вычисляем K_d :

$$K_d = \frac{[\text{H}^+]^2 \cdot [\text{ClO}^-]}{[\text{HClO}]} = \frac{5,5 \cdot 10^{-5} \cdot 5,5 \cdot 10^{-5}}{0,1} = 3,0 \cdot 10^{-8} \text{ моль/л.}$$

Зная константу равновесия, стандартную энергию Гиббса процесса диссоциации находим по известному общему соотношению

$$\begin{aligned} \Delta G_T^0 &= -RT \ln K_d = -2,3RT \cdot \lg K_d \\ \Delta G_{298}^0 &= -2,3 \cdot 8,31 \cdot 298 \cdot \lg(3,0 \cdot 10^{-8}) = 42800 \text{ Дж} = 42,8 \text{ кДж.} \end{aligned}$$

Для бинарных электролитов, диссоциирующих по схеме



из выражения для константы равновесия легко получить следующую взаимосвязь константы диссоциации, степени диссоциации и концентрации электролита

$$K_d = \frac{C_M \cdot \alpha^2}{1 - \alpha}$$

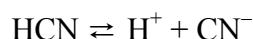
Для очень слабых электролитов $\alpha \rightarrow 0$ и поэтому допустимо в знаменателе пренебречь ею по сравнению с 1. Тогда

$$K_{\text{д}} = C_{\text{М}} \cdot \alpha^2 \text{ или } \alpha = \sqrt{\frac{K_{\text{д}}}{C_{\text{М}}}} \quad (9)$$

Зависимости (8) и (9) между α и $K_{\text{д}}$ являются математическим выражением закона разбавления, установленного в 1888 г. В. Оствальдом, в соответствии с которым степень диссоциации слабого электролита возрастает при снижении концентрации, т.е. при его разбавлении.

Пример 6. Константа диссоциации синильной кислоты равна $7,9 \cdot 10^{-10}$ моль/л. Вычислите степень диссоциации кислоты и концентрацию цианид-ионов в 0,001 л растворе HCN.

Решение. Из уравнения диссоциации



следует, что $\nu(\text{CN}^-) = 1$.

Судя по величине $K_{\text{д}}$, мы имеем дело с очень слабым электролитом. Поэтому для вычисления α используем уравнение (9)

$$\alpha = \sqrt{\frac{K_{\text{д}}}{C_{\text{М}}}}, \quad \alpha = \sqrt{\frac{7,9 \cdot 10^{-10}}{0,001}} = \sqrt{79 \cdot 10^{-8}} = 8,9 \cdot 10^{-4}.$$

Вычисляем концентрацию ионов CN^-

$$[\text{CN}^-] = C_{\text{М}} \cdot \alpha \cdot \nu = 0,001 \cdot 8,9 \cdot 10^{-4} \cdot 1 = 8,9 \cdot 10^{-7} \text{ моль/л.}$$

Обратите внимание, что уравнения (8) и (9) вовсе не являются! специфическими только для процессов диссоциации электролитов. По существу, они описывают равновесие любого химического процесса, в котором в растворе одна частица распадается на две других. Так, с их помощью можно рассчитать степень диссоциации (атомизации) двухатомных молекул (например, $\text{H}_2 \rightleftharpoons 2\text{H}$), степень диссоциации фосгена COCl_2 на CO и Cl_2 и многие другие процессы. В то же время они неприменимы, например, для описания термического разложения CaCO_3 (почему?).

Ионные равновесия в растворах слабых электролитов можно смещать в ту или другую сторону. Чтобы сместить равновесие диссоциации вправо, надо понизить концентрацию ионов (разбавить водой) или повысить температуру. Для смещения равновесия влево (в сторону ассоциации) надо понизить температуру или повысить концентрацию одного из ионов, добавив сильный электролит, содержащий одноименные ионы. Например, в водном растворе аммиака имеется такое равновесие:

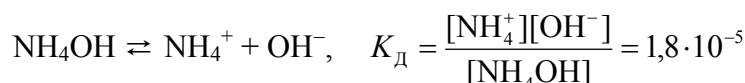


Если к этому раствору добавить NH_4Cl , который как сильный электролит практически полностью диссоциирует на ионы NH_4^+ и Cl^- , то тем самым в исходном растворе повысится концентрация NH_4^+ и равновесие сместится влево.

Следовательно, при введении в раствор слабого электролита одноименных ионов степень диссоциации этого электролита уменьшается.

Пример 7. Как изменится степень диссоциации NH_4OH в 0,1 М растворе, если к 1 л этого раствора добавить 2,675 г кристаллического NH_4Cl ? Степень диссоциации соли считайте 100%, а $K_{\text{д}}(\text{NH}_4\text{OH}) = 1,8 \cdot 10^{-5}$.

Решение. Об изменении степени диссоциации NH_4OH можно судить по изменению концентрации гидроксид-ионов OH^- . Начальную концентрацию этих ионов $[\text{OH}^-]$ можно вычислить, исходя из уравнения диссоциации NH_4OH и значения $K_{\text{д}}$



Так как $[\text{NH}_4^+] = [\text{OH}^-]$, то $K_{\text{д}} = \frac{[\text{OH}^-]^2}{[\text{NH}_4\text{OH}]}$.

Для слабого электролита можно принять: $[\text{NH}_4\text{OH}] = C_M = 0,1 \text{ М}$. Отсюда

$$[\text{OH}^-]_{\text{нач}} = \sqrt{K_{\text{д}}[\text{NH}_4\text{OH}]} = \sqrt{1,8 \cdot 10^{-5} \cdot 0,1} = 1,34 \cdot 10^{-3} \text{ моль/л.}$$

Конечную концентрацию гидроксид-ионов $[\text{OH}^-]_{\text{конеч}}$ после добавления NH_4Cl обозначим x , т.е. $[\text{OH}^-]_{\text{конеч}} = x$. Из уравнения диссоциации NH_4OH следует, что для образования x моль OH^- требуется x моль NH_4OH . Поэтому концентрация недиссоциированных молекул NH_4OH будет равна $(0,1 - x)$.

Для вычисления x надо рассчитать концентрацию ионов NH_4^+ , которые образуются как при диссоциации NH_4Cl , так и при диссоциации NH_4OH . Имея в виду, что NH_4Cl сильный электролит, полностью распадающийся на ионы, а NH_4OH — очень слабый электролит, можно считать, что концентрация ионов NH_4^+ в полученном растворе обусловлена только диссоциацией NH_4Cl . Вычислим эту концентрацию.

Молярная концентрация NH_4Cl после добавления его в раствор:

$$C_M = \frac{m(\text{NH}_4\text{Cl})}{M(\text{NH}_4\text{Cl}) \cdot V} = \frac{2,675}{53,5 \cdot 1} = 0,05 \text{ моль/л.}$$

Молярная концентрация ионов аммония будет такой же:

$$[\text{NH}_4^+] = C_M \cdot \alpha \cdot \nu = 0,05 \cdot 1 \cdot 1 = 0,05 \text{ моль/л.}$$

Подставив концентрацию ионов и недиссоциированных молекул выражение для $K_{\text{д}}$, получим:

$$K_{\text{д}} = \frac{[\text{NH}_4^+][\text{OH}^-]}{[\text{NH}_4\text{OH}]} = \frac{0,05 \cdot x}{0,1 - x} = 1,8 \cdot 10^{-5}.$$

Отсюда конечная концентрация гидроксид-ионов

$$[\text{OH}^-]_{\text{конеч}} = x = 3,6 \cdot 10^{-5} \text{ моль/л.}$$

Таким образом, в результате добавления NH_4Cl к раствору NH_4OH концентрация ионов OH^- уменьшилась в 37,2 раза:

$$\frac{[\text{OH}^-]_{\text{нач}}}{[\text{OH}^-]_{\text{конеч}}} = \frac{1,34 \cdot 10^{-3}}{3,6 \cdot 10^{-5}} = 37,2.$$

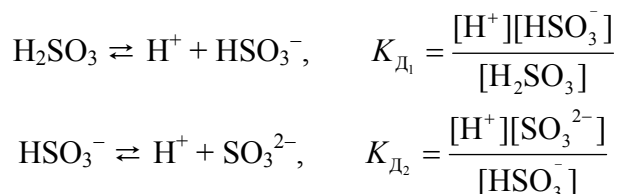
Следовательно, во столько же раз уменьшилась степень диссоциации NH_4OH .

Наряду с константой диссоциации $K_{\text{д}}$, способность электролита диссоциировать на ионы, т.е. силу электролита, удобно характеризовать величиной $pK_{\text{д}} = -\lg K_{\text{д}}$. Например, для уксусной кислоты CH_3COOH $K_{\text{д}} = 1,8 \cdot 10^{-5}$, а $pK_{\text{д}} = -\lg(1,8 \cdot 10^{-5}) = 4,75$. Чем меньше $pK_{\text{д}}$, тем сильнее электролит.

Так как при ступенчатой диссоциации суммарная $K_{\text{д}}$ равна произведению констант диссоциации всех ступеней, т.е. $K_{\text{д}} = K_{\text{д}_1} \cdot K_{\text{д}_2} \cdot K_{\text{д}_3} \cdot \dots$, то суммарный $pK_{\text{д}} = pK_{\text{д}_1} + pK_{\text{д}_2} + pK_{\text{д}_3} + \dots$

Пример 8. Первая константа диссоциации сернистой кислоты H_2SO_3 при 25°C $K_{\text{д}} = 1,6 \cdot 10^{-2}$, а суммарный $pK_{\text{д}} = 9,0$. вычислите концентрации ионов H^+ , HSO_3^- и SO_3^{2-} в $0,1 \text{ М}$ растворе этой кислоты.

Решение. Составим уравнение ступенчатой диссоциации H_2SO_3 и выражения для $K_{\text{д}_1}$ и $K_{\text{д}_2}$



Вычислим суммарную константу диссоциации $K_{\text{д}}(\text{H}_2\text{SO}_3)$. Так как $pK_{\text{д}} = -\lg K_{\text{д}} = 9$, то $K_{\text{д}} = 10^{-9}$.

Зная, что $K_{\text{д}} = K_{\text{д}_1} \cdot K_{\text{д}_2}$, можно вычислить $K_{\text{д}_2}$:

$$K_{\text{д}_2} = \frac{K_{\text{д}}}{K_{\text{д}_1}} = \frac{10^{-9}}{1,6 \cdot 10^{-2}} = 6,25 \cdot 10^{-8}.$$

Как видно, $K_{\text{д}_2}$ значительно меньше $K_{\text{д}_1}$. Поэтому концентрацией ионов H^+ , образующихся при диссоциации по второй ступени, можно пренебречь и считать, что в растворе $[\text{H}^+] \approx [\text{HSO}_3^-]$. Тогда

$$K_{\text{д}_1} = \frac{[\text{H}^+][\text{HSO}_3^-]}{[\text{H}_2\text{SO}_3]} \approx \frac{[\text{H}^+]^2}{[\text{H}_2\text{SO}_3]}.$$

Отсюда

$$[\text{H}^+] = \sqrt{K_{\text{д}_1} \cdot [\text{H}_2\text{SO}_3]} = \sqrt{1,6 \cdot 10^{-2} \cdot 0,1} = 4 \cdot 10^{-2} \text{ моль/л}.$$

Концентрацию ионов SO_3^{2-} находим из выражения для $K_{\text{д}_2}$

$$K_{\text{д}_2} = \frac{[\text{H}^+][\text{SO}_3^{2-}]}{[\text{HSO}_3^-]}.$$

Поскольку $[\text{H}^+] \approx [\text{HSO}_3^-]$, то $[\text{SO}_3^{2-}] \approx K_{\text{д}_2} = 6,25 \cdot 10^{-8}$ моль/л.

Ответ: $[\text{H}^+] = [\text{HSO}_3^-] = 4,2 \cdot 10^{-2}$ моль/л; $[\text{SO}_3^{2-}] = 6,25 \cdot 10^{-8}$ моль/л.

14. РЕАКЦИИ ОБМЕНА В РАСТВОРАХ ЭЛЕКТРОЛИТОВ. ПРОИЗВЕДЕНИЕ РАСТВОРИМОСТИ. ДИССОЦИАЦИЯ ВОДЫ. ГИДРОЛИЗ СОЛЕЙ

Основные понятия: ионно-обменные реакции, ионно-молекулярные уравнения, произведение растворимости (ПР), ионное произведение воды ($K_{\text{H}_2\text{O}}$), водородный показатель (рН), гидроксидный показатель (рОН), индикаторы, гидролиз солей, степень гидролиза ($\alpha_{\text{г}}$), константа гидролиза ($K_{\text{г}}$).

Перечень умений: составлять уравнения реакций обмена между электролитами в молекулярном и ионно-молекулярном виде; производить расчеты с использованием ПР, рН и рОН; составлять уравнения гидролиза солей в молекулярном и ионно-молекулярном виде; вычислять степень гидролиза и константу гидролиза солей.

Ионные реакции обмена. Ионно-молекулярные уравнения.

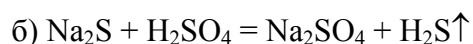
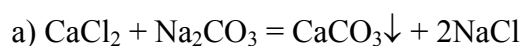
Между электролитами в растворах или расплавах может осуществляться обмен ионами. Эти реакции характеризуются очень высокими скоростями. В процессе реакций ионного обмена степени окисления элементов всех взаимодействующих веществ не изменяются.

Ионнообменные реакции протекают в направлении уменьшения концентраций ионов в растворе. Поэтому равновесие в реакциях обмена смещается в сторону образования продуктов реакции, если:

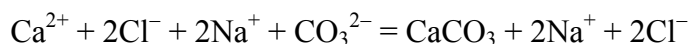
- образуются вещества, выпадающие в осадок;
- выделяются газообразные вещества;
- образуются более слабые электролиты.

Механизм реакций обмена более точно отражается не молекулярными, а ионно-молекулярными уравнениями, в которых записываются формулы только частиц (молекул, ионов, комплексов), действительно принимающих участие во взаимодействии, т.е. в образовании мало растворимых, газообразных и слабо диссоциирующих веществ. При составлении таких уравнений растворимые и хорошо диссоциирующие вещества записывают распавшимися на ионы, а малорастворимые твердые, газообразные и слабо диссоциирующие вещества – в виде молекул.

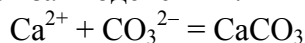
Пример 1. Составьте ионно-молекулярные уравнения следующих реакций обмена:



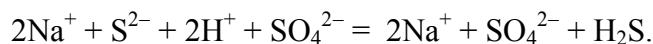
Решение. а) В данном случае при составлении ионно-молекулярного уравнения следует записать в виде ионов все вещества, кроме малорастворимой твердой соли CaCO_3 , т.е.



Ионы, не участвующие в процессе (Na^+ и Cl^-), можно исключить из обеих частей уравнения, и тогда получим сокращенное ионное уравнение реакции, отражающее сущность протекающего химического взаимодействия:



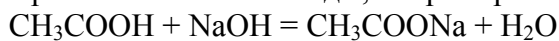
б) Газообразное вещество H_2S записываем в молекулярной форме, а остальные – в виде ионов:



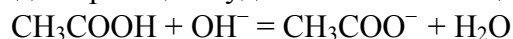
Сокращенное ионное уравнение:



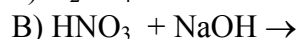
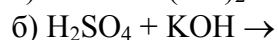
Ионнообменными являются все реакции нейтрализации – реакции между кислотами и основаниями с образованием соли и воды, например:



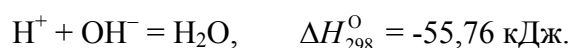
Так как CH_3COOH и H_2O являются слабыми электролитами, то ионно-молекулярное уравнение последней реакции будет иметь такой вид:



Контрольный вопрос: На примере взаимодействий

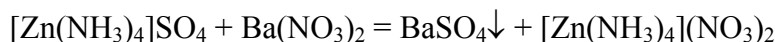


покажите, что реакции нейтрализации сильных кислот сильными основаниями сводятся к одному и тому же ионно-молекулярному процессу – образованию молекул воды из ионов водорода H^+ и гидроксид-ионов OH^- . Экспериментально это подтверждается одинаковым тепловым эффектом таких реакций:

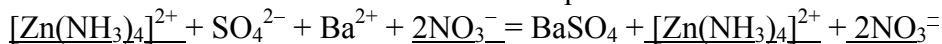


Пример 2. Составьте в молекулярном и ионно-молекулярном виде уравнения реакции обмена между $[\text{Zn}(\text{NH}_3)_4]\text{SO}_4$ и нитратом бария.

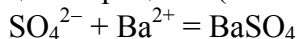
Решение. Составляем молекулярное уравнение обменной реакции



Записываем все вещества, кроме выпадающего в осадок BaSO_4 , в виде ионов, помня, что комплексные ионы являются слабыми электролитами:



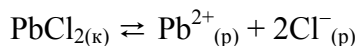
Исключаем ионы, не участвующие в процессе (они подчеркнуты)



Произведение растворимости

При растворении твердого сильного электролита в раствор переходят не молекулы, а ионы, т.е. вся растворенная часть такого вещества полностью ионизирована. Растворимость малорастворимых сильных электролитов характеризуют произведением растворимости (ПР), которое представляет собой произведение концентраций ионов в насыщенном растворе данного электролита.

Так, в насыщенном растворе PbCl_2 устанавливается равновесие



Константа этого равновесия

$$K = \frac{[\text{Pb}^{2+}][\text{Cl}^-]_2}{[\text{PbCl}_2]}$$

или

$$K \cdot [\text{PbCl}_2] = [\text{Pb}^{2+}] \cdot [\text{Cl}^-]^2.$$

Так как концентрация твердой фазы PbCl_2 величина постоянная, то, обозначив $K \cdot [\text{PbCl}_2]$ через $\text{ПР}_{\text{PbCl}_2}$, получим

$$\text{ПР}_{\text{PbCl}_2} = [\text{Pb}^{2+}] \cdot [\text{Cl}^-]^2.$$

Эта постоянная величина называется произведением растворимости хлорида свинца.

В общем случае для сильных малорастворимых электролитов типа A_mB_n , диссоциирующих по схеме



произведение растворимости записывается так

$$\text{ПР}_{A_mB_n} = [A^{n+}]^m \cdot [B^{m-}]^n.$$

Величину ПР можно рассчитать, если известна растворимость

Пример 3. Вычислите $\text{ПР}_{\text{CaCO}_3}$, если растворимость этого вещества при 25°C равна $7 \cdot 10^{-3}$ г/л.

Решение. Составим уравнение диссоциации CaCO_3 и напишем выражение для ПР:



Чтобы вычислить ПР, надо рассчитать $[\text{Ca}^{2+}]$ и $[\text{CO}_3^{2-}]$. Из уравнения диссоциации следует, что $[\text{Ca}^{2+}] = [\text{CO}_3^{2-}]$.

$$C_{\text{и}} = C_M \cdot \alpha \cdot \nu.$$

Так как $C_M = \frac{m}{M \cdot V} = \frac{7 \cdot 10^{-3}}{100 \cdot 1} = 7 \cdot 10^{-5}$ моль/л, то, принимая $\alpha = 1$ (соль – сильный

электролит) и имея в виду, что $\nu = 1$, получим

$$[\text{Ca}^{2+}] = [\text{CO}_3^{2-}] = 7 \cdot 10^{-5} \cdot 1 \cdot 1 = 7 \cdot 10^{-5} \text{ моль/л,}$$

$$\text{ПР}_{\text{CaCO}_3} = 7 \cdot 10^{-5} \cdot 7 \cdot 10^{-5} = 4,9 \cdot 10^{-9} \text{ моль}^2/\text{л}^2.$$

По величине ПР можно вычислить растворимость вещества.

Пример 4. Вычислите растворимость PbCl_2 в г/л и моль/л, если при 25°C $\text{ПР}_{\text{PbCl}_2} = 2 \cdot 10^{-5} \text{ моль}^3/\text{л}^3$.

Решение. Составим уравнение диссоциации PbCl_2 и выражение для ПР:

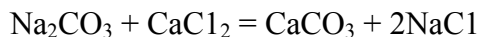


Из уравнения диссоциации видно, что при растворении 1 моль PbCl_2 образуется 1 моль ионов Pb^{2+} и 2 моль ионов Cl^- . Обозначим растворимость PbCl_2 через x (моль/л). Тогда $[\text{Pb}^{2+}] = x$, а $[\text{Cl}^-] = 2x$. Подставив эти значения в выражение ПР, получим: $\text{ПР}_{\text{PbCl}_2} = x \cdot (2x)^2 = 4x^3$, т.е. $4x^3 = 2 \cdot 10^{-5}$. Решив это уравнение, получим $x = 1,7 \cdot 10^{-2}$ моль/л. Умножив полученную величину на молярную массу PbCl_2 ($M(\text{PbCl}_2) = 278$ г/моль), найдем растворимость в г/л: $1,7 \cdot 10^{-2} \cdot 278 = 473$ г/л.

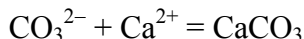
Величины ПР используются для решения вопроса о возможности или невозможности образования осадка при сливании соответствующих растворов. Вещество может выпасть в осадок в том случае, если ожидаемое произведение концентраций ионов данного вещества в растворе окажется больше, чем его ПР.

Пример 5. Рассчитайте, выпадет ли осадок CaCO_3 , если смешать равные объемы растворов Na_2CO_3 и CaCl_2 с концентрациями 10^{-4} моль/л. $\text{ПР}_{\text{CaCO}_3} = 5 \cdot 10^{-9}$ моль²/л².

Решение. Составим уравнение реакции:



или в ионном виде



Очевидно, что в исходных растворах концентрации $[\text{CO}_3^{2-}]$ и $[\text{Ca}^{2+}]$ равны молярной концентрации этих растворов:

$$[\text{Ca}^{2+}] = [\text{CO}_3^{2-}] = 10^{-4} \text{ моль/л.}$$

Так как смешение равных объемов приведет к увеличению объема в 2 раза и, соответственно, к уменьшению концентрации обоих растворов 2 раза, то в полученной смеси концентрации ионов равны

$$[\text{Ca}^{2+}] = [\text{CO}_3^{2-}] = 0,5 \cdot 10^{-4} = 5 \cdot 10^{-5} \text{ моль/л.}$$

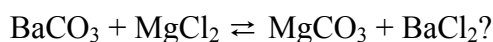
Вычислим ожидаемое произведение концентраций $[\text{Ca}^{2+}] \cdot [\text{CO}_3^{2-}]$ в смеси и сравним его с $\text{ПР}_{\text{CaCO}_3}$

$$[\text{Ca}^{2+}] \cdot [\text{CO}_3^{2-}] = 5 \cdot 10^{-5} \cdot 5 \cdot 10^{-5} = 2,5 \cdot 10^{-9} \text{ моль}^2/\text{л}^2.$$

Так как $[\text{Ca}^{2+}] \cdot [\text{CO}_3^{2-}] = 2,5 \cdot 10^{-9} < \text{ПР}_{\text{CaCO}_3} = 5 \cdot 10^{-9}$, то в данном случае CaCO_3 в осадок не выпадет.

По величине ПР можно судить о направлении протекания реакции ионного обмена, если в левой и правой частях уравнения имеются малорастворимые электролиты.

Пример 6. В каком направлении смещено химическое равновесие в системе:

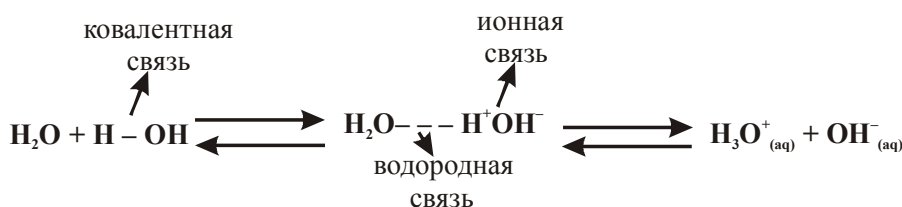


Решение. Для ответа на поставленный вопрос следует иметь виду, что равновесие ионного обмена смещается в направлении образования наименее растворимого вещества. В заданной системе мало растворимыми веществами являются BaCO_3 и MgCO_3 . Их растворимость оценивается величинами ПР: $\text{ПР}_{\text{BaCO}_3} = 5,1 \cdot 10^{-9}$ моль²/л², $\text{ПР}_{\text{MgCO}_3} = 2,1 \cdot 10^{-5}$ моль²/л². Так как $\text{ПР}_{\text{BaCO}_3} < \text{ПР}_{\text{MgCO}_3}$, то приведенное выше равновесие будет смещено в направлении образования более трудно растворимого BaCO_3 , т.е. влево.

Наряду с произведением растворимости используется показатель произведения растворимости: $\text{pПР} = -\lg\text{ПР}$. Например, $\text{ПР}_{\text{CaCO}_3} = 4,8 \cdot 10^{-9}$ моль /л, а $\text{pПР} = -\lg(4,8 \cdot 10^{-9}) = 8,32$. Чем больше pПР, тем меньше растворимость электролита.

Электролитическая диссоциация воды. Водородный показатель. Гидроксидный показатель.

Вода является очень слабым электролитом. Механизм ее диссоциации можно представить такой схемой:



Упрощенно уравнение диссоциации воды обычно записывают так:



Так как в воде имеются ионы H^+ и ионы OH^- , то она может выступать как в роли слабой кислоты, так и в роли слабого основания, т.е. вода обладает амфотерными свойствами. Ионное равновесие в воде характеризуется константой диссоциации

$$K_{\text{д}} = \frac{[\text{H}^+][\text{OH}^-]}{[\text{H}_2\text{O}]}$$

При 22°C $K_{\text{д}} = 1,8 \cdot 10^{-16}$ моль/л, а концентрация воды практически постоянна (т.к. степень диссоциации мала) и равна $[\text{H}_2\text{O}] = \frac{1000}{18}$ моль/л. Следовательно

$$[\text{H}^+][\text{OH}^-] = K_{\text{д}} \cdot [\text{H}_2\text{O}] = K_{\text{H}_2\text{O}},$$

где $K_{\text{H}_2\text{O}}$ – новая константа, равная $K_{\text{д}} \cdot [\text{H}_2\text{O}] = 1,8 \cdot 10^{-16} \cdot (1000/18) = 1,0 \cdot 10^{-14}$ моль²/л².

Таким образом, произведение концентраций ионов H^+ и OH^- есть величина постоянная при данной температуре. Она называется ионным произведением воды ($K_{\text{H}_2\text{O}}$). С повышением температуры $K_{\text{H}_2\text{O}}$ увеличивается.

В чистой воде при 22°C

$$[\text{H}^+] = [\text{OH}^-] = \sqrt{K_{\text{H}_2\text{O}}} = \sqrt{10^{-14}} = 10^{-7} \text{ моль/л.}$$

Концентрация ионов H^+ или OH^- характеризует кислотно-щелочную реакцию среды как в самой воде, так и в не слишком концентрированных водных растворах: в нейтральных растворах $[\text{H}^+] = [\text{OH}^-] = 10^{-7}$ моль/л, в кислых растворах $[\text{H}^+] > 10^{-7} > [\text{OH}^-]$, а в щелочных – $[\text{H}^+] < 10^{-7} < [\text{OH}^-]$.

Более удобной характеристикой среды является водородный показатель pH или гидроксидный показатель pOH:

$$\text{pH} = -\lg[\text{H}^+], \quad \text{pOH} = -\lg[\text{OH}^-].$$

Так как $[H^+][OH^-] = 10^{-14}$ (при 22°C), то $pH + pOH = 14$. В нейтральных растворах $pH = -\lg 10^{-7} = 7$ и $pOH = -\lg 10^{-7} = 7$; в кислых растворах $pH < 7$, а $pOH > 7$; в щелочных растворах, наоборот, $pH > 7$, а $pOH < 7$. Экспериментально величину pH в водных растворах можно определить при помощи приборов, называемых pH -метрами.

Контрольный вопрос. Как изменится величина pH воды при повышении температуры?

Кислотно-щелочную реакцию среды можно оценить при помощи индикаторов – веществ, которые изменяют свой цвет в зависимости от pH среды. Таких индикаторов известно несколько десятков. Они представляют собой обычно слабые органические кислоты или основания. В лабораторных практикумах чаще всего используют лакмус, фенолфталеин и метилоранж (табл.1).

Таблица 1

Индикаторы	Цвет индикатора в различных средах		
	нейтральная	кислая	щелочная
Метилоранж	оранжевый	розовый	желтый
Фенолфталеин	бесцветный	бесцветный	малиновый
Лакмус	фиолетовый	красный	синий

Пример 7. В 200 мл раствора содержится 80 мг NaOH. Вычислите pH и pOH данного раствора. Во сколько раз концентрация ионов OH^- больше концентрации ионов H^+ ?

Решение. Так как дан раствор щелочи, то удобнее сначала вычислить pOH раствора. Вычисляем концентрацию гидроксид-ионов OH^-

$$[OH^-] = C_M \cdot \alpha \cdot \nu$$

(если α в задаче не указана, то для сильных электролитов ее следует принять равной 1).

$$C_M = \frac{m_2}{M_2 \cdot V} = \frac{80 \cdot 10^{-3}}{40 \cdot 200 \cdot 10^{-3}} = 10^{-2} \text{ моль/л.}$$

Следовательно

$$[OH^-] = 10^{-2} \cdot 1 \cdot 1 = 10^{-2} \text{ моль/л}$$

$$pOH = -\lg[OH^-] = -\lg 10^{-2} = 2.$$

Поскольку $pH + pOH = 14$, то $pH = 14 - pOH = 12$. Концентрация ионов H^+ равна:

$$[H^+] = \frac{10^{-14}}{[OH^-]} = \frac{10^{-14}}{10^{-2}} = 10^{-12} \text{ моль/л.}$$

Теперь находим отношение:

$$\frac{[OH^-]}{[H^+]} = \frac{10^{-2}}{10^{-12}} = 10^{10}.$$

т.е., концентрация ионов OH^- в растворе больше концентрации H^+ в 10^{10} (десять миллиардов) раз.

Контрольные вопросы: Может ли pH растворов иметь значение меньше нуля и больше 14? Вычислите, какой должна быть концентрация раствора щелочи, чтобы $pH = 15$?

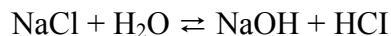
Гидролиз солей

При растворении многих солей в воде протекают реакции обмена между ионами соли и молекулами воды, в результате которых могут образоваться слабые электролиты, газообразные и малорастворимые вещества. Вследствие этого равновесие диссоциации

воды $\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{OH}^-$ смещается в правую сторону. В зависимости от того, какие ионы (H^+ или OH^-) связываются в продукты гидролиза, водный раствор соли может иметь или кислую ($\text{pH} < 7$), или щелочную ($\text{pH} > 7$), или нейтральную ($\text{pH} = 7$) среду.

Процесс обменного взаимодействия ионов соли с водой называется гидролизом соли. Гидролизу подвергаются соли слабых кислот или слабых оснований. Соли, образованные сильной кислотой и сильным основанием, гидролизу не подвергаются, так как в этом случае не могут образоваться слабые электролиты.

Например, попытаемся формально написать реакцию обменного взаимодействия соли с водой в растворе NaCl

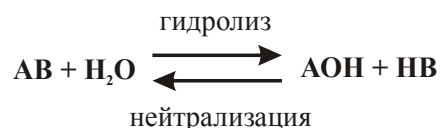


Из ионно-молекулярной записи этой реакции



следует, что в этом случае ионы соли фактически не вступают в обменное взаимодействие, ионное равновесие в растворе не изменяется, т.е. гидролиз отсутствует.

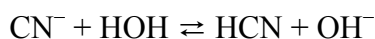
Гидролиз соли является процессом обратной реакции нейтрализации. Для солей типа АВ это можно выразить уравнением



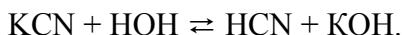
Возможны три случая гидролиза.

I. **Гидролиз солей, образованных слабой кислотой и сильным основанием** (например, Na_2CO_3 , KCN, K_2S , CH_3COONa).

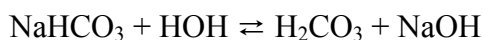
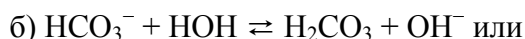
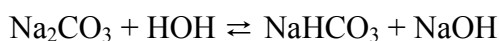
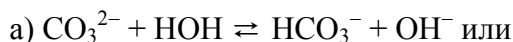
В этом случае с молекулами воды взаимодействуют анионы – соединяясь с катионами H^+ , они образуют слабые кислоты. Вследствие этого возрастает относительная концентрация ионов OH^- и возникает щелочная среда ($\text{pH} > 7$). Например, при гидролизе цианида калия KCN с молекулами воды взаимодействуют цианид-ионы CN^- , образуя очень слабую синильную кислоту HCN, что можно представить такой схемой



или в молекулярной форме



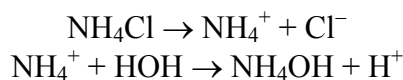
При растворении в воде солей, содержащих многозарядные анионы (S^{2-} , CO_3^{2-} , PO_4^{3-} и т.п.), имеет место ступенчатый гидролиз. Например, гидролиз Na_2CO_3 протекает в две ступени:



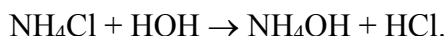
Как правило, гидролиз по следующей ступени протекает в значительно меньшей степени, чем по предыдущей.

II. **Гидролиз солей, образованных сильной кислотой и слабым основанием** (например, NH_4Cl , ZnCl_2 , $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$).

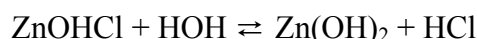
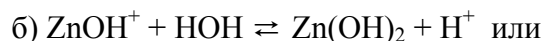
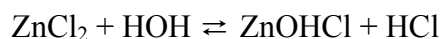
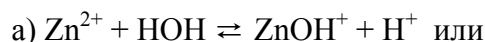
В этом случае с водой взаимодействуют катионы, образуя слабые основания. В результате этого повышается относительная концентрация ионов H^+ и раствор становится кислым ($\text{pH} < 7$). Например, гидролиз NH_4Cl протекает по схеме:



или в молекулярной форме

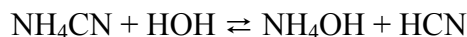
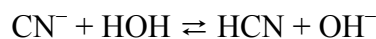
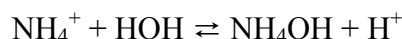


Если катионы подобных солей многозарядные, то протекает ступенчатый гидролиз. Например, гидролиз ZnCl_2 протекает по двум ступеням:



III. **Гидролиз солей, образованных слабой кислотой и слабым основанием** (например, NH_4CN , MgS , $\text{Zn(CH}_3\text{COO)}_2$).

Такие соли гидролизуются наиболее сильно, потому что с водой будут реагировать как катионы, так и анионы. Например, при гидролизе NH_4CN протекают такие процессы:



Так как вследствие гидролиза таких солей одновременно образуются и слабые основания, и слабые кислоты, то pH растворов будет близок к 7. Точная величина pH в этом случае зависит от значений констант диссоциации основания и кислоты.

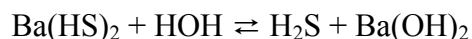
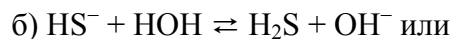
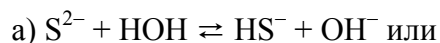
Пример 8. Определите, какие из приведенных ниже солей будут подвергаться гидролизу: BaS , $\text{Pb(NO}_3)_2$, BaCl_2 , K_2SO_4 . Составьте в ионно-молекулярном и молекулярном виде уравнения гидролиза этих солей и укажите кислотно-щелочной характер среды в их растворах.

Решение. Из заданных солей не будут подвергаться гидролизу BaCl_2 и K_2SO_4 , потому что они образованы сильными основаниями и сильными кислотами – HCl и H_2SO_4 . Гидролиз будет протекать при растворении в воде BaS и $\text{Pb(NO}_3)_2$.

Составим уравнения гидролиза BaS . Эта соль диссоциирует по схеме

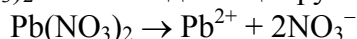


С молекулами воды взаимодействуют ионы S^{2-} , образуя слабую кислоту. Так как заряд этого иона 2-, гидролиз протекает в две ступени

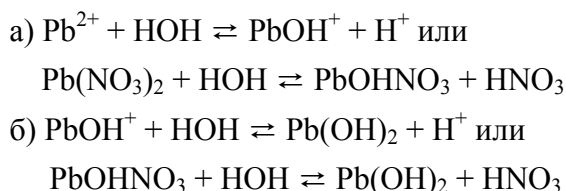


Раствор данной соли имеет щелочную среду ($\text{pH} > 7$), потому что ионы H^+ связываются в слабый электролит и в растворе концентрация ионов OH^- станет больше концентрации ионов H^+ .

Рассмотрим гидролиз $\text{Pb(NO}_3)_2$. Эта соль диссоциирует по схеме



С молекулами воды взаимодействуют ионы Pb^{2+} , образуя слабое основание. В данном случае также имеет место двухступенчатый гидролиз, т.к. заряд иона свинца равен +2



Раствор приобретает кислую среду ($\text{pH} < 7$), потому что ионы OH^- связываются в слабое основание и концентрация ионов H^+ оказывается больше концентрации ионов OH^- .

Количественной характеристикой процесса гидролиза является степень гидролиза (α_r) и константа гидролиза (K_r). Степень гидролиза показывает долю растворенных молекул, подвергающихся гидролизу. Она может иметь значения от 0 до 1 (от 0 до 100%).

Так как реакции нейтрализации являются экзотермическими, то обратный им процесс гидролиза – эндотермический.

Контрольный вопрос. Руководствуясь принципом Ле-Шателье, покажите, как будет изменяться степень гидролиза соли АВ, протекающего схеме

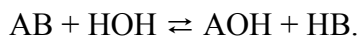


- а) при повышении температуры;
 б) при разбавлении раствора водой.

Если Вы правильно ответите на этот вопрос, то можно прийти к выводу, что гидролиз усиливается (α_r увеличивается) при понижении концентрации (разбавлении) раствора и при повышении температуры.

Более общей количественной характеристикой гидролиза является константа гидролиза (K_r), которая представляет собой константу равновесия процесса гидролиза.

Для соли типа АВ процесс гидролиза имеет вид:



Этому равновесию соответствует константа:

$$K = \frac{[\text{АОН}] \cdot [\text{НВ}]}{[\text{AB}] \cdot [\text{H}_2\text{O}]} \quad \text{или} \quad K \cdot [\text{H}_2\text{O}] = \frac{[\text{АОН}] \cdot [\text{НВ}]}{[\text{AB}]}$$

Поскольку концентрация воды есть величина практически постоянная, то произведение $K \cdot [\text{H}_2\text{O}] = K_r$ также является постоянным. Эта величина (K_r) и называется константой гидролиза. Таким образом, для соли АВ

$$K_r = \frac{[\text{АОН}] \cdot [\text{НВ}]}{[\text{AB}]}$$

Константа гидролиза не зависит от концентрации раствора, но увеличивается при повышении температуры. (Объясните, почему. Вспомните, как зависит от температуры константа равновесия эндотермического процесса). Чем больше K_r , тем в большей степени данная соль подвергается гидролизу.

Величина K_r зависит от ионного произведения воды ($K_{\text{H}_2\text{O}}$) и констант диссоциации ($K_{\text{АОН}}$ и $K_{\text{НВ}}$) слабых электролитов – кислоты НВ и (или) основания АОН, образующихся при гидролизе. Эта зависимость выражается следующими соотношениями.

- а) Для солей, образованных слабой кислотой НВ и сильным основанием:

$$K_r = \frac{K_{\text{H}_2\text{O}}}{K_{\text{НВ}}}$$

- б) Для солей, образованных слабым основанием АОН и сильной кислотой:

$$K_r = \frac{K_{\text{H}_2\text{O}}}{K_{\text{АОН}}}$$

в) Для солей, образованных слабой кислотой НВ и слабым основанием АОН:

$$K_{\Gamma} = \frac{K_{\text{H}_2\text{O}}}{K_{\text{АОН}} \cdot K_{\text{НВ}}}$$

Для солей типа АВ взаимосвязь между степенью гидролиза α_{Γ} , константой гидролиза K_{Γ} и молярной концентрацией раствора соли C_M выражается аналогично закону разбавления:

$$K_{\Gamma} = \frac{\alpha_{\Gamma}^2 \cdot C_M}{1 - \alpha_{\Gamma}}$$

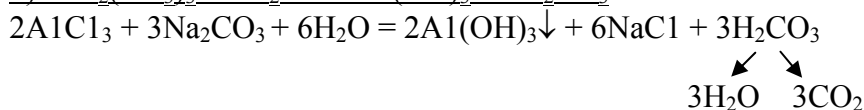
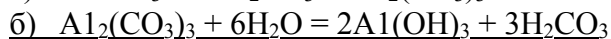
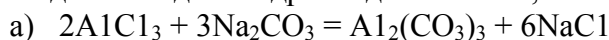
Если степень гидролиза соли мала, что характерно для многих солей, $(1 - \alpha_{\Gamma})$ можно принять за 1 и тогда

$$K_{\Gamma} = \alpha_{\Gamma}^2 \cdot C_M$$

или

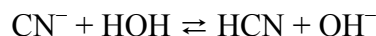
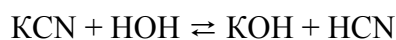
$$\alpha_{\Gamma} = \sqrt{\frac{K_{\Gamma}}{C_M}}$$

Некоторые соли, главным образом образованные слабой кислотой и слабым основанием, гидролизуются почти полностью, т.е. для них α_{Γ} близка к 1 (100%). В таблице растворимости против таких солей стоит прочерк "-". Это необходимо учитывать при составлении уравнений реакций обмена в растворах электролитов. Например, при сливании водных растворов AlCl_3 и Na_2CO_3 карбонат алюминия $\text{Al}_2(\text{CO}_3)_3$, который должен образоваться по обменной реакции, подвергается полному гидролизу, вследствие чего в осадок выпадает гидроксид алюминия, что можно выразить такими уравнениями



Пример 9. Вычислить степень гидролиза и рН раствора KCN, если концентрация соли $C_M = 0,05$ моль/л, а константа диссоциации HCN равна $K_d = 7,2 \cdot 10^{-10}$ моль/л.

Решение. Напишем уравнение реакции гидролиза



Сначала найдем константу гидролиза K_{Γ}

$$K_{\Gamma} = \frac{K_{\text{H}_2\text{O}}}{K_{\text{HCN}}} = \frac{10^{-14}}{7,2 \cdot 10^{-10}} = 1,4 \cdot 10^{-5} \text{ моль/л.}$$

Теперь вычислим степень гидролиза α_{Γ}

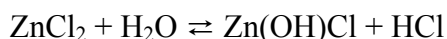
$$\alpha_{\Gamma} = \sqrt{\frac{K_{\Gamma}}{C_M}} = \sqrt{\frac{0,21 \cdot 10^{-4}}{0,05}} = 2,04 \cdot 10^{-2} \text{ (2\%)}$$

Для вычисления рН раствора удобнее сначала найти концентрацию ионов OH^- , имея в виду, что при гидролизе каждого иона CN^- образуется один ион OH^- . Учитывая степень гидролиза, получим

$$\begin{aligned} [\text{OH}^-] &= \alpha_{\Gamma} \cdot C_M \\ [\text{OH}^-] &= 2,04 \cdot 10^{-2} \cdot 0,05 \approx 1 \cdot 10^{-3} \text{ моль/л.} \end{aligned}$$

Следовательно, $\text{pOH} = -\lg 10^{-3} = 3$, а $\text{pH} = 14 - 3 = 11$.

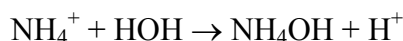
Контрольный вопрос. Руководствуясь принципом Ле-Шателье, определите, в какую сторону смещается равновесие гидролиза



Если: а) прилить воду; б) добавить HCl; в) понизить температуру.

Пример 10. Рассчитайте константу гидролиза хлорида аммония в водном растворе при 298 К, исходя из термодинамических данных.

Решение. Уравнение гидролиза NH_4Cl имеет вид:



$$\Delta G^\circ, \frac{\text{кДж}}{\text{моль}} \quad -79,3 \quad -237,0 \quad -263,5 \quad 0$$

В последней строке приведены табличные значения стандартной энергии Гиббса образования частиц. Используя их, рассчитываем ΔG° реакции гидролиза:

$$\Delta G^\circ = -263,5 - (-79,3 - 237,0) = 52,8 \text{ кДж.}$$

Поскольку константа химического равновесия (в данном случае константа гидролиза K_Γ) связана с ΔG° реакции соотношением: $\Delta G^\circ = -RT \ln K_\Gamma$, то при 298 К константа гидролиза равна:

$$\ln K_\Gamma = -\frac{\Delta G^\circ}{RT} = -\frac{52,8}{8,31 \cdot 10^{-3} \cdot 298} = -21,31$$

$$K_\Gamma = e^{-21,31} = 5,56 \cdot 10^{-10}.$$

Полученная величина совпадает со значением K_Γ , рассчитанной из константы диссоциации слабого основания NH_4OH

$$K_\Gamma = \frac{K_{\text{H}_2\text{O}}}{K_{\text{NH}_4\text{OH}}} = \frac{10^{-14}}{1,8 \cdot 10^{-5}} = 5,56 \cdot 10^{-10}.$$

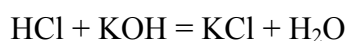
15. КИСЛОТНО-ОСНОВНЫЕ СВОЙСТВА ОКСИДОВ И ГИДРОКСИДОВ

Основные понятия: оксиды, гидроксиды (основания и кислородсодержащие кислоты), кислоты и основания по Аррениусу, Бренстеду, Льюису, ионный потенциал, кислотно-основные реакции, количественная характеристика силы кислот и оснований.

Основные умения: определять вещества, относящиеся к кислотам и основаниям по Аррениусу, Бренстеду и Льюису; характеризовать кислотно-основные свойства оксидов и гидроксидов элементов зависимости от природы элемента и его степени окисления; составлять уравнения кислотно-основных взаимодействий.

Учение о кислотно-основных свойствах веществ имеет более чем трехсотлетнюю историю своего развития. И все же до сих пор нет единого определения кислот и оснований, кислотно-основных взаимодействий. Это свидетельствует о том, что суть рассматриваемого явления сложна и многогранна.

Любому школьнику известна реакция нейтрализации кислоты щелочью, например:



Это классический пример кислотно-основного взаимодействия. А можно ли отнести к таким взаимодействиям реакцию



В которой аммиак взаимодействует с кислотой также с образованием соли? Игрет ли здесь NH_3 роль основания, как KOH в первой реакции?

Многие практически важные химические реакции протекают в водных растворах. В этом случае при определении кислотно-основных свойств чаще всего исходят из теории электролитической диссоциации, основателем которой является шведский ученый С.Аррениус.

По Аррениусу кислотно-основные свойства (КОС) определяются характером диссоциации веществ в водном растворе.

Кислотой называют электролит, который в растворе диссоциирует с образованием ионов H^+ и не образует других катионов. Например, для гидроксида ЭОН



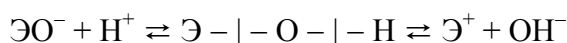
(Вертикальной чертой показано, какая из двух связей: $\text{Э}-\text{O}$ или $\text{O}-\text{H}$ разрывается при диссоциации).

Основание определяют как электролит, диссоциирующий с образованием гидроксид-ионов OH^- и не образующий других анионов



Обратите внимание, что кислоты дают при диссоциации тот же катион, а основания тот же анион, что и молекулы растворителя — воды: $\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{OH}^-$.

Гидроксиды, которые могут диссоциировать и как кислоты, и как основания, проявляют двойственные свойства и называются амфотерными:



Кислотно-основные свойства оксидов определяют по их отношению к кислотам и основаниям. Если оксид реагирует с кислотой, то ему присущи основные свойства, если с основанием — кислотные. Если же оксид может реагировать и с кислотой, и с основанием, то такой оксид является амфотерным. Кислотно-основной характер оксидов и соответствующих им гидроксидов совпадает. Так, $\text{Mg}(\text{OH})_2$ — основной гидроксид, MgO — основной оксид; $\text{Zn}(\text{OH})_2$ — амфотерный гидроксид, а ZnO — амфотерный оксид; H_2SO_4 — кислотный гидроксид, а SO_3 — кислотный оксид и т.д.

Кислотно-основные свойства гидроксидов зависят от того, какая из двух связей в цепочке $\text{Э}-\text{O}-\text{H}$ является менее прочной. Если менее прочна связь $\text{Э}-\text{O}$, то гидроксид проявляет основные свойства, если $\text{O}-\text{H}$ — кислотные. Чем менее прочны эти связи, тем больше сила соответствующего основания или кислоты. Количественной мерой силы кислоты и основания является величина константы их электролитической диссоциации. У амфотерных гидроксидов связи $\text{Э}-\text{O}$ и $\text{O}-\text{H}$ сопоставимы по прочности, поэтому такие соединения проявляют свойства как кислоты, так и основания.

Прочность связей $\text{Э}-\text{O}$ и $\text{O}-\text{H}$ в гидроксиде зависит от распределения электронной плотности в цепочке $\text{Э}-\text{O}-\text{H}$. На последнюю наиболее сильно влияют степень окисления (СО) элемента Э и ионный радиус r . Таким образом,

$$\text{КОС} = f(\text{СО}, r)$$

Эту функцию двух переменных можно представить как функцию одной переменной — ионного потенциала Φ , который условно определяют как отношение

$$\Phi = \frac{\text{СО}}{r}$$

$$\text{КОС} = f(\Phi).$$

Увеличение степени окисления элемента и уменьшение его ионного радиуса, т.е. увеличение ионного потенциала Φ , вызывают смещение электронной плотности к атому элемента в цепочке $\text{Э} \longleftarrow \text{O} \longleftarrow \text{H}$. Это приводит к ослаблению связи $\text{O}-\text{H}$ и усилению связи $\text{Э}-\text{O}$. Поэтому с увеличением Φ основные свойства гидроксида ослабевают, а

кислотные – усиливаются. По Слейбу и Персонсу, при $\Phi < 3,5$ гидроксиды проявляют основные, при $\Phi > 9,5$ – кислотные, а при промежуточных значениях Φ – амфотерные свойства.

Хотя приведенные количественные критерии КОС имеют исключения, они представляют интерес, позволяя качественно предсказать кислотно-основные свойства гидроксидов многих элементов, выяснить общие закономерности изменения этих свойств в Периодической системе элементов.

Контрольный вопрос. Руководствуясь известным характером изменения r и CO в Периодической системе, объясните, почему: а) в периодах слева направо КОС высших гидроксидов элементов изменяются от основных к кислотным; б) в главных подгруппах сверху вниз основные свойства гидроксидов элементов усиливаются; б) в целом в Периодической системе КОС изменяются периодически?

Для оценки кислотно-основных свойств можно использовать следующие рекомендации, вытекающие из рассмотренной выше зависимости $КОС = f(\Phi)$ с учетом положения элементов в Периодической системе.

Неметаллы в положительных степенях окисления имеют сравнительно небольшие ионные радиусы и поэтому для них ионный потенциал Φ достаточно велик даже при низких степенях окисления. По этой причине все оксиды и гидроксиды неметаллов обладают кислотными свойствами. Исключением являются несколько оксидов (N_2O , NO , CO и др.), которые относятся к безразличным (несолеобразующим). Этим оксидам вообще не соответствуют какие-либо гидроксиды.

Для определения кислотно-основных свойств оксидов и гидроксидов, образованных металлами, удобно все металлы каждого периода разбить на две группы, которые в этом разделе мы будем условно называть группами А и Б (не путайте их с подгруппами Периодической системы элементов!).

В табл.1 металлы группы Б во II-V периодах системы элементов выделены прямоугольниками. В шестом периоде к металлам группы Б относится свинец Pb.

Таблица 1

Положение металлов группы Б в Периодической системе

II	La	Be	B	C	N	O	F
III	Na	Mg	Al	Si	P	S	Cl
IV	K–Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Br
BrV	Rb–Cd	In	Sn	Sb	Te	I	

Металлы имеют бóльшие ионные радиусы по сравнению с неметаллами того же периода (при одинаковой CO). Поэтому для металлов при малых значениях CO ионный потенциал Φ невелик. По этой причине все металлы в $CO = +1$ образуют основные гидроксиды и оксида. С увеличением степени окисления металла основные свойства ослабевают. Практически все металлы в $CO = +4$ образуют амфотерные гидроксиды и оксиды, а в $CO = +5; +6; +7$ – кислотные. Свойства гидроксидов и оксидов, образованных металлами в $CO = +2$ и $+3$, зависят от принадлежности их к группам А или Б, т.е. от величины ионного радиуса. Оксидам и гидроксидам металлов группы А, имеющих бóльшие ионные радиусы по сравнению с металлами группы Б, при $CO = +2 +3$ присущи, как правило, основные свойства, а оксидам и гидроксидам металлов группы Б – амфотерные.

Предлагаемый подход к оценке кислотно-основных свойств оксидов и гидроксидов металлов в обобщенной форме представлен в таблице 2.

Кислотно-основные свойства оксидов и гидроксидов металлов различных групп в разных степенях окисления

Группа металлов	Степень окисления металла (СО) и КОС соответствующего ему гидроксида (оксида)		
	А	+1 +2 +3*	(+3) +4
	основные	амфотерные	кислотные
Б	+1	+2 +3 +4	+5 +6 +7
	основные	амфотерные	кислотные

*– некоторые металлы группы А при СО = +3 образуют не основные, а амфотерные оксиды и гидроксиды: Cr_2O_3 , Fe_2O_3 и др.

Пример 1. Охарактеризуйте кислотно-основные свойства оксидов и гидроксидов ванадия.

Решение. Ванадий – металл группы А, образующий кислородные соединения с разными степенями окисления: +2; +3; +4; +5. Как следует из приведенной таблицы, при СО = +2 и +3 гидроксиды оксида ванадия должны обладать основными свойствами; при СО = +4 – амфотерными; а при СО = +5 – кислотными:

оксиды:	V^{+2}O осн.	$\text{V}_2^{+3}\text{O}_3$ осн.	V^{+4}O_2 амф.	$\text{V}_2^{+5}\text{O}_5$ кисл.
гидроксиды:	$\text{V}(\text{OH})_2$	$\text{V}(\text{OH})_3$	$\text{V}(\text{OH})_4$ H_2VO_3	HVO_3

Пример 2. Укажите КОС следующих оксидов и соответствующих им гидроксидов: FeO , ZnO , Cl_2O .

Решение. Заданные оксиды образованы элементами разной природы: FeO – металлом группы А, ZnO – металлом группы Б, Cl_2O – неметаллом. Пользуясь таблицей, определим свойства оксидов и соответствующих им гидроксидов:

оксиды:	Fe^{+2}O осн.	Zn^{+2}O амф.	Cl_2^{+}O кисл.
гидроксиды:	$\text{Fe}(\text{OH})_2$	$\text{Zn}(\text{OH})_2$ H_2ZnO_2	HClO

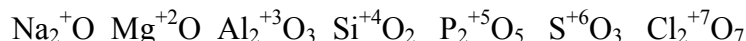
Пример 3. Сравните кислотно-основные свойства гидроксидов элементов подгруппы ПА Периодической системы.

Решение. Эти гидроксиды имеют общую формулу $\text{Э}(\text{OH})_2$: $\text{Be}(\text{OH})_2$, $\text{Mg}(\text{OH})_2$, $\text{Ba}(\text{OH})_2$, $\text{Ra}(\text{OH})_2$. Первый их них образован металлом группы В, остальные – металлами группы А. Пользуясь приведенными выше рекомендациями, определяем, что $\text{Be}(\text{OH})_2$ – амфотерный гидроксид, все остальные – основные.

Объясните, почему при переходе от $\text{Be}(\text{OH})_2$ к $\text{Ra}(\text{OH})_2$ основные свойства гидроксидов усиливаются? Эта закономерность характерна для любой главной подгруппы Периодической системы элементов.

Пример 4. Как изменяются кислотно-основные свойства высших оксидов и гидроксидов элементов в III периоде?

Решение. Запишем формулы этих оксидов



Два первых из них образованы металлами группы А, Al_2O_3 – металлом группы Б, остальные – неметаллами. Тогда в соответствии с табл.2 оксиды Na_2O и MgO – основные, Al_2O_3 – амфотерный, все остальные – кислотные. Такими же свойствами обладают и соответствующие им гидроксиды:

NaOH	$\text{Mg}(\text{OH})_2$	$\text{Al}(\text{OH})_3$	HAlO_2	H_2SiO_3	HPO_3	H_2SO_4	HClO_4
H_3AlO_3	H_4SiO_4	H_3PO_4					
основные	основные	амфотерные	амфотерные	кислотные	кислотные	кислотные	кислотные

Как видно, в периоде слева направо основные свойства оксидов и гидроксидов ослабевают, а кислотные – усиливаются. Это объясняется увеличением ионного потенциала в ряду $\text{Na} - \text{Cl}$, происходящим за счет увеличения CO и уменьшения ионного радиуса r элементов.

Контрольный вопрос. Охарактеризуйте КОС следующих оксидов и соответствующих им гидроксидов: SnO , CrO , Cr_2O_3 , CrO_3 , SO_2 , SO_3 .

Как количественно оценить силу основных или кислотных свойств оксидов? В некоторых случаях для однотипных реакций силу кислотно-основных свойств можно оценить по величине энергии Гиббса (ΔG°) реакции кислотно-основного взаимодействия: чем больше убыль G° , тем более глубоко протекает процесс, т.е. тем сильнее кислотные или основные свойства оксида, участвующего в реакции.

Пример 5. Сравните силу кислотных свойств оксидов CO_2 и SiO_2 и основных свойств оксидов CaO и BaO , исходя из следующих уравнений реакций



Решение. Во второй реакции, по сравнению с первой, энергия Гиббса убывает в большей степени. Следовательно, у оксида бария BaO основные свойства выражены сильнее, чем у оксида кальция CaO . В третьей реакции, по сравнению с первой, энергия Гиббса G° убывает в меньшей степени. Это свидетельствует о том, что у CO_2 кислотные свойства выражены более ярко, чем у SiO_2 .

Силу кислородсодержащих кислот можно оценить исходя из строения кислоты, учитывая числа гидроксидных (входящих в цепочки ЭОН) и негидроксидных (ЭО) атомов кислорода в молекуле. Чтобы найти эти числа, общую формулу гидроксида, образованного элементом Э, удобно представить следующим образом



где n – степень окисления элемента Э, m – число негидроксидных (концевых) атомов кислорода. При $m = 0$ общая формула принимает вид $\text{Э}(\text{OH})_n$. В данном случае все атомы кислорода гидроксидные. Формулу такого вида имеют основания и некоторые кислородсодержащие кислоты (HClO , H_3BO_3 , H_4SiO_4 и др.).

Контрольный вопрос. Запишите формулы хлорноватистой HClO , хлорной HClO_4 , сернистой H_2SO_3 , серной H_2SO_4 кислот в виде $\text{ЭO}_m(\text{OH})_{n-2m}$. Сколько в них концевых и гидроксидных атомов кислорода?

Л.Полинг установил, что сила кислородсодержащих кислот сильно коррелирует с количеством концевых атомов кислорода: если $m = 0$, кислота очень слабая (константа диссоциации $K_{\text{д}} \leq 10^{-7}$); при $m = 1$ – слабая ($K_{\text{д}} \approx 10^{-2}$); при $m = 2$ – сильная; при $m = 3$ – очень сильная.

Пример 6. Сравните силу кислородсодержащих кислот хлора.

Решение. Хлор образует кислородные соединения со степенями окисления: +1; +3; +5; +7. Поскольку хлор является неметаллом, то все его гидросиды проявляют кислотные свойства:

HCl^{+1}O	$\text{HCl}^{+3}\text{O}_2$	$\text{HCl}^{+5}\text{O}_3$	$\text{HCl}^{+7}\text{O}_4$
хлорноватистая	хлористая	хлорноватая	хлорная

По правилу Полинга, как видно из приведенных ниже "гидроксидных" формул, кислоты следует расположить в следующий ряд по мере увеличения их силы:

	HClO	HClO_2	HClO_3	HClO_4
	$\text{Cl}(\text{OH})$	$\text{ClO}(\text{OH})$	$\text{ClO}_2(\text{OH})$	$\text{ClO}_3(\text{OH})$
$K_{\text{д}}$	$3,2 \cdot 10^{-8}$	$1,1 \cdot 10^{-2}$	$\approx 10^3$	$\approx 10^8$

Приведенные величины констант диссоциации $K_{\text{д}}$ кислот подтверждают справедливость оценки по правилу Полинга.

Учитывая, что величина $K_{\text{д}}$ кислоты возрастает примерно на пять порядков при увеличении на единицу количества концевых атомов кислорода, Л.Полинг предложил следующую эмпирическую формулу:

$$pK_{\text{д}} \approx 8 - 5m.$$

Напомним, что $pK_{\text{д}} = -\lg K_{\text{д}}$. Точность расчета величин показателя константы диссоциации $pK_{\text{д}}$ по приведенной формуле обычно не превышает ± 1 .

Пример 7. Оцените по Полингу силу азотистой кислоты HNO_2 .

Решение. Молекула азотистой кислоты может быть представлена формулой $\text{NO}(\text{OH})$, откуда видно, что она содержит один негидроксидный атом кислорода ($m = 1$). Согласно правилу Л. Полинга, $K_{\text{д}}$ данной кислоты должно быть порядка $\approx 10^{-2}$, а $pK_{\text{д}} \approx 2$. Расчет по выше приведенной эмпирической формуле дает величину: $pK_{\text{д}} \approx 8 - 5 \cdot 1 = 3$. Экспериментальное значение константы диссоциации азотистой кислоты близко к этой величине: $K_{\text{д}} = 4 \cdot 10^{-4}$ ($pK_{\text{д}} = 3,4$).

Контрольный пример. Оцените величины $K_{\text{д}}$ и $pK_{\text{д}}$ для кислот HBrO и H_2SO_3 по правилу и формуле Л.Полинга и сравните их с экспериментальными, которые соответственно равны: $2 \cdot 10^{-9}$ ($pK_{\text{д}} = 8,7$) и $1,2 \cdot 10^{-2}$ ($pK_{\text{д}} = 1,9$).

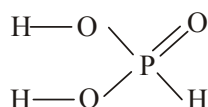
Интересно отметить, что количество групп OH^- в молекуле гидроксида при $m = \text{const}$ незначительно влияет на силу кислоты:

	HClO_2	H_2SO_3	H_3PO_4
$m = 1$	$\text{ClO}(\text{OH})$	$\text{SO}(\text{OH})_2$	$\text{PO}(\text{OH})_3$
$K_{\text{д1}}$	$1,1 \cdot 10^{-2}$	$1,2 \cdot 10^{-2}$	$0,75 \cdot 10^{-2}$

Правило Л.Полинга может быть использовано, в частности, для решения такой задачи как обоснование структурной формулы кислоты. Молекула кислоты может содержать атомы водорода, не входящие в цепочку $\text{Э}-\text{O}-\text{H}$, а непосредственно связанные с атомом Э: $\text{Э}-\text{H}$. Это обстоятельство может значительно влиять на силу кислоты.

Пример 8. Установите структуру ортофосфористой кислоты H_3PO_3 , зная, что ее $pK_{\text{д}}$ = 1,8 ($K_{\text{д1}} = 1,58 \cdot 10^{-2}$).

Решение. Если предположить, что в данной кислоте все три кислорода гидроксидные ($\text{P}(\text{OH})_3$), то по правилу Полинга ее константа диссоциации должна быть порядка 10^{-7} (при $m = 0$), что противоречит опытным данным. Величина $K_{\text{д}} \approx 10^{-2}$ соответствует $m = 1$, что означает наличие в молекуле одного негидроксидного атома кислорода. Следовательно, остальные два должны входить в состав двух групп OH^- вместе с двумя из трех имеющихся атомов водорода. Значит, один из атомов H должен быть связан непосредственно с атомом фосфора. Исходя из этого, структурная формула H_3PO_3 имеет вид



Таким образом, ортофосфористая кислота H_3PO_3 является не трех-, а двухосновной.

Контрольные вопросы.

а) Объясните, как и почему изменяются кислотные свойства гидроксидов элементов подгруппы серы в указанных направлениях:



Какая из указанных кислот наиболее сильная? Наиболее слабая?

б) Кислоты H_3PO_4 и H_3AsO_4 имеют величины $pK_{\text{д1}}$, равные соответственно 2,12 и 2,0. Установите, используя правило Л.Полинга, структуру этих кислот и их основность.

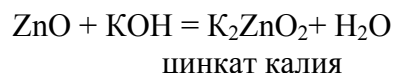
Оценка кислотно-основных свойств необходима для определения возможности протекания кислотно-основных реакций. Такие реакции протекают при условии, что реагирующие вещества проявляют противоположные кислотно-основные свойства. Во всех таких реакциях получаются соли. Поэтому не случайно основные, кислотные и амфотерные оксида объединяют под одним названием – солеобразующие.

Пример 9. Возможны ли взаимодействия между следующими веществами: а) $\text{MgO} + \text{K}_2\text{O}$; б) $\text{ZnO} + \text{KOH}$; в) $\text{CrO} + \text{CrO}_3$; г) $\text{Sn}(\text{OH})_2 + \text{KOH}$; д) $\text{SO}_3 + \text{N}_2\text{O}_5$? Напишите уравнения возможных реакций.

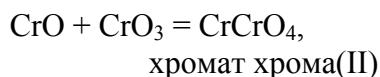
Решение.

а) $\text{MgO} + \text{K}_2\text{O} \rightarrow \dots$ Данная реакция не протекает, так оба реагента проявляют основные свойства.

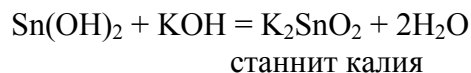
б) $\text{ZnO} + \text{KOH} \rightarrow \dots$ Взаимодействие возможно, так как оксид ZnO имеет амфотерные свойства, а KOH – основные. В этой реакции ZnO проявляет кислотные свойства. В результате реакции получится соль цинковой кислоты H_2ZnO_2



в) $\text{CrO} + \text{CrO}_3 \rightarrow \dots$ Это взаимодействие также возможно, так как CrO – основной оксид, а CrO_3 – кислотный. Последнему оксиду соответствует гидроксид H_2CrO_4 – хромовая кислота. Соль этой кислоты получится в результате реакции:



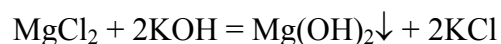
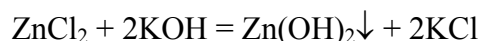
г) $\text{Sn}(\text{OH})_2 + \text{KOH} \rightarrow \dots$ И это взаимодействие возможно, так как $\text{Sn}(\text{OH})_2$ проявляет амфотерные свойства, а KOH – основные. В этой реакции гидроксид $\text{Sn}(\text{OH})_2$ ведет себя как кислота H_2SnO_2



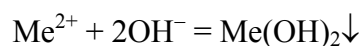
д) $\text{SO}_3 + \text{N}_2\text{O}_5 \rightarrow \dots$ Это взаимодействие невозможно, так как оба оксида проявляют кислотные свойства.

Пример 10. К раствору, содержащему хлориды магния и цинка, прибавили избыток раствора KOH . Напишите уравнения происходящих реакций в молекулярном и ионном виде.

Решение. Указанные хлориды с раствором KOH образуют нерастворимые в воде основания $\text{Mg}(\text{OH})_2$ и $\text{Zn}(\text{OH})_2$:



Ионные уравнения обеих реакций имеют вид



где Me – катионы Zn^{2+} и Mg^{2+} .

Означает ли это, что в осадок выпадут оба гидроксида? Нет. Дело в том, что один из них – $\text{Zn}(\text{OH})_2$ – обладает амфотерными свойствами и поэтому вступит в реакцию с избыточным количеством щелочи, образуя растворимую соль – цинкат калия:

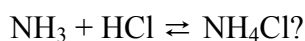


Гидроксид магния, имеющий основные свойства, в такую реакцию не вступит и останется в виде осадка. Таким образом, в данном случае выпадает осадок $\text{Mg}(\text{OH})_2$, а в растворе образуются цинкат и хлорид калия.

Контрольный вопрос. Возможны ли кислотно-основные реакции между веществами: а) $\text{CaO} + \text{Al}_2\text{O}_3$; б) $\text{SO}_3 + \text{KOH}$; в) $\text{FeO} + \text{KOH}$; д) $\text{Pb}(\text{OH})_2 + \text{KOH}$? Напишите уравнения возможных реакций.

Рассмотренная выше концепция кислот и оснований по Аррениусу не охватывает всего многообразия кислотно-основных взаимодействий и в последующем была расширена. В 1923 г. Д.Бренстед (Дания) и Т.Лоури (Англия) предложили следующую трактовку понятий кислота и основание: кислота – это вещество, стремящееся отдать протоны, а основание – вещество, стремящееся присоединить протоны. Предложенное понимание кислоты не так сильно отличается от представлений Аррениуса. Различие состоит лишь в том, что по Бренстеду кислота сохраняет свои свойства и в присутствии, и в отсутствии растворителя. Понятие основания существенно отличается от предложенного Аррениусом, хотя и в этом случае вещества, содержащие группу OH^- , остаются основаниями ($\text{OH}^- + \text{H}^+ = \text{H}_2\text{O}$). Однако, по Бренстеду к основаниям относятся и многие другие вещества, Например, аммиак.

Пример 11. Является ли кислотно-основным по Бренстеду-Лоури взаимодействие

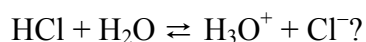


Решение. Ионное уравнение этой реакции имеет вид



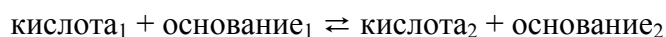
Реакция является кислотно-основной по Бренстеду-Лоури, так как молекула аммиака присоединяет протон H^+ . Значит, NH_3 в этом случае проявляет свойства основания. Ион аммония, отдающий протон в обратной реакции, является бренстедовской кислотой.

Пример 12. Относится ли к кислотно-основным взаимодействиям диссоциация хлороводорода HCl в водном растворе



Решение. Ион гидроксония H_3O^+ образуется в результате присоединения протона к молекуле воды ($\text{H}_2\text{O} + \text{H}^+ = \text{H}_3\text{O}^+$). Следовательно, вода в этом случае является основанием, а хлороводород – кислотой, как вещество, отдающее в ходе реакции протон и превращающееся в результате этого в анион хлора. Вывод: данная реакция является кислотно-основной.

Обратите внимание на то, что обратная реакция приведенного взаимодействия также является кислотно-основной. В ней анион Cl^- является основанием, а ион гидроксония H_3O^+ – кислотой. Согласно представлениям Бренстеда и Лоури, любое кислотно-основное взаимодействие может быть списано общим уравнением:



Вопрос о направлении протекания процесса в прямую или обратную сторону решается следующим образом: если исходные кислота и основание более сильные по сравнению с полученными, то равновесие смещено вправо, в противном случае – влево. Как известно, равновесие процесса диссоциации хлороводорода HCl практически полностью смещено вправо. Следовательно, в данной системе Cl^- является значительно более слабым основанием, чем вода, а ион гидроксония H_3O^+ – значительно более слабой кислотой, чем HCl .

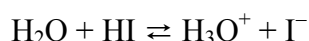
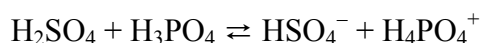
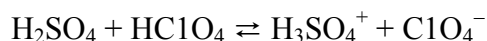
Означает ли это, что вода всегда выступает в подобных реакциях в роли основания? Нет. Если растворенное вещество является более сильным основанием, чем вода, то она сама вынуждена отдать свой протон и выступить в роли кислоты. Поэтому вода является амфотерным растворителем.

В общем случае способность вещества проявлять кислотные или основные свойства зависит от свойств другого реагента. Например, такая сильная кислота как азотная по отношению к еще более сильной хлорной кислоте HClO_4 ведет себя как основание. Относительная сила кислот и оснований по протонной теории определяется почти так же, как и по теории Аррениуса, хотя имеет несколько иной смысл. Для кислотно-основной реакции, общее уравнение которой приведено выше, константа равновесия K имеет вид:

$$K = \frac{[\text{кислота}_2][\text{основание}_2]}{[\text{кислота}_1][\text{основание}_1]}$$

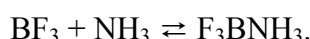
Величина K показывает относительную силу реагирующих кислоты и основания. Чем больше K , тем более сильными кислотой и основанием являются исходные вещества по сравнению с продуктами взаимодействия.

Контрольный вопрос. Охарактеризуйте кислотно-основные свойства серной кислоты и воды в следующих реакциях:

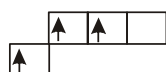


Еще более общую теорию кислотно-основных свойств предложил в 1924 году Дж.Льюис. Он связал эти свойства с электронной структурой вещества и образованием ковалентной связи по донорно-акцепторному механизму. По его определению кислота является акцептором, а основание – донором электронов. Исходя из электронной теории, кислота вообще может не иметь в своем составе атомов водорода.

Пример 13. Рассмотрите по Льюису взаимодействие:

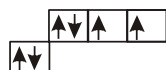


Решение. В молекуле трехфтористого бора атом бора находится в состоянии гибридизации sp^2 . Электронная конфигурация возбужденного атома



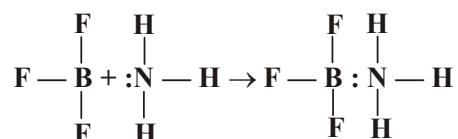
Имея свободную орбиталь, атом бора является акцептором электронной пары.

Атом азота с электронной конфигурацией



в аммиаке имеет свободную электронную пару на одной из sp^3 гибридных орбиталей и является донором электронов.

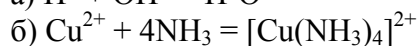
Схему взаимодействия можно представить следующим образом



Таким образом, в этой реакции BF_3 выступает в роли льюисовской кислоты, а NH_3 – в роли льюисовского основания.

Электронная теория объединила все существовавшие ранее кислотно-основные теории и значительно расширила круг кислотно-основных взаимодействий. Но и она имеет свои недостатки. Так, в отличие от теории Аррениуса и протонной теории Бренстеда и Лоури, электронная теория не дает критерия для оценки силы кислот и оснований.

Контрольный вопрос. С точки зрения электронной теории рассмотрите следующие кислотно-основные взаимодействия, укажите в кислоту и основание:



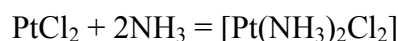
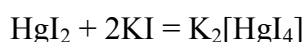
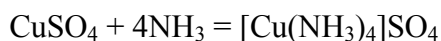
16. КОМПЛЕКСНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ

Основные понятия: комплексные соединения (КС), комплексный ион, комплексообразователь (КО), лиганды (L), внутренняя и внешняя сферы комплексного соединения, координационное число (КЧ), константа нестойкости K_n , константа устойчивости K_y , дентатность лигандов, типы комплексных соединений, геометрия комплексов.

Перечень умений: по формуле КС определять заряд комплексного иона, степень окисления комплексообразователя и его координационное число; составлять формулы комплексных ионов и комплексных соединений; составлять уравнения реакций получения и диссоциации комплексных соединений (по стадиям); составлять выражение константы нестойкости и константы устойчивости комплексных частиц; составлять уравнения реакций с участием комплексных соединений в молекулярном и ионном виде.

Общая характеристика комплексных соединений

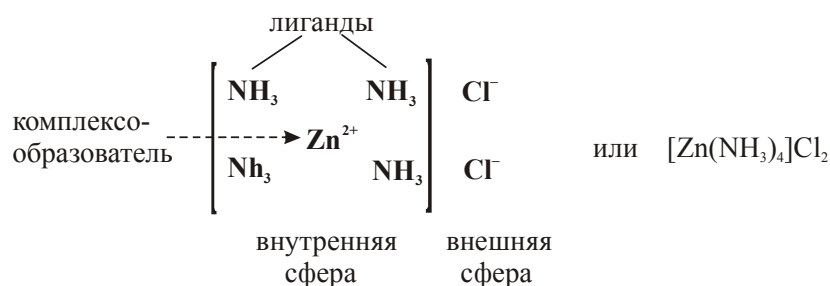
Молекулы многих сложных веществ при взаимодействии между собой образуют еще более сложные вещества (соединения высшего порядка), в составе которых содержатся комплексные (сложные) частицы, например:



При написании формул комплексных соединений комплексные частицы (чаще всего ионы) заключают в квадратные скобки. При растворении комплексных соединений комплексные ионы в очень малой степени распадаются на составные части, что свидетельствует о их высокой устойчивости.

Согласно теории А. Вернера (1893г.) при образовании комплексных соединений одни ионы или атомы выступают в роли центральных частиц – комплексообразователей, вокруг которых располагаются (координируются) другие молекулы и ионы.

Например, при взаимодействии ZnCl_2 с молекулами аммиака в роли комплексообразователя (КО) выступают ионы Zn^{2+} . В непосредственной близости от каждого из них располагаются по четыре молекулы аммиака, образуя внутреннюю сферу комплексного соединения (комплексный ион) – $[\text{Zn}((\text{NH}_3)_4)]^{2+}$. Заряд комплексного иона равен сумме зарядов КО и лигандов, и в данном случае составляет $2+$, так как молекулы NH_3 электронейтральны. Молекулы или ионы, располагающиеся во внутренней сфере вокруг комплексообразователя, называются лигандами. С полученными комплексными ионами соединяются ионы Cl^- , образуя внешнюю сферу данного комплексного соединения. Следовательно, состав рассматриваемого комплексного соединения цинка можно представить так



В роли комплексобразователей чаще всего выступают катионы *d*-металлов, значительно реже – катионы *p*-элементов (Al^{3+} , B^{3+} , Sn^{2+} , Sn^{4+} , Pb^{2+} , Pb^{4+} и другие). Лигандами чаще всего являются полярные молекулы NH_3 и H_2O ; анионы: CN^- , OH^- , F^- , Cl^- , Br^- , I^- , NO_2^- и другие, а также молекулы многих органических соединений.

Вокруг комплексобразователя имеется строго определенное число мест, которые могут быть заняты лигандами. Это число мест называется координационным числом (КЧ) комплексобразователя. Его величина главным образом зависит от заряда и размеров комплексобразователя и лигандов. Для многих комплексобразователей координационное число в два раза больше абсолютной величины их степени окисления, например

КО	КЧ
Ag^+	2
Zn^{2+}	4
Cu^{2+}	4
Cr^{3+}	6
Fe^{3+}	6

Но возможны исключения из этого правила. Например, КЧ ионов Fe^{2+} равно шести, а КЧ ионов Al^{3+} может быть равно четырем.

Каждый из вышеперечисленных лигандов занимает только одно место во внутренней сфере. Такие лиганды называют монодентатными. В этих случаях координационное число комплексобразователя равно числу лигандов во внутренней сфере. Например, в соединениях $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]\text{Cl}_3$ $\text{КЧ}(\text{Cr}^{3+}) = 6$, а в $\text{K}_2[\text{HgI}_4]$ $\text{КЧ}(\text{Hg}^{2+}) = 4$.

Кроме того, известны лиганды, каждый из которых может занимать одновременно два или больше мест во внутренней сфере. Такие лиганды называют полидентатными. Например, ионы SO_4^{2-} могут занимать по два места (бидентатный лиганд). Во внутренней сфере могут находиться как одинаковые, так и различные лиганды. Это необходимо иметь в виду при определении координационного числа. Например, в соединении $[\text{CoCl}_2(\text{H}_2\text{O})(\text{NH}_3)_3]\text{Cl}$ $\text{КЧ}(\text{Co}^{3+})$ равно шести. Подобные комплексные соединения называются неоднородными.

Чтобы составить формулу комплексного соединения, вначале надо определить комплексобразователь, лиганды и состав комплексного иона, а затем подобрать ионы внешней сферы.

Пример 1. Составьте формулы возможных комплексных соединений из следующих частиц: Cr^{3+} , H_2O , Cl^- , K^+ .

Решение. Из заданных частиц комплексобразователем будет только катион Cr^{3+} (*d*-элемент), а лигандами могут быть H_2O и Cl^- . Если координационное число не указано, то следует принимать его равным удвоенной степени окисления комплексобразователя, т.е. в данном случае $\text{КЧ}(\text{Cr}^{3+}) = 6$. Состав комплексного иона и его заряд могут быть различными в зависимости от выбранных лигандов. В рассматриваемом примере возможны семь вариантов: $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$, $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_5\text{Cl}]^{2+}$, $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_4\text{Cl}_2]^+$, $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_3\text{Cl}_3]^0$,

$[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_2\text{Cl}_4]^-$, $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})\text{Cl}_5]^{2-}$, $[\text{CrCl}_6]^{3-}$. Учитывая заряд комплексного иона, определяем состав внешней сферы, где могут быть либо анионы Cl^- , либо катионы K^+ . Из заданного набора частиц можно образовать следующие комплексные соединения: $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]\text{Cl}_3$, $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_5\text{Cl}]\text{Cl}_2$, $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_4\text{Cl}_2]\text{Cl}$, $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_3\text{Cl}_3]$, $\text{K}[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_2\text{Cl}_4]$, $\text{K}_2[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})\text{Cl}_5]$, $\text{K}_3[\text{CrCl}_6]$.

Основные типы комплексных соединений

Среди комплексных соединений представлены различные классы неорганических соединений. Известны комплексные оксиды, например, $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]_2\text{O}$; комплексные кислоты, например, $\text{H}_2[\text{PtCl}_6]$, $\text{H}[\text{AuCl}_4]$; комплексные основания, например, $[\text{Zn}(\text{NH}_3)_4](\text{OH})_2$; комплексные соли, например, $\text{K}_2[\text{HgI}_4]$, $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$, $(\text{Cu}(\text{NH}_3)_4)\text{SO}_4$.

Применяющиеся способы их классификации основываются на разных принципах. В зависимости от состава комплексные частицы могут иметь или положительный заряд (катионы), или отрицательный (анионы), или не иметь заряда. По этому признаку различают три типа комплексов:

- а) катионные, например: $[\text{Zn}(\text{NH}_3)_4]^{2+}\text{SO}_4^{2-}$, $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}\text{Cl}_3^-$;
- б) анионные, например: $\text{K}_2^+[\text{HgI}_4]^{2-}$, $\text{H}_2^+[\text{PtCl}_6]^{2-}$;
- б) нейтральные, например: $[[\text{Pt}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_2]^\circ, [\text{Fe}(\text{CO})_5]^\circ$.

Обратите внимание, что в нейтральных комплексах отсутствуют ионы внешней сферы.

Пример 2. Определите заряд комплексных ионов, степень окисления и координационное число комплексообразователя в соединениях: $\text{K}_2[\text{Hg}(\text{CN})_4]$, $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_3(\text{NH}_3)_3]\text{Cl}_3$. К какому типу относятся эти комплексы?

Решение. При определении заряда комплексного иона удобно использовать правило: алгебраическая сумма зарядов внутренней и внешней сферы равна нулю. Поэтому заряд комплексного иона равен сумме зарядов всех ионов внешней сферы, но противоположен ей по знаку.

В соединении $\text{K}_2[\text{Hg}(\text{CN})_4]$ заряд двух ионов калия внешней сфере равен $2+$. Следовательно, заряд комплексного иона равен $2-$: $[\text{Hg}(\text{CN})_4]^{2-}$. В соединении $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_3(\text{NH}_3)_3]\text{Cl}_3$ заряд трех ионов внешней сферы равен $3-$. Поэтому комплексный ион $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_3(\text{NH}_3)_3]^{3+}$ имеет заряд $3+$.

Для определения степени окисления комплексообразователя надо руководствоваться тем, что алгебраическая сумма зарядов всех лигандов и степени окисления комплексообразователя должна быть равна заряду комплексного иона. В ионе $[\text{Hg}(\text{CN})_4]^{2-}$ четыре иона CN^- имеют заряд $4-$. Обозначим степень окисления ртути через x . Тогда $x - 4 = -2$. Отсюда $x = +2$. В ионе $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_3(\text{NH}_3)_3]^{3+}$ лигандами являются электронейтральные молекулы H_2O и NH_3 . Следовательно, степень окисления кобальта равна в этом случае заряду комплексного иона ($+3$). Так как координационное число равно сумме лигандов, то в первом соединении КЧ (Hg^{2+}) = 4, а во втором соединении КЧ (Co^{3+}) = 6.

Тип комплексного соединения определяется по заряду комплексного иона. В $\text{K}_2[\text{Hg}(\text{CN})_4]$ комплексный ион заряжен отрицательно и поэтому этот комплекс является анионным. В $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_3(\text{NH}_3)_3]\text{Cl}_3$ комплексный ион заряжен положительно и поэтому данный комплекс относится к катионным.

В зависимости от природы лигандов различают такие вида комплексных соединений: аквакомплексы (лигандами являются молекулы воды), например, $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]\text{Cl}_3$, аммиакаты (лиганды – NH_3), например, $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]\text{SO}_4$; гидроксокомплексы (лиганды – ионы OH^-), например, $\text{K}_3[\text{Al}(\text{OH})_6]$ и другие. Комплексные соединения, содержащие в качестве лигандов анионы различных кислот, называются

ацидокомплексами. К ним относятся главным образом анионные комплексы, такие как: цианидные (лиганды – ионы CN^-), например – $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$, $\text{K}[\text{Ag}(\text{CN})_2]$; галоидные, например: $\text{K}_2[\text{HgI}_4]$, $\text{Na}[\text{AuCl}_4]$. Комплексные соединения со смешанными лигандами (неоднородные комплексы), как например, $\text{K}_2[\text{Pt}(\text{OH})_2\text{Cl}_4]$, $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{H}_2\text{O}]\text{Cl}_3$, $[\text{Pd}(\text{NH}_3)_2(\text{CN})_2]$, невозможно однозначно классифицировать по природе лигандов.

По принадлежности к определенному классу соединений различают:

комплексные кислоты – $\text{H}_2[\text{SiF}_6]$, $\text{H}[\text{AuCl}_4]$ и другие;

комплексные основания – $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]\text{OH}$, $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4](\text{OH})_2$;

комплексные соли – $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$, $\text{K}_2[\text{HgI}_4]$, $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]\text{SO}_4$.

Природа химической связи в комплексных соединениях

Существует несколько теоретических подходов, объясняющих химическое строение комплексных соединений. Одним из них является метод валентных связей (ВС), который позволяет прийти, в частности, к следующим положениям:

1) Между внутренней и внешней сферами КС связь преимущественно ионная, а между комплексообразователем и лигандами – ковалентная, образованная по донорно-акцепторному механизму. Чаще всего лиганды являются донорами электронных пар, а комплексообразователи – акцепторами.

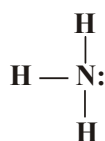
2) Орбитали комплексообразователя, участвующие в образовании связи, подвергаются гибридизации. От типа гибридизации зависит геометрия комплексного иона.

3) Заселенность орбиталей электронами обуславливает магнитные свойства комплексного соединения. При наличии неспаренных электронов комплексное соединение парамагнитно, а при их отсутствии – диамагнитно.

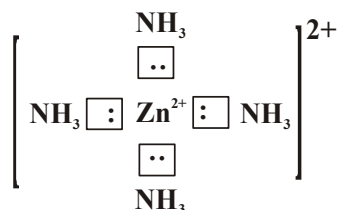
Рассмотрим с этих позиций образование некоторых комплексных ионов. При взаимодействии катиона Zn^{2+} с молекулами аммиака NH_3 образуется тетраэдрический комплексный ион $[\text{Zn}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$, что можно объяснить следующим образом. Из сокращенной электронной формулы иона $\text{Zn}^{2+} - 3d^{10}4s^04p^0$



видно, что он имеет четыре вакантных орбитали в валентной оболочке и потому выступает в роли акцептора. В молекуле NH_3 атомные орбитали азота ($2s^22p^3$), находящиеся в состоянии sp^3 -гибридизации, имеют одну неподеленную электронную пару



Следовательно, атомы азота в молекулах NH_3 могут быть донорами электронных пар. Между катионом Zn^{2+} и четырьмя молекулами NH_3 образуется четыре ковалентных связи по донорно-акцепторному механизму, что можно схематически представить так



При образовании этих связей происходит sp^3 -гибридизация, вследствие чего комплексный ион имеет форму тетраэдра. Полученное комплексное соединение цинка диамагнитно, так как в нем нет неспаренных электронов.

Аналогично тетраэдрическую форму имеют комплексные ионы $[\text{BF}_4]^-$, $[\text{HgI}_4]^{2-}$ и другие.

Контрольный вопрос. Объясните механизм образования:

а) комплексного иона NH_4^+ из NH_3 и H^+ ;

б) комплексного иона $[\text{BF}_4]^-$ из BF_3 и F^- .

В обоих случаях укажите донор и акцептор.

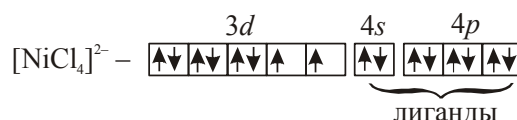
В образовании комплексных соединений участвуют не только s и p , но и d -орбитали комплексообразователя.

Тип гибридизации и структура комплексных ионов определяются электронным строением комплексообразователя, а также зависят от природы лигандов. Рассмотрим это на примере образования комплексных ионов $[\text{NiCl}_4]^{2-}$, $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$ и $[\text{Ni}(\text{CN})_4]^{2-}$.

Ион Ni^{2+} имеет конфигурацию $3d^8 4s^0 4p^0$

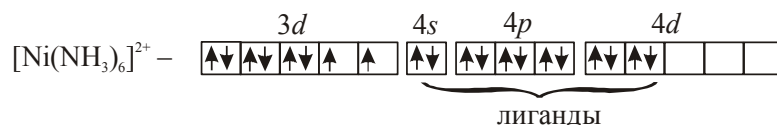


Лиганды Cl^- ($3s^2 3p^6$), имея большой радиус (1,81 Å), сравнительно слабо взаимодействуют (их орбитали слабо перекрываются) с ионами никеля и поэтому электронные пары четырех ионов хлора заполняют s - и p -орбитали, но не затрагивают $3d$ -орбитали Ni^{2+} :



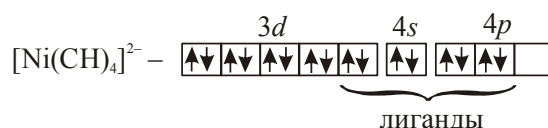
В этом случае происходит гибридизация sp^3 . Полученный ион имеет форму тетраэдра и обладает парамагнетизмом, так как содержит неспаренные электроны на $3d$ -орбиталях никеля.

С молекулами NH_3 ион Ni^{2+} взаимодействует сильнее, чем с ионами Cl^- . Поэтому в образовании донорно-акцепторных связей участвуют кроме $4s$ - и $4p$ -орбиталей еще две наружных $4d$ -орбитали и Ni^{2+} координирует 6 молекул NH_3 :



В данном случае происходит $sp^3 d^2$ -гибридизация валентных орбиталей и полученный комплекс имеет октаэдрическое строение. Так как на $3d$ -орбиталях остаются два неспаренных электрона, комплекс будет также парамагнитен.

Еще более сильно ион Ni^{2+} взаимодействует с ионами CN^- . Вследствие этого происходит спаривание двух $3d$ -электронов у никеля, а образовавшаяся свободная $3d$ -орбиталь заполняется парой электронов от иона CN^- ($:\text{C}:::\text{N}:$). Электронные пары остальных трех ионов CN^- заполняют одну $4s$ - и две $4p$ -орбитали никеля:



Таким образом, при образовании $[\text{Ni}(\text{CN})_4]^{2-}$ имеет место dsp^2 -гибридизация, вследствие чего комплексный ион имеет геометрию плоского квадрата и обладает диамагнитными свойствами, потому что в нем отсутствуют неспаренные электроны.

Из рассмотренных примеров видно, что при образовании комплексных соединений возможны два вида гибридизации с участием *d*-орбиталей комплексообразователя: при слабом взаимодействии – с использованием внешних *nd*-орбиталей (*4d* в $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$), а при более сильном – внутренних (*(n-1)d*-орбиталей (*3d* в $[\text{Ni}(\text{CN})_4]^{2-}$). В случае "внешней" гибридизации связь комплексообразователя с лигандами слабее, чем при "внутренней" гибридизации. Поэтому полученные комплексы отличаются своей устойчивостью: $K_{\text{н}}([\text{Ni}(\text{NH}_3)_6]^{2+}) = 1,1 \cdot 10^{-8}$, а $K_{\text{н}}([\text{Ni}(\text{CN})_4]^{2-}) = 5 \cdot 10^{-16}$.

В таблице 1 представлены типы гибридизации атомных орбиталей некоторых комплексообразователей и геометрия получаемых комплексных ионов.

Таблица 1

Гибридизация	Форма комплексных ионов	Комплексообразователи
sp	линейная	$\text{Ag}^+, \text{Hg}^{2+}$
sp^3	тетраэдрическая	$\text{Al}^{3+}, \text{Zn}^{2+}, \text{Co}^{2+}, \text{Ti}^{2+}, \text{Fe}^{2+}$
dsp^2	плоская квадратная	$\text{Pt}^{2+}, \text{Pd}^{2+}, \text{Cu}^{2+}, \text{Ni}^{2+}, \text{Au}^{3+}$
sp^3d^2	октаэдрическая	$\text{Cr}^{3+}, \text{Co}^{3+}, \text{Ni}^{2+}, \text{Pd}^{4+}, \text{Pt}^{4+}$

Получение комплексных соединений

Комплексные соединения могут быть получены различными методами. Часто для этих целей используют реакции взаимодействия солей металлов с растворами, содержащими лиганды. Необходимым условием образования комплексного соединения является наличие комплексообразователя и лигандов в количестве, достаточном для создания координационной (внутренней) сферы данного комплексообразователя.

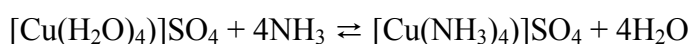
Например, аквакомплексы образуются при растворении в воде солей многих металлов. Так, в водных растворах CuSO_4 , FeSO_4 , CrCl_3 и других солей существуют аквакомплексные катионы $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_4]^{2+}$, $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$, $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$. Следовательно, задача получения аквакомплексных соединений сводится к их кристаллизации из водных растворов различными методами: выпариванием растворителя; постепенным охлаждением насыщенных растворов, приготовленных при высокой температуре; добавлением других растворителей и т.д.

Выпадающие в осадок кристаллогидраты могут содержать молекулы кристаллизационной воды во внешней сфере. Такая вода связана с комплексным ионом менее прочно, чем координированная во внутренней сфере. Например, из водного раствора CuSO_4 можно выделить кристаллы медного купороса $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ темно-синего цвета, которые представляют собой аквакомплексное соединение $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_4]\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$.

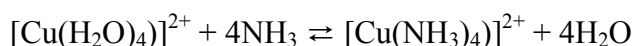
Из водного раствора FeSO_4 можно выкристаллизовать железный купорос $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ ($[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$), а из раствора CrCl_3 – кристаллогидрат $\text{CrCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ($[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]\text{Cl}_3$) и т.д.

При взаимодействии водных растворов солей с веществами, содержащими другие лиганды, возможно замещение этими лигандами молекул воды во внутренней сфере аквакомплексов с образованием иных типов комплексных соединений – например, аммиакатов и разных ацидокомплексов.

Если к водному раствору CuSO_4 добавить водный раствор аммиака – NH_4OH , то молекулы воды в аквакомплексе $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_4]^{2+}$ очень быстро замещаются молекулами NH_3 с образованием тетрааммиаката меди по уравнению



или



Замещение молекул воды в аквакомплексе молекулами NH_3 происходит ступенчато с образованием промежуточных соединений.

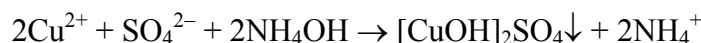
Однако следует учитывать, что гидроксид аммония NH_4OH диссоциирует по схеме



а ионы OH^- сначала могут образовать с CuSO_4 малорастворимый гидроксокомплекс – основную соль $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_3\text{OH}]_2\text{SO}_4$, выпадающую в осадок. При составлении уравнений реакций в водных растворах молекулы воды в аквакомплексах часто не записывают и эта стадия взаимодействия CuSO_4 с NH_4OH может быть упрощенно представлена так



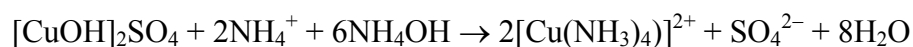
или



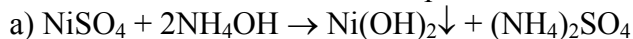
При дальнейшем добавлении NH_4OH осадок растворяется с образованием комплексного аммиаката меди по схеме



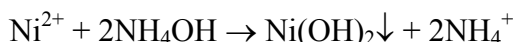
или



При взаимодействии NH_4OH с солями многих других d -металлов на первой стадии образуется осадок гидроксида соответствующего металла, который растворяется при дальнейшем добавлении NH_4OH с образованием комплексного аммиаката. Например:



или



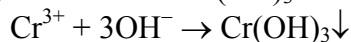
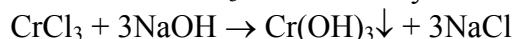
или



Если гидроксид металла обладает амфотерными свойствами, то при добавлении достаточного количества щелочи к раствору соли такого металла вначале образуется координационно ненасыщенный гидроксокомплекс (гидроксид металла), а затем координационно насыщенный гидроксокомплекс.

Пример 3. Составьте молекулярные и ионно-молекулярные уравнения реакций, протекающих при добавлении NaOH к раствору CrCl_3 .

Решение. При добавлении NaOH к CrCl_3 сначала получится гидроксид хрома



Так как $\text{Cr}(\text{OH})_3$ – амфотерный гидроксид, то при дальнейшем добавлении NaOH образуется координационно насыщенный комплекс гидроксохромит



или

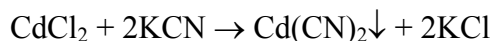


Контрольный вопрос: Почему при добавлении к крепкому раствору щелочи раствора AlCl_3 по каплям не образуется осадок гидроксида алюминия?

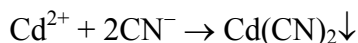
При получении ацидокомплексов – комплексных соединений, в которых лигандами являются кислотные остатки – в качестве промежуточных соединений также иногда образуются нерастворимые соединения, выпадающие в осадок. При дальнейшем добавлении лигандов осадки растворяются.

Пример 4. Составьте в молекулярном и ионно-молекулярном виде уравнения реакций, протекающих при постепенном добавлении KCN к водному раствору CdCl₂.

Решение. В данном случае комплексообразователем будет катион *d*-металла кадмия Cd²⁺ (КЧ = 4), а лигандами – анионы CN⁻. Ввиду нерастворимости цианида кадмия первая стадия процесса протекает следующим образом



или



Полученный цианид кадмия с избытком KCN даст координационно насыщенный цианидный комплекс, т.е. вторая стадия будет такая



или



Свойства комплексных соединений

Комплексные соединения обладают всеми свойствами тех классов соединений, к которым они относятся, т.е. свойствами кислот, оснований и солей.

При растворении в воде катионные и анионные комплексные соединения подвергаются электролитической диссоциации, которая протекает ступенчато. Вначале разрывается менее прочная ионная связь между внутренней и внешней сферами. Этот процесс идет практически до конца, как для сильных электролитов. Затем происходит разрыв ковалентных связей между комплексообразователем и лигандами (процесс обратимый как для слабых электролитов).

Например, диссоциацию [Cu(NH₃)₄]SO₄ можно упрощенно представить такой схемой



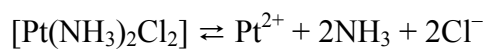
Вследствие диссоциации по второй стадии в растворе устанавливается равновесие, которое характеризуется константой равновесия, называемой константой нестойкости комплексного иона. Для рассматриваемого случая она записывается так:

$$K_{\text{H}} = \frac{[\text{Cu}^{2+}][\text{NH}_3]^4}{[[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}]}$$

Чем меньше K_{H} , тем устойчивее данный комплексный ион.

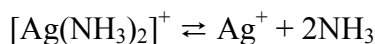
Следует подчеркнуть, что устойчивые комплексные соединения лишь в малой степени диссоциируют по второй стадии. Равновесие этого процесса сильно смещено в сторону недиссоциированных комплексных частиц.

Нейтральные комплексные соединения диссоциируют как слабые электролиты. Например



$$K_{\text{H}} = \frac{[\text{Pt}^{2+}][\text{NH}_3]^2[\text{Cl}^-]^2}{[[\text{Pt}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_2]]}$$

Наряду с константой нестойкости K_{H} в качестве меры устойчивости комплекса используют также константу устойчивости K_{Y} – величину, обратную K_{H} . Например, для иона [Ag(NH₃)₂]⁺, диссоциирующего по схеме



$$K_H = \frac{[\text{Ag}^+][\text{NH}_3]^2}{[[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+]}$$

$$K_y = \frac{1}{K_H} = \frac{[[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+]}{[\text{Ag}^+][\text{NH}_3]^2}$$

Таким образом, константа устойчивости комплексного иона является константой равновесия реакции его образования из КО и лигандов. Чем она выше, тем устойчивее комплексный ион.

Для любого обратимого химического процесса изменение энергии Гиббса

$$\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T \cdot \Delta S^\circ = -RT \cdot \ln K_p$$

Отсюда следует, что комплексный ион тем устойчивее, чем больше тепла выделяется при его образовании ($\Delta H^\circ < 0$) и чем значительнее увеличение энтропии ($\Delta S^\circ > 0$).

Обычно при образовании комплексных ионов энтропия системы увеличивается. Это объясняется тем, что при соединении комплексообразователя с лигандами происходит вытеснение молекул растворителя из сольватной оболочки взаимодействующих частиц, вследствие чего возрастает неупорядоченность системы.

Учитывая электростатическое взаимодействие между комплексообразователем и лигандами, можно предположить, что наиболее устойчивыми будут комплексы, образованные противоположно заряженными ионами. Это подтверждается величинами констант нестойкости комплексных ионов, образованных одними и теми же комплексообразователями с различными лигандами, как например:

K_H	$[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$ $6,8 \cdot 10^{-8}$	$[\text{Ag}(\text{CN})_2]^-$ $1,0 \cdot 10^{-21}$	$[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ $5,0 \cdot 10^{-10}$	$[\text{Cu}(\text{CN})_4]^{2-}$ $5,0 \cdot 10^{-28}$
-------	---	--	---	---

Одним из критериев для оценки комплексообразующей способности катионов металлов является ионный потенциал – величина отношения заряда катиона к его радиусу. Чем больше заряд и чем меньше радиус комплексообразователя, тем устойчивее комплексный ион. Это подтверждается данными, приведенными для некоторых гидроксокомплексов типа $[\text{Me}^{+n}\text{OH}]^{(n-1)}$ в табл.2.

Таблица 2

Влияние заряда и радиуса катионов
на устойчивость гидроксокомплексов $[\text{Me}^{+n}\text{OH}]^{(n-1)}$

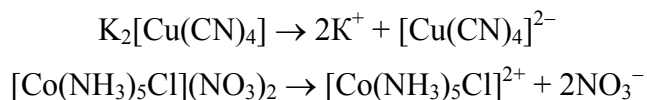
Me^{n+}	Радиус катиона	Ионный потенциал	K_y
Li^+	0,68	1,5	2,0
Ca^{2+}	1,04	1,9	$2 \cdot 10^1$
Ni^{2+}	0,74	2,7	$4 \cdot 10^4$
Y^{3+}	0,97	3,1	$1 \cdot 10^7$
Th^{4+}	0,99	4,0	$1 \cdot 10^{10}$
Al^{3+}	0,57	5,3	$1 \cdot 10^9$
Be^{2+}	0,34	6,0	$3 \cdot 10^7$

Из таблицы 2 видно, что если комплексообразователи имеют одинаковый заряд (Ca^{2+} , Ni^{2+} , Be^{2+}), то с уменьшением радиуса катиона увеличивается K_y , т.е. возрастает устойчивость комплексов. Если катионы имеют различный заряд, то на устойчивость комплексного иона наибольшее влияние оказывает не радиус, а заряд комплексообразователя. Поэтому устойчивость комплексов Th^{4+} , Al^{3+} и Be^{2+} с уменьшением радиуса этих катионов не увеличивается, а уменьшается. Или, сравнивая комплексы Be^{2+} и Y^{3+} , видим, что ионный потенциал Be^{2+} в 2 раза больше, чем у Y^{3+} , а устойчивость комплексов этих катионов одного порядка (10^7).

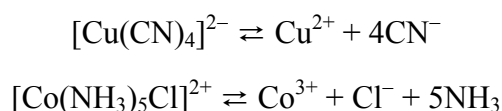
Пример 5. Составьте уравнения диссоциации по стадиям и выражения K_H и K_y следующих комплексных соединений: $K_2[Cu(CN)_4]$, $[Co(NH_3)_5Cl](NO_3)_2$, полагая, что комплексные ионы диссоциируют в одну ступень.

Решение. Так как в заданных комплексных соединениях имеются внутренняя и внешняя сферы, то они будут диссоциировать в две стадии.

Первые стадии:



Вторые стадии:



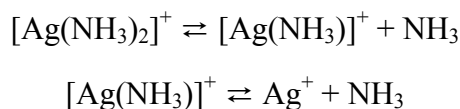
Для вторых стадий составляем выражения для K_H и K_y . Для первого соединения

$$K_H = \frac{[Cu^{2+}][CN^-]^4}{[[Cu(CN)_4]^{2-}]} \quad K_y = \frac{[[Cu(CN)_4]^{2-}]}{[Cu^{2+}][CN^-]^4}$$

Для второго соединения

$$K_H = \frac{[Co^{3+}][Cl^-][NH_3]^5}{[[Co(NH_3)_5Cl]^{2+}]} \quad K_y = \frac{[[Co(NH_3)_5Cl]^{2+}]}{[Co^{3+}][Cl^-][NH_3]^5}$$

Следует отметить, что комплексные ионы не сразу распадаются на составные части, как условно показывалось выше, а в свою очередь диссоциируют ступенчато. Например, ионы $[Ag(NH_3)_2]^+$ диссоциируют в две ступени:



Каждая ступень характеризуется своей константой нестойкости, а именно:

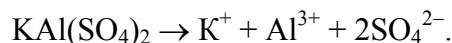
$$K_{H_1} = \frac{[[Ag(NH_3)]^+][NH_3]}{[[Ag(NH_3)_2]^+]} = 5,7 \cdot 10^{-4}; \quad K_{H_2} = \frac{[Ag^+][NH_3]}{[[Ag(NH_3)]^+]} = 1,2 \cdot 10^{-4}.$$

Произведение этих констант дает общую константу нестойкости исходного комплекса

$$K_H = \frac{[Ag^+][NH_3]^2}{[[Ag(NH_3)_2]^+]} = 6,8 \cdot 10^{-8}$$

По составу на комплексные соли похожи двойные соли, например: $KMgCl_3$, $NH_4Fe(SO_4)_2$, $KAl(SO_4)_2$ и другие.

В отличие от комплексных соединений, двойные соли не содержат устойчивых в растворе комплексных ионов и диссоциируют как сильные электролиты в одну стадию. Например



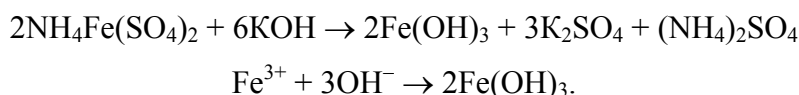
Пример 6. В одной пробирке имеется раствор соли $K_3[Fe(CN)_6]$, а в другой – $NH_4Fe(SO_4)_2$. В обе пробирки добавили небольшое количество KOH. Осадок гидроксида железа образовался только во второй пробирке. Почему? Какая из двух солей является

комплексной? Напишите уравнение диссоциации обеих солей, составьте уравнения реакции взаимодействия двойной соли со щелочью (в молекулярном и ионном виде).

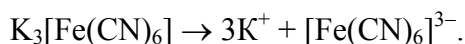
Решение. Так как осадок гидроксида железа образовался только во второй пробирке, в растворе данной соли имеется достаточно высокая концентрация катионов Fe^{3+} . Это говорит о том, что $\text{NH}_4\text{Fe}(\text{SO}_4)_2$ является двойной солью и диссоциирует в одну стадию



При добавлении KOH протекает такая реакция



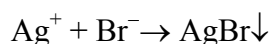
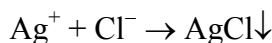
В первой пробирке была комплексная соль, которая диссоциирует в основном по первой стадии



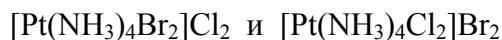
Равновесие вторичной диссоциации сильно смещено в сторону недиссоциированного комплекса ($K_n([\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}) = 1 \cdot 10^{-44}$). Поэтому концентрация катионов Fe^{3+} в растворе очень мала и осадок $\text{Fe}(\text{OH})_3$ не образуется.

Пример 7. Известны две комплексные соли платины с одинаковым составом – $\text{PtCl}_2\text{Br}_2 \cdot 4\text{NH}_3$. Одна из этих солей образует с раствором AgNO_3 осадок хлорида серебра, а другая – осадок бромидов серебра. Напишите координационные формулы данных солей платины, имея в виду, что ее КЧ = 6.

Решение. Катионы серебра Ag^+ могут образовать осадок с теми из анионов Cl^- или Br^- , концентрация которых в растворе достаточно высока



Такие анионы должны содержаться во внешней сфере и легко отщепляться при первичной диссоциации. Следовательно, в одной платиновых солей во внешней сфере находятся ионы Cl^- , а в другой – ионы Br^- . Комплексообразователем в обеих солях является Pt^{4+} с КЧ = 6 и координационные формулы имеют вид:



Первая из этих солей дает с AgNO_3 осадок AgCl , а вторая – AgBr .

Пример 8. К раствору, содержащему 21,5 г комплексной соли никеля $\text{NiCl}_2 \cdot 5\text{NH}_3$ добавили в избытке раствор AgNO_3 . Масса образовавшегося осадка 14,35 г. Составьте координационную формулу соли.

Решение. При взаимодействии заданных солей в осадок может выпасть только AgCl . Значит, во внешней сфере комплексной соли имеются ионы Cl^- . Рассчитаем, сколько ионов Cl^- находится во внешней сфере. Для этого сначала определим массу хлора $m'(\text{Cl})$, находящегося в осадке AgCl . Из состава соли видно, что в одном моле AgCl содержится один моль атомов Cl . Следовательно

$$n'(\text{Cl}) = n(\text{AgCl}) = \frac{m(\text{AgCl})}{M(\text{AgCl})} = \frac{14,35}{143,5} = 0,1 \text{ моль}.$$

Тогда масса хлора в осадке равна

$$m'(\text{Cl}) = n'(\text{Cl}) \cdot M(\text{Cl}) = 0,1 \cdot 35,5 = 3,55 \text{ г}$$

Теперь вычислим массу всего хлора в соли никеля – $m(\text{Cl})$. Из стехиометрического соотношения

$$\frac{n(\text{NiCl}_2 \cdot 5\text{NH}_3)}{n(\text{Cl})} = \frac{1}{2}$$

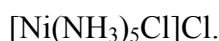
следует

$$2 \cdot \frac{m(\text{NiCl}_2 \cdot 5\text{NH}_3)}{M(\text{NiCl}_2 \cdot 5\text{NH}_3)} = \frac{m(\text{Cl})}{M(\text{Cl})}.$$

Отсюда, учитывая, что $M(\text{NiCl}_2 \cdot 5\text{NH}_3) = 215 \text{ г/моль}$, находим

$$m(\text{Cl}) = 2 \cdot \frac{m(\text{NiCl}_2 \cdot 5\text{NH}_3)}{M(\text{NiCl}_2 \cdot 5\text{NH}_3)} \cdot M(\text{Cl}) = \frac{2 \cdot 21,5 \cdot 35,5}{215} = 7,10 \text{ г}.$$

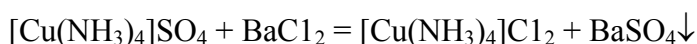
Так как из 7,10 г Cl, содержащегося в соли никеля, в осадок выпало 3,55 г, т.е. половина всего хлора, то во внешней сфере находится только один из двух ионов Cl^- . Поэтому координационная формула соли никеля такова:



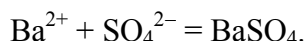
Комплексные соединения могут вступать в различные реакции взаимодействия с другими веществами – реакции обмена, разложения, окислительно-восстановительные и другие.

Реакции обмена с участием комплексных соединений могут протекать с изменением или без изменения состава комплексных ионов. Изменение состава комплекса происходит в том случае, если в сореагенте имеются частицы, способные образовать с комплексообразователем или лигандами новый, более устойчивый комплекс.

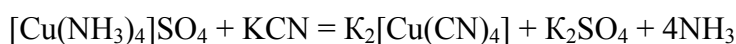
Например, при взаимодействии $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]\text{SO}_4$ с BaCl_2 состав комплексного иона не изменяется, т.к. ни Ba^{2+} , ни Cl^- не могут образовать с составными частицами исходного комплекса более устойчивый комплекс. Поэтому реакция протекает по уравнению



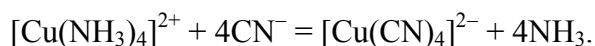
или в ионном виде



Если же вместо BaCl_2 взять KCN , то ионы CN^- вытесняют молекулы NH_3 из комплексного иона меди, и реакция протекает так



или в ионном виде:



Это обусловлено тем, что ион $[\text{Cu}(\text{CN})_4]^{2-}$ ($K_{\text{н}} = 5,0 \cdot 10^{-28}$) более прочен, чем $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ ($K_{\text{н}} = 5,0 \cdot 10^{-10}$).

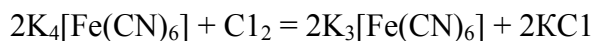
При взаимодействии $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]\text{Cl}$ с сильными кислотами комплексный ион серебра разрушается



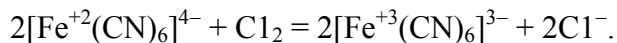
Так как молекулы NH_3 с ионами H^+ образуют более прочный комплексный ион NH_4^+ :

$$K_{\text{н}}([\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+) = 6,8 \cdot 10^{-8}, \quad K_{\text{н}}(\text{NH}_4^+) = 5,4 \cdot 10^{-10}.$$

Примером окислительно-восстановительной реакции с участием комплексных соединений может служить окисление желтой кровяной соли $K_4[Fe(CN)_6]$ в красную кровяную соль $K_3[Fe(CN)_6]$ под действием хлора или брома по уравнению



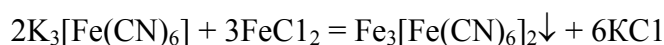
или



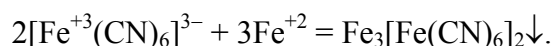
В этой реакции изменяется степень окисления комплексообразователя – железа и ионы $[Fe^{+2}(CN)_6]^{4-}$ выступают как восстановители.

Пример 9. Составьте молекулярное и ионно-молекулярное уравнения реакций обмена между $K_3[Fe(CN)_6]$ и $FeCl_2$, зная, что полученное комплексное соединение выпадает в осадок.

Решение. В данном случае состав комплексного иона не изменяется, т.к. $K_n([Fe^{+3}(CN)_6]^{3-}) = 1,0 \cdot 10^{-44}$, $< K_n([Fe^{+2}(CN)_6]^{4-}) = 1,0 \cdot 10^{-37}$, а хлорид-ионы дают менее устойчивые комплексы по сравнению с цианид-ионами. Следовательно, реакция протекает по уравнению

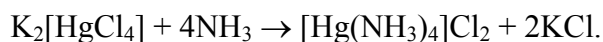


или



Пример 10. Какая реакция – прямая или обратная будет протекать в системе $[Hg(NH_3)_4]Cl_2 + 2KCl \rightleftharpoons K_2[HgCl_4] + 4NH_3$ при одинаковой начальной концентрации комплексных ионов, если $K_n([Hg(NH_3)_4]^{2+}) = 5,3 \cdot 10^{-20}$, а $K_n([HgCl_4]^{2-}) = 8,5 \cdot 10^{-16}$?

Решение. Так как $K_n([Hg(NH_3)_4]^{2+}) < K_n([HgCl_4]^{2-})$, то замещение NH_3 во внутренней сфере ионами Cl^- не происходит. Поэтому реакция протекает в обратном направлении, т.е.



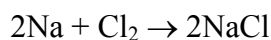
7. ОКИСЛИТЕЛЬНО-ВОССТАНОВИТЕЛЬНЫЕ РЕАКЦИИ

Основные понятия и законы: окислительно-восстановительная (ОВР); окисление восстановление, полуреакция, окислитель, восстановитель; окислительно-восстановительная система (пара); окислительно-восстановительный (редокси-) потенциал, электродный потенциал, стандартный окислительно-восстановительный потенциал; направленность протекания ОВР, электродвижущая сила ОВР; типы ОВР: межмолекулярная, внутримолекулярная, диспропорционирования.

Перечень умений: составлять уравнения ОВР; рассчитывать величины окислительно-восстановительных потенциалов; характеризовать окислительно-восстановительные свойства веществ; определять направление самопроизвольного протекания ОВР.

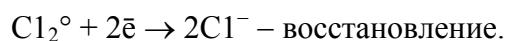
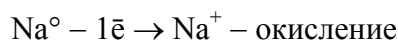
Окислительно-восстановительные реакции (ОВР) – реакции, в которых реагирующие вещества или их составные части обмениваются электронами. Такая формулировка соответствует современной электронной теории ОВР, утвердившейся в химии с начала XX века.

Например, при протекании реакции



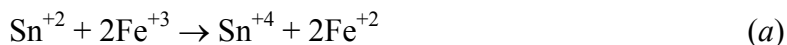
смещение электронных плотностей столь велико, что можно говорить о переносе электронов от натрия к хлору.

В соответствии с электронной теорией в каждой ОВР можно выделить два процесса: отдачу и присоединение электронов. Процесс отдачи электронов называется окислением, а процесс их присоединения – восстановлением. При протекании ОВР окисление всегда сопровождается восстановлением и наоборот. Таким образом, ОВР представляет собой совокупность двух сопряженных процессов (полуреакций) – окисления и восстановления. Например, в приведенной выше ОВР можно выделить такие полуреакции:

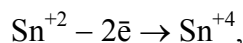


Частицы или вещества, отдающие электроны, называются восстановителями (Red), а частицы или вещества, принимающие электроны, называются окислителями (Ox). Так, в приведенной реакции натрий (атом Na) – восстановитель, а хлор (молекула Cl₂) – окислитель. При протекании ОВР окислитель восстанавливается, а восстановитель окисляется.

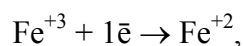
Принимать или отдавать электроны могут не только атомы, но и ионы. Например, в реакции



ионы олова отдают электроны



а ионы железа – принимают



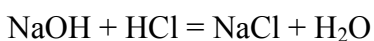
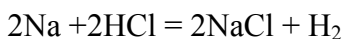
то есть Red – ионы Sn⁺² и Ox – ионы Fe⁺³.

Атомы и ионы, проявляющие окислительные и восстановительные свойства, могут входить в состав более сложных частиц (молекул, радикалов, многоатомных ионов). Поэтому понятия "окислитель" и "восстановитель" могут относиться и к этим сложным частицам (Cl₂^o, Fe₂O₃, [Sn⁺²(OH)₄]²⁻, Cl^o и т.д.).

Присоединение или отдача электронов приводит к изменению степеней окисления (СО) элементов, что является основным признаком окислительно-восстановительной реакции. Отсюда вытекает еще одно определение ОВР: окислительно-восстановительными называются реакции, в ходе которых изменяются степени окисления элементов, входящих в реагирующие вещества. Это определение значительно более удобно для практических целей, т.к. не связано с такими не всегда однозначными или трудно анализируемыми понятиями как перенос электрона или изменение электронной плотности химически связанных атомов.

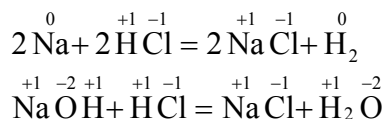
В результате ОВР степень окисления восстановителя (Red) повышается (он окисляется), а СО окислителя (Ox) снижается (он восстанавливается).

Пример 1. Какие из следующих двух реакций:



относятся к ОВР? Для ОВР укажите окислитель и восстановитель.

Решение. По известным правилам найдем степени окисления элементов в исходных веществах и в продуктах реакции (записываем СО над символами элементов):



В первой реакции изменяются степени окисления натрия и водорода. У натрия СО повышается от 0 до +1; следовательно, в ходе реакции Na окисляется и является восстановителем. У водорода СО понижается от +1 до 0, следовательно, H⁺ восстанавливается и выступает в роли окислителя. В процессе реакции происходит перенос электронов от натрия (Red) к водороду (Ox). Таким образом, данная реакция является окислительно-восстановительной. Во второй реакции степени окисления элементов не изменяются, поэтому эта реакция не является окислительно-восстановительной.

Способность частиц принимать или отдавать электроны, т.е. проявлять окислительные или восстановительные свойства, зависит от природы и степени окисления элементов, входящих в их состав, что в конечном счете определяется их электронной структурой.

Элементы в высшей степени окисления проявляют только окислительные свойства (F₂, H⁺, Na⁺, Mn O₄⁻⁷, S O₄⁺⁶ и т.д.).

Элементы в низшей степени окисления проявляют только восстановительные свойства (Cl⁻¹, S⁻², N H₃, Na и т.д.).

Как окислительные, так и восстановительные свойства проявляют элементы в промежуточной степени окисления (Cl₂⁰, H₂, Fe⁺², Mn O₂, S O₂⁺⁴ и т.д.).

Контрольный вопрос. В каких из перечисленных ниже частиц подчеркнутые элементы могут проявлять только окислительные, в каких – в только восстановительные, и в каких – как окислительные, так и восстановительные свойства: Al⁺³, Hg⁺², SO₂, CO₂, Zn, VO₃⁻, NaNO₂, HClO?

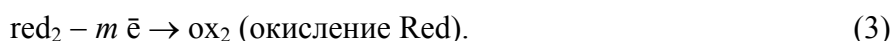
Как указывалось выше, ОВР состоит из двух процессов или двух полуреакций: окисления и восстановления. В каждой из полуреакций одна из частиц принимает или отдает электроны, превращаясь в другую частицу. Совместно частицы, участвующие в полуреакции, образуют окислительно-восстановительную систему (окислительно-восстановительную пару).

В ОВ-системах различают окисленную (ox) и восстановленную (red) формы. Частицы, образовавшиеся в полуреакции в результате присоединения электронов (восстановления), называются восстановленной формой, а частицы, образовавшиеся в результате отдачи электронов (окисления), называются окисленной формой.

При записи ОВ-систем принято указывать сначала окисленную, а затем восстановленную форму (ox/red). Например, в реакции (a) на с.67 в соответствии с уравнениями полуреакций можно выделить две ОВ-системы: Sn⁺⁴/Sn⁺² (ox₁/red₁) и Fe⁺³/Fe⁺² (ox₂/red₂).

Используя эти обозначения, уравнения ОВР и полуреакций можно представить в общем виде:

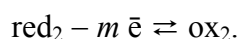
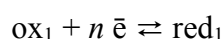
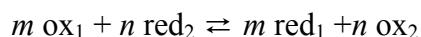




Обратите внимание, что в качестве окислителя и восстановителя в реакции выступают соответственно окисленная форма одной из ОВ-систем и восстановленная форма другой ОВ-системы: $\text{Ox} = \text{ox}_1$ и $\text{Red} = \text{red}_2$.

В соответствии с принципом сохранения электрического заряда должен соблюдаться электронный баланс: количество электронов, отданных восстановителем, равняется количеству электронов, принятых окислителем. Поэтому в уравнении ОВР (1) число передаваемых электронов равно общему кратному $n \cdot m$ чисел электронов n и m , передаваемых в полуреакциях (2) и (3). Электронный баланс определяет появление стехиометрических коэффициентов m (при ox_1 и red_1) и n (при ox_2 и red_2) в уравнении (1).

Разумеется, между окисленной и восстановленной формой каждой ОВ-системы, как и в реакции в целом, могут установиться состояния равновесия:

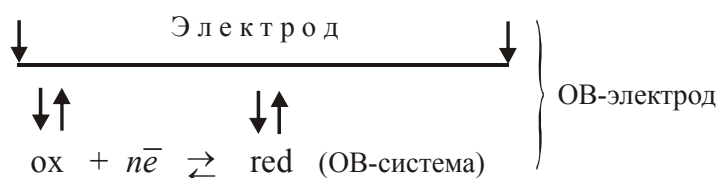


Окислительно-восстановительные системы могут различаться своим агрегатным состоянием; они могут быть гомогенными и гетерогенными. Например: $\text{CO}_{2(\text{r})}/\text{CO}_{(\text{r})}$, $\text{FeCl}_{3(\text{p})}/\text{FeCl}_{2(\text{p})}$, $\text{CuO}_{(\text{к})}/\text{Cu}_{(\text{к})}$, $\text{H}_2\text{O}_{(\text{r})}/\text{H}_{2(\text{r})}$, $\text{H}_2\text{SO}_{4(\text{p})}/\text{H}_{2(\text{r})}$, $\text{FeCl}_{2(\text{p})}/\text{Fe}_{(\text{к})}$.

Контрольный вопрос. Какие из следующих систем относятся к окислительно-восстановительным: $\text{Zn}_{(\text{к})}/\text{ZnO}_{(\text{к})}$, $\text{Zn}_{(\text{к})}/\text{Zn}(\text{NO}_3)_{2(\text{p})}$, $\text{Zn}(\text{NO}_3)_{2(\text{p})}$ (1 н.) / $\text{ZnSO}_4(\text{p})$ (1 н.)?

Окислительные или восстановительные свойства изолированных частиц (например, атомов, ионов или молекул в разреженном газе или в плазме) можно количественно характеризовать, соответственно, энергиями сродства $E_{\text{ср}}$ и ионизации $E_{\text{и}}$. Чем выше $E_{\text{ср}}$, тем сильнее окислительные свойства частицы и чем выше $E_{\text{и}}$, тем слабее ее восстановительные свойства. В конденсированных фазах (твердой или жидкой) существенным становится вклад межчастичных взаимодействий как, например, энергия кристаллической решетки или энергия содвигания частиц в растворах. Поэтому строгая корреляция между свойствами и величинами $E_{\text{ср}}$ или $E_{\text{и}}$ в конденсированных фазах утрачивается.

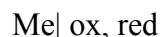
В общем случае окислительные или восстановительные свойства систем можно количественно оценить с помощью устройства, называемого окислительно-восстановительным электродом, которое состоит из металла или другого электронного проводника (электрода), приведенного в контакт с изучаемой ОВ-системой. В результате взаимодействия ОВ-системы с электродом, которое может быть представлено следующей схемой



На границе электрод–ОВ-система образуется двойной электрический слой. Возникающая в результате разность потенциалов между электродом и ОВ-системой называется окислительно-восстановительным потенциалом (ОВ-потенциалом) или редоксипотенциалом. ОВ-потенциал является частным случаем более общего физического понятия – межфазного скачка потенциала. Последний возникает при контакте любых двух фаз (например, контактная разность потенциалов двух металлов). Если фаза 1 (электрод) –

электронный проводник, а фаза 2 – ОВ-система, то соответствующий им межфазный скачок потенциала (точнее, гальвани-потенциала) и называется окислительно-восстановительным потенциалом системы.

Схематически ОВ-электрод обозначают следующим образом



Величина ОВ-потенциала количественно характеризует окислительно-восстановительные свойства системы. Уже из приведенной простой схемы легко видеть, что чем сильнее окислительные свойства ох-формы (т.е. чем сильнее ее частицы притягивают к себе электроны от других частиц и из электрода), тем больше алгебраическая величина ОВ-потенциала. И наоборот, чем сильнее восстановительные свойства red-формы, тем меньше алгебраическая величина ОВ-потенциала.

Однако измерить абсолютную величину ОВ-потенциала невозможно. В электрической цепи из проводников, необходимой для подключения гальванометра, с неизбежностью появляется по крайней мере еще одна некомпенсируемая межфазная разность потенциалов, являющаяся ОВ-потенциалом. Поэтому на практике приходится измерять относительные величины ОВ-потенциалов, представляющие собой разность потенциалов двух электродов, один из которых содержит изучаемую ОВ-систему, а второй – некую ОВ-систему сравнения.

В качестве общепринятого электрода сравнения для процессов в водных средах условились применять так называемый водородный электрод, который состоит из платинового электрода в контакте с ОВ-системой $2\text{H}^+/\text{H}_2$: $\text{Pt} | 2\text{H}^+, \text{H}_2$. При стандартных условиях, т.е. при концентрации (активности) ионов H^+ , равной 1 моль/л, и парциальном давлении H_2 , равном 1 атм, потенциал этого электрода условно принимают равным нулю.

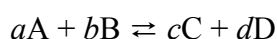
ОВ-потенциалы, измеренные при стандартных условиях (т.е., когда все вещества, входящие в ОВ-систему, находятся в стандартном термодинамическом состоянии), называются стандартными. Потенциалы, найденные в условиях равновесия (когда суммарный ток через поверхность электрода равен нулю), называются равновесными. В справочных таблицах приводят значения стандартных равновесных окислительно-восстановительных потенциалов для различных ОВ-систем.

Зависимость ОВ-потенциала от концентрации частиц, образующие ох- и red-формы, а также от температуры описывается уравнением Нернста:

$$\varphi_{\text{ox/red}} = \varphi_{\text{ox/red}}^{\circ} - \frac{RT}{nF} \cdot \ln Q_{\text{ox/red}},$$

где $\varphi_{\text{ox/red}}$ – окислительно-восстановительный потенциал, В; $\varphi_{\text{ox/red}}^{\circ}$ – стандартный окислительно-восстановительный потенциал изучаемой системы, В; R – универсальная газовая постоянная, $R = 8,31$ Дж/(моль·К); T – температура, К; F – постоянная Фарадея, $F = 96500$ Кл/моль; n – число электронов, переносимых в полуреакции; $Q_{\text{ox/red}}$ – так называемое "концентрационное частное" полуреакции, записанной по обычному правилу, т.е. в сторону восстановления: $\text{ox} + n\bar{e} \rightarrow \text{red}$.

Концентрационное частное Q реакции записывают так же, как и выражение константы равновесия с той разницей, что в него входят текущие неравновесные молярные концентрации частиц (а не равновесные, как в K). Так, для реакции (или полуреакции) общего вида



$$Q = \frac{[C]^c [D]^d}{[A]^a [B]^b} \quad (5)$$

где квадратные скобки обозначают не обязательно равновесную концентрацию. При записи Q действительны все правила и особенности, действующие при записи выражений для констант равновесия.

Контрольный вопрос. Следует ли записывать в выражении для Q полуреакции: а) концентрацию растворителя для процессов в разбавленных растворах; б) концентрацию иона растворенной red-формы; в) концентрацию электронов?

Символически выражение (5) для концентрационного частного полуреакции $ox + n\bar{e} \rightarrow red$ записывают также следующим образом: $Q_{ox/red} = \frac{[red]}{[ox]}$, желая подчеркнуть, что в числителе помещают концентрации частиц, составляющих red-форму, а в знаменателе – ox-форму. Это позволяет записать уравнение (4) в следующем виде:

$$\varphi_{ox/red} = \varphi_{ox/red}^{\circ} - \frac{RT}{nF} \cdot \ln \frac{[red]}{[ox]} \quad (6)$$

Уравнение Нернста часто записывают "с плюсом":

$$\varphi_{ox/red} = \varphi_{ox/red}^{\circ} + \frac{RT}{nF} \cdot \ln Q_{red/ox} \quad (7)$$

или

$$\varphi_{ox/red} = \varphi_{ox/red}^{\circ} + \frac{RT}{nF} \cdot \ln \frac{[ox]}{[red]} \quad (8)$$

подставляя в него концентрационное частное $Q_{red/ox}$ для полуреакции, записанной в обратном направлении – в сторону окисления: $red - n\bar{e} \rightarrow ox$. Очевидно, что

$$Q_{red/ox} = \frac{1}{Q_{ox/red}} \text{ и } \ln Q_{red/ox} = -\ln Q_{ox/red}.$$

Переходя к десятичным логарифмам и подставляя численные значения констант R , и F , получаем для стандартной температуры 298К:

$$\varphi_{ox/red} = \varphi_{ox/red}^{\circ} + \frac{0,059}{n} \cdot \lg \frac{[ox]}{[red]} \quad (9)$$

Пример 2. Вычислите величину ОВ-потенциала системы Zn^{+2}/Zn , если концентрация ионов цинка в растворе равна 0,01 М.

Решение. Рассматриваемая система относится к ОВ-системе вида Me^{+n}/Me (полуреакция $Me^{+n} + n\bar{e} \rightleftharpoons Me$). ОВ-электрод такого типа $Me|Me^{+n}$ называют ионно-металлическим. Он образуется при погружении металла в раствор, содержащий ионы того же металла (например, цинк, опущенный в раствор $ZnSO_4$). В этом случае металлический электрод является частью (а именно red-формой) ОВ-системы. Поэтому возникающий в таких системах ОВ-потенциал называют также электродным потенциалом данного металла.

Уравнение Нернста для электродного потенциала имеет вид:

$$\varphi_{Me^{+n}/Me} = \varphi_{Me^{+n}/Me}^{\circ} + \frac{0,059}{n} \cdot \lg [Me^{+n}] \quad (10)$$

(при записи концентрационного частного полуреакции $Me - n\bar{e} \rightleftharpoons Me^{+n}$ в соответствии с правилами для составления констант равновесия включаем в выражение концентрации электронов и металла). В нашем случае: система $Zn^{+2}_{(p)}/Zn_{(к)}$, ОВ-электрод $Zn|Zn^{+2}$, полуреакция $Zn^{+2} + 2\bar{e} \rightleftharpoons Zn$, уравнение Нернста

$$\varphi_{Zn^{+2}/Zn} = \varphi_{Zn^{+2}/Zn}^{\circ} + \frac{0,059}{n} \cdot \lg [Zn^{+2}]$$

Из справочных таблиц находим значение стандартного электродного потенциала цинка: $\varphi_{\text{Zn}^{+2}/\text{Zn}}^{\circ} = -0,76$ В. В соответствии с уравнением полуреакции $n = 2$, а концентрация ионов цинка задана в условии задачи: $[\text{Zn}^{+2}] = 0,01 \text{ M} = 10^{-2}$ моль/л.

Вычисляем:

$$\varphi_{\text{Zn}^{+2}/\text{Zn}} = -0,76 + \frac{0,059}{2} \cdot \lg 10^{-2} = -0,76 - \frac{0,059}{2} \cdot 2 = -0,819 \text{ В}.$$

Пример 3. При какой концентрации ионов Cu^{+2} значение электродного потенциала меди при 25°C численно равняется стандартному потенциалу водородного электрода?

Решение. Потенциал медного электрода $\text{Cu}|\text{Cu}^{+2}$ определяется реакцией $\text{Cu}^{+2} + 2\bar{e} \rightleftharpoons \text{Cu}$ и уравнение Нернста должно быть записано в виде

$$\varphi_{\text{Cu}^{+2}/\text{Cu}} = \varphi_{\text{Cu}^{+2}/\text{Cu}}^{\circ} + \frac{0,059}{2} \cdot \lg[\text{Cu}^{+2}].$$

Стандартный потенциал водородного электрода равен нулю:

$$\varphi_{2\text{H}^{+}/\text{H}_2}^{\circ} = 0$$

и по условию задачи

$$\varphi_{\text{Cu}^{+2}/\text{Cu}}^{\circ} = \varphi_{2\text{H}^{+}/\text{H}_2}^{\circ} = 0.$$

Следовательно, электродный потенциал меди будет равен потенциалу стандартного водородного электрода при условии, что концентрация ионов Cu^{+2} в растворе определяется уравнением

$$\varphi_{\text{Cu}^{+2}/\text{Cu}}^{\circ} + \frac{0,059}{2} \cdot \lg[\text{Cu}^{+2}] = 0$$

Стандартный электродный потенциал меди (из справочной таблицы):

$$\varphi_{\text{Cu}^{+2}/\text{Cu}}^{\circ} = +0,34 \text{ В}.$$

Итак,

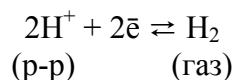
$$0,34 + \frac{0,059}{2} \cdot \lg[\text{Cu}^{+2}] = 0.$$

Откуда

$$\lg[\text{Cu}^{+2}] = -11,52 \text{ и } [\text{Cu}^{+2}] = 10^{-11,52} = 3,02 \cdot 10^{-12} \text{ моль/л}.$$

Пример 4. Найдите аналитическое выражение для зависимости ОВ-потенциала водородного электрода от рН среды.

Решение. Водородный электрод является примером газового электрода, в котором хотя бы одна из форм (окисленная или восстановленная) ОВ-системы является газом. Уравнение полуреакции:



Металл электрода (губчатая платина, хорошо адсорбирующая H_2) принимает участие только в обмене электронами между окисленной и восстановленной формой. Уравнение Нернста для ОВ-потенциала:

$$\varphi_{2\text{H}^{+}/\text{H}_2} = \varphi_{2\text{H}^{+}/\text{H}_2}^{\circ} + \frac{0,059}{n} \cdot \lg \frac{[\text{H}^{+}]^2}{P_{\text{H}_2}}$$

где P_{H_2} – численное значение парциального давления газообразного водорода в атм. При стандартных условиях ($[H^+] = 1$ моль/л и $P_{H_2} = 1$ атм) значение потенциала водородного электрода, как указывалось выше, принимается равным нулю при всех температурах:

$$\varphi_{2H^+/H_2}^0 = 0,00 \text{ В.}$$

Преобразуя логарифмы концентрационного частного в последнем уравнении и учитывая, что $n = 2$, найдем:

$$\varphi_{2H^+/H_2} = 0,059 \cdot \lg[H^+] - 0,029 \lg P_{H_2}$$

или, поскольку $pH = -\lg[H^+]$

$$\varphi_{2H^+/H_2} = -0,059 \cdot pH - 0,029 \lg P_{H_2}.$$

При обычно рассматриваемых условиях (система под атмосферным давлением), когда $P_{H_2} = 1$ атм

$$\varphi_{2H^+/H_2} = -0,059 \cdot pH \quad (11)$$

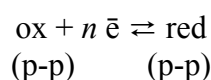
Пример 5. Чему равен ОВ-потенциал водородного электрода в нейтральной среде?

Решение. Известно, что в нейтральной среде $[H^+] = 10^{-7}$ моль/л, а $pH = 7$. Применяя уравнение (11). Получим:

$$\varphi_{2H^+/H_2} = -0,059 \cdot 7 = -0,413 \text{ В.}$$

Пример 6. Найдите ОВ-потенциал системы Fe^{3+}/Fe^{2+} , если концентрации ионов Fe^{3+} и Fe^{2+} в растворе одинаковы.

Решение. Потенциалообразующая полуреакция: $Fe^{3+} + 2\bar{e} \rightleftharpoons Fe^{2+}$. ОВ-электрод: Pt| Fe^{3+} , Fe^{2+} (в качестве электрода может применяться не только платина, но и другой неактивный металл или графит). В этой задаче мы сталкиваемся с частным случаем, когда обе формы (окисленная и восстановленная) ОВ-системы находятся в растворе. Полуреакцию в общем виде можно представить так



Именно такой электрод иногда называют окислительно-восстановительным, хотя часто последний термин распространяют и на электроды с любыми ОВ-системами.

По общим правилам запишем уравнение Нернста

$$\varphi_{Fe^{3+}/Fe^{2+}} = \varphi_{Fe^{3+}/Fe^{2+}}^0 + \frac{0,059}{1} \cdot \lg \frac{[Fe^{3+}]}{[Fe^{2+}]}$$

По условию задачи $[Fe^{3+}] = [Fe^{2+}]$ и тогда $\frac{[Fe^{3+}]}{[Fe^{2+}]} = 1$. Логарифм единицы равен

нулю, и мы получаем, что $\varphi_{Fe^{3+}/Fe^{2+}} = \varphi_{Fe^{3+}/Fe^{2+}}^0$, т.е. ОВ-потенциал этой системы равен величине ее стандартного ОВ-потенциала.

Итак, $\varphi_{Fe^{3+}/Fe^{2+}} = +0,77 \text{ В.}$

Пример 7. Как изменится ОВ-потенциал системы $\text{MnO}_4^- + 5\text{e}^- + 8\text{H}^+ \rightleftharpoons \text{Mn}^{+2} + 4\text{H}_2\text{O}$, если изменить рН раствора от 0 до 1 при сохранении постоянными концентраций всех остальных ионов?

Решение. Запишем уравнение Нернста для данной системы:

$$\varphi_{\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{+2}} = \varphi_{\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{+2}}^{\circ} + \frac{0,059}{n} \cdot \lg \frac{[\text{MnO}_4^-][\text{H}^+]^8}{[\text{Mn}^{+2}]} = \varphi_{\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{+2}}^{\circ} + \frac{0,059}{n} \cdot \lg \frac{[\text{MnO}_4^-]}{[\text{Mn}^{+2}]} + \frac{0,059 \cdot 8}{n} \cdot \lg[\text{H}^+]$$

Имея в виду, что $-\lg [\text{H}^+] = \text{pH}$, а $n = 5$, получаем

$$\varphi_{\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{+2}} = \varphi_{\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{+2}}^{\circ} + 0,012 \cdot \lg \frac{[\text{MnO}_4^-]}{[\text{Mn}^{+2}]} - 0,094 \text{pH}.$$

Последнее уравнение показывает зависимость ОВ-потенциала от рН среды. При вычислении разности значений φ при $\text{pH}^{(1)} = 0$ и $\text{pH}^{(2)} = 1$ первые два слагаемые в последнем выражении остаются постоянными. Получаем:

$$\begin{aligned} \Delta\varphi = \\ \varphi_{\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{+2}}^{(2)} - \varphi_{\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{+2}}^{(1)} = -0,094 \cdot (\text{pH}^{(2)} - \text{pH}^{(1)}) = -0,094(1 - 0) = -0,094 \text{ В} = -94 \text{ мВ}. \end{aligned}$$

Таким образом, ОВ-потенциал рассматриваемой системы уменьшается на 94 мВ при повышении рН на единицу.

Контрольный вопрос. На сколько изменится $\varphi_{\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{+2}}$ при снижении рН на 5 единиц?

Возможность самопроизвольного протекания ОВР, как и любой другой химической реакции, при постоянных температуре и давлении определяется знаком изменения энергии Гиббса: $\Delta G < 0$. Изменение энергии Гиббса равно максимальной полезной работе, совершаемой системой: $\Delta G = -W_{\text{max}}$. С другой стороны, при переносе электрического заряда полезная работа равна: $W_{\text{max}} = nF \cdot \Delta\varphi$, где n – число электронов, принимаемых или отдаваемых в процессе; F – постоянная Фарадея; $\Delta\varphi = \varphi^{(2)} - \varphi^{(1)} = \varphi_{\text{Ox}} - \varphi_{\text{Red}}$ – разность ОВ-потенциалов окислителя и восстановителя (электроны переносятся от восстановителя – состояние (1) – к окислителю – состояние (2)). Итак, термодинамический критерий самопроизвольного протекания ОВР:

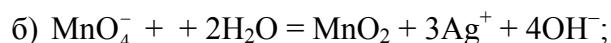
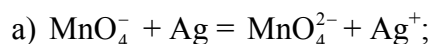
$$\Delta G = nF \cdot \Delta\varphi = -nF \cdot (\varphi_{\text{Ox}} - \varphi_{\text{Red}}) < 0,$$

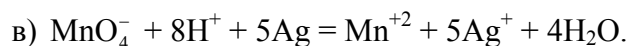
откуда

$$(\varphi_{\text{Ox}} - \varphi_{\text{Red}}) > 0 \text{ или } \varphi_{\text{Ox}} > \varphi_{\text{Red}} \quad (12)$$

Таким образом, для того, чтобы ОВ-реакция протекала самопроизвольно, ОВ-потенциал окислителя (точнее, ОВ-системы, ox-форма которой содержит окислитель) должен быть выше ОВ-потенциала восстановителя (точнее, ОВ-системы, red-форма которой содержит восстановитель).

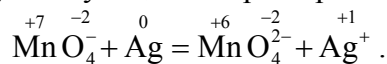
Пример 8. Какие из приведенных реакций могут самопроизвольно протекать при действии водного раствора перманганата калия на серебро при стандартных условиях?





Решение. Для ответа на поставленный вопрос сопоставим величины ОВ-потенциалов окислителя и восстановителя. Какие частицы должны выступать в качестве окислителя и восстановителя можно установить по предполагаемому изменению степеней окисления.

а) Находим СО элементов, участвующих в первой реакции:

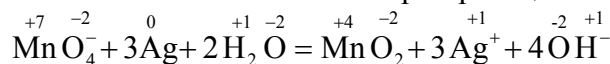


Марганец изменяет СО от +7 до +6. Он принимает электрон и должен являться окислителем. Серебро изменяет СО от 0 до +1. Атом серебра отдает электрон и должен выступать в роли восстановителя. Поскольку условия стандартные, то можно воспользоваться значениями стандартных ОВ-потенциалов:

$$\varphi_{\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{+2}}^{\circ} = +0,56 \text{ В} \text{ и } \varphi_{\text{Ag}^+/\text{Ag}}^{\circ} = +0,80 \text{ В}.$$

Потенциал предполагаемого окислителя оказался меньше потенциала восстановителя и поэтому данная реакция самопроизвольно протекать не может.

б) Находим степени окисления элементов во второй реакции:



Сопоставляя СО, приходим к выводу, что окислителем в данной реакции должен быть ион MnO_4^- , а восстановителем Ag° . ОВ-системы: $\text{MnO}_4^-/\text{MnO}_2$ и Ag^+/Ag . Величины стандартных потенциалов (из таблиц):

$$\varphi_{\text{MnO}_4^-/\text{MnO}_2}^{\circ} = +0,60 \text{ В} \text{ и } \varphi_{\text{Ag}^+/\text{Ag}}^{\circ} = +0,80 \text{ В}.$$

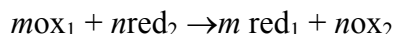
И в этом случае потенциал предполагаемого окислителя меньше потенциала восстановителя. Поэтому и данная реакция самопроизвольно протекать не может.

в) В третьей реакции окислитель и восстановитель те же: $\text{Ox} = \text{MnO}_4^-$, $\text{Red} = \text{Ag}^{\circ}$ (самостоятельно найдите степени окисления элементов, участвующих в реакции). ОВ-системы: $\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{+2}$ и Ag^+/Ag . Стандартные потенциалы:

$$\varphi_{\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{+2}}^{\circ} = +1,51 \text{ В} \text{ и } \varphi_{\text{Ag}^+/\text{Ag}}^{\circ} = +0,80 \text{ В}.$$

Так как потенциал окислителя больше потенциала восстановителя, данная реакция может протекать самопроизвольно.

Для любой ОВР



разность ОВ-потенциалов окислителя и восстановителя

$$E = \Delta\varphi = \varphi_{\text{Ox}} - \varphi_{\text{Red}} = \varphi_{\text{ox}_1/\text{red}_1}^{\circ} - \varphi_{\text{ox}_2/\text{red}_2}^{\circ} \quad (13)$$

определяет способность системы совершать при протекании реакции полезную работу, связанную с переносом электрических зарядов. Она называется электродвижущей силой (эдс) E реакции.

При стандартных условиях

$$E = \varphi_{\text{Ox}}^{\circ} - \varphi_{\text{Red}}^{\circ} = \varphi_{\text{ox}_1/\text{red}_1}^{\circ} - \varphi_{\text{ox}_2/\text{red}_2}^{\circ} \quad (14)$$

Стандартная эдс E° ОВР связана с ее стандартной энергией Гиббса ΔG° и константой равновесия K следующими соотношениями:

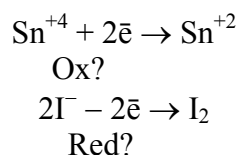
$$\Delta G^{\circ} = -nFE^{\circ} \quad (15)$$

$$nFE^{\circ} = RT \cdot \ln K \quad (16)$$

Контрольный вопрос. Покажите, что для каждой ОВР справедливо такое соотношение: $K = \frac{Q_{\text{ox}_2/\text{red}_2}}{Q_{\text{ox}_1/\text{red}_1}} = Q_{\text{ox}_2/\text{red}_2} \cdot Q_{\text{red}_1/\text{ox}_1}$, если в выражении для концентрационных частных полуреакций подставлять в этом случае равновесные концентрации.

Пример 9. Укажите, в каком направлении может протекать самопроизвольно при стандартных условиях следующая реакция
Рассчитайте ее константу равновесия и величину ΔG° .

Решение. Как следует из изменения величин CO , при протекании ОВР в прямом направлении следует выделить такие полуреакции:



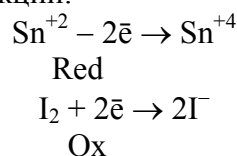
Стандартные ОВ-потенциалы:

$$\varphi_{\text{Sn}^{+4}/\text{Sn}^{+2}}^\circ = -0,14 \text{ В} \text{ и } \varphi_{\text{I}_2/2\Gamma^-}^\circ = +0,54 \text{ В}$$

и стандартная эдс реакции равна:

$$E = \varphi_{\text{Ох}}^\circ - \varphi_{\text{Red}}^\circ = -0,14 - 0,54 = -0,68 \text{ В}.$$

Так как в нашем случае $\varphi_{\text{Ох}}^\circ < \varphi_{\text{Red}}^\circ$ или, что то же самое, эдс реакции отрицательна $E < 0$, самопроизвольное протекание ОВР в прямом направлении невозможно. При стандартных условиях реакция протекает самопроизвольно в обратном направлении и может быть разделена на такие полуреакции:



Изменение стандартной энергии Гиббса в реакции рассчитываем по уравнению (15):

$$\Delta G^\circ = -nFE^\circ = -2 \cdot 96500 \cdot (-0,68) = +131000 \text{ Дж},$$

а константу равновесия – из уравнения (16):

$$\ln K = \frac{nFE^\circ}{RT} = -\frac{\Delta G^\circ}{RT}.$$

Переходим к десятичным логарифмам и вычисляем результат:

$$\ln K = -\frac{\Delta G^\circ}{2,303 \cdot RT} = -\frac{131000}{2,303 \cdot 8,31 \cdot 298} = -23,0,$$

$$K = 10^{-23} \text{ моль/л}.$$

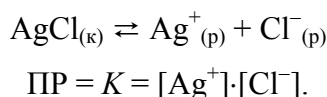
Значительная положительная величина энергии Гиббса ($\Delta G^\circ \gg 0$) и чрезвычайно малая величина константы равновесия иллюстрируют факт сильного смещения равновесия рассматриваемой ОВР влево. Она протекает практически необратимо в обратном направлении.

Измерения ОВ-потенциалов позволяют находить термодинамические параметры не только окислительно-восстановительных реакций. Обратите внимание, что любой процесс

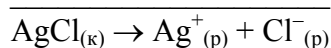
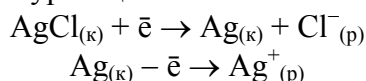
(а не только ОВР!) можно делить на полуреакции окисления и восстановления. Проиллюстрируем это следующим примером.

Пример 10. Пользуясь таблицами ОВ-потенциалов, определите произведение растворимости хлорида серебра при 25°C.

Решение. Произведение растворимости характеризует равновесие малорастворимого твердого вещества с его насыщенным раствором:



Процесс растворения хлорида серебра, конечно, не является ОВР, но его можно условно разделить на следующие полуреакции восстановления и окисления:



Стандартная эдс процесса растворения по уравнению (14)

$$E^0 = \varphi^0_{\text{Ox}} - \varphi^0_{\text{Red}} = \varphi^0_{\text{AgCl/Ag,Cl}^-} - \varphi^0_{\text{Ag}^+/\text{Ag}}$$

Второй из представленных в последнем уравнении потенциалов – электродный потенциал серебра: $\varphi^0_{\text{Ag}^+/\text{Ag}} = +0,80 \text{ В}$.

Потенциал $\varphi^0_{\text{AgCl/Ag,Cl}^-}$ возникает в ОВ-системе, состоящей из трех фаз: одной жидкой – раствор, содержащий хлорид-ионы, и двух твердых – хлорида серебра и металлического серебра. Соответствующий электрод $\text{Ag} | \text{AgCl}_{(к)} | \text{Cl}^-_{(р)}$ называется хлорсеребряным. Стандартный потенциал его приведен в таблицах: $\varphi^0_{\text{AgCl/Ag,Cl}^-} = +0,22 \text{ В}$.

Вычисляем E^0 , а затем из уравнения (16) – константу равновесия процесса растворения, которая и есть ПР.

$$E^0 = 0,22 - 0,80 = -0,58 \text{ В}$$

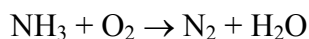
$$\ln K = \frac{nFE^0}{2,303 \cdot RT} = \frac{1 \cdot 96500 \cdot (-0,58)}{2,303 \cdot 8,31 \cdot 298} = -9,83$$

$$K = \text{ПР} = 10^{-9,83} = 1,5 \cdot 10^{-10}.$$

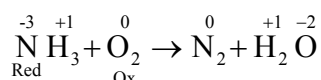
Контрольный вопрос. Составьте выражение концентрационного частного полуреакции, протекающей в хлорсеребряном электроде.

Практически подбор коэффициентов в уравнениях ОВР проводя двумя методами: методом электронного баланса и методом электронно-ионного баланса. На первом этапе обучения можно рекомендовать, хотя это и не является обязательным, коэффициенты подбирать методом электронного баланса. Сущность метода заключается в уравнивании чисел электронов, отдаваемых восстановителем и принимаемых окислителем в соответствующих полуреакциях (математически это – нахождение наименьшего общего кратного).

Пример 11. Подберите коэффициенты в уравнении

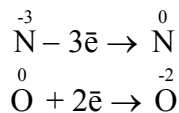


Решение. а) По изменению степеней окисления находим окислитель и восстановитель:

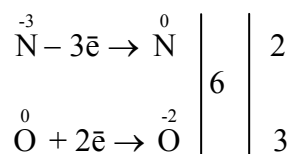


(азот изменяет СО от -3 до 0 и, следовательно, отдавая электроны, выступает в качестве восстановителя; кислород изменяет СО от 0 до -2 , он приобретает электроны и выступает в качестве окислителя).

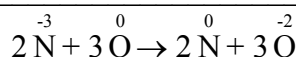
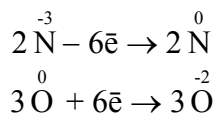
б) Записываем уравнения полуреакций окисления и восстановления:



в) Уравниваем число электронов, отдаваемых восстановителем и принимаемых окислителем. Для этого находим наименьшее общее кратное (НОК) чисел электронов, передаваемых в полуреакциях, и дополнительные множители – частные от деления НОК на числа электронов в полуреакциях

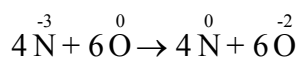


г) Умножаем каждое из уравнений полуреакций на соответствующий дополнительный множитель и складываем их:

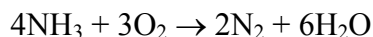


Получаем ионное уравнение ОВР. В этих уравнениях допускается записывать не только реально существующие, но и условные ионы, показывающие степени окисления элементов.

д) Переходим к молекулярному уравнению. Учитывая, что в данной реакции участвуют двухатомные молекулы O_2 и N_2 , удобно сначала удвоить коэффициенты в приведенном выше ионном уравнении:



и получаем в молекулярном виде:



В результате получаем молекулярное уравнение, в котором в левой и правой частях уравнены числа атомов, входящих в частицы окислителя и восстановителя.

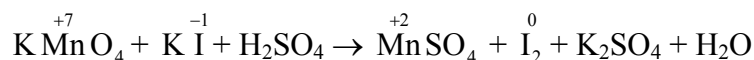
е) Проверка правильности подбора коэффициентов проводится по элементу, количество атомов которого еще не уравнивалось. В данном примере – это водород. В левой и правой части уравнения находятся по 12 атомов водорода. Следовательно, коэффициенты подобраны правильно.

Если в электронный баланс не вошли два или более элементов, то количество их атомов следует уравнивать дополнительно после составления электронного баланса. Дальнейший порядок подбора коэффициентов в этом случае рекомендуется следующий: атомы металлов, неметаллов (кроме водорода и кислорода), водород и кислород.

Пример 12. Подберите коэффициенты в уравнении реакции:

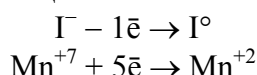


Решение. а) Находим СО элементов, участвующих в реакции. Не обязательно это делать для всех без исключения элементов. Достаточно ограничиться только атомами, входящими в частицы, состав которых в ходе реакций изменяется. В приведенной реакции изменяется состав частиц, содержащих марганец и йод:

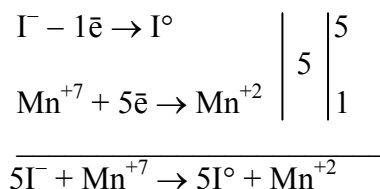


Степени окисления остальных элементов не изменились (проверьте это самостоятельно).

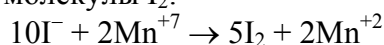
б) Записываем уравнения полуреакций окисления и восстановления:



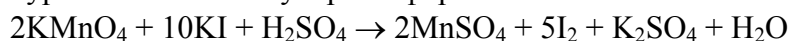
в) Составляем электронный баланс: находим наименьшее общее кратное чисел электронов, дополнительные множители для полуреакций и уравнение ОВР в ионном виде:



или, учитывая, что йод образуется в виде молекулы I_2 :



г) Записываем уравнение в молекулярной форме:

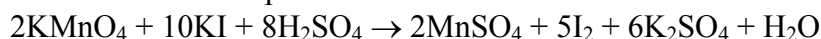


Коэффициенты стоят только перед окислителем и восстановителем. В соответствии с рекомендованным порядком уравниваем числа атомов других элементов.

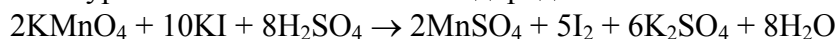
д) Уравниваем число атомов калия:



е) Уравниваем число атомов серы:

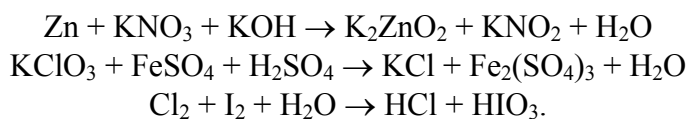


ж) В заключение уравниваем число атомов водорода:



Если коэффициенты в уравнении расставлены правильно, то количество атомов кислорода в левой и правой частях уравнения должно быть одинаковым (проверьте это самостоятельно).

Контрольный пример. Методом электронного баланса подберите коэффициенты в следующих уравнениях:



В электронно-ионном методе в уравнениях полуреакций частицы записываются в том виде, в котором они реально существуют в ОВ-системе. В этом случае можно

пользоваться полуреакциями, которые приводятся в таблицах ОВ-потенциалов, а молекулярную форму продуктов следует выбирать в зависимости от состава среды.

Пример 13. Завершите уравнение реакции и подберите коэффициенты:

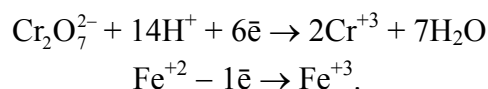


Решение. а) Выбор окислителя. В качестве окислителя будет выступать частица, входящая в ОВ-систему с наибольшим ОВ-потенциалом. В данном случае потенциально окислителями могут быть: K^+ , $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$, H^+ , SO_4^{2-} , Fe^{+2} . Из таблицы ОВ-потенциалов видно, что наибольший потенциал имеет ОВ-система $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}/2\text{Cr}^{+3}$: +1,33 В. Итак, окислитель: $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$.

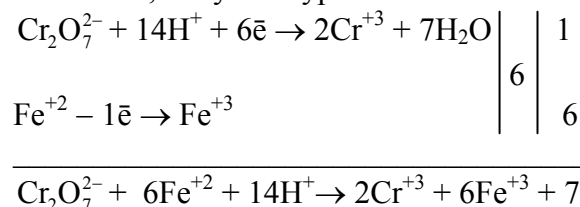
б) Выбор восстановителя. Восстановителем будет частица, входящая в ОВ-систему с наименьшим ОВ-потенциалом. Восстановителями могут быть Fe^{+2} и O^{2-} . Меньшую величину потенциала имеет ОВ-система $\text{Fe}^{+3}/\text{Fe}^{+2}$: + 0,77В. Итак, восстановитель: Fe^{+2} .

б) Определение направления самопроизвольного протекания ОВР: т.к. $\varphi_{\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}/2\text{Cr}^{+3}}^0 > \varphi_{\text{Fe}^{+3}/\text{Fe}^{+2}}^0$, данная реакция может самопроизвольно протекать в прямом направлении.

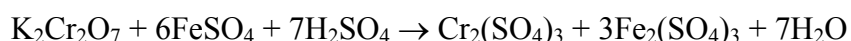
г) Выписываем уравнения полуреакций окисления и восстановления из таблицы ОВ-потенциалов:



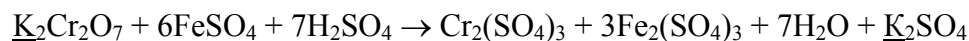
9) Составляем электронный баланс и, суммируя уравнения полуреакций, умноженных на дополнительные множители, получаем уравнение ОВР в ионном виде:



е) Записываем уравнение в молекулярной форме. Так как среда кислая, то ионы Cr^{+3} и Fe^{+3} будут находиться в продуктах в виде солей соответствующей кислоты, в данном случае – серной. (В нейтральной среде будет происходить образование либо оксидов, либо гидроксидов, если оксиды взаимодействуют с водой. В щелочной среде продуктами могут быть оксиды, гидроксиды, либо соединения, образующиеся при взаимодействии амфотерных оксидов и гидроксидов с избытком щелочи). Ионы водорода вводятся с молекулами серной кислоты, и для того, чтобы получить 14 ионов H^+ , необходимо взять 7 молекул H_2SO_4 .



ж) В результате уравнены атомы окислителя, восстановителя, водорода и кислорода. Осталось уравнять только атомы металла, не вошедшие в электронно-ионный баланс. В данном случае это калий, который в продуктах реакции также будет в виде соли серной кислоты (в виде какого соединения он будет получаться, если реакция проводится в нейтральном водном растворе?). Итак, окончательно получаем:

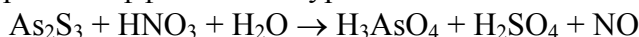


Контрольный пример. Завершите уравнение реакции: $\text{K}_2\text{CrO}_4 + \text{KI} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow$

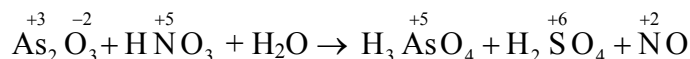
Обратите внимание на характер среды. При выборе молекулярной формы продуктов реакции необходимо учесть амфотерный характер оксида хрома (III).

Возможны реакции с участием нескольких окислителей и восстановителей. В этом случае подбор коэффициентов ОВР имеет свою специфику.

Пример 14. Подберите коэффициенты в уравнении



Решение. а) Находим степени окисления элементов:

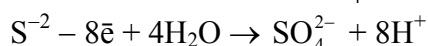
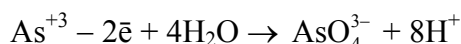


Азот восстанавливается от СО +5 до +2, значит, Ох – NO_3^- . Мышьяк и сера в ходе реакции окисляются соответственно от СО +3 до +5 и от СО -2 до +6 и, следовательно, они одновременно выступают в роли восстановителей.

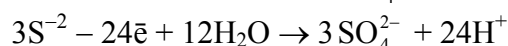
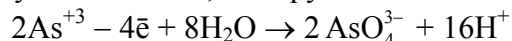
б) Воспользовавшись таблицей ОВ-потенциалов, запишем уравнения полуреакции восстановления:



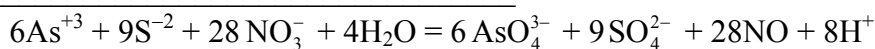
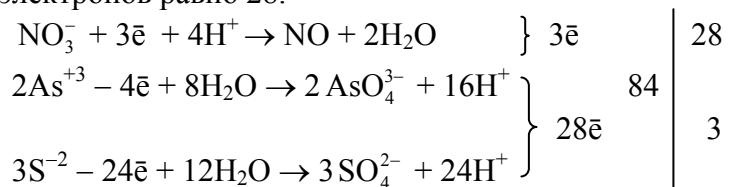
и окисления:



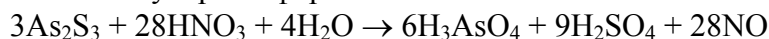
Следует учесть, что количества атомов As и S взаимосвязаны через химический состав соединения As_2S_3 . Поскольку в молекулу As_2S_3 входит два атома As и три атома S, первую полуреакцию окисления умножим на 2, а вторую – на 3.



б) составляем электронно-ионный баланс. Необходимо учесть, что общее число отдаваемых восстановителями электронов равно 28.

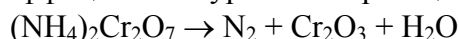


г) Окончательно в молекулярной форме

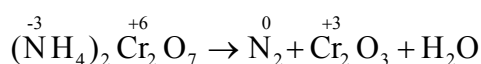


В рассмотренных выше реакциях взаимодействуют два вещества, одно из которых служит окислителем, а другое – восстановителем. Такие реакции называются межмолекулярными. Встречаются также реакции, в которых окислитель и восстановитель входят в состав одной и той же молекулы. Такие реакции называются внутримолекулярными.

Пример 15. Подобрать коэффициенты в уравнении реакции

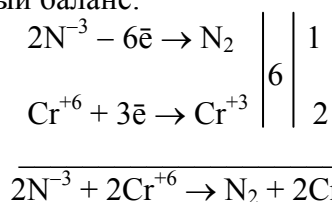


Решение. а) Исходя из изменений СО элементов



находим, что окислителем выступает Cr^{+6} , восстанавливающийся до Cr^{+3} , а восстановителем – N^{-3} , окисляющийся до N_2^0 .

б) Составляем электронный баланс:



и в молекулярной форме

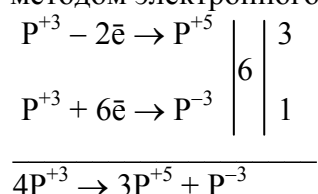


Известны также ОВР, в которых один и тот же элемент является и окислителем, и восстановителем. Это реакции диспропорционирования (реакции самоокисления-самовосстановления). Примером такой реакции является следующая:



В исходном соединении H_3PO_3 фосфор находится в промежуточной степени окисления +3 и выступает в качестве как окислителя, принимая электроны и восстанавливаясь до –3 (PH_3), так и восстановителя, отдавая электроны и окисляясь до +5 (H_3PO_4).

Подбор коэффициентов в реакциях диспропорционирования осуществляется обычными методами, например – методом электронного баланса

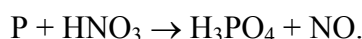


и в молекулярной форме

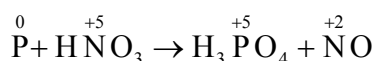


При подборе коэффициентов методом электронно-ионного баланса желательно научиться составлять уравнения полуреакция, поскольку не всегда можно найти нужные полуреакции в таблицах ОВ-потенциалов.

Пример 16. Запишите уравнения полуреакций окисления и восстановления и завершите уравнение следующей ОВР:

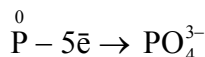


Решение. а) По изменению СО элементов

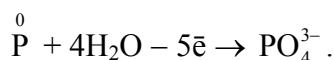


выбираем окислитель ($\overset{+5}{\text{N}}$) и восстановитель ($\overset{0}{\text{P}}$).

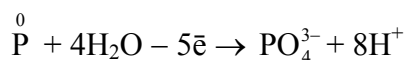
б) Записываем схему полуреакции окисления



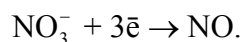
В правой части уравнения частица (PO_4^{3-}) содержит кислород. В левую часть уравнения кислород можно ввести либо в виде H_2O , либо в виде ионов OH^- (реакция протекает в водном растворе). Поскольку среда кислая, следует брать не гидроксид-ионы, а молекулы воды:



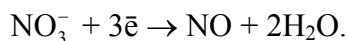
Теперь уравниваем атомы водорода, которые можно вводить в уравнение в виде H^+ , OH^- и H_2O . В данном случае в правую часть уравнения добавляем восемь ионов H^+



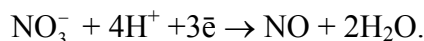
в) Схема полуреакции восстановления:



Уравнивая число атомов кислорода, добавляем в правую часть уравнения две молекулы воды



Для того, чтобы уравнять число атомов водорода, в левую часть уравнения необходимо добавить четыре иона H^+



Далее составляется электронно-ионный баланс и подбираются коэффициенты в уравнении реакции, как было описано выше (проделайте это самостоятельно).

18. ГАЛЬВАНИЧЕСКИЕ ЭЛЕМЕНТЫ

Основные понятия: химический источник тока (ХИТ), гальванический элемент (ГЭ); электрод, катод, анод, катодный и анодный процессы; токообразующая реакция; электродный потенциал, поляризация электрода, электродвижущая сила (эдс) и напряжение источника тока.

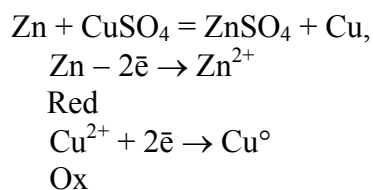
Перечень умений: составлять схемы гальванических элементов, электронные уравнения анодного и катодного процессов, ионное и молекулярное уравнение токообразующей реакции, рассчитывать по уравнению Нернста величины электродных потенциалов, определять эдс гальванического элемента.

Электрохимия изучает процессы, связанные с взаимопревращениями химической и электрической форм энергии. Возможность таких превращений создается в результате разделения в пространстве полуреакций окисления и восстановления, из которых состоит окислительно-восстановительная реакция (ОВР). Полуреакции протекают на электродах: на катоде – восстановление, а на аноде – окисление. В этой связи в электрохимии их называют электродными процессами. Электрохимические устройства в зависимости от направления превращения энергии подразделяют на химические источники тока (ХИТ), преобразующие химическую энергию в электрическую, и электролитические ячейки, в которых происходит обратное превращение электрической энергии в химическую.

В ХИТ протекает самопроизвольная ($\Delta G < 0$, $E > 0$) ОВР, химическая энергия которой непосредственно превращается в электрическую. Такую реакцию называют токообразующей.

Гальванические элементы (ГЭ) являются разновидностью ХИТ. К последним относятся также аккумуляторы и топливные элементы.

Рассмотрим работу гальванического элемента Даниэля-Якоби, в котором протекает следующая токообразующая реакция



Конструкция гальванического элемента схематически показана на рис.1.

Цинковый и медный электроды погружены в растворы их солей. Так создают два полуэлемента, каждый из которых представляет собой окислительно-восстановительную систему: Zn^{2+}/Zn и Cu^{2+}/Cu . Растворы солей соединяют мелкопористой перегородкой или

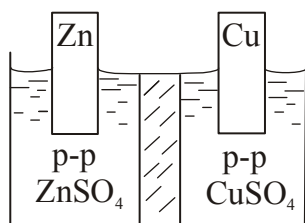


Рис.1. Схема гальванического элемента

U-образной трубкой, заполненной электролитом. Этим, с одной стороны, предотвращается непосредственный контакт окислителя и восстановителя, а с другой, создается возможность обоим растворам обмениваться ионами за счет их диффузии. Направленное движение ионов в растворе замыкает электрическую цепь при работе ГЭ.

Как видно из рисунка, цинк и раствор CuSO_4 пространственно разделены. Тем не менее, гальванический элемент работает за счет химического взаимодействия. Как это происходит? Рассмотрим сначала состояние ГЭ при разомкнутой внешней цепи. На границе металл–раствор устанавливается электродный потенциал (φ), соответствующий равновесию металла с его ионами в растворе



или упрощенно



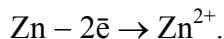
В рассматриваемых полуэлементах такими равновесиями являются



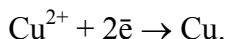
Цинк, как более активный металл, имеет меньшее значение электродного потенциала: $\varphi_{\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}}^{\circ} < \varphi_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}}^{\circ}$.

Движущей силой процессов в химических источниках тока является разность потенциалов между электродами. При замыкании внешней цепи начинается направленное движение электронов от электрода с меньшим потенциалом к электроду с большим потенциалом, то есть в данном случае от цинкового к медному.

Отвод электронов от цинкового электрода приводит к его окислению и переходу образующихся катионов в раствор



Подвод электронов к медному электроду вызывает восстановление ионов меди

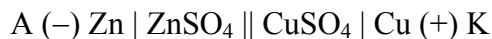


Электрический ток обеспечивается движением электронов в металлических проводниках и движением ионов в электролите: анионов SO_4^{2-} к цинковому электроду, а катионов Zn^{2+} и Cu^{2+} – к медному.

Электрод, на котором протекает процесс окисления, называют в электрохимии анодом (А), а электрод, на котором происходит восстановление – катодом (К). В ХИТ анод является отрицательным, а катод – положительным полюсом. Другими словами, роль анода выполняет электрод с меньшим значением ОБ-потенциала. В элементе Даниэля-Якоби цинковый электрод является анодом ($\varphi_{\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}}^{\circ} = -0,76 \text{ В}$), а медный – катодом ($\varphi_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}}^{\circ} = +0,34 \text{ В}$).

При составлении схемы ГЭ фазовые границы, например, границы раздела между электродом и раствором, обозначают одной вертикальной чертой, а между растворами электролитов, т.е. проводниками второго рода – двумя чертами. Слева записывают анодную часть гальванического элемента (–), справа – катодную (+).

Так, схема рассмотренного выше элемента записывается следующим образом



или в ионном виде



Для работы гальванической ячейки не обязательно использовать два разных электролита, как в элементе Даниэля-Якоби. В принципе, достаточно одного электролита, в котором находятся два токопроводящих электрода. Например, медно-цинковый ГЭ можно создать, погрузив медный и цинковый электроды в раствор кислоты.

Пример 1. Опишите работу ГЭ, состоящего из медной и цинковой пластин, опущенных в раствор соляной кислоты.

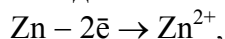
Решение. В данном гальваническом элементе, как и в элементе Даниэля-Якоби, цинковый электрод, как имеющий меньший ОВ-потенциал, является анодом, а медный – катодом.

Схему этого элемента можно записать так:

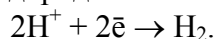


Эта запись является условной. Она отражает только исходный состав электролита, но не полуэлементы, возникающие и действующие в работающем ХИТ.

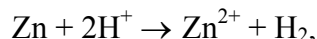
При работе элемента на аноде происходит окисление цинка



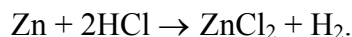
в результате которого ионы цинка переходят в раствор, а электроны по внешней цепи направленно движутся к медному катоду. Поскольку в электролите есть только один вид частиц (катионы H^+), способных восстанавливаться и выступать в роли окислителя, на катоде происходит восстановление водорода



Суммарное ионное уравнение токообразующей реакции, протекающей в этом элементе, имеет вид

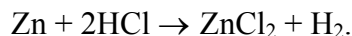


а молекулярное



Обратите внимание на то, что медь с раствором соляной кислоты не взаимодействует, но, тем не менее, при работе элемента водород выделяется именно на медной пластине. Медный электрод в этом случае играет роль только проводника тока, но не участника ОВ-системы и, соответственно, – катодного процесса (полуреакции восстановления).

В разомкнутом элементе (при очень большом сопротивлении внешней цепи: $R \rightarrow \infty$), в отличие от классического элемента Даниэля-Якоби, окислитель и восстановитель токообразующей реакции не разделены и ОВР протекает непосредственно на поверхности цинка



Уменьшая сопротивление R (от ∞ к 0) и увеличивая ток I (от 0 до тока короткого замыкания $I_{\text{кз}}$) во внешней цепи, мы снижаем долю ОВР, протекающей непосредственно на цинке, и можем по достижении некоторой величины тока полностью прекратить ее. Только после этого вся энергия токообразующей реакции будет преобразовываться в электрическую.

С учетом процессов, протекающих в элементе, и состава возникающих на электродах ОВ-систем схему ГЭ следует представить так



или в молекулярной форме



Контрольный вопрос. Серебро не вытесняет водород из раствора кислоты. Почему же он выделяется на серебряной пластине, если соединить ее с железной и обе пластины погрузить в раствор соляной кислоты?

Важной характеристикой источника тока является его электродвижущая сила (эдс) E , определяемая как разность потенциалов катода φ_K анода φ_A ХИТ при разомкнутой внешней цепи ($I = 0$)

$$E = \varphi_K - \varphi_A$$

Для стандартных условий величины φ_K° и φ_A° берут из таблиц стандартных электродных потенциалов. В этом случае получают стандартную эдс ХИТ E°

$$E^\circ = \varphi_K^\circ - \varphi_A^\circ.$$

Легко видеть, что эдс ХИТ есть не что иное как эдс протекающей в нем токообразующей реакции $E = \varphi_{Ox} - \varphi_{Red}$.

Эдс химического источника тока соответствует максимально возможному напряжению на его клеммах (при $I \rightarrow 0$). При замкнутой внешней цепи ($I \neq 0$) напряжение на электродах ХИТ меньше его эдс на величину потери напряжения внутри источника тока.

Пример 2. В гальваническом элементе, состоящем из оловянного и водородного электродов, концентрации ионов H^+ и Sn^{2+} соответственно равны 10^{-4} моль/л и 1 моль/л. Определите анод и катод в этом элементе, напишите уравнения электродных реакций, протекающих в нем и рассчитайте эдс.

Решение. Если исходить из положения олова и водорода в ряду напряжений, т.е. из стандартных величин ОВ-потенциалов, анодом в рассматриваемом элементе должен быть оловянный электрод. Но не торопитесь с таким выводом.

Дело в том, что стандартные электродные потенциалы систем $2H^+/H_2$ и Sn^{2+}/Sn довольно близки (0,00 В и -0,136 В). Для оловянного электрода потенциал в заданном элементе равен стандартному ($[Sn^{2+}] = 1$ моль/л), а для водородного электрода он отличен от стандартного ($[H^+] = 10^{-4}$ моль/л). Его величину рассчитываем по уравнению Нернста

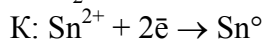
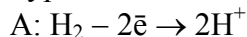
$$\varphi_{2H^+/H_2} = \varphi_{2H^+/H_2}^\circ + \frac{0,059}{1} \cdot \lg[H^+]$$

$$\varphi_{2H^+/H_2} = 0,00 + \frac{0,059}{1} \cdot \lg 10^{-4} = -0,236 \text{ В.}$$

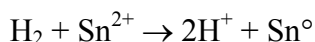
Как видно, вследствие малой концентрации ионов H^+ потенциал водородного электрода становится меньше, чем у оловянного: $\varphi_{2H^+/H_2} < \varphi_{Sn^{2+}/Sn}$. Поэтому анодом в данном элементе является водородный электрод:



Исходя из этого, составляем уравнения электродных реакций:



или суммарно



Как видно, при работе этого элемента на аноде происходит окисление водорода, в результате которого ионы H^+ переходят в раствор, а электроны по внешней цепи направлены движутся к оловянному электроду (катоде), на поверхности которого восстанавливаются катионы олова Sn^{2+} .

Эдс данного элемента равна

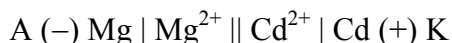
$$E = \varphi_K - \varphi_A = -0,136 - (-0,236) = 0,100 \text{ В.}$$

Контрольный вопрос. Верно ли, что в ванадий-марганцевом ГЭ ($\varphi_{Mn^{2+}/Mn}^\circ = \varphi_{V^{2+}/V}^\circ = -1,18$ В) при $[Mn^{2+}] > [V^{2+}]$ анодом является ванадиевый электрод, а при $[Mn^{2+}] < [V^{2+}]$ –

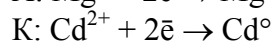
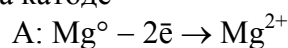
марганцевый? Составьте схемы этих элементов, напишите уравнения электродных реакций, протекающих в них.

Пример 3. Рассчитайте концентрацию катионов кадмия Cd^{2+} в магний-кадмиевом ГЭ, если эдс элемента равна 2,00 В, а концентрация катионов $\text{Mg}^{2+} = 0,01$ моль/л.

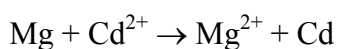
Решение. В данном элементе роль анода выполняет магниевый электрод, так как $\varphi_{\text{Mg}^{2+}/\text{Mg}}^{\circ} = -2,37 \text{ В} \ll \varphi_{\text{Cd}^{2+}/\text{Cd}}^{\circ} = -0,40 \text{ В}$



При работе этого элемента происходит окисление магния на аноде и восстановление катионов кадмия на катоде



или суммарно



Рассчитываем величину φ_{A} (потенциал магниевоего электрода)

$$\varphi_{\text{A}} = -2,37 + \frac{0,059}{2} \cdot \lg 10^{-2} = -2,43 \text{ В.}$$

Запишем уравнение Нернста для определения потенциала катода (кадмиевого электрода)

$$\varphi_{\text{K}} = -0,40 + \frac{0,059}{2} \cdot \lg [\text{Cd}^{2+}]$$

Так как по условию $E = \varphi_{\text{K}} - \varphi_{\text{A}} = 2,00 \text{ В}$, получаем уравнение

$$2,00 = (-0,40 + \frac{0,059}{2} \cdot \lg [\text{Cd}^{2+}]) - (-2,43)$$

откуда

$$\lg [\text{Cd}^{2+}] = -1,0$$

Следовательно

$$[\text{Cd}^{2+}] = 10^{-1,0} = 0,10 \text{ моль/л.}$$

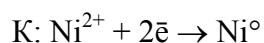
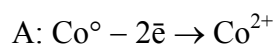
Контрольный вопрос. Изменится ли эдс этого элемента, если концентрации катионов магния и кадмия увеличить или уменьшить в одинаковое число раз?

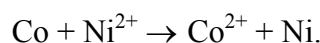
Рассмотренный пример показывает, как можно, измерив эдс гальванического элемента (метод эдс), определить неизвестную концентрацию катионов металла в растворе. По сути, гальваническая ячейка в данном случае является электрическим датчиком концентрации ионов в растворе. Такие датчики используют в науке и технике.

Пример 4. Рассчитайте, каким должно быть соотношение концентраций катионов Ni^{2+} и Co^{2+} , чтобы эдс никель-кобальтового ГЭ равнялась нулю.

Решение. При стандартных условиях в данном элементе анодом является кобальтовый электрод, катодом – никелевый ($\varphi_{\text{Co}^{2+}/\text{Co}}^{\circ} = -0,28 \text{ В}$; $\varphi_{\text{Ni}^{2+}/\text{Ni}}^{\circ} = -0,25 \text{ В}$).

Уравнения электродных процессов и общее уравнение токообразующей реакции:





Если концентрации электролитов отличаются от стандартных; эдс элемента равна

$$\begin{aligned} E &= \varphi_{\text{к}} - \varphi_{\text{А}} = \left(\varphi_{\text{к}}^{\circ} + \frac{0,059}{2} \cdot \lg[\text{Ni}^{2+}] \right) - \left(\varphi_{\text{А}}^{\circ} + \frac{0,059}{2} \cdot \lg[\text{Co}^{2+}] \right) = \\ &= (\varphi_{\text{к}}^{\circ} - \varphi_{\text{А}}^{\circ}) + \frac{0,059}{2} (\lg[\text{Ni}^{2+}] - \lg[\text{Co}^{2+}]) = E^{\circ} + \frac{0,059}{2} \lg \frac{[\text{Ni}^{2+}]}{[\text{Co}^{2+}]} \end{aligned}$$

Стандартная эдс рассматриваемого ГЭ составляет

$$E^{\circ} = \varphi_{\text{к}}^{\circ} - \varphi_{\text{А}}^{\circ} = (-0,25) - (-0,28) = 0,03 \text{ В.}$$

По условию эдс должна быть равна 0. Получаем уравнение

$$0 = 0,03 + \frac{0,059}{2} \lg \frac{[\text{Ni}^{2+}]}{[\text{Co}^{2+}]}$$

решая которое, находим требуемое соотношение концентраций

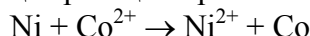
$$\lg \frac{[\text{Ni}^{2+}]}{[\text{Co}^{2+}]} = -1,017$$

$$\frac{[\text{Ni}^{2+}]}{[\text{Co}^{2+}]} = 10^{-1,017} = 0,096$$

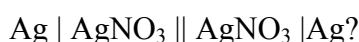
Итак, если $\frac{[\text{Ni}^{2+}]}{[\text{Co}^{2+}]} = 0,096$, то эдс рассматриваемого элемента равна нулю; если

$\frac{[\text{Ni}^{2+}]}{[\text{Co}^{2+}]} > 0,096$ – эдс больше нуля и, наконец, если соотношение $\frac{[\text{Ni}^{2+}]}{[\text{Co}^{2+}]} < 0,096$, то эдс

элемента меняет знак на отрицательный. Последнее означает, конечно, что в источнике тока происходит смена электродов: никелевый электрод становится анодом, а кобальтовый – катодом, а токообразующая реакция протекает в обратном направлении:



Пример 5. Может ли вырабатывать эдс такой гальванический элемент:



Решение. Казалось бы, такой ГЭ работать не может, так как он составлен из одинаковых электродов. Однако не торопитесь с таким ответом!

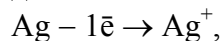
Согласно уравнению Нернста, величины потенциалов электродов зависят от концентрации катионов металлов. Поэтому такой элемент будет работать, если концентрации катионов серебра в растворах не одинаковы. Такие гальванические элементы получили название концентрационных.

Обозначим концентрацию катионов серебра в полуэлементе слева C_1 , моль/л, справа – C_2 , моль/л. Тогда в соответствии с уравнением Нернста, потенциалы первого (φ_1) и второго (φ_2) серебряных электродов равны:

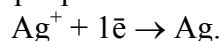
$$\varphi_1 = 0,80 + \frac{0,059}{1} \lg C_1 \text{ и } \varphi_2 = 0,80 + \frac{0,059}{1} \lg C_2.$$

Нетрудно видеть, что если $C_1 < C_2$, то и $\varphi_1 < \varphi_2$. В этом случае левый серебряный электрод выступит в роли анода. Если же $C_1 > C_2$, то и $\varphi_1 > \varphi_2$, и этот электрод уже является катодом.

В обоих случаях на аноде происходит окисление атомов серебра



а на катоде – восстановление катионов серебра



В результате этих процессов происходит постепенное выравнивание концентрации нитратов серебра в обоих растворах. Допустим, что $\varphi_1 < \varphi_2$. Тогда

$$E = \varphi_{\text{к}} - \varphi_{\text{А}} = \left(0,80 + \frac{0,059}{1} \cdot \lg C_1\right) - \left(0,80 + \frac{0,059}{1} \cdot \lg C_2\right) = 0,059 \cdot \lg \frac{C_2}{C_1}$$

Понятно, что при $C_2 = C_1$ эдс элемента равна нулю.

Как видно, эдс концентрационного элемента пропорциональна логарифму отношения концентраций катионов металлов, и в общем случае может быть записана так

$$E = \frac{0,059}{n} \cdot \lg \frac{C_2}{C_1}.$$

С термодинамической точки зрения электродвижущая сила ХИТ определяет его максимальную полезную электрическую работу W_{max} , рассчитываемую по формуле

$$W_{\text{max}} = nFE,$$

где n – количество электронов в уравнении токообразующей реакции; F – число Фарадея, $F = 96500$ Кл/моль; E – эдс химического источника тока, В.

В свою очередь, максимальная работа, выполняемая ХИТ, равна энергии Гиббса токообразующей реакции ($-\Delta G$). Следовательно

$$-\Delta G = nFE$$

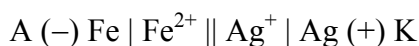
а при стандартных условиях

$$-\Delta G^\circ = nFE^\circ.$$

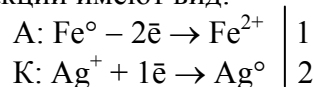
Полученное соотношение отражает превращение химической энергии в электрическую и наоборот. Оно позволяет по известной величине эдс рассчитывать энергию Гиббса токообразующей реакции или, зная величину последней, находить эдс химического источника тока.

Пример 6. Рассчитайте величину стандартной эдс железо-серебряного гальванического элемента и на ее основе – стандартную энергию Гиббса токообразующей реакции, протекающей в элементе.

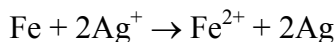
Решение. В данном ГЭ роль анода выполняет железный электрод, так как $\varphi_{\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}}^\circ = -0,44$ В $\ll \varphi_{\text{Ag}^+/\text{Ag}}^\circ = +0,80$ В



Уравнения электродных реакций имеют вид:



или суммарно:



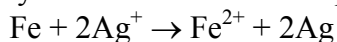
Определяем величину стандартной эдс элемента

$$E^\circ = \varphi_{\text{к}}^\circ - \varphi_{\text{А}}^\circ = 0,8 - (-0,44) = 1,24 \text{ В.}$$

Зная ее, рассчитываем стандартную свободную энергию Гиббса токообразующей реакции:

$$\Delta G^\circ = -nFE^\circ = -(2 \text{ моль}) \cdot (96500 \text{ Кл/моль}) \cdot (1,24 \text{ В}) = -239000 \text{ Дж (Дж = Кл}\cdot\text{В)}.$$

Рассчитаем теперь величину ΔG° по табличным термодинамическим данным



$$\Delta G^\circ, \text{ кДж/моль} \quad 0 \quad 78,9 \quad -81,3 \quad 0$$

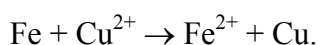
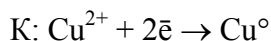
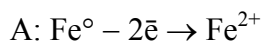
$$\Delta G^\circ = \Delta G_{(\text{Fe}^{2+})}^\circ - 2 \Delta G_{(\text{Ag}^+)}^\circ = -81,3 - 2 \cdot 78,9 = -239,1 \text{ кДж,}$$

что, учитывая возможные погрешности, практически совпадает с величиной, рассчитанной из э.д.с.

Контрольное задание. Стандартные энергии Гиббса образования ионов Zn^{2+} и Cu^{2+} в водном растворе соответственно равны $-147,2$ кДж/моль и $65,6$ кДж/моль. Исходя из этих данных, рассчитайте величину стандартной эдс элемента Даниэля-Якоби.

Пример 7. Рассчитайте при 298 К константу равновесия реакции, протекающей при стандартных условиях в медно-железном ГЭ.

Решение. В данном элементе анодом является железный электрод ($\varphi_{Fe^{2+}/Fe}^{\circ} = -0,44$ В), катодом – медный ($\varphi_{Cu^{2+}/Cu}^{\circ} = +0,34$ В). Уравнения электродных процессов и общее уравнение протекающей в элементе реакции имеют вид:



Константа химического равновесия связана со стандартной энергией Гиббса реакции соотношением:

$$\Delta G^{\circ} = RT \cdot \ln K$$

В свою очередь

$$\Delta G^{\circ} = -nFE^{\circ}.$$

Отсюда

$$nFE^{\circ} = RT \cdot \ln K$$

и

$$\ln K = \frac{nFE^{\circ}}{RT}.$$

Для заданной реакции $n = 2$; $E^{\circ} = \varphi_K^{\circ} - \varphi_A^{\circ} = 0,34 + 0,44 = +0,78$ В. Поэтому, учитывая, что $\lg K = \frac{\ln K}{2,303}$

$$\lg K = \frac{2 \cdot 96500 \cdot 0,78}{8,314 \cdot 298 \cdot 2,303} = 26,4.$$

Потенцируем:

$$K = 10^{26,4} = 2,6 \cdot 10^{26}.$$

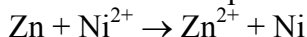
Столь большая величина константы равновесия свидетельствует о практически полном смещении равновесия вправо. Для рассматриваемой реакции $K = \frac{[Fe^{2+}]}{[Cu^{2+}]}$. При равновесии на каждый катион Cu^{2+} приходится $2,6 \cdot 10^{26}$ катионов Fe^{2+} . Это показывает, что реакция протекает практически необратимо.

Контрольный вопрос. Зависит ли эдс химического источника тока от температуры? (Рассмотрите температурную зависимость константы равновесия токообразующей реакции).

Пример 8. Определите величины энтальпии и энтропии токообразующей реакции, протекающей в цинко-никелевом гальваническом элементе по следующим экспериментальным данным:

T, K	283	293	303	313	323
$E, \text{мВ}$	526,1	526,2	526,5	526,6	526,8

Решение. В данном гальваническом элементе протекает реакция:



Принимая, что в небольшом интервале температур энтальпия и энтропия реакции слабо зависят от T , записываем выражение для определения ΔG реакции при различных температурах:

$$\Delta G = \Delta H - T \cdot \Delta S.$$

Так как $\Delta G = -nFE$, то $\Delta H - T \cdot \Delta S = -nFE$ и отсюда:

$$E = \frac{\Delta S}{nF} \cdot T - \frac{\Delta H}{nF}.$$

Мы получили уравнение прямой

$$E = a \cdot T - b,$$

где $a = \frac{\Delta S}{nF}$, а $b = \frac{\Delta H}{nF}$.

Построим прямолинейную графическую зависимость $E = f(T)$ по экспериментальным данным, приведенным в условии (рис.2).

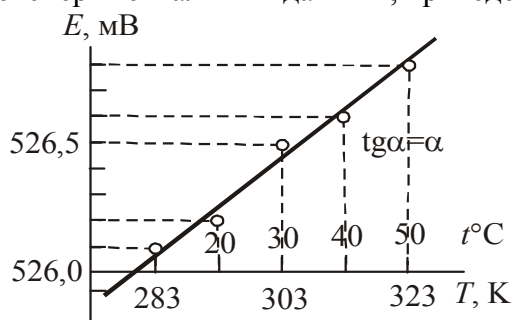


Рис.2. Зависимость эдс ГЭ от температуры (к примеру 8)

Угловым коэффициентом (тангенс угла наклона прямой) является значением коэффициента a . Из графика нашли: $a = \text{tg} \alpha = 1,85 \cdot 10^{-5} \text{ В/К}$. Поскольку $a = \frac{\Delta S}{nF}$, а n для данной реакции равно двум, рассчитываем энтропию реакции

$$\Delta S = \alpha \cdot nF = 1,85 \cdot 10^{-5} \cdot 2 \cdot 96500 = 3,57 \text{ Дж/К}.$$

Коэффициент b равен отрезку, отсекаемому на оси y — величине K при $T = 0$. Так как точка $T = 0$ на данном графике лежит далеко за интервалом представленных значений

T , величину b определить графически затруднительно. Какой выход? В этом случае можно поступить так. Как видно из графика, при $T = 273 \text{ К}$ $E = 525,9 \text{ мВ}$. Используя формулу $E = a \cdot T - b$, для $T = 273 \text{ К}$, получаем

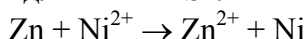
$$525,9 \cdot 10^{-3} = 1,85 \cdot 10^{-5} \cdot 273 - b,$$

откуда $b = -0,521 \text{ В}$.

Учитывая, что $b = \frac{\Delta H}{nF}$, находим энтальпию реакции

$$\Delta H - b \cdot nF = 0,521 \cdot 2 \cdot 96500 = -101000 \text{ Дж} = -101 \text{ кДж}.$$

Сравним полученные значения энтальпии и энтропии токообразующей реакции с рассчитанными по табличным данным для ΔH° и ΔS° .



$$\Delta H^\circ, \text{кДж/моль} \quad 0 \quad -51,95 \quad -152,42 \quad 0$$

$$\Delta S^\circ, \text{Дж/(моль} \cdot \text{К)} \quad 41,6 \quad -121,75 \quad -106,4 \quad 29,9$$

$$\Delta H^\circ = (-152,42 + 0) - (-51,95 + 0) = -100,47 \text{ кДж}$$

$$\Delta S^\circ = (-106,4 + 29,9) - (-121,75 + 41,6) = 3,65 \text{ Дж/К}$$

Как видно, величины ΔH и ΔS , найденные двумя методами, практически совпадают. Решение этой задачи было бы более строгим, если бы зависимость эдс от

температуры была построена с помощью статистической обработки данных на ЭВМ по методу наименьших квадратов. Это позволило бы не только более точно определить искомые величины, но и найти их погрешности.

Все изложенное выше об эдс ХИТ относится к состоянию источника при бесконечно малом токе в нем ($I \rightarrow 0$). В этом случае напряжение на клеммах ХИТ максимально и соответствует его электродвижущей силе. Увеличение силы тока приводит к понижению этого напряжения, причем не только за счет омических потерь, вызываемых сопротивлением электродов и электролита, но и за счет поляризации электродов.

Поляризацией называется изменение электродного потенциала при протекании через электрод тока.

Природа этого явления связана с кинетикой токообразующей реакции и определяется ее лимитирующей стадией. Так, концентрационная поляризация возникает вследствие изменения концентрации частиц в приэлектродном слое. Лимитирующей стадией электродного процесса в этом случае является скорость диффузии частиц от поверхности анода и к поверхности катода. В связи с этим при анодном окислении металла в приэлектродном слое повышается концентрация катионов металла, а при катодном восстановлении – понижается. И то, и другое, в соответствии с уравнением Нернста, приводит к уменьшению потенциала катода и увеличению потенциала анода.

Другая разновидность поляризации (электрохимическая) связана с замедленностью протекания собственно электродной реакции и определяется ее энергией активации.

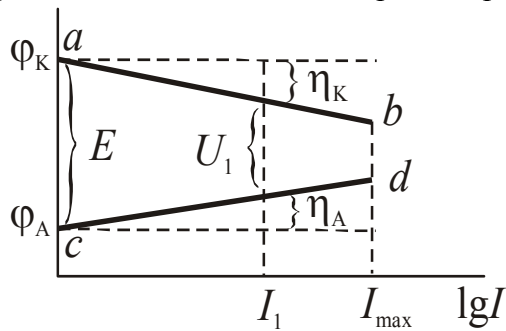


Рис.3. Поляризационная диаграмма

Зависимость катодной (η_K) и анодной (η_A) поляризации от силы (плотности) тока показывают на поляризационных диаграммах.

На этой диаграмме: ϕ_K и ϕ_A – потенциалы катода и анода ХИТ при $I = 0$; ab и cd – поляризационные кривые катода и анода; η_K и η_A – величины поляризации катода и анода; U_1 – напряжение ХИТ при силе тока I_1 .

Как видно, напряжение источника тока тем меньше, чем больше сила тока. Оно определяется выражением

$$U = E - (\eta_K - \eta_A) - I \cdot (R_M + R_3),$$

где E – эдс ХИТ; R_M и R_3 – сопротивление металлических электродов и электролита.

При $I = 0$ напряжение ХИТ максимально и соответствует его эдс: $U = E$. При увеличении силы тока возрастают и омические потери напряжения и потери за счет поляризации электродов. В результате напряжение ХИТ понижается, причем, чем I больше, тем в большей степени $U < E$. В этом плане явление поляризации является нежелательным при работе химического источника тока.

Поляризационные кривые анода и катода не могут пересечься, так как R_3 не может быть равным нулю. Если же $I = 0$ (короткозамкнутый ХИТ), то сила тока в источнике достигает максимального значения I_{max} .

Явление поляризации играет большую роль в электрохимии. Его необходимо учитывать при рассмотрении электрохимических процессов при электролизе, коррозии металлов и т.д.

Контрольный вопрос. Объясните, почему концентрационную поляризацию можно понизить перемешиванием раствора электролита, а электрохимическую – нагреванием или введением катализатора.

19. ЭЛЕКТРОЛИЗ

Основные понятия: электролиз, электролитическая ячейка, электроды, электродные процессы, катодное восстановление, анодное окисление, поляризация (перенапряжение) электродов, напряжение электролиза, закон Фарадея.

Перечень умений: составлять схемы электролиза, уравнения катодного и анодного процессов, суммарное уравнение электролиза расплавов и растворов электролитов с инертным и растворимым анодами; производить количественные расчеты электролиза на основе закона Фарадея.

Электролиз – это совокупность окислительно-восстановительных процессов, протекающих при пропускании постоянного электрического тока через раствор или расплав электролита.

При электролизе происходит непосредственное превращение электрической энергии в химическую. Это позволяет осуществлять химические превращения, которые не протекают самопроизвольно при данных условиях ($\Delta G > 0$, $E < 0$). Как и в химических источниках тока, процессы окисления и восстановления при электролизе пространственно разделены и протекают на электродах: аноде (А) и катоде (К).

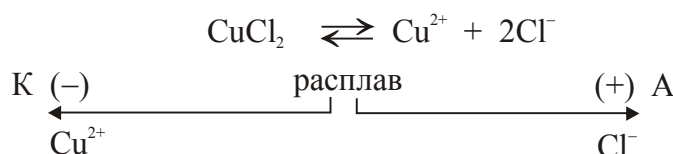
При решении задач обычно различают электролиз расплавов и растворов электролитов. Кроме этого, выделяют электролиз с нерастворимым (инертным) и растворимым анодом.

Рекомендуется следующий порядок анализа процессов, протекающих при электролизе:

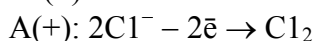
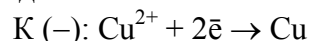
- составьте уравнение диссоциации электролита (для растворов учтите диссоциацию как растворенных веществ, так и растворителя);
- покажите движение ионов в приложенном электрическом поле – катионов к катоду и анионов к аноду;
- составьте электронные уравнения электродных процессов и суммарное уравнение электролиза;
- определите, какие продукты накапливаются в приэлектродных пространствах.

Пример 1. Составьте схему электролиза расплава хлорида меди CuCl_2 с графитовыми (инертными) электродами; напишите уравнения электродных реакций и общее уравнение электролиза.

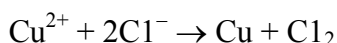
Решение. В расплаве соль CuCl_2 практически полностью диссоциирует на ионы Cu^{2+} и Cl^- . При погружении в расплав электродов, присоединенных к внешнему источнику постоянного тока, начинается направленное движение катионов Cu^{2+} к электроду, подключенному к отрицательному полюсу источника тока, а анионов Cl^- – к положительному. Схема электролиза имеет вид:



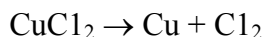
На обоих электродах происходит разрядка ионов, представляющая собой восстановление катионов Cu^{2+} на катоде и окисление анионов Cl^- на аноде



и суммарно



или в молекулярной форме

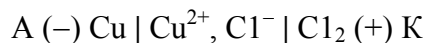


Продуктами электролиза в данном случае являются металлическая медь, осаждаемая на катоде, и газообразный хлор, выделяющийся на аноде.

Обратите внимание, что при электролизе электрод, подключенный к отрицательному полюсу внешнего источника тока, является катодом (на нем протекает процесс восстановления), а к положительному – анодом (на нем протекает окисление). На катод электроны поступают от внешнего источника тока, а с анода – направляются во внешнюю цепь.

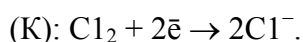
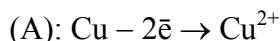
При любом ли напряжении внешнего источника тока возможен электролиз? Нет. Дело в том, что окислительно-восстановительные системы, возникающие на электродах при электролизе, совместно образуют гальванический элемент, который вырабатывает э.д.с, направленную против приложенного внешнего напряжения. Поэтому существует некоторое пороговое напряжение, ниже которого электролиз не протекает.

Покажем это на уже рассмотренном примере. Продукты электролиза (медь и хлор), выделяясь на катоде и аноде, образуют два полуэлемента (электрода): медный $\text{Cu}^{2+}|\text{Cu}$ и хлорный $\text{Cl}_2|\text{Cl}^-$ в расплаве CuCl_2 . Налицо все составляющие гальванической ячейки, схема которой имеет вид

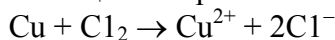


Анодом является имеющий меньший потенциал медный электрод $\varphi_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}}^{\circ} = + 0,34$ В), а катодом – хлорный ($\varphi_{\text{Cl}_2/\text{Cl}^-}^{\circ} = + 1,36$ В).

Электронные уравнения электродных реакций анодного окисления и катодного восстановления имеют вид:



Последние являются полуреакциями суммарной токообразующей окислительно-восстановительной реакции, протекающей в образовавшемся гальваническом элементе



Э.д.с образовавшегося ГЭ равна (при стандартных условиях)

$$E^{\circ} = \varphi_{\text{K}}^{\circ} - \varphi_{\text{A}}^{\circ} = \varphi_{\text{Cl}_2/\text{Cl}^-}^{\circ} - \varphi_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}}^{\circ} = 1,36 - 0,34 = 1,32 \text{ В.}$$

Это и есть то пороговое, минимальное напряжение $U_{\text{min}} = E_{\text{ГЭ}}$, которое необходимо преодолеть для электролиза хлорида меди.

Самопроизвольно протекающая ($\Delta G < 0$, $E > 0$) токообразующая реакция ГЭ является обратной по отношению к несамопроизвольному ($\Delta G > 0$, $E < 0$) процессу

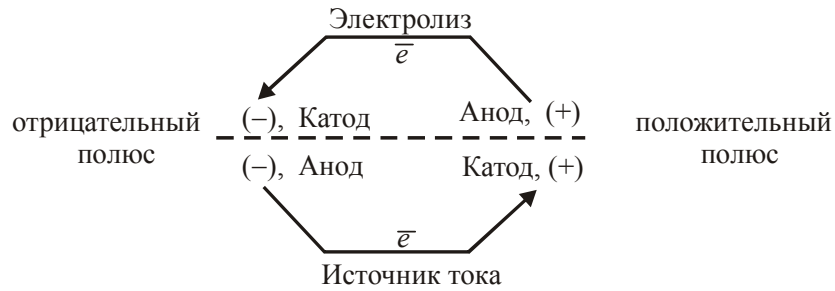


электролиза

Легко видеть, что в обратимой электрохимической ячейке $\Delta G_{\text{эл-з}} = -\Delta G_{\text{ГЭ}}$, $E_{\text{эл-з}} = -E_{\text{ГЭ}}$. Таким образом, минимальное напряжение электролиза есть не что иное как взятая с обратным знаком, величина э.д.с суммарной реакции электролиза ($E_{\text{эл-з}}$)

$$U_{\text{min}} = E_{\text{ГЭ}} = -E_{\text{эл-з}} = |E_{\text{эл-з}}|.$$

Прямая и обратная реакции протекают на одних и тех же электродах. Последние изменяют свои функции (катод или анод) в зависимости от того, работает электрохимическая ячейка как электролитическая или как источник тока

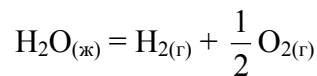


В электровакуумных и твердотельных устройствах электронной техники, используемых для преобразования электрических сигналов, полярность электродов такая же, как при электролизе: катод является отрицательным полюсом.

Подчеркнем, что с термодинамической точки зрения процесс электролиза, в отличие от токообразующей реакции в источнике тока, самопроизвольно протекать не может: для него $\Delta G > 0$, $E < 0$. Несамопроизвольный процесс можно осуществить только при затрате энергии извне. Такой энергией является электрическая энергия внешнего источника тока, который преодолевая противо-э.д.с, обеспечивает протекание электролиза.

Пример 2. Исходя из известной величины энергии Гиббса образования воды $\Delta G_f^\circ(\text{H}_2\text{O}) = -237,3$ кДж/моль, определите минимальное напряжение, необходимое для электролитического разложения воды на водород и кислород.

Решение. Для процесса электролиза по суммарному уравнению



изменение энергии Гиббса равно:

$$\Delta G^\circ = -\Delta G_f^\circ(\text{H}_2\text{O}) = 237,3 \text{ кДж.}$$

Из уравнения $-\Delta G = nFE$ при $n = 2$ (почему?) находим эдс реакции, протекающей при электролизе:

$$E_{\text{эл-3}}^\circ = -\frac{\Delta G^\circ}{nF} = -\frac{237,3 \cdot 10^3}{2 \cdot 96500} = -1,23 \text{ В.}$$

Отсюда минимальное напряжение электролиза составляет при стандартных условиях

$$U_{\text{min}} = |E_{\text{эл-3}}^\circ| = 1,23 \text{ В.}$$

Контрольный вопрос. Определите величину U_{min} в последнем примере, исходя из табличного значения стандартного потенциала кислородного электрода.

Теоретически для электролиза достаточно напряжение внешнего источника тока U_{min} , равное противо-э.д.с $E_{\text{ГЭ}}$. Однако, практически оно должно быть больше: $U_{\text{min}} > E_{\text{ГЭ}}$. Причиной является поляризация электродов при работе электролитической ячейки, когда ток $I \neq 0$.

Сравним поляризационные диаграммы (зависимости потенциалов от плотности тока) ХИТ и электролитической ячейки (рис.1).

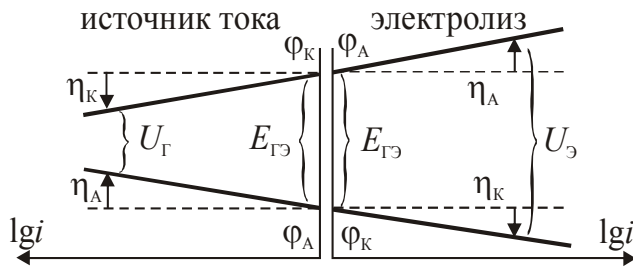


Рис.1. Поляризационные диаграммы электродов в ХИТ и при электролизе

При прохождении электрического тока как в ХИТ, так и в электролитической ячейке, происходит поляризация электродов. В результате ее во всех случаях потенциал катода понижается, а потенциал анода – повышается. Если при работе ХИТ поляризационные процессы приводят к уменьшению напряжения ХИТ

$$U_{ГЭ} = E_{ГЭ} - (\eta_{к} + \eta_{а}) - I(R_{М} + R_{Э})$$

то при проведении электролиза они же требуют приложения более высокого напряжения

$$U_{эл-з} = E_{ГЭ} + (\eta_{к} + \eta_{а}) - I(R_{М} + R_{Э})$$

где $\eta_{к}$ и $\eta_{а}$ – катодная и анодная поляризации; $R_{М}$ – электрическое сопротивление электродов с металлической проводимостью; $R_{Э}$ – электрическое сопротивление электролита.

Как видно, напряжение электролиза больше э.д.с $E_{ГЭ}$ образующегося гальванического элемента на величину поляризации электродов и омических потерь на электродах ($I \cdot R_{М}$) и в электролите ($I \cdot R_{Э}$). С повышением силы тока напряжение электролиза возрастает за счет как омических, так и поляризационных потерь.

Из приведенных формул видно, что понизить напряжение электролиза можно как за счет уменьшения омических потерь (подбор расстояния между электродами, их конфигурации и др.), так и за счет снижения поляризации электродов.

Анодную ($\eta_{а}$) и катодную ($\eta_{к}$) поляризации при электролизе называют также перенапряжением, поскольку они приводят к увеличению напряжения электролиза. Перенапряжение электродов оказывает сильное влияние на характер процессов при электролизе. От его величины часто зависит, какие частицы будут восстанавливаться и окисляться на электродах, если их несколько в электролите.

Опыт показывает, что перенапряжение при восстановлении водовода и окислении кислорода значительно больше, чем при катодном восстановлении и анодном окислении металлов. Величина перенапряжения зависит от материала электродов, pH среды и других причин. Так, минимальное водородное перенапряжение в кислых растворах (pH < 7) наблюдается на платиновом и палладиевом катодах, максимальное – на свинцовом, кадмиевом и др. Окисление анионов галогенов исходит при меньшем перенапряжении, чем кислорода.

Рассмотренная выше схема электролиза расплава достаточно проста, так как электролит содержит только один вид катионов (Cu^{2+}) и анионов (Cl^{-}), способных, соответственно, восстанавливаться на катоде и окисляться на аноде.

При анализе процессов электролиза растворов необходимо учитывать наличие молекул растворителя или ионов, образующихся при диссоциации. Раствор электролита содержит несколько видов конкурирующих частиц, способных восстанавливаться или окисляться на электродах, В этом случае приходится решать вопрос об очередности их восстановления и окисления. Критерием здесь являются величины окислительно-восстановительных потенциалов.

Рассмотрим поочередно процессы катодного восстановления и. анодного окисления при электролизе водных растворов.

Катодные процессы при электролиза водных растворов

Поскольку частицы, способные восстанавливаться на катоде, являются окислителями, то при наличии нескольких таких частиц раньше других

восстанавливаются те из них, которые являются более сильными окислителями, т.е. частицы с более высоким окислительно-восстановительным потенциалом. В процессе катодного восстановления водных растворов катионы растворенных веществ конкурируют с молекулами растворителя – H_2O или (что термодинамически эквивалентно) с образующимися при диссоциации воды ионами водорода H^+ .

ОВ-потенциал, характеризующий окислительные свойства воды при заданной величине рН, можно определить исходя как из ОВ-системы $2\text{H}_2\text{O}/\text{H}_2$, так и системы $2\text{H}^+/\text{H}_2$. Стандартные значения потенциалов этих систем равны $\varphi_{2\text{H}_2\text{O}/\text{H}_2}^\circ = -0,83 \text{ В}$ и $\varphi_{2\text{H}^+/\text{H}_2}^\circ = 0$.

Они характеризуют окислительные свойства воды при $\text{pH} = 14$ и $\text{pH} = 0$ соответственно (поясните, почему).

Уравнение Нернста позволяет найти зависимость ОВ-потенциала водородного электрода от рН среды (при $p_{\text{H}_2} = 1 \text{ атм}$):

$$\varphi_{2\text{H}_2\text{O}/\text{H}_2} = \varphi_{2\text{H}^+/\text{H}_2} = -0,059 \cdot \text{pH}$$

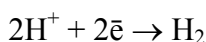
При $\text{pH} = 7$ окислительно-восстановительный потенциал воды составляет

$$\varphi_{2\text{H}_2\text{O}/\text{H}_2} = \varphi_{2\text{H}^+/\text{H}_2} = -0,059 \cdot 7 = -0,41 \text{ В}.$$

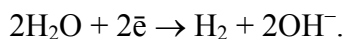
С учетом сказанного все окислители – катионы металлов можно разделить на три группы:

1. Ионы металлов, стандартный потенциал φ° которых значительно ниже, чем потенциал воды ($-0,41 \text{ В}$ в нейтральной среде). К ним относятся катионы щелочных, щелочно-земельных металлов, магния, алюминия и некоторых других металлов, расположенных в стандартном ряду напряжений примерно до алюминия ($\varphi^\circ < -1,6 \text{ В}$). Ионы водорода являются значительно более энергичными окислителями, чем катионы таких металлов. Поэтому при электролизе водных растворов, содержащих катионы металлов этой группы, происходит катодное восстановление водорода, но не металла.

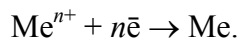
Рекомендуется записывать уравнение выделения водорода на катоде при электролизе кислых растворов ($\text{pH} < 7$) как результат восстановления катионов водорода



а при электролизе нейтральных и щелочных ($\text{pH} \geq 7$)- как результат восстановления молекул воды



2. Катионы металлов, потенциал которых значительно выше, чем потенциал воды ($\varphi^\circ > 0 \text{ В}$). К ним относятся катионы малоактивных металлов: Cu^{2+} , Ag^+ , Hg^{2+} , Au^{3+} и другие. Они значительно более энергичные окислители, чем вода. Поэтому при электролизе растворов, содержащих такие катионы, происходит восстановление металла, а не катионов водорода



Если в растворе несколько катионов этой группы, в первую очередь на катоде восстанавливается металл с наибольшей величиной ОВ-потенциала.

3. Ионы металлов, потенциал которых сравнительно мало отличается от потенциала воды. К ним относятся катионы металлов, расположенных в стандартном ряду напряжений примерно между алюминием и водородом ($-1,6 \text{ В} < \varphi^\circ < 0 \text{ В}$).

Для этой группы окислителей процессы катодного восстановления сильно зависят от условий электролиза (прежде всего – плотности тока). В одних случаях может происходить восстановление катионов металла, в других – катионов водорода, в третьих – их совместное восстановление. При достаточно большом токе электролиза можно добиться осаждения этих металлов на катоде.

Пример 3. Исходя из приведенных на рис.2 поляризационных диаграмм, опишите катодный процесс при электролизе водного раствора соли цинка.

Решение. Образующиеся при диссоциации соли катионы цинка относятся к третьей, промежуточной группе в приведенной выше классификации. Характер катодного восстановления зависит в первую очередь от соотношения ОВ-потенциалов цинка и воды, зависящих в свою очередь от величин перенапряжений, являющихся функциями плотности тока.

Как видно, с увеличением силы тока потенциал водородного электрода понижается значительно быстрее (его перенапряжение больше), чем цинкового. При плотности тока

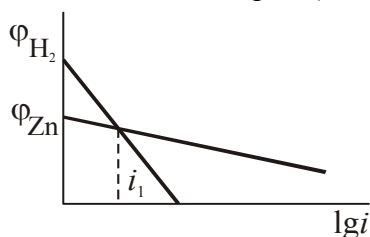
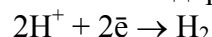
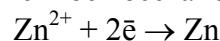


Рис.2. Поляризационные диаграммы цинкового и водородного электродов

меньше i_1 потенциал цинкового электрода меньше, чем водородного. В этом случае на катоде происходит преимущественно восстановление водорода



При $i > i_1$ потенциал цинкового электрода превышает потенциал водородного электрода и происходит преимущественное восстановление цинка



При $i \approx i_1$ происходит совместное восстановление водорода и цинка. В таких случаях рассчитывают выход по току водорода и цинка на катоде исходя из соотношения:

$$B_T(i) = \frac{Q_i}{\sum Q_i} \cdot 100\%,$$

где Q_i – количество электричества, затраченное на выделение i -го компонента, а $\sum Q_i$ – общее количество пропущенного электричества.

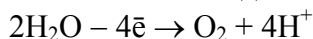
Контрольные вопросы: а) Электролизом растворов или расплавов электролитов получают в технике натрий, магний и другие активные металлы? Почему? б) В какой последовательности происходит катодное восстановление металлов из раствора, содержащего катионы Fe^{2+} , Cu^{2+} , Pb^{2+} , Ag^+ одинаковой концентрации, если напряжение электролиза достаточно для выделения любого из этих металлов?

Анодные процессы при электролизе водных растворов Электролиз с нерастворимым (инертным) анодом

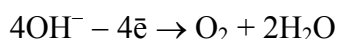
Очередность окисления, как и восстановления, частиц при электролизе определяется величиной их ОВ-потенциала. В первую очередь на аноде окисляются частицы с более низким потенциалом.

Если анод изготовлен из металла, имеющего очень высокий потенциал, окислению при электролизе подвергаются частицы раствора электролита. Это случай электролиза с нерастворимым (инертным) анодом. В качестве таких анодов в технике используют электроды из золота, платины и других малоактивных металлов, а также неметаллические электроды, например, графитовые. При электролизе с нерастворимым анодом последний не претерпевает изменений в ходе процесса и выполняет роль проводника электронов.

Анодные процессы при электролизе водных растворов электролитов необходимо рассматривать с учетом восстановительных свойств воды



Процесс окисления воды можно представить также уравнением, учитывающим диссоциацию воды с образованием гидроксид-ионов OH^- :



По существу, оба уравнения описывают термодинамически эквивалентные ОВ-системы. ОВ-потенциал этой системы (кислородного электрода), характеризующий восстановительные свойства воды, в значительной степени зависит от рН среды

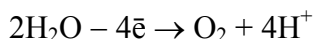
$$\varphi_{\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}} = \varphi_{\text{O}_2/\text{OH}^-} = 1,23 - 0,059 \cdot \text{pH} \quad (\text{при } p_{\text{O}_2} = 1 \text{ атм}).$$

Таблица

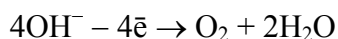
Потенциал кислородного электрода в различных средах	
Среда раствора электролита, рН	$\varphi_{\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}}$
а) сильнокислый раствор: рН = 0	1,23
б) нейтральный раствор: рН = 7	0,82
в) сильнощелочной раствор: рН = 14	0,41

Как видно, восстановительные свойства воды усиливаются с повышением рН раствора. Поэтому при рассмотрении анодных процессов при электролизе необходимо учитывать среду раствора электролита.

Рекомендуется записывать уравнение выделения кислорода на аноде при электролизе кислых и нейтральных растворов ($\text{pH} \leq 7$) как результат окисления молекул воды:



а при электролизе щелочных растворов ($\text{pH} > 7$) – как результат окисления гидроксид-ионов:



Пример 4. Водный раствор содержит анионы F^- , Cl^- , Br^- , I^- , S^{2-} , SO_4^{2-} . Определите, в какой последовательности будут окисляться эти анионы при электролизе с инертным анодом (условия стандартные). Окисленной формой SO_4^{2-} является персульфат-ион $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$.

Решение. Выпишем табличные значения стандартных потенциалов указанных анионов:

	$\text{F}_2/2\text{F}^-$	$\text{Cl}_2/2\text{Cl}^-$	$\text{Br}_2/2\text{Br}^-$	$\text{I}_2/2\text{I}^-$	S/S^{2-}	$\text{S}_2\text{O}_8^{2-}/2\text{SO}_4^{2-}$
$\varphi^\circ, \text{В}$	2,87	1,36	1,09	0,54	-0,51	2,01

Сравним ОВ-потенциал воды (кислородного электрода), равный 0,82 В в нейтральной среде, с потенциалами заданных анионов. Как видно, сульфат-ион SO_4^{2-} и ион F^- , имеющие значительно более высокий потенциал, чем вода, не могут окислиться в ее присутствии. Сульфид- и йодид-анионы окисляются раньше воды в следующей последовательности: S^{2-} , I^- .

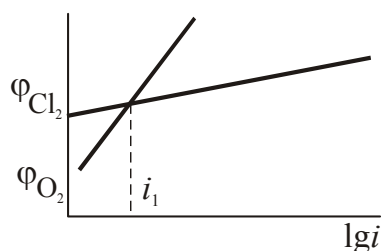


Рис.3. Поляризационные диаграммы анодного выделения кислорода и хлора

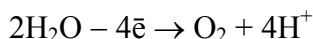
Бромид- и хлорид-анионы Br^- и Cl^- имеют более высокие ОВ-потенциалы, чем вода. Однако практика показывает, что при обычных условиях электролиза хлор и бром все же выделяются на аноде. Объясняется это значительно большим перенапряжением анодного окисления кислорода, чем указанных галогенов. Действительно, из анализа поляризационных диаграмм (рис.3) видно, что потенциал кислородного электрода возрастает быстрее, чем хлорного с увеличением плотности тока. Лишь при очень малом токе происходит выделение на аноде

кислорода ($\varphi_{\text{O}_2} < \varphi_{\text{Cl}_2}$). Учитывая, что практически электролиз проводят при токе значительно большем i_1 , анодному окислению, в основном, подвергаются анионы галогена, а не молекулы воды.

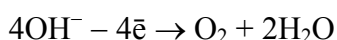
Таким образом, с учетом перенапряжений анионы окисляются на аноде в следующей последовательности: S^{2-} , I^- , Br^- , Cl^- . После практически полного окисления хлорид-анионов начнется окисление воды с выделением на аноде кислорода.

При решении учебных задач можно пользоваться следующими практическими рекомендациями для определения очередности окисления частиц на инертном аноде при электролизе водных растворов:

1. В первую очередь окисляются анионы бескислородных кислот (кроме F^-);
2. Если таких анионов в растворе нет, в окислении участвуют молекулы воды



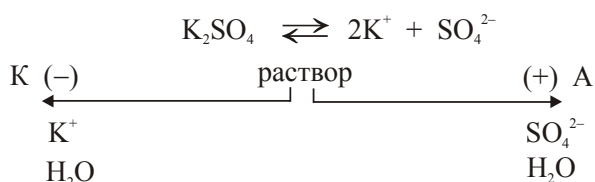
или ионы OH^- , если раствор электролита щелочной ($\text{pH} > 7$)



3. Кислородсодержащие анионы (SO_4^{2-} , NO_3^- ; и др.), особенно содержащие элемент в высшей степени окисления, не окисляются из водных растворов, как имеющие очень высокие ОВ-потенциалы.

Пример 5. Напишите уравнения электродных реакций, протекающих при электролизе с нерастворимым анодом раствора K_2SO_4 . Какие продукты получаются при этом в прикатодном и прианодном пространствах?

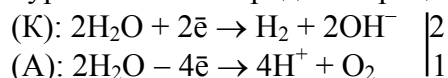
Решение. Составляем схему электролиза



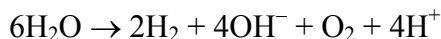
Калий относится к группе металлов, имеющих значительно более низкий потенциал, чем вода ($\varphi_{\text{K}^+/\text{K}}^0 = -2,93$ В). Поэтому на катоде будет происходить восстановление молекул воды до водорода.

На аноде протекает окисление молекул воды, так как потенциал окисления кислородсодержащего аниона SO_4^{2-} очень высок.

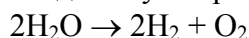
Записываем электронные уравнения электродных процессов:



и суммарно



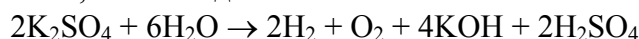
Если катодное и анодное пространства в электролитической ванне не разделены, ионы H^+ и OH^- ассоциируют в молекулы воды и суммарное уравнение будет таким



Как видно, в этом случае происходит электрохимическое разложение растворителя – воды, сопровождающееся выделением водорода на катоде и кислорода на аноде. Растворенная соль обеспечивает достаточно высокую электропроводность раствора.

В отсутствие перемешивания и особенно при разделении в ванне катодного и анодного пространств у катода ионы K^+ и OH^- дают щелочь KOH . У анода накапливается

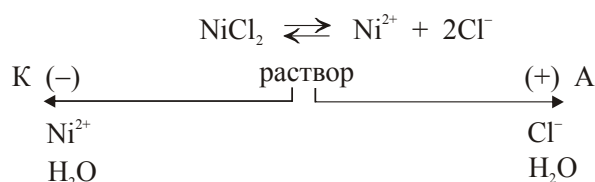
серная кислота вследствие наличия в растворе анионов SO_4^{2-} и катионов H^+ . Суммарное уравнение химической реакции, протекающей при электролизе с разделенными электродными пространствами, имеет вид:



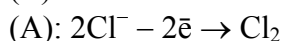
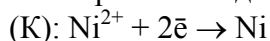
Контрольный вопрос. Какой из галогенов получают электролизом расплавленного электролита, а не раствора? Почему?

Пример 6. Напряжение электролиза раствора NiCl_2 с платиновыми электродами равно 1,85 В (условия стандартные). Условия электролиза таковы, что на катоде осаждается никель. Рассчитайте величину поляризационных и омических потерь.

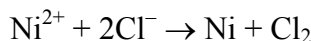
Решение. Данный случай относится к электролизу с нерастворимым анодом. Составляем схему процесса



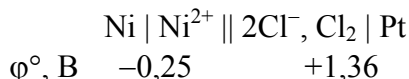
По условию на катоде восстанавливается никель. На аноде ионы Cl^- как анионы бескислородной кислоты окисляются раньше воды



и суммарно



Продукты электролиза образуют гальваническую пару, которая создает противо-эдс



Исходя из величин ОВ-потенциалов, анодом в этом элементе является никелевый электрод, катодом – хлорный. Величина стандартной эдс элемента составляет

$$E^\circ = \varphi_{\text{К}}^\circ - \varphi_{\text{А}}^\circ = 1,36 - (-0,25) = 1,61 \text{ В.}$$

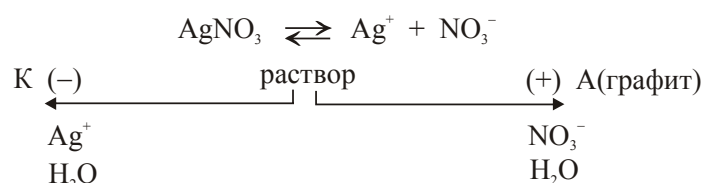
Это и есть потенциал разложения раствора NiCl_2 при стандартных, условиях. Как видно, действующее напряжение электролиза больше E° на 0,24 В ($1,85 - 1,61 = 0,24 \text{ В}$), что и составляет величину суммарных (поляризационных и омических) потерь при электролизе.

Электролиз с растворимым анодом

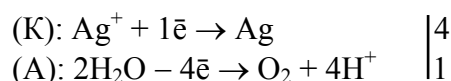
Если ОВ-потенциал металлического анода ниже, чем потенциал воды и других восстановителей, имеющих у анода, то окислению подвергается металл анода. В качестве растворимых электродов можно использовать многие металлы, даже такие малоактивные, как медь, серебро и другие.

Пример 7. Напишите уравнения электродных реакций, протекающих при электролизе водного раствора нитрата серебра: а) с графитовым анодом; б) с серебряным анодом.

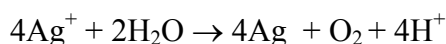
Решение. а) Составляем схему электролиза с графитовым (инертным) анодом



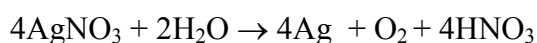
Серебро относится к группе металлов, имеющих значительно более высокий потенциал, чем потенциал воды ($\varphi_{\text{Ag}^+/\text{Ag}}^\circ = 0,80 \text{ В}$). Поэтому на катоде происходит восстановление катионов серебра. На аноде молекулы воды окисляются раньше кислородсодержащих кислотных остатков NO_3^- .



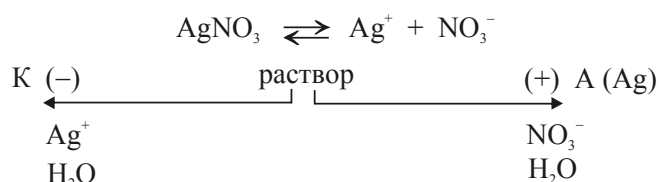
и суммарно



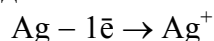
В молекулярном виде



б) Схема электролиза с серебряным анодом:



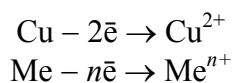
В этом случае на катоде протекает тот же процесс. Анодное окисление будет другим. Поскольку потенциал серебряного электрода ниже, чем у воды (особенно с учетом большого перенапряжения при анодном выделении кислорода) и анионов NO_3^- , происходит окисление материала анода



Контрольный вопрос. Составьте суммарное уравнение электролиза в последнем примере. Верно ли, что электролиз AgSO_4 с серебряным анодом сводится к переносу металла с анода на катод и что при этом концентрация электролита остается постоянной?

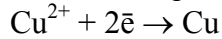
Электролиз с растворимым анодом широко используется в технике для получения чистых металлов, для нанесения металлических покрытий, для очистки меди, никеля, серебра и других металлов от примесей. Так, электрохимический способ очистки (рафинирования) "черновой" меди проводят электролизом раствора соли меди (+2), используя в качестве растворимого анода черновую медь, а в качестве катода – чистую медь.

Металлы примеси, являющиеся более активными, чем медь, при напряжении электролиза, достаточном для окисления меди, вместе с ней будут окисляться на аноде и переходить в раствор



где Me – металлическая примесь в черновой меди. Примеси благородных металлов, например, золота и серебра, не подвергаются в этом случае анодному растворению, и в ходе процесса оседают у анода, образуя анодный шлам, который периодически извлекают из электролитической ванны.

Катодному восстановлению подвергаются только ионы Cu^{2+} , как имеющие большее значение ОВ-потенциала, чем катионы примесей более активных металлов



В результате этих процессов на медном катоде осаждается чистая медь. Катионы металлов примесей с меньшим, чем у меди, ОВ-потенциалом накапливаются в растворе. В связи с этим электролит периодически меняют.

Количественные законы электролиза

Количественные соотношения электролиза находят свое отражение в законах М.Фарадея, которые можно сформулировать так:

а) Масса образующегося при электролизе вещества прямо пропорциональна количеству электричества, прошедшего через электролит;

б) При электролизе равные количества электричества приводят к превращению эквивалентных количеств веществ.

По существу, законы Фарадея являются формулировкой закона эквивалентов для электролиза: число эквивалентов вещества A , образовавшегося или разложенного при электролизе, равно числу эквивалентов пропущенного через электролит электричества:

$$n_{\text{экв}}(A) = n_{\text{экв}}(Q)$$

Эквивалентом электричества является элементарный заряд, равный заряду электрона или других однократно заряженных частиц. Отсюда следует, в частности, что эквивалентом электрона является сам электрон. Так как заряд одного моля электронов есть постоянная Фарадея $F = 9,65 \cdot 10^4$ Кл/моль, то число молей эквивалентов электричества равно

$$n_{\text{экв}}(Q) = \frac{Q}{F} = \frac{I \cdot \tau}{F}$$

где $Q = I \cdot \tau$ – количество электричества (заряд), Кл; I – ток, А; τ – время пропускания тока, с.

Пример 8. Кассетный магнитофон потребляет 150 мА тока. Найдите число молей эквивалентов электричества, которое должен выработать его источник питания за один час.

Решение. Применяя приведенное выше соотношение, получаем

$$n_{\text{экв}}(Q) = n_{\text{экв}}(\bar{e}) = \frac{I \cdot \tau}{F} = \frac{150 \cdot 10^{-3} \cdot 3600}{96500} = 5,6 \cdot 10^{-3} \text{ моль.}$$

Контрольные вопросы. Чему равен эквивалент иона с зарядом z ? Сколько молей эквивалентов вещества выделится на электроде после пропускания через электролитическую ячейку 96500 кулонов электричества?

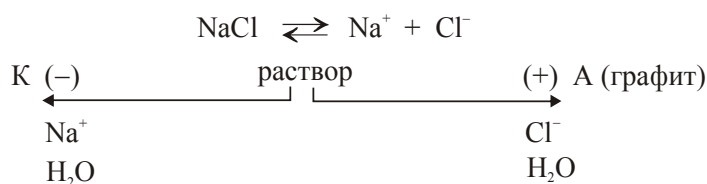
Используя известные выражения числа молей эквивалентов через массу m или объем V (для газа) веществ, получим следующие запись законов Фарадея:

$$\frac{m}{M_{\text{экв}}} = \frac{Q}{F}; \quad \frac{V}{V_{\text{экв}}} = \frac{Q}{F}$$

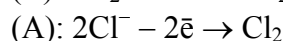
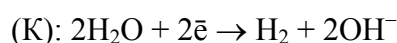
где $M_{\text{экв}}$ и $V_{\text{экв}}$ – соответственно молярная масса и объем эквивалента.

Пример 9. Рассчитайте массы, а для газообразных продуктов – и объемы при н.у. веществ, которые можно получить электролизом водного раствора хлорида натрия с инертным анодом при токе 4 А в течение 30 мин.

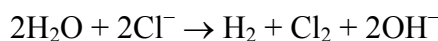
Решение. Составляем схему электролиза



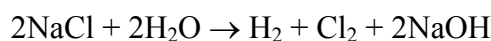
Натрий относится к группе металлов, имеющих значительно более низкий ОВ-потенциал ($\varphi_{\text{Na}^+/\text{Na}}^\circ = -2,71 \text{ В}$), чем вода. Поэтому на катоде молекулы воды восстанавливаются до водорода. На аноде окисляются бескислородные кислотные остатки – ионы хлора:



и суммарно



В молекулярном виде:



Как видно, в результате электролиза на катоде выделяется водород, на аноде – хлор, а в растворе у катода образуется NaOH. (Следует отметить, что электролиз растворов хлоридов щелочных металлов широко применяется в технике для получения важнейших продуктов: H_2 , Cl_2 и щелочей).

Используем закон Фарадея для расчета чисел моль эквивалентов веществ, образующихся при электролизе

$$n_{\text{экв}}(A) = n_{\text{экв}}(Q) = \frac{I \cdot \tau}{F} = \frac{4 \cdot 30 \cdot 60}{96500} = 0,0746 \text{ моль.}$$

Для расчета масс или объемов продуктов электролиза используем известные соотношения:

$$n_{\text{экв}}(A) = \frac{m(A)}{M_{\text{экв}}(A)} \text{ и } n_{\text{экв}}(A) = \frac{V(A)}{V_{\text{экв}}(A)},$$

откуда

$$m(A) = M_{\text{экв}}(A) \cdot n_{\text{экв}}(A) \text{ и } V(A) = V_{\text{экв}}(A) \cdot n_{\text{экв}}(A)$$

Поскольку $M_{\text{экв}}(\text{NaOH}) = 40,0 \text{ г/моль}$, $M_{\text{экв}}(\text{H}_2) = 1,00 \text{ г/моль}$, $M_{\text{экв}}(\text{Cl}_2) = 35,5 \text{ г/моль}$, получаем

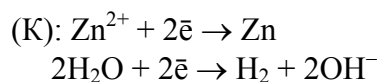
$$m(\text{NaOH}) = 40 \cdot 0,076 = 2,98 \text{ г}; m(\text{H}_2) = 1,00 \cdot 0,0746 = 0,0746 \text{ г}; m(\text{Cl}_2) = 35,5 \cdot 0,0746 = 2,65 \text{ г.}$$

Так как для водорода и хлора мольный объем эквивалентов одинаков и равен (при н.у.) $V_{\text{экв}} = 11,2 \text{ л/моль}$, то

$$V_0(\text{H}_2) = V_0(\text{Cl}_2) 11,2 \cdot 0,0746 = 0,836 \text{ л.}$$

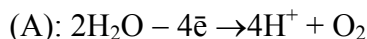
Пример 10. Рассчитайте, как изменится масса цинка в водном растворе $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$ при электролизе: а) с графитовым анодом, б) с цинковым анодом, если электролиз проводится в течение одного часа при токе 20 А, причем выход по току цинка на катоде составляет 60%, а на аноде – 100%.

Решение. а) На катоде в обоих случаях происходит восстановление как катионов цинка, так и молекулы воды, поскольку выход по току цинка меньше 100%



Масса цинка $m_p(\text{Zn})$ в растворе уменьшится за счет выделения его на катоде: $\Delta m_p(\text{Zn}) = -\Delta m_k(\text{Zn})$.

Процесс на аноде не связан с изменением количества цинка в растворе, так как в этом случае происходит окисление молекул воды, а не кислородсодержащих анионов NO_3^-



Для определения $m_p(\text{Zn})$ рассчитаем вначале число моль эквивалентов электричества, затраченного на электролиз:

$$n_{\text{эkv}}(Q) = \frac{I \cdot \tau}{F} = \frac{20 \cdot 3600}{96500} = 0,746 \text{ моль}$$

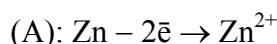
Из них на восстановление цинка расходуется 60%:

$$n_{\text{эkv}}^{\text{Zn}}(Q) = 0,746 \cdot 0,60 = 0,448 \text{ моль.}$$

Столько же, согласно закону Фарадея, должно восстановиться эквивалентов цинка. Так как $M_{\text{эkv}}(\text{Zn}) = 65,4/2 = 32,7$ г/моль, то изменение (уменьшение) массы цинка в растворе составит

$$\Delta m_p(\text{Zn}) = -\Delta m_k(\text{Zn}) = -32,7 \cdot 0,448 = -14,6 \text{ г.}$$

б) При электролизе с растворимым цинковым анодом восстановительные процессы на катоде будут такими же. Анодный процесс будет другим – в этом случае окисляется сам анод:



В результате этого процесса масса цинка в растворе увеличивается. Поскольку выход по току цинка на аноде равен 100%, то все затраченное на электролиз электричество расходуется на окисление цинка. Следовательно, масса цинка, перешедшего в раствор с анода, составит:

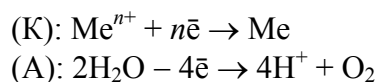
$$\Delta m_a(\text{Zn}) = 32,7 \cdot 0,746 = 24,4 \text{ г}$$

Итак, в данном случае раствор $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$ в электролитической ячейке пополняется ионами цинка за счет окисления анода и обедняется ими за счет восстановления катионов цинка на катоде. В итоге масса цинка в растворе возрастет на

$$\Delta m_p'(\text{Zn}) = \Delta m_a(\text{Zn}) - \Delta m_k(\text{Zn}) = 24,4 - 14,6 = 9,8 \text{ г.}$$

Пример 11. При электролизе с инертным анодом раствора сульфата металла (+2), проводившегося при токе 5 А в течение часа, на катоде выделилось 5,92 г металла. Какой это металл? Рассчитайте массу сульфата, разложенного при электролизе, и объем выделившегося кислорода (н.у.).

Решение. Уравнения электродных реакций, протекающих при электролизе, имеют вид



Используя закон Фарадея, определим молярную массу эквивалента металла

$$\begin{aligned} \frac{m(\text{Me})}{M_{\text{эkv}}(\text{Me})} &= \frac{Q}{F} = \frac{I \cdot \tau}{F} \\ M_{\text{эkv}}(\text{Me}) &= \frac{m(\text{Me}) \cdot F}{I \cdot \tau} = \frac{5,92 \cdot 96500}{5 \cdot 3600} = 31,8 \text{ г.} \end{aligned}$$

Поскольку фактор эквивалентности для металла (+2) равен 1/2, молярная масса его атомов равна

$$M(\text{Me}) = 31,8 \cdot 2 = 63,6 \text{ г/моль.}$$

Эта величина атомной массы соответствует меди. Итак, электролизу подвергался раствор сульфата меди CuSO_4 .

Так как молярная масса эквивалента CuSO_4 равна:

$$M_{\text{экв}}(\text{CuSO}_4) = \frac{M(\text{CuSO}_4)}{2} = \frac{159,5}{2} \text{ г/моль},$$

то масса сульфата, разложенного при электролизе, составляет

$$m(\text{CuSO}_4) = \frac{M_{\text{экв}}(\text{CuSO}_4) \cdot I \cdot \tau}{F} = \frac{79,75 \cdot 5 \cdot 3600}{96500} = 14,9 \text{ г}$$

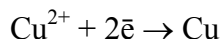
Объем кислорода (н.у.), выделяющегося на инертном аноде, находим по формуле

$$V(\text{O}_2) = \frac{V_{\text{экв}}(\text{O}_2) \cdot I \cdot \tau}{F} = \frac{5,6 \cdot 5 \cdot 3600}{96500} = 1,04 \text{ л}.$$

По количеству веществ, образующихся при электролизе, можно при помощи законов Фарадея рассчитать количество электричества, пропущенного через электролит. На этой идее основаны кулонометры – приборы для измерения электрического заряда, прошедшего по электрической цепи.

Пример 12. Через электрическую цепь, содержащую последовательно включенный медный кулонометр, в течение одного часа пропускали ток. В результате на катоде кулонометра выделилось 3,175 г меди. Определите количество пропущенного электричества и среднюю величину тока в цепи.

Решение. Медный кулонометр представляет собой электролитическую ячейку, содержащую раствор чистой соли меди, так что при пропускании тока на катоде с выходом 100% выделяется медь



По массе выделившейся меди легко рассчитать количество пропущенного электричества Q

$$\frac{m(\text{Cu})}{M_{\text{экв}}(\text{Cu})} = \frac{Q}{F}$$

Отсюда

$$Q = \frac{m(\text{Cu}) \cdot F}{M_{\text{экв}}(\text{Cu})}$$

Так как $M_{\text{экв}}(\text{Cu}) = 63,5/2 = 31,75$ г/моль, то

$$Q = \frac{3,175 \cdot 96500}{31,75} = 9650 \text{ Кл}.$$

Зная время электролиза, рассчитываем среднюю величину тока I :

$$I = \frac{Q}{\tau} = \frac{9650}{3600} = 2,68 \text{ А}.$$

20. ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА МЕТАЛЛОВ

Перечень умений: оценивать активность и устойчивость металлов в разных средах; составлять уравнения взаимодействия металлов с водой, растворами кислот, щелочей и солей; производить расчеты по этим уравнениям.

Большинство химических реакций с участием металлов являются окислительно-восстановительными, в которых роль восстановителя играет металл. Естественно, окислителем является вещество, с которым реагирует данный металл. С оценки окислительно-восстановительной активности металла (восстановителя) и реагента (окислителя) и необходимо начинать анализ возможности взаимодействия между ними.

Оценка активности металлов в разных средах

Восстановительная активность металла зависит не только от его природы, но и от той среды, в которую он помещен.

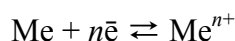
В качестве количественной характеристики окислительно-восстановительных свойств систем Me^{n+}/Me обычно рассматривают величины их стандартных окислительно-восстановительных потенциалов φ° (электродных потенциалов металлов). В соответствии с ростом значений φ° строят ряд, называемый электрохимическим рядом напряжений металлов (табл. 1). Чем больше величина φ° в этом ряду, тем более активными восстановителями в паре Me^{n+}/Me являются атомы металла, а их катионы – более активными окислителями. Однако не во всех случаях стандартный электрохимический ряд позволяет правильно сравнивать ОВ-активность металлов.

Таблица 1

Стандартные электродные потенциалы металлов
(электрохимический ряд напряжений металлов)

Полуреакция окисления	φ° , В	Полуреакция окисления	φ° , В
$K - 1\bar{e} \rightarrow K^+$	-2,93	$Cd - 2\bar{e} \rightarrow Cd^{2+}$	-0,40
$Ba - 2\bar{e} \rightarrow Ba^{2+}$	-2,90	$Co - 2\bar{e} \rightarrow Co^{2+}$	-0,28
$Ca - 2\bar{e} \rightarrow Ca^{2+}$	-2,87	$Ni - 2\bar{e} \rightarrow Ni^{2+}$	-0,25
$Na - 1\bar{e} \rightarrow Na^+$	-2,71	$Sn - 2\bar{e} \rightarrow Sn^{2+}$	-0,14
$Mg - 2\bar{e} \rightarrow Mg^{2+}$	-2,36	$Pb - 2\bar{e} \rightarrow Pb^{2+}$	-0,13
$Be - 2\bar{e} \rightarrow Be^{2+}$	-1,85	$H_2 - 2\bar{e} \rightarrow 2H^+$	0,00
$Al - 3\bar{e} \rightarrow Al^{3+}$	-1,66	$Cu - 2\bar{e} \rightarrow Cu^{2+}$	+0,34
$Mn - 2\bar{e} \rightarrow Mn^{2+}$	-1,18	$Ag - 1\bar{e} \rightarrow Ag^+$	+0,80
$Zn - 2\bar{e} \rightarrow Zn^{2+}$	-0,76	$Hg - 2\bar{e} \rightarrow Hg^{2+}$	+0,85
$Cr - 3\bar{e} \rightarrow Cr^{3+}$	-0,74	$Au - 3\bar{e} \rightarrow Au^{3+}$	+1,50
$Fe - 2\bar{e} \rightarrow Fe^{2+}$	-0,44	$Au - 1\bar{e} \rightarrow Au^+$	+1,69

Величина стандартного электродного потенциала соответствует равновесию процесса



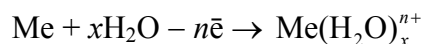
на границе металл – раствор при стандартной концентрации катионов металла, равной 1 моль/л. При отклонении этой концентрации от стандартной величина ОВ-потенциала φ изменяется в соответствии с уравнением Нернста:

$$\varphi = \varphi^\circ + \frac{0,059}{n} \lg[Me^{n+}]$$

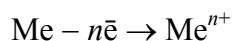
Как видно, увеличение $[Me^{n+}]$ приводит к повышению потенциала, а уменьшение – к его понижению.

Учитывая это, при оценке восстановительной активности металлов необходимо обращать внимание на состав реакционной системы. Если она содержит частицы, способные значительно изменить концентрацию катионов металла, то это может привести к существенному изменению ОВ-потенциала и ОВ-активности металла.

Кислая среда ($pH < 7$). В кислой среде металл, дающий растворимую соль, находится в виде гидратированных ионов $Me(H_2O)_x^{n+}$. Уравнение полуреакции окисления имеет вид

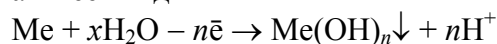


или упрощенно



Стандартный электрохимический ряд (табл.1) в этом случае достаточно хорошо отражает сравнительную ОВ-активность металлов.

Нейтральная среда (pH = 7). В области pH ≈ 7 окисленной формой многих металлов является нерастворимый или мало растворимый в воде гидроксид Me(OH)_n (для некоторых металлов, имеющих непрочный гидроксид, – оксид). В этом случае уравнение полуреакции окисления металла имеет вид



В результате связывания катионов металла гидроксид-ионами OH⁻ концентрация Meⁿ⁺ значительно снижается – тем значительнее, чем менее растворимым и более слабым является гидроксид Me(OH)_n. Поэтому такие металлы имеют в нейтральной среде более низкие потенциалы и являются более активными восстановителями, чем в кислой среде.

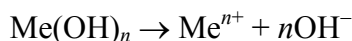
В табл.2 приведены величины электродных потенциалов некоторых металлов в нейтральной среде. Значения потенциалов в табл.2 не являются стандартными. Они рассчитаны для pH = 7, т.е. для нестандартной концентрации ионов водорода: [H⁺] = 10⁻⁷ моль/л. Обратите внимание, что приведенный ряд во многом отличается от стандартного электрохимического ряда. Например, в нейтральной среде хром становится активнее цинка, а олово – железа.

Таблица 2

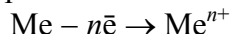
Электродные потенциалы металлов
в нейтральной среде (pH=7)

Полуреакция окисления	φ, В
K – 1ē → K ⁺	-2,93
Mg + 2H ₂ O – 2ē → Mg(OH) ₂ + 2H ⁺	-2,28
Be + 2H ₂ O – 2ē → Be(OH) ₂ + 2H ⁺	-2,23
Sc + 3H ₂ O – 3ē → Be(OH) ₃ + 3H ⁺	-1,78
Al + 3H ₂ O – 3ē → Al(OH) ₃ + 3H ⁺	-1,89
Ti + H ₂ O – 2ē → TiO + 2H ⁺	-1,72
2V + 2H ₂ O – 4ē → V ₂ O ₂ + 4H ⁺	-1,23
Mn + 2H ₂ O – 2ē → Mn(OH) ₂ + 2H ⁺	-1,14
Cr + 3H ₂ O – 3ē → Cr(OH) ₃ + 3H ⁺	-1,07
Ga + 3H ₂ O – 3ē → Ga(OH) ₃ + 3H ⁺	-0,83
Zn + 2H ₂ O – 2ē → Zn(OH) ₂ + 2H ⁺	-0,81
W + 2H ₂ O – 4ē → WO ₂ + 4H ⁺	-0,53
Sn + 2H ₂ O – 2ē → Sn(OH) ₂ + 2H ⁺	-0,51
Fe + 2H ₂ O – 2ē → Fe(OH) ₂ + 2H ⁺	-0,46
H ₂ – 2ē → 2H ⁺	-0,41
Cd + 2H ₂ O – 2ē → Cd(OH) ₂ + 2H ⁺	-0,41
Co + 2H ₂ O – 2ē → Co(OH) ₂ + 2H ⁺	-0,32
Ni + 2H ₂ O – 2ē → Ni(OH) ₂ + 2H ⁺	-0,30
Pb + 2H ₂ O – 2ē → Pb(OH) ₂ + 2H ⁺	-0,14
2Bi + 3H ₂ O – 6ē → Bi ₂ O ₃ + 6H ⁺	-0,04
Cu + 2H ₂ O – 2ē → Cu(OH) ₂ + 2H ⁺	+0,20
Hg + H ₂ O – 2ē → HgO + 2H ⁺	+0,51
Pt + 2H ₂ O – 2ē → Pt(OH) ₂ + 2H ⁺	+0,57
2Ag + H ₂ O – 2ē → Ag ₂ O + 2H ⁺	+0,76
2Au + 3H ₂ O – 6ē → Au ₂ O ₃ + 6H ⁺	+1,04

Щелочные и щелочно-земельные металлы образуют хорошо растворимые в воде и практически полностью диссоциированные гидроксиды (щелочи)

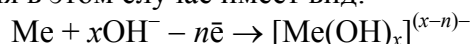


и для них суммарное уравнение полуреакции окисления



такое же, как и в кислой среде (объясните, почему этот вывод справедлив и для щелочной среды). Следовательно, восстановительная активность щелочных и щелочно-земельных металлов во всех средах – кислой, нейтральной и щелочной – может быть охарактеризована значениями их ОВ-потенциалов в стандартном электрохимическом ряду (табл.1).

Щелочная среда (pH > 7). Высокая концентрация ионов OH^- щелочной среде способствует образованию комплексных анионов $[\text{Me}(\text{OH})_x]^{(x-n)-}$, где x – число OH^- ионов, n – степень окисления металла. Насыщенные гидроксокомплексы характерны для металлов, гидроксиды которых проявляют амфотерные свойства (Be, Al, Zn, Sn, Pb и другие). Полуреакция окисления в этом случае имеет вид:



При образовании гидроксокомплексов обычно происходит более прочное связывание катиона металла Me^{n+} , чем при образования гидроксида в нейтральной среде. Это приводит к значительному поижению ОВ-потенциала металла (табл.3). Поэтому все указанные металлы как восстановители существенно более активны в щелочной среде, чем в нейтральной и кислой (сравните данные табл.1, 2, 3).

Приведенные в табл.3 значения потенциалов необходимо использовать при выяснении отношения металлов к реагентам в щелочной среде.

Таблица 3

Электродные потенциалы
некоторых металлов в щелочной среде (pH=14)

Полуреакция окисления	φ , В
$\text{Be} + 4\text{OH}^- - 2\bar{e} \rightarrow [\text{Be}(\text{OH})_4]^{2-}$	-2,62
$\text{Al} + 4\text{OH}^- - 3\bar{e} \rightarrow [\text{Al}(\text{OH})_4]^-$	-2,35
$\text{Zn} + 4\text{OH}^- - 2\bar{e} \rightarrow [\text{Zn}(\text{OH})_4]^{2-}$	-1,22
$\text{Sn} + 4\text{OH}^- - 2\bar{e} \rightarrow [\text{Sn}(\text{OH})_4]^{2-}$	-0,91
$\text{H}_2 - 2\bar{e} \rightarrow 2\text{H}^+$	-0,83
$\text{Pb} + 4\text{OH}^- - 2\bar{e} \rightarrow [\text{Pb}(\text{OH})_4]^{2-}$	-0,54

Влияние комплексообразования на величину электродного потенциала металла

Образование гидроксокомплексов является частным случаем комплексообразования. Понижение электродного потенциала металла происходит и в случаях, когда раствор содержит другие лиганды (не только OH^-), способные с катионом металла образовать устойчивый комплекс. Такими лигандами являются анионы CN^- , Br^- , Cl^- , I^- , молекулы NH_3 и др.

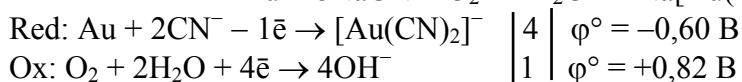
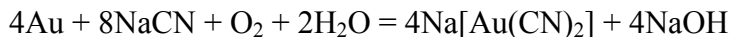
Ниже в качестве примера приведены величины стандартного электродного потенциала для системы Au^+/Au в средах с различными лигандами

	φ° , В
$[\text{Au}(\text{H}_2\text{O})_x]^+ + \bar{e} \rightleftharpoons \text{Au} + x\text{H}_2\text{O}$	+1,69
$[\text{AuBr}_2]^- + \bar{e} \rightleftharpoons \text{Au} + 2\text{Br}^-$	+0,96
$[\text{Au}(\text{CN})_2]^- + \bar{e} \rightleftharpoons \text{Au} + 2\text{CN}^-$	-0,60

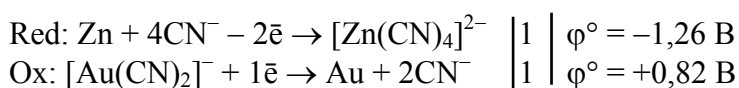
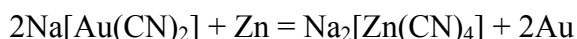
Как видно, замена молекул воды в гидратированном ионе золота на лиганды Br^- и CN^- , образующие с катионом Au^+ устойчивые (особенно цианидные) комплексы,

приводит к резкому – более чем на два вольта для цианид-ионов – понижению электродного потенциала металла. В результате золото в водном растворе, содержащем лиганды CN^- , становится довольно активным металлом.

Это обстоятельство используется, например, при извлечении золота из руд. Если руду, содержащую золото, обработать раствором цианида натрия NaCN , то в присутствии кислорода происходит окисление золота с образованием комплексных анионов $[\text{Au}(\text{CN})_2]^-$:



Как видно, благодаря уменьшению ОБ-потенциала золота его окисление кислородом становится термодинамически возможным. Из полученного раствора золото восстанавливают цинком:



В табл.4 приведены величины стандартных потенциалов ряда металлов в равновесии с образованными ими комплексными ионами.

Таблица 4

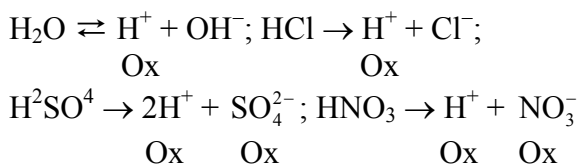
Стандартные электродные потенциалы некоторых d-элементов, катионы которых связаны в комплексные ионы

Система	φ° , В
$[\text{Zn}(\text{CN})_4]^{2-} + 2\bar{e} \rightleftharpoons \text{Zn} + 4\text{CN}^-$	-1,26
$[\text{Zn}(\text{NH}_3)_4]^{2+} + 2\bar{e} \rightleftharpoons \text{Zn} + 4\text{NH}_3$	-1,03
$[\text{Cd}(\text{CN})_4]^{2-} + 2\bar{e} \rightleftharpoons \text{Cd} + 4\text{CN}^-$	-1,03
$[\text{Cd}(\text{NH}_3)_4]^{2+} + 2\bar{e} \rightleftharpoons \text{Cd} + 4\text{NH}_3$	-0,60
$[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{2+} + 2\bar{e} \rightleftharpoons \text{Co} + 6\text{NH}_3$	-0,42
$[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6]^{2+} + 2\bar{e} \rightleftharpoons \text{Ni} + 6\text{NH}_3$	-0,47
$[\text{Cu}(\text{CN})_2]^- + 1\bar{e} \rightleftharpoons \text{Cu} + 2\text{CN}^-$	-0,43
$[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+} + 2\bar{e} \rightleftharpoons \text{Cu} + 4\text{NH}_3$	-0,05
$[\text{Cu}(\text{NH}_3)_2]^+ + 1\bar{e} \rightleftharpoons \text{Cu} + 2\text{NH}_3$	-0,12
$[\text{Ag}(\text{CN})_2]^- + 1\bar{e} \rightleftharpoons \text{Ag} + 2\text{CN}^-$	-0,31
$[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+ + 1\bar{e} \rightleftharpoons \text{Ag} + 2\text{NH}_3$	+0,57
$[\text{Hg}(\text{CN})_4]^{2-} + 2\bar{e} \rightleftharpoons \text{Hg} + 4\text{CN}^-$	-0,37
$[\text{HgI}_4]^{2-} + 2\bar{e} \rightleftharpoons \text{Hg} + 4\text{I}^-$	-0,01
$[\text{HgCl}_4]^{2-} + 2\bar{e} \rightleftharpoons \text{Hg} + 4\text{Cl}^-$	+0,48
$[\text{Au}(\text{CN})_2]^- + 1\bar{e} \rightleftharpoons \text{Au} + 2\text{CN}^-$	-0,60
$[\text{AuBr}_2]^- + 1\bar{e} \rightleftharpoons \text{Au} + 2\text{Br}^-$	+0,96
$[\text{AuBr}_4]^- + 3\bar{e} \rightleftharpoons \text{Au} + 4\text{Br}^-$	+0,87
$[\text{AuCl}_4]^- + 3\bar{e} \rightleftharpoons \text{Au} + 4\text{Cl}^-$	+1,0

Таким образом, активность атомов металлов как восстановителей и их катионов как окислителей существенно зависит от среды, в которой находится металл.

Оценка активности окислителей

Ниже указаны ионы, являющиеся потенциальными окислителями (Ох) в следующих реагентах



Как видно, окислительные свойства воды и соляной кислоты обусловлены только ионами водорода H^+ . Активность этого окислителя зависит от величины рН раствора

$$\varphi_{2\text{H}^+/\text{H}_2} = -0,059 \text{ рН}$$

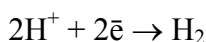
(При рН = 0, т.е. в сильноокислом растворе, $\varphi_{2\text{H}^+/\text{H}_2}^0 = 0,0 \text{ В}$, в нейтральной среде (рН = 7) $\varphi_{2\text{H}^+/\text{H}_2} = -0,41 \text{ В}$, а в сильнощелочной (рН = 14) потенциал понижается до $\varphi_{2\text{H}^+/\text{H}_2} = -0,83 \text{ В}$.)

Серная и азотная кислоты содержат по два потенциально возможных окислителя: катионы водорода и анионы кислотных остатков. Последние проявляют окислительные свойства за счет серы и азота, имеющих высшие степени окисления (S^{+6} и N^{+5}).

В серной кислоте в зависимости от условий окислителем может быть либо H^+ (разбавленная кислота), либо кислотный остаток (концентрированная). В азотной кислоте окислительная активность NO_3^- значительно выше, чем H^+ . Поэтому и разбавленная, и концентрированная HNO_3 окисляет металлы анионом NO_3^- .

Из этого следуют такие выводы:

а) В реакциях металлов с водой, растворами соляной и разбавленной серной кислот одним из продуктов реакции является молекулярный водород:



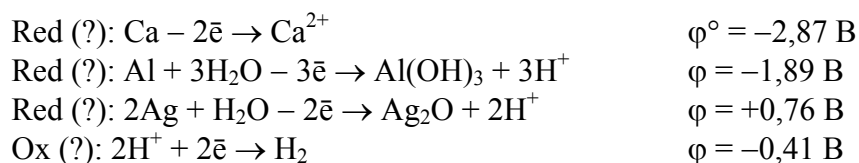
б) При взаимодействии металлов с азотной (разбавленной и концентрированной) и концентрированной серной кислотами свободный водород, как правило, не выделяется. Катионы водорода в этих реакциях переходят в молекулы воды.

Оценка активности металла (восстановителя) и реагента (окислителя) необходима для выяснения термодинамической возможности взаимодействия между ними, условием которого является убыль энергии Гиббса ($\Delta G < 0$). Для ОВР это равнозначно положительному значению э.д.с реакции E : $E > 0$ или, что то же, условию: $\varphi_{\text{Ох}} > \varphi_{\text{Red}}$.

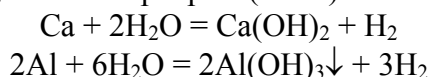
Однако, термодинамическая возможность реакции сама по себе еще не означает, что она будет протекать с достаточной скоростью. Все рассматриваемые реакции являются гетерогенными и протекают на поверхности металла. От того, накапливаются ли продукты реакции на этой поверхности, зависит наличие контакта между металлом и реагентом, что и определяет в конечном счете скорость процесса. Если поверхность металла покрывается плотными пленками продуктов реакции (оксидными, гидроксидными, солевыми и другими), то подвод реагента к металлу затрудняется и реакция затормаживается или практически прекращается. О таких реакциях говорят, что они протекают в первый момент.

Пример 1. Взаимодействуют ли с водой следующие металлы: серебро, алюминий, кальций?

Решение. Используя табл. 1 и 2, составляем уравнения предполагаемых полуреакций для рассматриваемых взаимодействий (в каждом из них окислителем Ох является вода):



Сравнение потенциалов взятых металлов и ионов H^+ в нейтральной среде показывает, что термодинамически возможно взаимодействие воды с кальцием и алюминием ($E = (\varphi_{\text{Ох}} - \varphi_{\text{Red}}) > 0$), но не с серебром ($E < 0$)



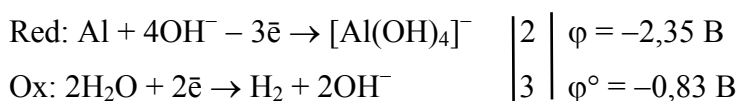
Однако учитывая растворимость образующихся продуктов, заключаем, что с алюминием реакция практически не будет протекать, так как $\text{Al}(\text{OH})_3$ нерастворим и поэтому тормозит реакцию на поверхности металла. Гидроксид кальция растворим в воде и переходит в раствор, что обеспечивает постоянный контакт между реагирующими веществами.

Обобщая рассмотренный пример, можно прийти к выводу, что с водой взаимодействуют металлы, имеющие $\varphi < -0,41$ В, причем гидриды этих металлов должны быть растворимы в воде. Этим двум условиям удовлетворяют щелочные, щелочно-земельные и некоторые другие металлы, например, лантан и таллий.

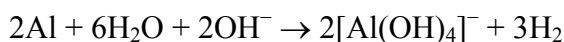
Пример 2. Почему алюминий растворяется в растворе щелочи?

Решение. В сильнощелочном растворе, в отличие от воды, окисленная форма алюминия представляет собой не нерастворимый гидроксид $\text{Al}(\text{OH})_3$, а хорошо растворимый гидроксоалюминат $[\text{Al}(\text{OH})_4]^-$ или $[\text{Al}(\text{OH})_6]^{3-}$. Это объясняется амфотерным характером гидроксида алюминия, т.е. способностью алюминия, в зависимости от рН, находиться в водном растворе как в виде катионов (основных остатков), так и анионов (кислотных остатков).

Уравнения полуреакций взаимодействия с водой имеют вид



и уравнение ОВР



Эта реакция термодинамически возможна: $E^{\circ} = -0,83 - (-2,35) = +1,52 \text{ В} > 0$. Кроме того, она не тормозится нерастворимым продуктом и протекает с достаточной скоростью.

Таким образом, как видно из решения примеров 1 и 2, алюминий практически устойчив в воде, но не устойчив в щелочах.

В учебной литературе реакцию алюминия с водным раствором щелочи часто представляют по стадиям:

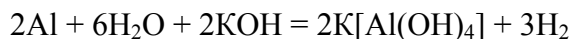
а) взаимодействие металла с водой



б) растворение амфотерного гидроксида щелочью



и суммарно

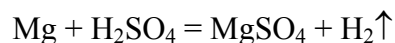


В такой интерпретации роль щелочи сводится к устранению с поверхности металла нерастворимого гидроксида, препятствующего дальнейшему взаимодействию металла с водой. Однако не следует думать, что на поверхности металла действительно сначала накапливается, а затем растворяется слой нерастворимого гидроксида. Фактически там сразу же образуются алюминат-ионы.

Можно заключить, что с растворами щелочей взаимодействуют (кроме металлов, реагирующих с растворителем – водой) металлы с $\varphi < -0,83$ В (при $\text{pH} = 14$), причем гидроксиды этих металлов должны быть амфотерны. Пять наиболее часто встречающихся из таких металлов указаны в табл.3.

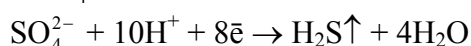
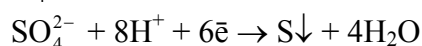
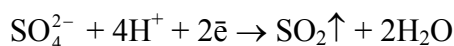
Пример 3. Составьте уравнения реакций меди и магния с разбавленной и концентрированной серной кислотой.

Решение. В разбавленной H_2SO_4 , как и в воде, окислителем являются катионы H^+ , но их концентрация в этом случае значительно выше и поэтому можно принять, что $\varphi_{2\text{H}^+/\text{H}_2} \approx 0,0$ В. Учитывая, что потенциалы систем Cu^{2+}/Cu и Mg^{2+}/Mg соответственно равны $+0,34$ и $-2,37$ В, приходим к заключению, что, с термодинамической точки зрения, с разбавленной H_2SO_4 из данных двух металлов может взаимодействовать только магний



Образующийся сульфат магния растворим в воде и не накапливается на поверхности металла. Поэтому эта реакция не тормозится ее продуктами.

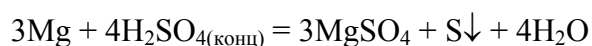
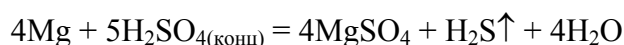
В концентрированной H_2SO_4 окислителем является S^{+6} в кислотном остатке. Это довольно активный окислитель – особенно, если учесть, что в концентрированной серной кислоте образуются также, другие анионы, имеющие значительно больший ОВ-потенциал. Поэтому с концентрированной H_2SO_4 взаимодействуют даже такие малоактивные металлы, как медь, серебро и ртуть. Продуктами взаимодействия являются сульфат металла, вода и восстановленная форма окислителя, причем разная в зависимости от активности металла: SO_2 – в случае малоактивного металла; S и H_2S – если металл активный



Конечно, нет резкой границы, разделяющей активные и малоактивные металлы. К последним условно можно отнести металлы, расположенные в ряду напряжений, начиная примерно с кадмия.

Чаще всего при взаимодействии металла (особенно активного) с концентрированной H_2SO_4 образуется не один, а смесь нескольких продуктов восстановления серной кислоты – в разном количественном соотношении в зависимости от активности металла и концентрации кислоты. В учебных задачах требуется обычно указать преимущественный продукт восстановления.

Исходя из этого, магний как очень активный металл при взаимодействии с концентрированной серной кислотой образует в основном H_2S и серу, а медь – SO_2

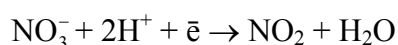


Контрольный вопрос. Почему свинец не растворяется в воде, плохо растворяется в соляной кислоте, практически нерастворим в разбавленной серной, но растворяется в слабой уксусной кислоте?

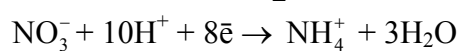
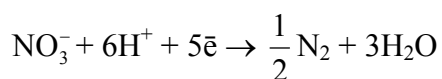
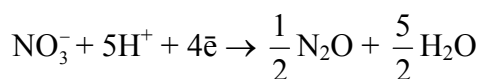
Пример 4. Какой азотной кислоты – разбавленной или концентрированной – потребуется больше для растворения одной и той же навески серебра?

Решение. В азотной кислоте окислителем является нитрат-ион NO_3^- . Это сильный окислитель с ОВ-потенциалом от 0,8 до 1,0 В. Кроме того, нитраты практически всех металлов растворимы. Поэтому азотная кислота – лучший растворитель металлов.

Продуктами реакции являются нитрат металла, вода и один из продуктов восстановления азотной кислоты. Если HNO_3 концентрированная, то она восстанавливается преимущественно до NO_2 практически независимо от активности металла

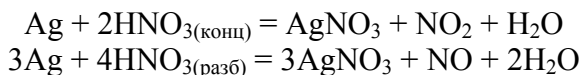


Разбавленная азотная кислота восстанавливается тем глубже (до более низких степеней окисления азота), чем активнее металл



} (для активных Me)

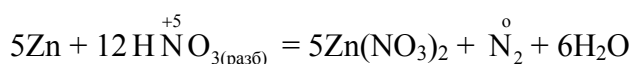
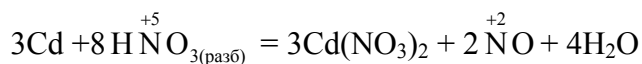
Исходя из этого, серебро, как малоактивный металл, действует с HNO_3 следующим образом

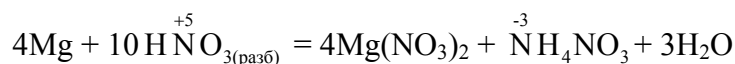


Согласно этим уравнениям, на один моль атомов серебра требуется 2 моль HNO_3 концентрированной и 4/3 моль HNO_3 разбавленной. Как видно, если иметь в виду число моль HNO_3 , то в концентрированной кислоте их требуется больше, чем в разбавленной. Но это не означает, конечно, что и по объему концентрированной кислоты потребуется больше, чем разбавленной.

При взаимодействии металлов с разбавленной азотной кислотой, как и с концентрированной серной, обычно образуются смеси различных продуктов ее восстановления. Чем активнее металл, тем больше в смеси продуктов доля соединений с более низкой степенью окисления азота, т.е. более глубоко восстановленных форм окислителя. При взаимодействии с малоактивными металлами, расположенными в ряду напряжений, начиная примерно с кадмия, основным продуктом восстановления разбавленной азотной кислоты является NO ; при взаимодействии с более активными металлами, например, цинком, марганцем, бериллием – N_2O или N_2 , а при взаимодействии с очень активными металлами, например, с магнием – аммиак NH_3 , который, взаимодействуя с азотной кислотой, переходит в нитрат аммония NH_4NO_3 .

Эти рекомендации и следует использовать при составлении конкретных уравнений реакций. Например





Контрольный вопрос. Почему при взаимодействии металлов с соляной кислотой водород выделяется, с азотной – водород не выделяется, а с серной – выделяется, если кислота разбавленная, или не выделяется, если кислота концентрированная?

Таблица 5

Продукты взаимодействия металлов с водой,
водными растворами щелочей и кислот при комнатной температуре

	Группы металлов				
	I	II	III	IV	V
H ₂ O	щелочь + H ₂	–*	–	–	–
H ₂ O + OH [–] (щелочь)	щелочь + H ₂	для Be, Al, Zn, Sn, Pb [Me(OH) _x] ^{(x-n)–} + H ₂		–	–
HCl, H ₂ SO _{4(разб)}	хлорид сульфат** + H ₂			–	–
H ₂ SO _{4(конц)}	сульфат + H ₂ O + (H ₂ S); S; SO ₂		SO ₂	–	–
HNO _{3(конц)}	нитрат (иногда гидроксид или оксид)*** + H ₂ O + NO ₂ (N ₂ ; N ₂ O) NO ₂				–
HNO _{3(разб)}	NH ₃ (NH ₄ NO ₃)	нитрат + H ₂ O + (NH ₄ NO ₃); N ₂ ; N ₂ O		NO	–

Примечания: * – прочерк в таблице означает отсутствие взаимодействия;

** – при условии, что хлорид или сульфат металла растворим;

*** – некоторые металлы при взаимодействии с концентрированной HNO₃ окисляются до гидроксидов (V, Re, Tc и др.) или оксидов (Ti).

Обобщая рассмотренный выше материал, можно условно разделить все металлы по их активности, оцениваемой по величине стандартного электродного потенциала, на следующие пять групп:

I группа	–	очень активные металлы	$\varphi^\circ < -2,5 \text{ В}$
II группа	–	активные металлы	$-2,5 \text{ В} < \varphi^\circ < -0,7 \text{ В}$
III группа	–	малоактивные металлы	$-0,7 \text{ В} < \varphi^\circ < 0,0 \text{ В}$
IV группа	–	неактивные металлы	$0,0 \text{ В} < \varphi^\circ < +1,0 \text{ В}$
V группа	–	благородные металлы	$+1,0 \text{ В} < \varphi^\circ$

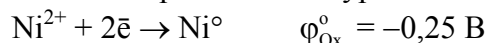
В таблице 5, удобной для учебных целей, показаны возможность протекания и продукты реакции металлов различных групп с водой и водными растворами кислот и щелочей.

Пример 5. Возможна ли реакция между железом и водным раствором сульфата никеля?

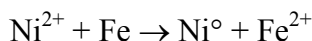
Решение. Применяя стандартный подход к решению этой задачи, рассмотрим величины ОВ-потенциалов. Атомы железа в этой реакции являются восстановителем. На роль окислителя "претендуют" катионы Ni²⁺ и анионы SO₄^{2–}. Активность окислителя Ni²⁺ оценивается величиной $\varphi^\circ = -0,25 \text{ В}$. Окислительные свойства анионов SO₄^{2–} в нейтральной среде, в отличие от кислой, практически не проявляются из-за

существенного понижения ОВ-потенциала при повышении рН и высокого перенапряжения восстановления этого иона.

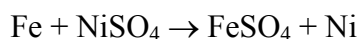
Исходя из этого, в рассматриваемой реакции окислителем являются катионы Ni^{2+} , имеющие более высокий ОВ потенциал. Уравнения полуреакций:



и суммарно



или в молекулярном виде



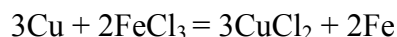
Стандартная э.д.с реакции составляет

$$E^{\circ} = \varphi_{\text{Ox}}^{\circ} - \varphi_{\text{Red}}^{\circ} = -0,23 - (-0,44) = +0,19 \text{ В.}$$

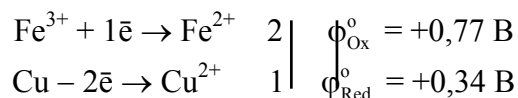
Таким образом, как следует из последнего примера, металл вытесняет другие металлы, стоящие за ним в электрохимическом ряду напряжений, из растворов их солей.

Пример 6. Можно ли раствор хлорида железа(III) FeCl_3 хранить в медной таре?

Решение. Если исходить из положения металлов в ряду напряжений ($\varphi_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}}^{\circ} = -0,04$ В, $\varphi_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}}^{\circ} = +0,34$ В), то реакция



представляется термодинамически невозможной ($\varphi_{\text{Ox}}^{\circ} < \varphi_{\text{Red}}^{\circ}$). Но окислитель Fe^{3+} может восстановиться не только до свободного железа, но и до катиона Fe^{2+} . Потенциал системы $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ (+0,77 В) выше, чем у меди, и взаимодействие становится возможным, но с образованием других веществ:

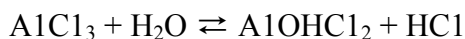


Как видно, в медной таре раствор FeCl_3 хранить нельзя – в таком растворе медь неустойчива.

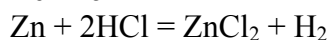
Пример 7. Возможна ли реакция цинка с раствором хлорида алюминия?

Решение. Казалось бы, такая реакция невозможна. Цинк не вытесняет алюминий из его соли, как следует из положения этих металлов в ряду напряжений ($\varphi_{\text{Al}^{3+}/\text{Al}}^{\circ} = -1,66$ В, $\varphi_{\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}}^{\circ} = -0,76$ В).

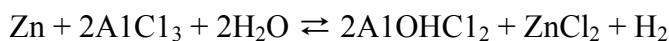
Но все же цинк в растворе AlCl_3 растворяется. Дело в том, что он взаимодействует не с катионами Al^{3+} , а с соляной кислотой – продуктом гидролиза хлорида алюминия



Цинк взаимодействует по уравнению



Суммарное уравнение процесса растворения цинка

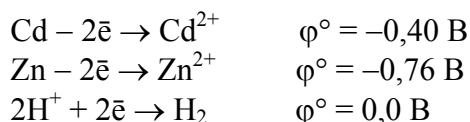


(Может ли в результате такого взаимодействия образоваться гидроксид алюминия? Напишите соответствующие уравнения реакций.)

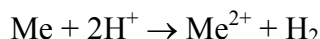
Контрольный вопрос. Объясните, почему алюминий взаимодействует с раствором соды Na_2CO_3 ? Составьте уравнения протекающих реакций.

Пример 8. Как зависит устойчивость кадмия и цинка в водных растворах от величины pH?

Решение. В кислой среде ($\text{pH} < 7$) оба металла находятся в водном растворе в виде катионов Cd^{2+} и Zn^{2+} . Уравнения полуреакций их взаимодействий имеют вид

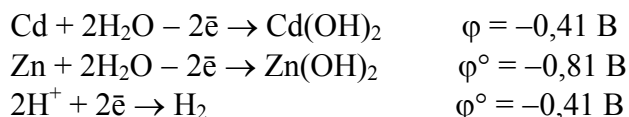


Как видно, и для кадмия, и для цинка термодинамически возможно взаимодействие с ионами H^+



Скорость этой гетерогенной реакции пропорциональна концентрации катионов водорода, а она тем ниже, чем больше pH раствора. Поэтому в кислой среде оба металла неустойчивы, но с ростом pH скорость их растворения будет уменьшаться.

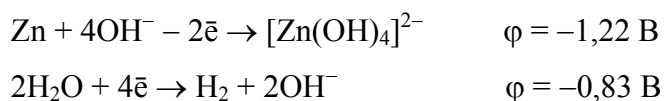
В области pH, близкой к 7, окисленной формой рассматриваемых металлов являются гидроксиды $\text{Cd}(\text{OH})_2$ и $\text{Zn}(\text{OH})_2$. С учетом этого уравнения полуреакций принимают вид:



Как видно, потенциалы и металлов, и воды понизились в нейтральной среде по сравнению с кислой. Обе реакции термодинамически возможны, но их протекание тормозится вследствие образования на поверхности металлов нерастворимых продуктов. Поэтому и цинк, и кадмий практически не взаимодействуют со средой при $\text{pH} \approx 7$.

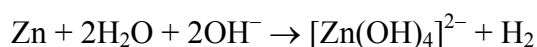
В щелочных растворах ($\text{pH} > 7$) окисленной формой кадмия является, как и в нейтральной среде, гидроксид $\text{Cd}(\text{OH})_2$. Последний не растворяется в воде и не взаимодействует с раствором щелочи. Поэтому нерастворимый продукт обеспечивает устойчивость кадмия как в воде, так и в растворе щелочи.

Этого нельзя сказать о цинке, гидроксид которого амфотерен. Поэтому окисленная форма цинка в щелочном растворе представляет собой растворимый гидроксокомплекс $[\text{Zn}(\text{OH})_4]^{2-}$. С учетом этого уравнения полуреакций имеют вид



Как видно, потенциал цинка в щелочной среде, по сравнению с нейтральной и, тем более, кислой, резко понижается и, хотя потенциал окислителя тоже понижается, реакция между цинком и раствором щелочи термодинамически возможна. Реакция проходит до конца, так как образующийся на поверхности цинка растворимый гидроксокомплекс щелочного металла не препятствует ее протеканию.

Суммарное уравнение реакции имеет вид:



Скорость этого процесса, как видно из уравнения, пропорциональна концентрации ионов OH^- в растворе. Поэтому устойчивость цинка в сильнощелочных растворах понижается с увеличением pH.

Таким образом, устойчивость кадмия в водных растворах повышается с ростом рН, достигая предельного значения в области рН ≈ 7 , а устойчивость цинка сначала повышается с ростом рН до рН ≈ 7 , а при рН > 7 – понижается (рис.1.).

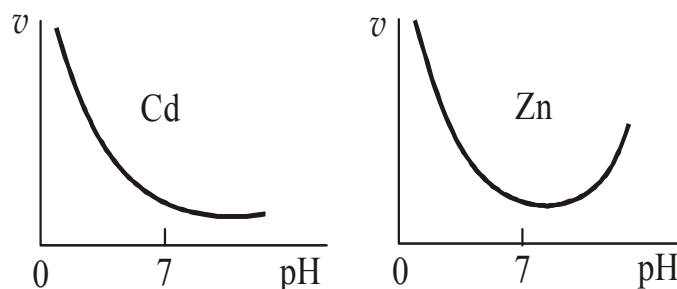
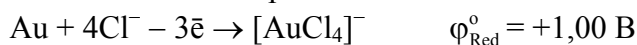


Рис.1. Зависимость скорости растворения кадмия и цинка от рН водного раствора

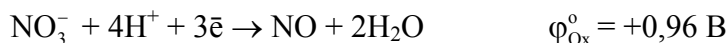
Пример 9. Почему золото не растворяется в азотной и соляной кислотах, но растворяется в царской водке?

Решение. Царская водка – это смесь концентрированных азотной и соляной кислот в соотношении 1:3. В каждом из этих реагентов, взятых в отдельности, золото устойчиво: потенциал азотной кислоты (+0,8 ÷ 1,2 В) и, тем более, соляной ($\varphi_{2H^+/H_2}^{\circ} = 0,0$ В) не достаточен для окисления золота.

В присутствии соляной кислоты катионы Au^{3+} образуют комплексный анион $[AuCl_4]^-$. За счет этого ОВ-потенциал золота резко понижается:



и становится близким к потенциалу окислителя NO_3^-



Хотя стандартная эдс суммарной реакции



несколько меньше нуля:

$$E^{\circ} = 0,96 - 1,00 = -0,04 \text{ В}$$

в реальных условиях (высокая концентрация кислоты) ОВ-потенциал окислителя повышается и растворение золота протекает с достаточной скоростью.

Как видно, в этом случае соляная кислота играет роль не окислителя, а поставщика лигандов (Cl^-), образующих с катионом Au^{3+} прочный комплекс. В результате этого восстановительная активность золота повышается и становится достаточной для реакции с сильным окислителем – азотной кислотой.

Аналогично в царской водке растворяются и некоторые другие благородные металлы, например, платина.

Следует обратить внимание на то, что некоторые металлы "не вписываются" в рассмотренные выше общие закономерности. Так, активные металлы алюминий и хром практически не взаимодействуют с азотной кислотой, особенно концентрированной. Железо устойчиво при обычных условиях в концентрированной серной кислоте. В этих реагентах данные металлы пассивируются, что обусловлено образованием на их поверхности устойчивых защитных пленок.

Знание общих химических, свойств металлов необходимо для решения важных технических задач: выбора конструкционных материалов, материалов для ремонта, защиты от коррозии, определения совместимости материалов и продуктов и т.д.

21. КОРРОЗИЯ МЕТАЛЛОВ

Основные понятия: коррозия, коррозионная среда, механизмы коррозии, коррозия химическая и электрохимическая, коррозионный гальванический элемент, катодный, анодный и смешанный контроль коррозии, перенапряжение выделения продуктов коррозии, деполяризаторы, пассивация металлов, анодные и катодные покрытия, электрохимическая защита – протекторная и катодная.

Перечень умений: классифицировать процессы коррозии по их видам, записывать электронные уравнения электродных процессов и суммарное уравнение коррозии, составлять схему коррозионного гальванического элемента, составлять схемы защиты металла от коррозии.

Коррозия – самопроизвольное разрушение металлов в результате их окислительно-восстановительного взаимодействия с окружающей средой.

В процессах коррозии восстановителем выступает металл, а окислителем – вещества из окружающей среды. Коррозия является гетерогенным процессом, протекающим на поверхности металла.

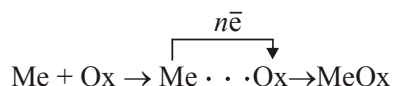
Процессы коррозии классифицируют по различным признакам:

а) по геометрической картине разрушения металла: равномерная, пятнистая, точечная, питтинг, межкристаллитная, растрескивающая;

б) по внешним условиям протекания: коррозия в сухих газах, атмосферная, почвенная (грунтовая), коррозия под действием блуждающих токов;

в) по физико-химическому механизму: химическая и электрохимическая.

Химическая коррозия – процесс, в котором полуреакции окисления металла и восстановления окислителя происходят одновременно (при перескоке каждого отдельного электрона) и пространственно не разделены. Схематически это можно показать

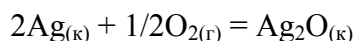


следующим образом

Коррозия такого типа протекает, например, в сухих газах, в которых наиболее распространенными агрессивными агентами являются O_2 , Cl_2 , SO_2 и SO_3 , NO и NO_2 , H_2S и другие. Движущей силой процесса коррозии – как и любой химической реакции при постоянных p и T – является уменьшение энергии Гиббса: $\Delta G < 0$. Так, энергии Гиббса образования оксидов большинства металлов значительно меньше нуля. Это означает, что металлы термодинамически неустойчивы в кислородсодержащих средах и коррозия с образованием оксидов протекает самопроизвольно.

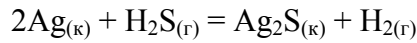
Пример 1. Какой процесс вероятнее всего будет протекать при химической коррозии серебра, если в коррозионной среде одновременно присутствуют кислород и сероводород?

Решение. Прежде всего, запишем уравнения возможных взаимодействий серебра с окислителями и рассчитаем для этих реакций изменения энергии Гиббса. Взаимодействие с кислородом



$$\Delta G^\circ = \Delta G^\circ(\text{Ag}_2\text{O}) = -11,20 \text{ кДж}$$

Взаимодействие серебра с сероводородом



$$\Delta G^\circ = \Delta G^\circ(\text{Ag}_2\text{S}) - \Delta G^\circ(\text{H}_2\text{S}) = -40,42 - (-33,80) = -6,62 \text{ кДж}$$

Кроме того, возможно и взаимодействие одновременно с кислородом и сероводородом по реакции



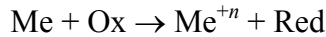
для которой

$$\Delta G^\circ = \Delta G^\circ(\text{Ag}_2\text{S}) + \Delta G^\circ(\text{H}_2\text{O}) - \Delta G^\circ(\text{H}_2\text{S}) = -40,42 - 228,8 + 33,80 = -235,42 \text{ кДж}$$

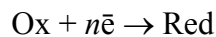
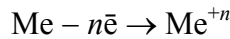
Последний процесс характеризуется наибольшей убылью G° из трех рассмотренных, и потому именно он является термодинамически наиболее вероятным.

Скорость химической коррозии зависит от температуры, концентрации окислителя и скорости его диффузии к поверхности металла. Последний фактор часто является определяющим, хотя в начальный момент при заданной температуре скорость может определяться концентрацией окислителя. В результате взаимодействия металлов со многими агрессивными агентами на поверхности образуются пленки продуктов реакции (оксиды, сульфиды и т.д.), плотность и толщина которых лимитирует диффузию окислителей к поверхности металла, а следовательно, и скорость коррозии в целом. Именно этим обусловлена высокая устойчивость на воздухе таких металлов как Al, Ti, Ni, Co, Cr и многих других. С другой стороны, в случае железа оксидные пленки рыхлые и процесс его коррозии продолжается до полного разрушения металла.

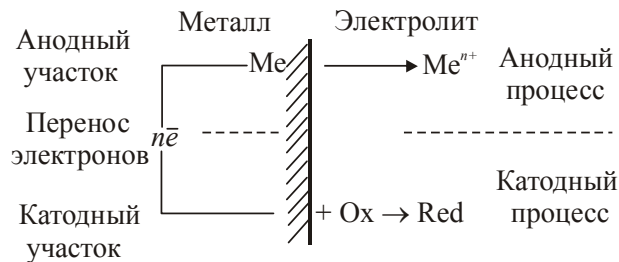
Электрохимическая коррозия отличается тем, что при ее протекании



полуреакции окисления металла и восстановления окислителя



пространственно разделены. Электрохимическая коррозия протекает в результате работы множества коррозионных микрогальванических элементов, возникающих на поверхности металла, соприкасающейся с электролитом, вследствие разного рода неоднородностей. Анодный и катодный процессы идут на различных участках поверхности металла, а электроны переходят по металлу от анодных участков к катодным.



Основными причинами неоднородности металлических изделий и появления анодных и катодных участков являются:

контакт деталей, изготовленных из различных металлов;
внутренняя химическая неоднородность металлов и сплавов, проявляющаяся в наличии в них кристаллитов (зерен) разного состава, выделений различных фаз на границах кристаллитов и т.п.;

- неоднородность отдельных кристаллитов по составу;
- неравномерная деформация деталей и конструкций;
- неоднородность коррозионной среды;
- температурные градиенты;
- электрические, магнитные поля и т.д.

Как правило ОВ-потенциал соединения металла с неметаллом выше, чем металла, и ниже, чем у неметалла. Например, для железа, содержащего примеси углерода и цементита Fe_3C : $\varphi_{\text{Fe}^{+2}/\text{Fe}} < \varphi_{\text{Fe}^{+2}/\text{Fe}_3\text{C}} < \varphi_{\text{CO}/\text{C}}$.

В условиях атмосферной коррозии важнейшими окислителями являются ионы водорода и молекулярный кислород, ОВ-потенциалы которых, как известно, зависят от рН среды:

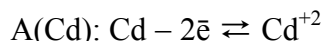
$$\begin{aligned}\varphi_{2\text{H}^+/\text{H}_2} &= -0,059 \cdot \text{pH} \\ \varphi_{\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}} &= 1,23 - 0,059 \cdot \text{pH}\end{aligned}$$

Из приведенных уравнений следует, что более сильным окислителем является кислород, но в кислой среде ($\text{pH} < 3$) окислителем чаще всего являются ионы H^+ за счет их высокой концентрации.

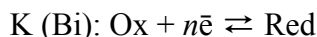
Пример 2. Составьте схемы микрогальванических элементов, возникающих при атмосферной коррозии: а) сплава Cd-Bi в кислой среде; б) углеродистой стали в нейтральной среде.

Решение. Для решения задачи необходимо проанализировать фазовый состав корродирующего материала, с чем очень часто связана его неоднородность, определить анодные и катодные участки и указать окислитель, восстанавливающийся на катоде.

а) Кадмий и висмут не образуют твердых растворов (информацию об этом обычно находят в справочниках по фазовым диаграммам). Поэтому их сплавы состоят из отдельных кристаллитов (зерен) Bi и Cd , из которых и возникают коррозионные гальванические пары. Зерна кадмия как более активного металла по сравнению с висмутом ($\varphi_{\text{Cd}^{+2}/\text{Cd}}^0 < \varphi_{\text{Bi}^{+3}/\text{Bi}}^0$) играют роль анодов



а зерна висмута – катодов



Окислителем (Ox) в кислой среде выступают ионы водорода

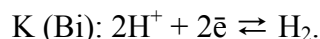
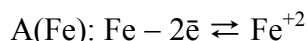


Схема образующегося коррозионного гальванического элемента:



б) Углеродистая сталь обычно состоит из кристаллитов железа и цементита – карбида железа Fe_3C . В этом случае анодные участки возникнут на зернах железа ($\varphi_{\text{Fe}^{+2}/\text{Fe}} < \varphi_{\text{Fe}^{+2}/\text{Fe}_3\text{C}}$):



а катодные – на цементите. В нейтральной среде окислителем является молекулярный кислород

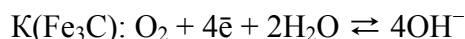
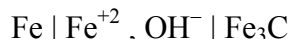


Схема коррозионной гальванической ячейки:



Движущей силой процесса электрохимической коррозии, как и химической, является уменьшение энергии Гиббса ($\Delta G < 0$, что эквивалентно условию: $\varphi_{\text{Ox}} > \varphi_{\text{Red}}$). Следует иметь в виду, что ОВ-потенциалы металлов зависят не только от рН среды, но и от других факторов, в том числе от природы окислителя. В кислородной атмосфере на поверхности металла образуются оксидные пленки, происходит адсорбция молекул кислорода, что может существенно изменить потенциалы металлов по сравнению с

табличными. Например, в разбавленном водном растворе NaCl в присутствии молекулярного кислорода ОВ-потенциалы металлов существенно отличаются от принимаемых обычно (табл.1).

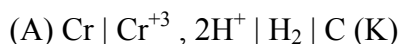
Таблица 1
ОВ-потенциалы ряда металлов в аэрированном 3%-ном растворе NaCl

Me	Mg	Zn	Al	Fe	Co	Sn	Ni	Cu	Ag	Cr
φ, В	-1,45	-0,83	-0,63	-0,50	-0,45	-0,25	-0,02	+0,05	+0,20	+0,23

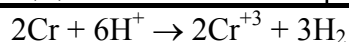
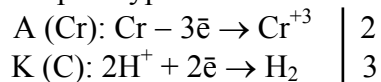
Пример 3. Составьте электронные уравнения анодного и катодного процессов, напишите уравнения химических реакций, протекающих при атмосферной коррозии серого чугуна, находящегося в контакте с хромом: а) в кислой среде; б) в нейтральной среде.

Решение. Серый чугун состоит из кристаллитов железа (феррита) и углерода. В качестве электродов коррозионных гальванических элементов могут выступать железо, углерод и хром. Наибольший вклад в процесс коррозии вносят микрогальванические элементы с максимальной разностью электродных потенциалов. В этих элементах катодом будет углерод, у которого, как у неметалла, ОВ-потенциал выше, чем у железа и хрома, а анодом – один из металлов, потенциал которого меньше.

а) В кислой среде ОВ-потенциал хрома ($\varphi_{\text{Cr}^{+3}/\text{Cr}}^{\circ} = -0,74$ В) ниже, чем у железа ($\varphi_{\text{Fe}^{+2}/\text{Fe}}^{\circ} = -0,44$ В). Поэтому хром выступает в роли анода. Окислителем на катоде в кислой среде являются ионы водорода. Схема коррозионного гальванического элемента имеет вид



Электродные процессы и суммарное уравнение химической реакции:

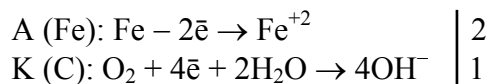


В результате коррозии происходит растворение хрома на анодных участках и выделение газообразного водорода на катодных.

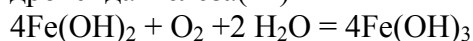
б) В нейтральной среде при атмосферной коррозии окислителем является кислород, в присутствии которого ОВ-потенциалы металлов принимают значения: для железа $-0,5$ В и для хрома $+0,23$ В (табл.1). Следовательно, анодом в этом случае является железо и схема ГЭ имеет вид



Электронные уравнения анодного и катодного процессов и суммарное уравнение выглядят так



В этом случае разрушаются кристаллиты железа, входящие в состав чугуна, с образованием нерастворимого гидроксида железа(II). Обычно процесс окисления железа кислородом продолжается до гидроксида железа(III)



который и является одной из составных частей ржавчины.

Мерой скорости электрохимической коррозии является плотность тока, протекающего в цепи коррозионных гальванических элементов, $i_{\text{кор}}$, А/см². Применяя закон Фарадея, величину $i_{\text{кор}}$ легко пересчитать в другие единицы скорости коррозии, например, в массовый показатель Δm , г/(см²·с), показывающий убыль массы

корродирующего металла (или массу образующихся продуктов коррозии) на единицу поверхности за единицу времени:

$$\Delta m = \frac{i_{\text{кор}} \cdot M}{nF}$$

где M – молярная масса металла (или продукта коррозии), г/моль.

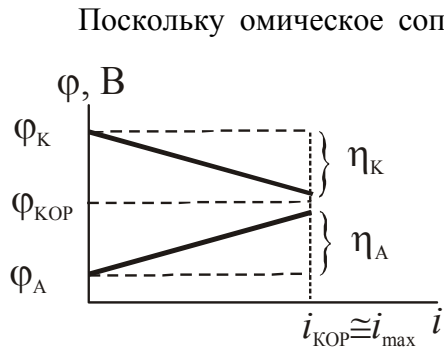


Рис.1. Поляризационная диаграмма коррозионного гальванического элемента

Поскольку омическое сопротивление внешней и внутренней цепи коррозионной гальванической ячейки обычно невелико, то ток коррозии стремится к максимальной величине – току короткозамкнутого элемента: $i_{\text{кор}} \rightarrow i_{\text{max}}$. В этих условиях поляризации анодных и катодных участков (η_A и η_K) будут предельными, а потенциалы анода и катода становятся близкими и соответствуют потенциалу корродирующего металла $\phi_{\text{кор}}$ (рис.1).

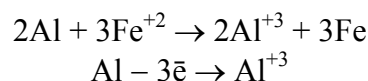
Из рис.1 видно, что величина i_{max} , а следовательно, и скорость коррозии определяется значениями ОВ-потенциалов анодных и катодных участков (ϕ_A и ϕ_K) и их поляризациями (η_A и η_K). Рис.2 иллюстрирует возможный характер влияния этих величин на скорость процесса и возникающие в

этой связи различные случаи коррозии.

- а) Скорость коррозии возрастает с повышением катодного потенциала ϕ_K (рис.2а).
- б) Скорость коррозии возрастает с понижением анодного потенциала ϕ_A (рис.2 б).
- в) Если преимущественно поляризуется катод, то говорят о коррозии с катодным контролем (рис.2в). Чем больше поляризация ($\eta_K^{(2)} > \eta_K^{(1)}$) тем меньше скорость коррозии.
- г) Если преимущественно поляризуется анод, то говорят о ! коррозии с анодных контролем (рис.2г). В этом случае с повышением поляризации ($\eta_A^{(2)} > \eta_A^{(1)}$), скорость коррозии уменьшается.
- д) В случае примерно одинаковой поляризации катода и анода реализуется смешанный контроль коррозии (рис.2д).
- е) Существенное влияние на скорость коррозии оказывает перенапряжение выделения продуктов электродных процессов, особенно водорода и кислорода. Например, перенапряжение выделения водорода на цементите обычно ниже, чем на феррите (рис.2е). Поэтому скорость коррозии в присутствии Fe_3C возрастает, что является важным фактором при коррозии углеродистой стали. В табл. 2 приведены значения перенапряжения выделения водорода, кислорода и некоторых катионов на различных металлах.

Пример 4. Почему не рекомендуется применять алюминиевые трубы для питьевого или технического водоснабжения?

Решение. Природные и технические воды, как правило, содержат ионы тяжелых металлов – железа, меди и др. В результате реакции



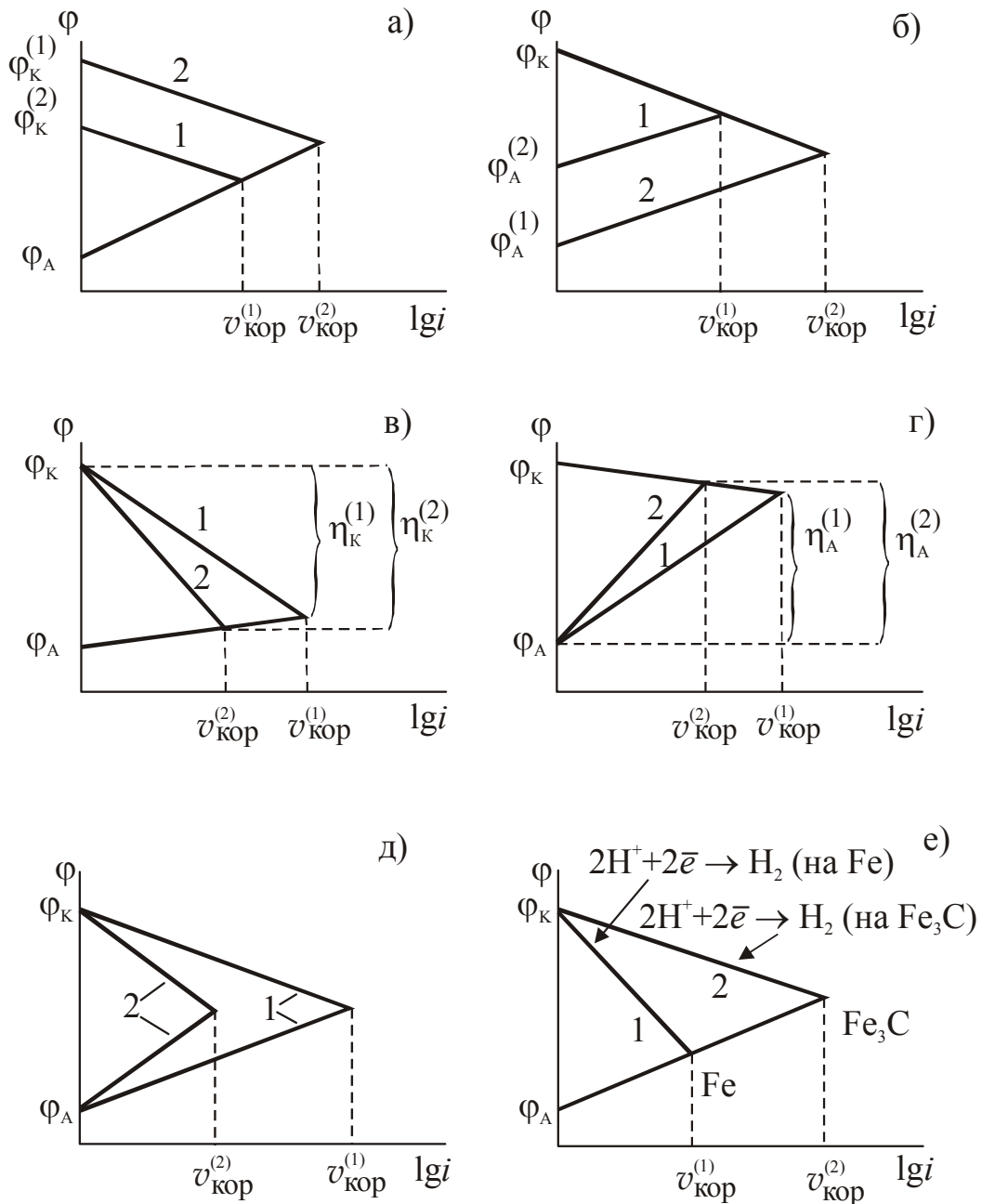


Рис.2. Поляризационные диаграммы для различных вариантов протекания коррозионного процесса

на поверхности алюминия образуются участки, состоящие из этих тяжелых металлов, и возникают коррозионные гальванические элементы, анодом в которых будет более активный металл – алюминий, например



Работа этого гальванического элемента сопровождается анодным растворением алюминия

Водород теперь выделяется на железе со значительно меньшим перенапряжением, чем на алюминии (табл.2), что приводит к увеличению скорости катодного процесса и, следовательно, скорости коррозии в целом. Поэтому алюминий и его сплавы неустойчивы в средах, содержащих даже следы ионов тяжелых металлов. Аналогично ведут себя бериллий, магний и их сплавы.

Величины перенапряжений η при выделении на электродах водорода, кислорода и некоторых металлов

Электрод	Электролит	η , В
Перенапряжения выделения водорода		
Pt (гладкая)	1 н. HCl	0,00
Au	1 н. HCl	0,15
Ag	0,1 н. HCl	0,30
Ni	0,1 н. HCl	0,31
Fe	1 н. HCl	0,45
Cu	0,1 н. HCl	0,44
Al	2 н. H ₂ SO ₄	0,70
Be	1 н. HCl	0,72
Sn	1 н. HCl	0,75
Cd	1 н. HCl	0,80
Zn	1 н. H ₂ SO ₄	0,94
Hg	0,1 н. HCl	1,10
Pb	0,01 н.–8 н. HCl	1,16
Перенапряжения выделения кислорода в нейтральной среде		
Ni		0,06
Fe		0,25
Pb		0,31
Ag		0,41
Cd		0,43
Au		0,47
Pt (гладкая)		0,81
Перенапряжения выделения металлов		
Zn	1 моль ZnSO ₄ /кг H ₂ O	0,20
Cu	1 моль CuSO ₄ /кг H ₂ O	0,20
Fe	1 моль FeSO ₄ /кг H ₂ O	0,60
Ni	1 моль NiSO ₄ /кг H ₂ O	0,68

Окислители, восстанавливающиеся на катоде, называют также деполяризаторами. В рамках такой терминологии различают, в зависимости от природы окислителя, процессы коррозии с водородной, кислородной и окислительно-восстановительной деполяризацией.

Под воздействием агрессивных агентов из окружающей среды в некоторых случаях наблюдается значительное понижение скорости коррозии в результате пассивации металла. Основной причиной пассивации является образование на поверхности металла защитных пленок. Они повышают потенциал анодных участков φ_A (рис.2б), замедляют диффузию ионов металла от его поверхности, что также увеличивает φ_A , и ограничивают доступ агрессивных агентов к поверхности металла. Металл в таком состоянии называют пассивным.

В связи с огромным ущербом, наносимым коррозией, разработаны многочисленные методы борьбы с этим явлением. К наиболее распространенным методам защиты от коррозии можно отнести следующие.

Легирование – введение в металлы компонентов, способствующих образованию на их поверхности защитных пленок, которые увеличивают перенапряжение выделения водорода, кислорода и других деполяризаторов, повышают потенциал анодных и понижают потенциал катодных участков (рис.2а,б).

Обработка коррозионной среды: уменьшение концентрации деполяризатора (нейтрализация раствора, удаление кислорода), добавление антиоксидантов и

ингибиторов (замедлителей) коррозии, введение веществ, способствующих образованию защитных пленок на поверхности металла.

Одним из методов борьбы с коррозией является рассмотренная выше пассивация металлов. Примерами искусственной пассивации являются обработка изделий из железа фосфорной, концентрированной серной и азотной кислотами, раствором бихромата калия и др.

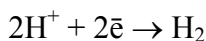
Защитные покрытия применяют для предохранения поверхности металла от воздействия агрессивных сред. Покрытия могут быть органическими (лаки, краски), неорганическими (эмали, керамика) и металлическими. Различают два типа металлических покрытий – анодные и катодные.

а) Анодные покрытия – изделие покрывают металлом с меньшим электродным потенциалом, чем у защищаемого металла. В этом случае при нарушении целостности покрытия в образующейся гальванической паре анодом будет металл покрытия, который и корродирует, а защищаемый металл становится катодом и не разрушается. Примером анодного покрытия является оцинкованное железо.

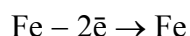
б) Катодные покрытия – металл покрытия имеет больший электродный потенциал, чем защищаемый. В этом случае при нарушении целостности покрытия в возникающем гальваническом элементе металл покрытия будет катодом, а анодом выступает защищаемый металл, который и будет корродировать. Поэтому изделия с таким покрытием требуют бережного обращения – при нарушении целостности покрытия они не только перестают защищать, но могут даже и ускорить коррозию защищаемого изделия. Примером катодного покрытия может служить никелированное железо.

Пример 5. К какому типу покрытия следует отнести луженое (покрытое оловом) железо: а) в кислой; б) в нейтральной; в) в щелочной среде? Какие продукты коррозии образуются в каждом случае?

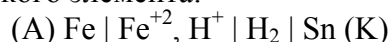
Решение. а) В кислой среде окислителями будут ионы H^+ , которые восстанавливаются на катодных участках



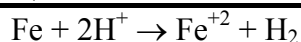
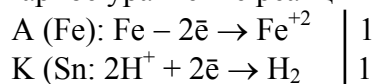
В соответствии с положением железа и олова в электрохимическом ряду напряжений ($\varphi_{Fe^{+2}/Fe}^0 = -0,44$ В, $\varphi_{Sn^{+2}/Sn}^0 = -0,14$ В) анодные участки возникнут на железе



а катодом будет олово. Следовательно, покрытие в данном случае является катодным. Схема коррозионного гальванического элемента:

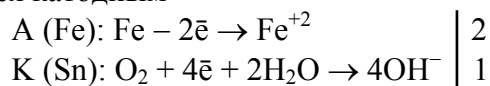


Электродные процессы и суммарное уравнение реакции

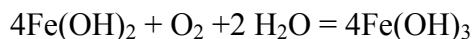


В результате коррозии образуются переходящие в раствор ионы железа Fe^{+2} и выделяется молекулярный водород.

б) В нейтральной среде окислителем выступает молекулярный кислород, в присутствии которого потенциалы металлов имеют следующие значения (табл.1): $\varphi_{Fe^{+2}/Fe} = -0,5$ В и $\varphi_{Sn^{+2}/Sn} = -0,25$ В. Следовательно, как и в кислой среде, анодом будет железо, а катодом – олово, и покрытие является катодным



Конечным продуктом коррозии является гидроксид железа(III):

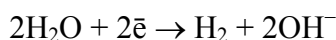


в) В сильнощелочной среде электродные потенциалы железа и олова принимают значения (при $\text{pH} = 14$): $\varphi_{\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}} = -0,88 \text{ В}$ и $\varphi_{\text{Sn}^{2+}/\text{Sn}} = -0,91 \text{ В}$ (раздел 20, табл.3). Анодом будет олово, а катодом – железо. Поэтому покрытие становится анодным.

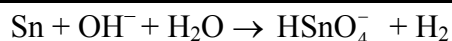
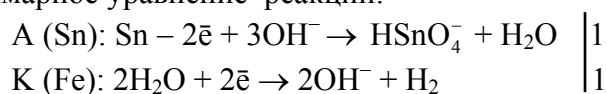
При значениях потенциалов данных металлов в щелочной среде окислителем может быть не только кислород, но и молекулы воды

$$\varphi_{\text{H}_2\text{O}/\text{H}^+} = -0,683 \text{ В} > \varphi_{\text{A}} > \varphi_{\text{HSnO}_2^-/\text{Sn}} = -0,91 \text{ В.}$$

Вследствие значительно большей концентрации H_2O по сравнению с O_2 на катоде преимущественно восстанавливается вода



Электродные процессы и суммарное уравнение реакции:



В качестве продуктов коррозии образуются растворимый в воде станнит и газообразный водород.

Электрохимическая защита заключается в подаче на металлическую конструкцию избыточных электронов. В результате потенциал металла понижается настолько, что он перестает играть роль анода и не разрушается. В зависимости от способа подачи электронов различают два типа электрохимической защиты: протекторную и катодную.

Протекторная защита характеризуется самопроизвольным переходом электронов от более активного металла (протектора) к защищаемому изделию (Рис.3).

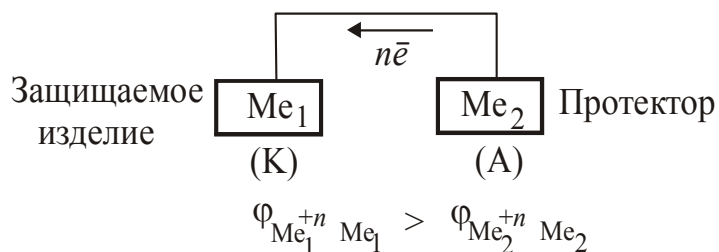


Рис.3. Схема протекторной защиты

Катодная защита характеризуется принудительной подачей электронов на защищаемый металл под действием внешнего источника постоянного напряжения (Рис.4).

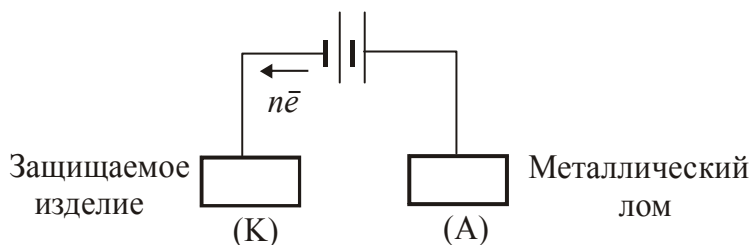
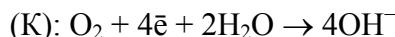


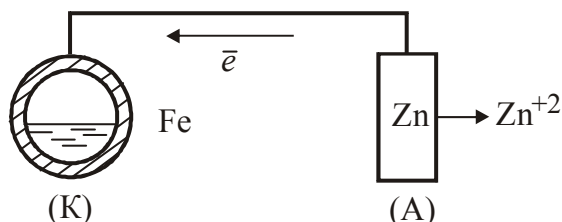
Рис.4. Схема катодной защиты

Пример 6. Приведите схемы протекторной и катодной защиты стальной трубы от почвенной коррозии. Напишите электронные уравнения катодных и анодных процессов.

Решение. В реальных условиях pH грунтовых вод может изменяться от 4 до 10. В этом случае основным деполяризатором будет молекулярный кислород. Уравнение катодного процесса:

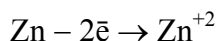


а) Протекторная защита. Активным компонентом в стальной трубе является железо. В качестве протектора-анода можно взять, например, цинк, который активнее железа. Схема защиты:

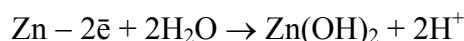


В зависимости от pH среда продуктами окисления цинка будут:

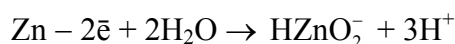
– при pH = 4–6 преимущественно ионы Zn^{+2}



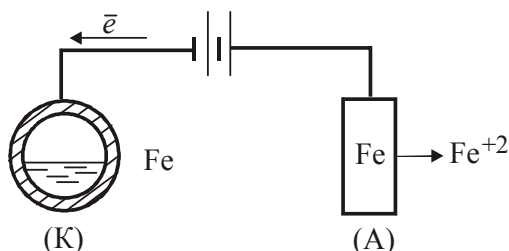
– при pH = 6–9 преимущественно гидроксид $Zn(OH)_2$



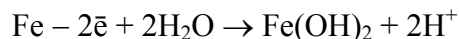
– при pH > 9 образуются растворимые в воде цинкаты



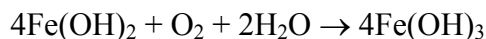
б) Катодная защита. Поскольку в этом случае осуществляется принудительный перенос электронов, то в качестве анода можно взять такой же металл, как и защищаемый, – стальной металлолом. Схема защиты:



Материал анода – железо – окисляется в указанном интервале pH до гидроксида железа(II)



а в дальнейшем – до гидроксида железа(III)



22. ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА d-ЭЛЕМЕНТОВ И ИХ СОЕДИНЕНИЙ

Перечень умений: давать характеристику свойств химических элементов и их соединений по положению элемента в периодической системе; составлять формулы основных классов соединений элемента и уравнения реакций с их участием.

1. Семейства элементов, электронные формулы их атомов

В зависимости от того, какой подуровень атомов заполняется электронами в последнюю очередь, все химические элементы подразделяются на четыре семейства: *s*, *p*,

d и f . Как располагаются элементы разных семейств в периодической системе? К s -элементам относятся первые два элемента каждого периода. Они составляют главные подгруппы первых двух групп периодической системы элементов (IA и IIA). s -Элемент первого периода гелий помещают в подгруппу VIIIA. Краткая электронная формула s -элементов имеет вид: ns^1 или ns^2 , где n – главное квантовое число внешнего электронного слоя, совпадающее с номером периода.

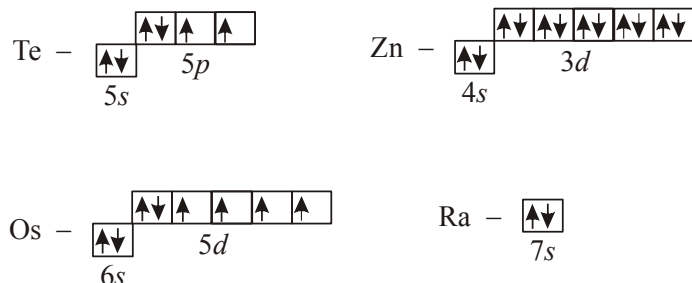
К p -элементам относятся последние шесть элементов каждого периода, начиная со второго. Они составляют главные подгруппы III-VIII групп. Краткая электронная формула p -элементов имеет вид ns^2np^{1-6} .

К d -элементам относятся элементы больших периодов, расположенные между s - и p -элементами (в VI и VII периодах за первыми d -элементами – La и Ac – следуют 14 f -элементов). d -Элементы составляют все побочные подгруппы, в том числе триады элементов подгруппы VIIIB. Краткая электронная формула их атомов имеет вид $ns^2(n-1)d^{1-10}$. Обратите внимание, что заполнение электронами подуровней $(n-1)d$ начинается у элементов IIIB подгруппы.

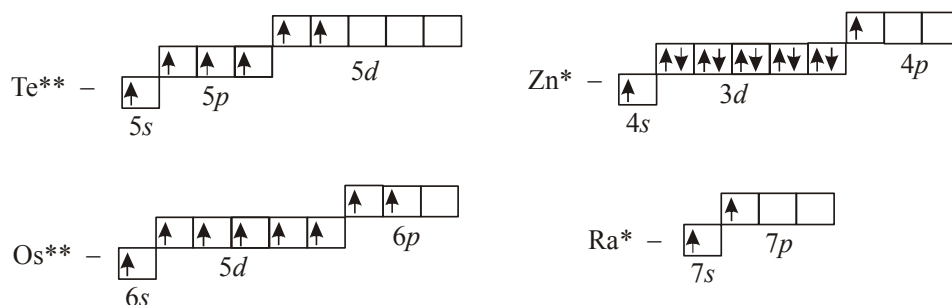
К f -элементам относятся лантаноиды и актиноиды. Они сходны по свойствам между собой и с другими элементами подгруппы IIIB.

Пример 1. Составьте краткие электронные формулы атомов Te, Zn, Os и Ra. Покажите распределение валентных электронов по атомным орбиталям в нормальном и возбужденном состояниях.

Решение. Чтобы написать краткие электронные формулы надо сначала определить, к каким семействам относятся эти элементы. В соответствии с положением данных элементов в периодической системе нетрудно установить, что Te – p -элемент, Zn и Os – d -элементы, а Ra – s -элемент. Установив это, записываем их электронные формулы: Te – $5s^25p^4$; Zn – $4s^23d^{10}$; Os – $6s^25d^6$; Ra – $7s^2$. Теперь можно показать распределение валентных электронов по квантовым ячейкам в нормальном состоянии



Так как у Te имеются вакантные орбитали $5d$, у Zn – $4p$, у Os – $6p$, у Ra – $7p$, то в возбужденном состоянии распределение валентных электронов по квантовым ячейкам будет таким:



2. s -Элементы и их соединения

Свойства элементов. s -Элементы расположены в начале соответствующих периодов. Их атомы имеют наибольшие радиусы и минимальное количество электронов

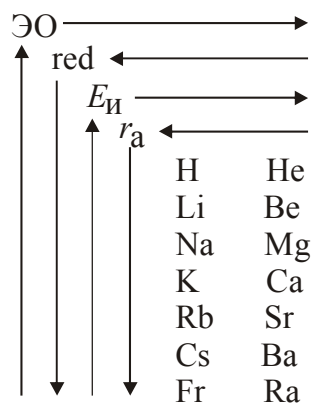
во внешнем слое (один или два). Они могут легко отдавать свои валентные электроны и проявляют сильные восстановительные свойства.

Атомы водорода, в отличие от остальных s -элементов, могут не только отдавать, но и присоединять электрон, образуя гидрид-ионы H^- . Поэтому водород проявляет как восстановительные, так и окислительные свойства. По способности образовывать анионы H^- водород похож на галогены. Поэтому его иногда помещают в VIIA группе периодической системы элементов. Однако окислительные свойства водорода выражены значительно слабее, чем у галогенов.

Атомы гелия, имея полностью заполненный уровень $1s^2$, не могут ни отдавать, ни присоединять электроны и поэтому химически инертны. Для гелия неизвестны соединения с другими элементами.

Степень окисления в соединениях s -элементов-металлов постоянна и равна номеру группы: +1 для элементов подгруппы IA и +2 для элементов подгруппы IIA. У водорода она может быть +1 и -1.

Характер изменения радиуса атомов (r_A), энергии ионизации ($E_{и}$), электроотрицательности (ЭО) и восстановительных свойств (red) s -элементов показан в нижеприведенной схеме (стрелки указывают направление, в котором данный параметр возрастает).



Ввиду высокой химической активности все s -элементы (кроме водорода и гелия) в природе находятся только в виде соединений.

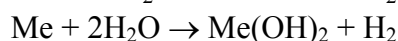
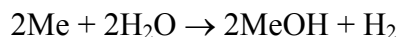
Свойства простых веществ. При обычных условиях водород и гелий – очень легкие бесцветные газы, а все другие s -элементы – кристаллические вещества. Li, Na, K, Rb, Cs и Fr называют щелочными металлами, а Ca, Sr, Ba и Ra – щелочноземельными. Все s -металлы легкие, мягкие и легкоплавкие. Они обладают ярко выраженными металлическими свойствами и высокой химической активностью. Характер изменения некоторых свойств s -металлов по периодам и группам показан ниже.

Среди щелочных металлов литий занимает особое положение, что обусловлено наибольшим значением энергии ионизации и наименьшим радиусом его атомов. Поэтому литий заметно отличается по свойствам от остальных щелочных металлов и проявляет сходство с магнием (диагональное сходство в периодической системе).

Следует отметить и особенности в свойствах бериллия, отличающие его от остальных элементов IIA группы. Это также объясняется более высоким значением энергии ионизации и малым размером атомов и, особенно, ионов этого металла. Радиус иона Be^{2+} в два раза меньше, чем у Mg^{2+} и Li^+ . Поэтому даже в таких соединениях как BeF_2 и BeO связь преимущественно ковалентная, а не ионная. У бериллия металлические свойства выражены значительно слабее, чем у лития и магния. Бериллий по ряду свойств похож на алюминий – еще один пример диагонального сходства в периодической системе. Катионы Be^{2+} являются комплексообразователями и для бериллия известны многочисленные комплексные соединения. Для остальных s -элементов комплексообразование нехарактерно.



Щелочные и щелочноземельные металлы разлагают воду с образованием щелочи и выделением водорода



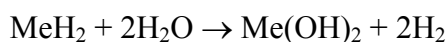
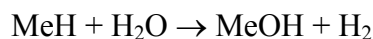
Ввиду высокой химической активности щелочные и щелочноземельные металлы хранят под слоем керосина в герметичных сосудах.

Краткая характеристика соединений. Металлы IA и IIA групп образуют разнообразные бинарные соединения с неметаллами: оксиды, галиды, гидриды, сульфиды, нитриды, карбиды и другие. В этих соединениях осуществляется преимущественно ионная связь. Из них галиды и сульфиды относятся к классу солей.

Галиды образуются при непосредственном взаимодействии металлов с галогенами или галогеноводородными кислотами. Они представляют собой тугоплавкие кристаллические вещества с преимущественно ионной связью.

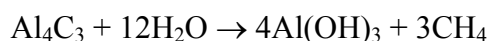
Галиды щелочных металлов, кроме LiF, хорошо растворяются в воде. Фториды щелочно-земельных элементов плохо растворяются в воде и не образуют кристаллогидратов, а хлориды, бромиды и йодиды растворимы и из водных растворов выделяются в виде кристаллогидратов. Наибольшее практическое значение из галидов имеет хлорид натрия NaCl (поваренная соль).

Все s-элементы образуют соединения с водородом – гидриды MeH или MeH₂. Гидриды бериллия и магния менее устойчивы по сравнению с гидридами остальных s-элементов. Гидриды щелочных и щелочно-земельных металлов являются ионными соединениями. В расплавах они диссоциируют на катионы металла и анионы водорода H⁻. Гидриды легко разлагаются водой с выделением водорода

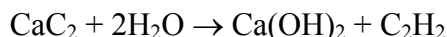


Сульфиды Me₂S или MeS могут быть получены при непосредственном взаимодействии s-элементов с серой или сероводородом. Они представляют собой устойчивые соединения, хорошо растворимые в воде. Растворы сульфидов щелочных и щелочноземельных металлов в результате гидролиза имеют щелочную среду.

При непосредственном взаимодействии с углеродом или с некоторыми углеводородами образуются карбиды металлов, например Na₄C, Mg₂C, Al₄C₃ и другие. Карбиды s-металлов разлагаются водой с выделением метана, например

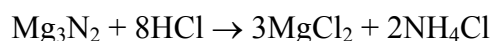
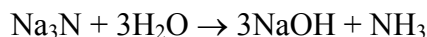


Кальций и некоторые другие *s*-элементы с углеродом образуют ацетилениды (CaC_2 , Li_2C_2), которые разлагаются водой с выделением ацетилена:



Эта реакция используется для получения ацетилена при резке и сварке металлов.

При нагревании металлов в атмосфере азота могут быть получены нитриды состава Me_3N или Me_3N_2 , которые легко разлагаются водой и кислотами



При непосредственном соединении с кислородом в обычных условиях оксид Li_2O образует только литий. Другие щелочные металлы в этом случае образуют главным образом пероксиды и другие соединения с кислородом, например: Na_2O_2 , K_2O_2 , Rb_2O_2 , Cs_2O_2 , K_2O_4 , KO_3 .

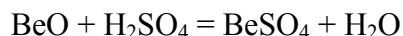
Оксида элементов IIА группы получают при сгорании этих металлов в кислороде. Убыль энергии Гиббса в реакциях образования оксидов *s*-элементов весьма значительна (табл.1), что свидетельствует о их устойчивости.

Таблица 1

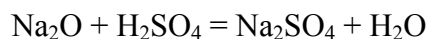
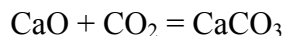
Энергии Гиббса образования оксидов *s*-элементов

Оксиды	$\Delta G^\circ, \frac{\text{кДж}}{\text{моль}}$	Оксиды	$\Delta G^\circ, \frac{\text{кДж}}{\text{моль}}$
$\text{H}_2\text{O}_{(\text{ж})}$	-237,3	BeO	-582,0
Li_2O	-562,1	MgO	-569,6
Na_2O	-376,1	CaO	-603,6
K_2O	-323,1	SrO	-573,5
Rb_2O	-292,9	BaO	-525,4
Cs_2O	-274,5		

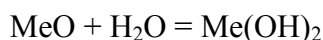
Оксид и гидроксид бериллия амфотерны, а оксиды и гидроксиды остальных *s*-металлов обладают ярко выраженными основными свойствами. Поэтому оксид бериллия может взаимодействовать и с кислотами, и с основаниями (или с кислотными и основными оксидами)



Оксиды остальных *s*-металлов взаимодействуют с кислотами или с кислотными оксидами, например



Оксиды *s*-металлов непосредственно реагируют с водой, образуя гидроксиды



Гидроксид бериллия можно получить реакцией обмена его растворимых солей с растворами щелочей по уравнению



При растворении $\text{Be}(\text{OH})_2$ в щелочах образуются гидроксобериллаты



а при сплавлении BeO или Be(OH)₂, например, с NaOH образуется бериллат Na₂BeO₂. Такой же бериллат получается при обезвоживании Na₂[Be(OH)₄]. (Аналогично ведут себя и другие амфотерные оксиды и гидроксиды).

Гидроксиды щелочных и щелочноземельных элементов хорошо растворимы в воде и их растворы являются щелочами. Растворимость гидроксидов и щелочные свойства их растворов усиливаются в подгруппах сверху вниз (табл.2).

Таблица 2

Растворимость гидроксидов s-элементов в воде при 18°C			
Гидроксид	Растворимость в г на 100 г H ₂ O	Гидроксид	Растворимость в г на 100 г H ₂ O
LiOH	12,04	Be(OH) ₂	2·10 ⁻⁴
NaOH	116,4	Mg(OH) ₂	1·10 ⁻³
KOH	142,9	Ca(OH) ₂	0,17
RbOH	180 (при 15°C)	Sr(OH) ₂	0,77
CsOH	387 (при 15°C)	Ba(OH) ₂	3,70

О направлении усиления основных свойств гидроксидов можно также судить, например, по значениям ΔG реакции

ΔG ₂₉₈ ^o , кДж/ моль	Me(OH) _{2(к)} + CO _{2(г)} = MeCO _{3(к)} + H ₂ O _(ж)				
	BeCO ₃	MgCO ₃	CaCO ₃	SrCO ₃	BaCO ₃
	25,1	-38,1	-74,9	-110,0	-128,0

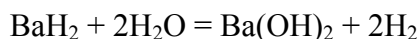
Из гидроксидов s-элементов наибольшее практическое применение находят NaOH – каустическая сода и Ca(OH)₂ – гашеная известь.

Нитраты, сульфаты и карбонаты щелочных металлов, кроме Li₂CO₃, хорошо растворимы в воде.

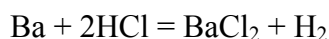
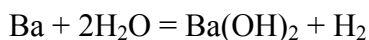
Нитраты щелочноземельных элементов также хорошо растворимы в воде, а сульфаты и карбонаты – малорастворимы. Катионы Ca²⁺ и Mg²⁺, содержащиеся в природной воде чаще всего в виде хлоридов, сульфатов и гидрокарбонатов, придают ей жесткость.

Пример 2. Дайте краткую характеристику бария и его соединений с водородом и кислородом.

Решение. Так как барий в таблице Менделеева располагается во IIА группе, то он относится к s-семейству. Его краткая электронная формула 6s² в нормальном состоянии и 6s¹6p¹ – в возбужденном. Он относится к щелочноземельным элементам, в соединениях проявляет постоянную степень окисления +2. Барий – легкий и легкоплавкий, химически активный металл. С водородом образует гидрид BaH₂. При взаимодействии гидрида бария с водой выделяется водород и образуется гидроксид бария

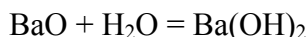


Металлический барий растворяется в воде и в кислотах с выделением водорода



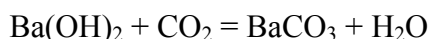
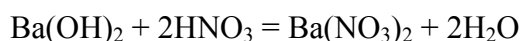
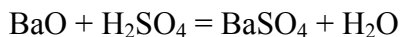
С кислородом барий соединяется непосредственно, образуя оксид BaO или пероксид BaO₂. Оксид бария BaO обладает основными свойствами, а BaO₂ является солью пероксида водорода H₂O₂.

Оксид бария энергично взаимодействует с водой, образуя гидроксид



Гидроксид бария хорошо растворяется в воде. Полученный раствор (баритовая вода) обладает сильными щелочными свойствами. Так как барий в подгруппе II располагается ниже кальция, то щелочные свойства Ba(OH)_2 выражены гораздо сильнее, чем у Ca(OH)_2 .

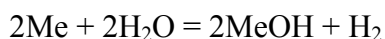
Оксид и гидроксид бария могут взаимодействовать с кислотами и кислотными оксидами, например



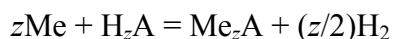
Пример 3. Дайте сравнительную характеристику натрия и цезия.

Решение. Так как Na и Cs расположены в подгруппе IA периодической системы элементов, то они относятся к *s*-семейству. Краткие электронные формулы этих элементов: $3s^1(\text{Na})$ и $6s^1(\text{Cs})$. В своих соединениях они имеют постоянную степень окисления +1.

Это щелочные металлы, мягкие, легкие и легкоплавкие. Обладают высокой химической активностью; непосредственно соединяются с водородом, образуя гидриды NaN и CsH . С кислородом образуют оксиды Na_2O и Cs_2O , а также пероксиды Na_2O_2 и Cs_2O_2 . Энергично разлагают воду с выделением водорода



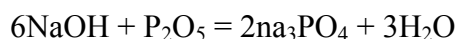
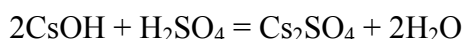
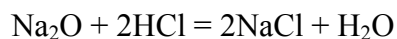
Растворяются в кислотах:



где z – основность кислоты.

Так как цезий в подгруппе расположен ниже натрия, можно заключить, что атомный радиус Cs больше, а энергия ионизации меньше, чем у атома Na. Химическая активность и металлические свойства цезия выражены сильнее, чем у натрия.

Оксиды Na_2O , Cs_2O и гидроксиды NaOH , CsOH обладают ярко выраженными основными свойствами, причем эти свойства усиливаются при переходе от Na к Cs. Растворы NaOH и CsOH – сильные щелочи. Растворимость в воде CsOH выше, чем у NaOH . Оксиды и гидроксиды Na и Cs энергично реагируют с кислотами и кислотными оксидами:



3. *p*-Элементы и их соединения

Свойства элементов. У *p*-элементов валентными являются электроны и орбитали наружных *ns* и *np* подуровней. Общее число валентных электронов у этих элементов всегда равно номеру группы.

В соответствии с правилами Клечковского, валентные оболочки атомов *p*-элементов заполняются электронами в периодах в такой последовательности

Группы	IIIA	IVA	VA	VIA	VIIA	VIIIA
Электронная конфигурация валентной оболочки	ns^2np^1	ns^2np^2	ns^2np^3	ns^2np^4	ns^2np^5	ns^2np^6

Некоторые свойства *p*-элементов как в периодах, так и в подгруппах изменяются неравномерно (вторичная периодичность), что связано с особенностями строения электронных уровней и подуровней. Повышенной устойчивостью отличаются полностью заполненные подуровни s^2 и p^6 , а также *p*-подуровни, заполненные наполовину (p^3). По этой причине у элементов подгрупп IIIA и VA энергия ионизации выше, а энергия сродства значительно ниже, чем у их соседей слева и справа по периоду. Ввиду устойчивости конфигурации ns^2 у элементов подгруппы IIIA наблюдается тенденция отдавать электрон с подуровня np^1 и проявлять в соединениях степень окисления +1, что наиболее характерно для таллия и индия.

На свойства элементов и их соединений существенное влияние оказывают как появление новых подуровней на том же уровне, так и заполнение внутренних подуровней $(n-1)d$ и $(n-2)f$. Элементы второго периода, содержащие только подуровни $2s$ и $2p$, заметно отличаются по своим свойствам от нижележащих аналогов. Появление свободного от электронов подуровня $3d$ у элементов III-го периода, не которых могут переходить при возбуждении электроны с подуровней $3s$ и $3p$, является причиной того, что фосфор, сера и хлор могут проявлять значительно большую ковалентность в соединениях, чем азот, кислород и фтор.

У *p*-элементов IV–VI периодов появляются полностью заполненные подуровни $(n-1)d^{10}$, а в VI периоде и $(n-2)f^{14}$, что также влияет на их свойства и обуславливает отличие элементов этих периодов от их аналогов во II и III периодах.

Радиусы атомов в подгруппах сверху вниз, как правило, увеличиваются. Однако при переходе от III периода к IV вследствие появления заполненного $3d$ подуровня, а при переходе от V периода к VI в результате появления заполненных $5d$ - и $4f$ -подуровней атомные радиусы возрастают менее значительно, чем при переходе от II к III периоду. По этой же причине первые энергии ионизации атомов *p*-элементов резко снижаются при переходе по подгруппе от II к III периоду, а при дальнейшем переходе от III к VI периоду изменяются не так значительно.

Так как в периодах слева направо энергия ионизации $E_{и}$ в целом возрастает, то металлические свойства элементов ослабевают, а неметаллические усиливаются. В подгруппах сверху вниз величина $E_{и}$ у подавляющего большинства *p*-элементов уменьшается, а потому усиливаются их металлические свойства. Следовательно, в периодах слева направо, а в подгруппах снизу вверх усиливаются окислительные и ослабевают восстановительные свойства элементов.

Издавна была замечена и такая особенность. В подгруппах наибольшее сходство между собой проявляют с одной стороны элементы четных периодов, а с другой – нечетных, тогда как между соседними элементами четных и нечетных периодов наблюдается более заметное различие в свойствах. Например, в подгруппе VA фосфор и сурьма (элементы III и V периодов) схожи между собой и отличаются от мышьяка и висмута (элементов IV и VI периодов), которые также более схожи между собой. То же можно сказать о свойствах S и Te, O и Se, F и Br, Cl и I, соответственно расположенных в одинаковых по четности периодах.

При определении степеней окисления *p*-элементов можно руководствоваться следующими правилами.

а) Высшая степень окисления (BCO) положительна и равна номеру группы, за исключением кислорода (BCO = +2), фтора (в соединениях как наиболее электроотрицательный элемент имеет только отрицательную степень окисления –1) и криптона (BCO = +4). Для гелия, неона и аргона соединения неизвестны.

б) Низшая степень окисления (НСО) p -элементов IV–VIII групп отрицательна и равна ($N_{гр} - 8$), где $N_{гр}$ – номер группы. У элементов IIIA подгруппы возможна НСО = +1 (наиболее характерна для таллия), хотя В и Al проявляют в соединениях практически постоянную степень окисления СО = +3.

в) Элементы четных групп имеют преимущественно четные степени окисления, а нечетных групп – нечетные. Важным исключением является азот, для которого известны СО +2 и +4.

г) В периодах слева направо, а в подгруппах сверху вниз уменьшается устойчивость высшей степени окисления.

Таким образом, для p -элементов характерны такие степени окисления (табл.3).

Таблица 3

Характерные степени окисления p -элементов					
Группы					
IIIA	IVA	VA	VIA	VIIA	VIIIA
+3	+4	+5	+6	+7	+6 (Xe и Rn)
+1 (Tl)	+2	+3	+4	+5	+4
	+1	+1	-2	+3	+2
				+1	
				-1	

В соответствии с теорией валентных связей максимальная ковалентность элементов II периода равна четырем, т.е. числу атомных орбиталей в валентной оболочке: одна $2s$ и три $2p$. Для элементов III периода максимальная ковалентность равна шести. В ее образовании принимают участие одна $3s$ -, три $3p$ - и две $3d$ -орбитали.

Контрольный вопрос. На основании электронных формул атомов азота и фосфора в нормальном и возбужденном состояниях объясните, почему существует пентахлорид фосфора PCl_5 и неизвестно соединение NCl_5 ?

Свойства простых веществ. Все p -элементы (кроме инертных газов) способны образовывать двухатомные молекулы типа R_2 . Наиболее устойчивы их них N_2 , O_2 , Cl_2 , F_2 . В периодах при переходе от IIIA группы к VA группе устойчивость молекул R_2 возрастает, а затем, при дальнейшем движении по периоду, уменьшается. В подгруппах сверху вниз прочность двухатомных молекул, как правило, падает.

Физические свойства простых веществ, образованных p -элементами, весьма различны. Большинство из них являются неметаллами. К металлам относятся: Al, Ga, In, Sn, Pb, Bi, Po. При обычных условиях N_2 , O_2 , Cl_2 , F_2 и элементы VIIA группы – газы, Br_2 – жидкость, а остальные – твердые вещества.

В IIIA, IVA и VA подгруппах температура плавления простых веществ изменяется немонотонно. В остальных подгруппах температура плавления повышается сверху вниз с увеличением размеров атомов, что обусловлено усилением межмолекулярного взаимодействия в кристаллах. Наиболее высокие температуры плавления имеют твердые неметаллы с ковалентной связью: бор, углерод, кремний.

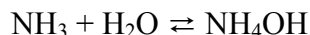
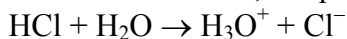
Краткая характеристика соединений. p -Элементы образуют многочисленные соединения между собой, а также с элементами других семейств. Рассмотрим их соединения с водородом и кислородом.

Все p -элементы за исключением инертных газов образуют соединения с водородом, например: HCl , H_2S , NH_3 , CH_4 . Гидриды элементов III группы легко полимеризуются, образуя полимеры $(RH_3)_n$, где степень полимеризации n изменяется в

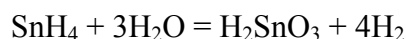
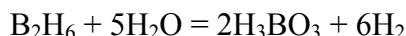
широких пределах (так, в бороводородах $(\text{BH}_3)_n$, где n может изменяться от 2 до 20). Степень окисления p -элементов в водородных соединениях может быть как положительной (у металлов), так и отрицательной (у неметаллов). Многие гидриды являются сильными восстановителями.

Водородные соединения p -элементов можно разделить на следующие три группы.

а) Соединения неметаллов, растворяющиеся в воде без гидролитического разложения: HF, HCl, HBr, HI, HAt, H₂S, H₂Se, H₂Te, H₂Po, NH₃. При растворении этих соединений в воде образуются кислоты или основания, например



б) Гидриды, разлагаемые водой: гидриды металлов, гидриды бора (бораны), кремния (силаны), германия (германы) и другие. При взаимодействии этих гидридов с водой они разлагаются с выделением свободного водорода, например



в) Соединения, не взаимодействующие с водой – углеводороды и гидриды фосфора: PH₃, P₂H₄, P₁₂H₆.

p -Элементы образуют множество разнообразных оксидов. Из них CO, NO и N₂O – несолеобразующие (безразличные), а остальные – солеобразующие. Основными свойствами обладают оксиды таллия (Tl₂O и Tl₂O₃), а оксиды остальных элементов – кислотные или амфотерные. В периодах слева направо и в подгруппах снизу вверх усиливаются кислотные и ослабевают основные свойства оксидов (табл.4).

Таблица 4

Периоды	Высшие оксиды p -элементов и их кислотно-основные свойства					
	Группы					
	IIIA	IVA	VA	VIA	VIIA	VIIIA
II	B ₂ O ₃	CO ₂	N ₂ O ₅	–	–	–
III	Al ₂ O ₃	SiO ₂	P ₂ O ₅	SO ₃	Cl ₂ O ₇	–
IV	Ga ₂ O ₃	GeO ₂	As ₂ O ₅	SeO ₃	–	–
V	In ₂ O ₃	SnO ₂	Sb ₂ O ₅	TeO ₃	I ₂ O ₇	XeO ₄
VI	Tl ₂ O ₃	PbO ₂	–	–	–	RnO ₄
KOC	основные	амфотерные			кислотные	

У оксидов и гидроксидов с возрастанием степени окисления элемента усиливаются кислотные свойства. Например, кислотные свойства $\overset{+6}{\text{S}}\text{O}_3$ сильнее, чем у $\overset{+4}{\text{S}}\text{O}_2$, кислотные свойства $\overset{+5}{\text{N}}\text{O}_3$ сильнее, чем у $\overset{+3}{\text{N}}\text{O}_2$ и так далее.

Таблица 5

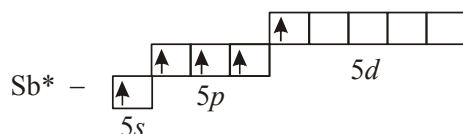
Периоды	Гидроксиды p -элементов в высшей степени окисления					
	Группы					
	IIIA	IVA	VA	VIA	VIIA	VIIIA
II	HBO ₂ , H ₃ BO ₃	H ₂ CO ₃	HNO ₃	–	–	–
III	} R(OH) ₃ } HRO ₂ } H ₃ RO ₃ } Tl(OH) ₃	H ₂ SiO ₃	} HRO ₃ } H ₃ RO ₄	} H ₂ RO ₄	HClO ₄	–
IV		R(OH) ₄			HBrO ₄	–
V		H ₄ RO ₄			H ₅ IO ₆	–
VI		H ₂ RO ₃			–	H ₂ RO ₅
KOC	основные	амфотерные		кислотные		

Пример 4. Дайте сравнительную характеристику сурьмы и теллура: а) напишите их краткие электронные формулы и покажите распределение валентных электронов по орбиталям в нормальном и возбужденном состояниях; б) укажите возможные степени окисления; в) сопоставьте r_a , E_H и ЭО этих элементов, сделайте вывод о свойстве образуемых, ими простых веществ.

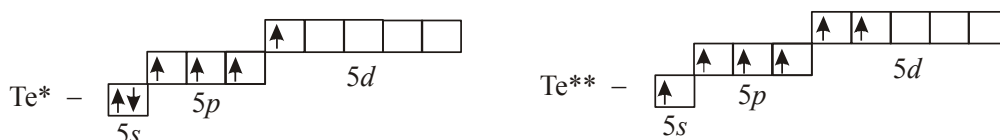
Решение. Так как эти элементы находятся в главных подгруппах V и VI групп, то они относятся к p -семейству. Краткие электронные формулы атомов в невозбужденном состоянии: Sb – $5s^25p^3$; Te – $5s^25p^4$. В графической форме



Атомы сурьмы в нормальном состоянии имеют три неспаренных электрона, а атомы теллура – два. Во внешнем слое этих элементов имеются вакантные d -орбитали, поэтому возможно распаривание электронных пар и переход атома в возбужденное состояние. У Sb может быть только одно возбужденное состояние



а у теллура – два



В возбужденном состоянии в атоме сурьмы имеется пять неспаренных электронов, а в атоме Te – четыре или шесть.

Следовательно, сурьма как элемент нечетной группы и теллур как элемент четной группы могут проявлять такие степени окисления

Sb: +5, +3, +1 (мало характерна), –3

Te: +6, +4, +2 (мало характерна), –2

Так как теллур в периоде расположен правее сурьмы, то атомный радиус Te меньше, чем у Sb, а энергия ионизации и электроотрицательность – больше. Поэтому, хотя оба элемента проявляют преимущественно неметаллические свойства, у теллура они выражены сильнее, чем у сурьмы. Следовательно, у теллура сильнее выражены окислительные и слабее восстановительные свойства.

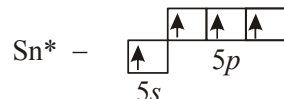
Сурьма и теллур являются твердыми веществами, неметаллами.

Пример 5. Напишите краткие электронные формулы олова и брома в нормальном и возбужденном состояниях, укажите их возможные степени окисления и охарактеризуйте водородные и кислородные соединения этих элементов.

Решение. Так как олово и бром находятся в главных подгруппах IV и VII групп, то они являются p -элементами. Их краткие электронные формулы в нормальном состоянии Sn – $5s^25p^2$; Br – $4s^24p^5$ или в графической форме

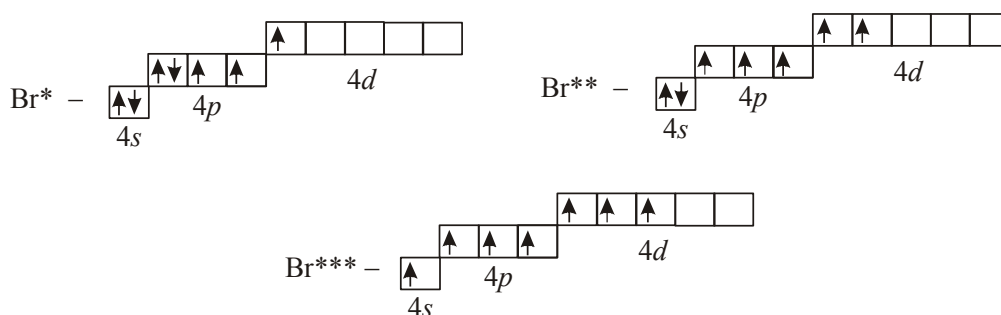


У атома Sn есть свободная орбиталь на подуровне $5p$. Поэтому возможен переход одного электрона с $5s$ на $5p$ и электронная формула атома в возбужденном состоянии $5s^1 5p^3$



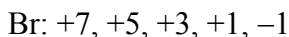
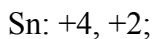
Следовательно, в нормальном состоянии у олова два неспаренных электрона, а в возбужденном – четыре.

У брома во внешнем слое есть свободные $4d$ -орбитали, на которые возможен переход электронов при возбуждении с подуровней $4p$ и $4s$. Ввиду того, что у Br три электронные пары, возможны три возбужденных состояния: $\text{Br}^* - 4s^2 4p^4 4d^1$, $\text{Br}^{**} - 4s^2 4p^3 4d^2$, и $\text{Br}^{***} - 4s^1 4p^3 4d^3$. В графической форме:



Таким образом, в нормальном состоянии у атомов Br один неспаренный электрон, а в возбужденных состояниях может быть три, пять и семь.

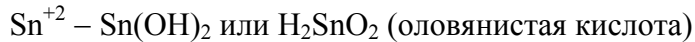
У Sn как элемента четной группы и у Br как элемента нечетной группы возможны такие характерные степени окисления



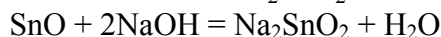
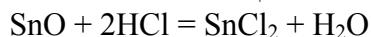
С водородом олово образует малоустойчивый газообразный гидрид SnH_4 , в котором связи между оловом и водородом ковалентные.

Бромоводород HBr – газообразное вещество, растворимое в воде. Его водный раствор является сильной бромоводородной кислотой.

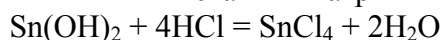
Для олова характерны два оксида – SnO и SnO_2 . Оба амфотерные, но у SnO_2 кислотные свойства выражены сильнее, чем у SnO , так как в первом оксиде степень окисления олова выше. Формулы амфотерных гидроксидов олова можно записать как в виде оснований, так и кислот:



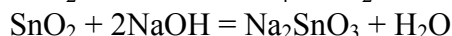
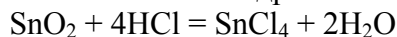
Амфотерность оксидов и гидроксидов олова можно подтвердить уравнениями реакций их взаимодействия с кислотами и щелочами, например:



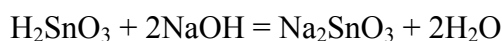
станнит натрия



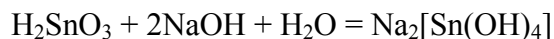
гидроксостаннит натрия



станнат натрия



или



Степень окисления +4 для олова более устойчива, чем +2. Поэтому соединения Sn^{+2} являются хорошими восстановителями.

Кислородные соединения брома мало устойчивы. Так как бром относится к активным неметаллам – галогенам, его оксиды и гидроксиды обладают только кислотными свойствами. Из оксидов известны неустойчивые Br_2O , Br_2O_3 и BrO_2 . Последний оксид представляет собой димер Br_2O_4 , в котором бром пятивалентен, а степень окисления +4 реализуется ввиду наличия связи Br-Br. Кислородсодержащие кислоты брома: HBrO (бромноватистая кислота), HBrO_2 (бромистая кислота), HBrO_3 (бромноватая кислота) и HBrO_4 (бромная кислота).

Соединения брома в положительной степени окисления проявляют окислительные свойства, причем чем выше степень окисления, тем эти свойства выражены более сильно.

4. *d*-Элементы и их соединения

Свойства элементов. *d*-Элементы расположены в больших периодах таблицы Д.И.Менделеева между *s*- и *p*-элементами. Поэтому их называют переходными.

Электронная конфигурация валентной оболочки невозбужденных атомов этих элементов чаще всего $ns^2(n-1)d^{1-10}$. Заполнение *d*-подуровня начинается у атомов подгруппы IIIВ (Sc, Y, La). У *d*-элементов валентными являются энергетически близкие орбитали: одна *ns*, три *np* и пять $(n-1)d$.

d-Подуровни, заполненные электронами симметрично – наполовину (d^5) или полностью (d^{10}), отличаются повышенной устойчивостью. Конфигурацию d^5 имеют атомы элементов VIIВ подгруппы (Mn, Tc, Re), а конфигурацию d^{10} – атомы элементов IIВ подгруппы (Zn, Cd, Hg).

Стремление к формированию более устойчивых электронных конфигураций проявляется у ряда *d*-элементов в явлении "провала электрона" – в переходе *ns*-электрона на $(n-1)d$ подуровень. Например, у Cr и Mo электронная формула не $ns^2(n-1)d^4$, а $ns^1(n-1)d^5$. У *d*-элементов I группы (Cu, Ag, Au) вследствие провала электрона конфигурация валентной оболочки в нормальном состоянии $ns^1(n-1)d^{10}$. У палладия Pd на подуровень 4*d* проваливаются оба 5*s* электрона и его краткая формула $5s^04d^{10}$. Это единственный элемент периодической системы, в атомах которого в основном состоянии нет электронов с главным квантовым числом равным номеру периода. Провалы электронов происходят и у некоторых других *d*-элементов.

Радиусы атомов рассматриваемых элементов по мере заполнения $(n-1)d$ -подуровня электронами сначала уменьшаются (минимум приходится на VIIIВ подгруппу), а затем увеличиваются (табл.6).

Таблица 6

Периоды	Атомные радиусы <i>d</i> -элементов (Å)									
	Группы									
	III	IV	V	VI	VII	VIII		I	II	
IV	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn
	1,64	1,46	1,34	1,27	1,29	1,26	1,25	1,24	1,28	1,39
V	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd
	1,81	1,60	1,45	1,39	1,36	1,34	1,34	1,37	1,44	1,56
VI	La	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg
	1,87	1,59	1,46	1,40	1,37	1,35	1,35	1,39	1,44	1,60

В подгруппах сверху вниз при переходе от IV к V периоду наблюдается заметное увеличение атомных радиусов, а затем при переходе к VI периоду, в котором появляются *f*-элементы, радиусы атомов изменяются незначительно. Это обусловлено явлением лантаноидного сжатия – снижением атомных радиусов в ряду лантаноидов Ce-Lu в связи с заполнением у них 4*f*-подуровня и происходящим при этом возрастанием эффективного заряда ядер.

Энергия ионизации *d*-элементов в периодах в целом увеличивается слева направо, но изменяется она немонотонно (табл.7). Так, например, в IV периоде при переходе от Sc к Cr энергия ионизации изменяется мало, затем возрастает при переходе к Mn и триаде железа и особенно резко увеличивается при переходе от Cu к Zn. Это связано с тем, что у Zn все орбитали 3*d* и 4*s* полностью заполнены электронами и поэтому обладают повышенной устойчивостью.

В отличие от *s*- и *p*-элементов у большинства *d*-элементов энергия ионизации в подгруппах сверху вниз увеличивается и, следовательно, ослабевают металлические свойства. Исключение составляет подгруппа IIIB, в которой энергия ионизации изменяется так же, как у *s*- и *p*-элементов, т.е. сверху вниз уменьшается.

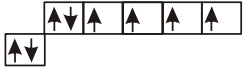
Таблица 7


Первые энергии ионизации атомов *d*-элементов (эВ)

Периоды	Группы									
	III	IV	V	VI	VII	VIII		I	II	
IV	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn
	6,56	6,83	6,74	6,76	7,43	7,89	7,86	1,24	7,72	9,39
V	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd
	6,38	6,84	6,88	7,13	7,23	7,36	7,46	1,37	7,57	8,99
VI	La	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg
	5,61	5,5	7,76	7,98	7,87	8,70	9,20	1,39	9,22	10,43

В связи с тем, что у большинства *d*-элементов на внешнем энергетическом уровне содержится одинаковое число электронов (ns^2), для них характерно сходство свойств не только в подгруппах, но и в горизонтальных рядах – периодах. В ряде случаев сходство между соседними элементами по периоду (Fe, Co, Ni) больше, чем по подгруппе (Fe, Ru, Os). Сходство по периодам проявляется и в том, что многие *d*-элементы образуют одноклассные соединения. Например, для большинства *d*-элементов IV-го периода (от Mn до Zn) характерны одноклассные сульфаты: $MnSO_4$, $FeSO_4$, $CoSO_4$, $NiSO_4$, $CuSO_4$, $ZnSO_4$; хлориды: $MnCl_2$, $FeCl_2$, $CoCl_2$, $NiCl_2$, $CuCl_2$, $ZnCl_2$ и другие соединения. Свойства *d*-элементов в периодах изменяются значительно более медленно, чем свойства *s*- и *p*-элементов.

Скандий и его аналоги по подгруппе IIIB напоминают соседние *s*-элементы подгруппы IIA. Они являются как бы переходными между *s*- и *d*-элементами больших периодов.

d-Элементы отличаются от остальных элементов многообразием степеней окисления. При переходе от IIIB к VIIIB подгруппе в IV периоде или к VIIIIB подгруппе в V и VI периодах высшая степень окисления повышается до +7 или +8, а затем уменьшается в IB и IIB подгруппах. Это обусловлено тем, что участие *d*-электронов в образовании химических связей зависит от степени заполненности $(n-1)d$ -подуровня. Пока этот подуровень $Fe - 4s^2 3d^6$  заполняется неспаренными электронами, они все могут принимать участие в образовании связей. С появлением спаренных электронов число неспаренных электронов и, соответственно, степень окисления элементов понижается.

Например, в атомах Fe, Co и Ni число неспаренных $Ni - 4s^2 3d^8$  электронов в нормальном состоянии уменьшается от 4 до 2:

У этих элементов высшая степень окисления не равна номеру группы, а чаще всего +2 или +3 (у железа возможна +6). То же наблюдается у большинства остальных *d*-элементов VIII группы. Только Ru и Os имеют высшую степень окисления +8.

У *d*-элементов II – VII групп высшая степень окисления равна номеру группы, причем элементы подгрупп IB и IIIB имеют постоянную степень окисления (+2 и +3 соответственно). У элементов IV подгруппы высшая степень окисления +3, а низшая +1. НСО *d*-элементов всех остальных подгрупп (кроме IB и IIIB) равна +2.

Характерные степени окисления *d*-элементов представлены в следующей таблице.

Таблица 8

Степени окисления <i>d</i> -элементов в соединениях (наиболее устойчивые подчеркнуты)		
Группы	Элементы	Степени окисления
III	Sc, Y, La	<u>+3</u>
IV	Ti	+2, +3, <u>+4</u>
	Zr, Hf	+3, <u>+4</u>
V	V	+2, +3, <u>+4</u> , <u>+5</u>
	Nb, Ta	+2, +3, +4, <u>+5</u>
VI	Cr	+2, <u>+3</u> , +4, +6
	Mo, W	+2, +3, +4, +5, <u>+6</u>
VII	Mn	+2, +3, <u>+4</u> , +6, <u>+7</u>
	Tc, Re	+2, +3, +4, +6, <u>+7</u>
VIII	Fe	+2, <u>+3</u> , +6
	Co, Ni	<u>+2</u> , +3
	Rh, Ir	+2, <u>+3</u> , +4, +6
	Pd	<u>+2</u> , +4
	Pt	+2, <u>+4</u> , +6
	Os, Ru	+2, +3, <u>+4</u> , +6, +8
I	Cu	+1, <u>+2</u> , +3
	Ag	<u>+1</u> , +2, +3
	Au	+1, <u>+3</u>
II	Zn, Cd	<u>+2</u>
	Hg	+1, <u>+2</u>

В подгруппах *d*-элементов, в отличие от *s*- и *p*-элементов, сверху вниз возрастает устойчивость соединений в высшей степени окисления и, следовательно, ослабевают их окислительные свойства.

Для химии *d*-элементов весьма характерно заметное различие свойств легких *d*-элементов (*3d*-элементов IV периода) и тяжелых *d*-элементов (*4d*- и *5d*-элементов в V и VI периодах соответственно).

Легкие *d*-элементы проявляют более высокую способность к переменной валентности. Поэтому для них более характерны окислительно-восстановительные реакции. Большинство легких *d*-элементов образуют оксиды и галогениды, соответствующие всем степеням окисления. Для них очень характерны соединения в

низших степенях окисления элемента. В высших степенях окисления их свойства близки к свойствам *p*-элементов в тех же группах ($\text{Na}_2\text{CrO}_4 - \text{Na}_2\text{SO}_4$, $\text{HMnO}_4 - \text{HClO}_4$, $\text{TiO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O} - \text{SnO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$). Для легких *d*-элементов очень характерны реакции в водной среде.

Тяжелые *d*-элементы менее активны химически по сравнению с легкими *3d*-элементами. Для них низкие степени окисления нехарактерны и встречаются лишь в некоторых комплексных соединениях. В этой связи оксиды и гидроксиды тяжелых *d*-элементов в НСО чаще всего не образуются. Важнейшими из бинарных соединений являются хлориды и фториды, а также оксохлориды и оксофториды (например, ZrOCl_2 , NbOF_3). Реакции в водных растворах для тяжелых *d*-элементов нехарактерны.

Свойства простых веществ. Все *d*-элементы являются металлами. При обычных условиях они представляют собой твердые кристаллические вещества за исключением жидкой ртути. Они хорошо проводят тепло и электрический ток. Наивысшей электропроводностью среди всех металлов обладают *d*-металлы I группы – медь, серебро, золото.

Все *d*-металлы, кроме скандия, иттрия и титана, тяжелые (плотность больше 5 г/см^3). Вдоль периодов слева направо плотность сначала возрастает, достигая максимума в IV периоде у $\text{Co} - \text{Cu}$, а в V и VI периодах – у $\text{Ru} - \text{Rh}$ и $\text{Os} - \text{Ir}$, а затем к концу периода снижается. В подгруппах сверху вниз плотность, как правило, увеличивается. Наибольшей плотностью обладают металлы VI периода. Самым тяжелым является осмий.

Большинство *d*-металлов тугоплавки ($t_{\text{пл}} > 1000^\circ\text{C}$). Наиболее тугоплавким является вольфрам ($t_{\text{пл}} = 3380^\circ\text{C}$). Вдоль периодов температуры плавления изменяются немонотонно: вначале возрастают, достигая максимального значения в VIB группе, а затем понижаются. В подгруппах сверху вниз температуры плавления металлов увеличиваются.

По магнитным свойствам *d*-металлы подразделяются на три группы: а) ферромагнитные – Fe , Co , Ni ; б) диамагнитные – металлы IB и IIB подгрупп и Zr ; в) парамагнитные – все остальные.

Большинство *d*-металлов в дисперсном состоянии обладают высокой каталитической активностью и используются в качестве катализаторов. Наиболее ярко каталитическая способность выражена у платиновых металлов – Ru , Rh , Pd , Os , Ir , Pt .

Катионы всех *d*-металлов в невысоких степенях окисления (+1, +2, +3, +4) являются хорошими комплексообразователями.

Большинство легких *3d*-металлов имеют отрицательные, а большинство тяжелых – положительные значения электродных потенциалов. Первые из указанных двух групп металлов могут растворяться в сильных кислотах, если эти процессы не осложняются образованием на их поверхности нерастворимых продуктов взаимодействия. Практически все *d*-металлы не растворяются в воде вследствие образования на их поверхности плотных оксидных пленок.

Такие металлы как медь, железо, золото и серебро были известны еще в глубокой древности и не потеряли своего значения до настоящего времени. Издавна в технике используются Zn , Ni , Co , Mn , Cr и W . За последние десятилетия нашли применение Ti , Zr , V , Nb , Ta , Mo , Re и платиновые металлы.

d-Металлы образуют между собой и с металлами других семейств разнообразные по свойствам сплавы: сверхтвердые, жаропрочные, коррозионноустойчивые, тугоплавкие, легкоплавкие, с высоким электрическим сопротивлением и другие (табл.9). Такие сплавы широко применяются в различных отраслях народного хозяйства. Наиболее массовое применение находят сплавы железа – чугуны и стали. Мировое производство черных металлов – сплавов на основе железа – в несколько раз превышает объем добычи или производства всех остальных металлов вместе взятых.

№	Составы некоторых сплавов, содержащих <i>d</i> -элементы	
	Название	Состав (мас.%)
1	Нержавеющая сталь (X17)	80–85% Fe; 16–18% Cr, Mn, Si, С и др.
2	Жаропрочная сталь (1X24Н12М2Т)	61% Fe; 24% Cr; 12% Ni; 2% Mo; 1% Ti
3	Инструментальная сталь (XB5)	~90% Fe; 4–5% W; 0,15–0,30% V; 0,15–0,30% Ni; 0,4–0,7% Cr и др.
4	Кобальтовый сплав (постоянные магниты)	50% Fe; 24% Co; 14% Ni; 9% Al; 3% Cu
5	Нихром (электронагреватели)	62% Ni; 18% Fe; 17% Cr; 3% Mn
6	Константан	54% Cu; 46% Ni
7	Манганин	86% Cu; 12% Mn; 2% Ni
8	Нейзильбер	60% Cu; 20% Ni; 20% Zn
9	Никелин	67% Cu; 30–31% Ni; 2–3% Mn
10	Сплав Вуда ($t_{пл} = 65–70^{\circ}\text{C}$)	50% Bi; 25% Pb; 12,5% Sn; 12,5% Cd
11	Дюраль (Д–1)	94–95% Al; 3,8–4% Cu; 0,4–0,8% Mn; 0,4–0,8% Mg
12	Бронза (А–5)	95% Cu; 5% Al
13	Бронза (обычная)	90% Cu; 10% Sn
14	Латунь (обычная)	60% Cu; 40% Zn

Краткая характеристика соединений *d*-элементов. Все *d*-элементы образуют с другими элементами огромное количество разнообразных соединений в различных степенях окисления.

Большинство переходных металлов способны поглощать водород. В результате этого образуются металлоподобные гидриды, которые не имеют постоянного состава, т.е. являются бертоллидами. Их состав может изменяться в широких пределах в зависимости от температуры и давления водорода.

Кислотно-основные свойства (КОС) оксидов и гидроксидов *d*-элементов зависят от их степени окисления.

Степени окисления	КОС оксидов и гидроксидов
+1, +2	основные (кроме амфотерных CuO и ZnO)
+3	основные (кроме амфотерных Cr ₂ O ₃ , Cu ₂ O ₃ , Au ₂ O ₃)
+4	амфотерные
+5, +6, +7, +8	амфотерные

Оксиды и гидроксиды в низших степенях окисления (+1, +2, +3) проявляют обычно основные свойства, в высших степенях окисления (+5,+6,+7,+8) – кислотные, а в промежуточных – амфотерные.

Стандартные энергии Гиббса образования большинства оксидов отрицательные, что говорит о возможности непосредственного взаимодействия *d*-элементов с кислородом. Однако при обычных температурах большинство *d*-металлов не окисляются кислородом воздуха ввиду образования на их поверхности плотных оксидных пленок.

В табл.10 приведены значения ΔG_{298}° образования высших оксидов *d*-элементов IV – VII и II групп. Как видно, в первых четырех из приведенных в таблице групп устойчивость высших оксидов сверху вниз возрастает, а во II группе – уменьшается.

Таблица 10

Энергии Гиббса образования высших оксидов
некоторых *d*-элементов (кДж/моль)

Группы				
IV	V	VI	VII	II
TiO ₂	V ₂ O ₅	CrO ₃	Mn ₂ O ₇	ZnO
-889	-1427	-506	-543,4	-318
Zr ₂	Nb ₂ O ₅	MoO ₃	Tc ₂ O ₇	CdO
-1025	-1776	-677	-936,3	-226
HfO ₂	Ta ₂ O ₅	WO ₃	Re ₂ O ₇	HgO
-1054	-1908	-763	-1165,9	-58,5

Большинство *d*-элементов образуют при непосредственном взаимодействии с азотом – нитриды, с углеродом – карбиды, с кремнием – силициды, с бором – бориды. Это фазы переменного состава (бертоллиды). Многие из них обладают высокой твердостью, жаростойкостью, коррозионной устойчивостью.

При взаимодействии *d*-элементов с азотом часто образуются нитриды типа MeN (например, TiN, VN, CrN) или Me₂N (например, Nb₂N, Cr₂N, Mo₂N). Они обладают высокой твердостью и тугоплавкостью. Например:

	TiN	ZrN	HfN	VN	NbN	TaN
<i>t</i> _{пл} , °C	3220	2950	2982	2050	2573	3090

Большинство нитридов *d*-элементов отличаются химической стойкостью. Они не разлагаются водой и растворами кислот, устойчивы к коррозии. Поэтому их используют в качестве высокопрочных и коррозионностойких материалов в различных отраслях машиностроения.

Из карбидов наиболее характерны вещества, состав которых выражается формулами MeC (например, TiC, ZrC, HfC, VC, NbC, TaC), Me₂C (например, Mo₂C, W₂C) или Me₃C (например, Mn₃C, Fe₃C, Co₃C). Эти карбиды отличаются высокой электропроводностью, твердостью, жаропрочностью. В качестве примера ниже приведены температуры плавления некоторых карбидов.

	TiC	ZrC	HfC	VC	NbC	TaC	Mo ₂ C	W ₂ C	Fe ₃ C	Mn ₃ C
<i>t</i> _{пл} , °C	3150	3580	3670	2800	3800	3880	2610	2800	1650	1520

Карбиды состава Me₃C термически и химически менее устойчивы, чем карбиды типа MeC и Me₂C.

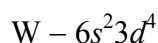
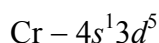
Большим разнообразием по составу отличаются бориды металлов. В зависимости от условий могут образоваться бориды типа MeB, Me₂B, MeB₂, MeB₆, Me₄B, Me₃B₄. Например, для ниобия и хрома известны бориды NbB, Nb₂B, NbB₂, Nb₃B₂, Nb₃B₄; CrB, Cr₂B, CrB₂, Cr₄B, Cr₃B₄. Большинство боридов обладают высокой твердостью и жаростойкостью.

Силициды *d*-элементов также имеют сложный состав, например, Mo₃Si, Mo₅Si₃, MoSi, MoSi₂. Силициды с высоким содержанием кремния устойчивы к действию кислот и жаростойки.

Так как *d*-элементы являются хорошими комплексообразователями, для них характерны многообразные комплексные соединения.

Пример 6. Дайте сравнительную характеристику хрома и вольфрама, а также их соединений.

Решение. Так как хром и вольфрам являются *d*-элементами VI группы соответственно IV и VI периодов, их электронные формулы в нормальном состоянии таковы (с учетом провала электрона у Cr)



или в графической форме



В атомах хрома все валентные электроны неспарены. В атоме W имеется свободная орбиталь $5d$. Электронная конфигурация, возникающая при его возбуждении, аналогична конфигурации невозбужденного атома хрома: $\text{W}^* - 6s^1 5d^5$ или



По общим правилам низшая степень окисления обоих элементов $\text{HCO} = +2$, а высшая равна номеру группы $\text{BCO} = +6$. Диапазон возможных степеней окисления включает практически все промежуточные значения между HCO и BCO (табл.8). Характерные степени окисления хрома включают $+3$ (наиболее устойчивую) и $+6$. Для вольфрама как тяжелого d -элемента низкие степени окисления нехарактерны, устойчивой является высшая $\text{CO} +6$.

В свободном состоянии оба элемента являются тугоплавкими металлами. Зная характер изменения свойств в подгруппах, следует ожидать, что W имеет значительно более высокую плотность и температуру плавления, чем Cr. Вольфрам является самым тугоплавким из всех металлов. Оба металла обладают парамагнитными свойствами. В дисперсном состоянии проявляют каталитические свойства.

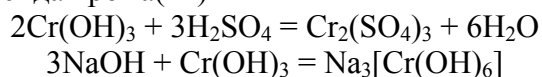
Вольфрам значительно менее активен химически, чем хром.

Для хрома возможны такие оксиды и гидроксиды: $\text{Cr}(\text{OH})_2$, Cr_2O_3 и $\text{Cr}(\text{OH})_3$, CrO_2 , CrO_3 и H_2CrO_4 , из которых $\text{Cr}(\text{OH})_3$ и CrO_2 мало устойчивы. Вольфрам как тяжелый d -элемент не образует оксиды и гидроксиды в низких степенях окисления. Устойчивыми кислородными соединениями W являются WO_3 и H_2WO_4 . Для W характерно образование оксогалогенидов: WOCl_4 , WO_2Cl_2 .

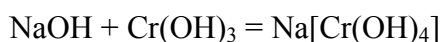
Зная зависимость кислотно-основных свойств от степени окисления элемента, следует ожидать, что $\text{Cr}(\text{OH})_2$ обладает основными свойствами; Cr_2O_3 и $\text{Cr}(\text{OH})_3$ – амфотерными; CrO_3 и H_2CrO_4 , а также WO_3 и H_2WO_4 – кислотными.

Так как устойчивость соединений d -элементов в BCO в подгруппах сверху вниз возрастает, WO_3 и H_2WO_4 более устойчивы, чем CrO_3 и H_2CrO_4 . Поэтому хромовый ангидрид CrO_3 и хромовая кислота H_2CrO_4 должны проявлять сильные окислительные свойства.

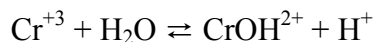
Для хрома как легкого d -элемента характерны реакции в растворах. Например, реакции амфотерного гидроксида хрома(III)



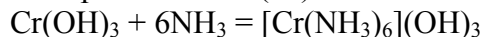
или



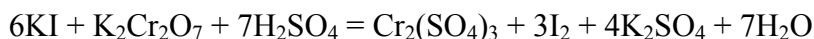
Катионы Cr^{+3} подвергаются гидролизу



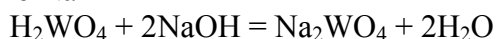
Пример реакции комплексообразования Cr(III):



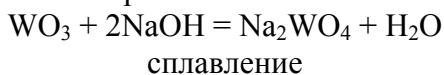
Пример окислительно-восстановительной реакции с участием соединения хрома(VI):



Для вольфрама и его соединений реакции в растворах не характерны. Растворимые в воде вольфраматы дают только Na и K



Оксид вольфрама(VI) нерастворим в водных растворах щелочей. Его взаимодействие со щелочами протекает при сплавлении



ПРИЛОЖЕНИЯ

Приложение 1

Плотность растворов некоторых неорганических кислот и щелочей в воде при 20°C

Плотность, г/см ³	Концентрация, массовая доля, %				
	HCl	HNO ₃	H ₂ SO ₄	KOH	NaOH
1,000	0,360	2,164	0,261	0,197	0,159
1,010	2,364	3,982	1,731	1,295	1,04
1,020	4,388	5,784	3,242	2,38	1,94
1,030	6,433	7,530	4,746	3,48	2,84
1,040	8,490	9,259	6,237	4,58	3,74
1,050	10,50	10,97	7,704	5,66	4,65
1,060	12,51	12,65	9,129	6,74	5,56
1,070	14,50	14,31	10,56	7,82	6,47
1,080	16,47	15,95	11,96	8,89	7,38
1,090	18,43	17,58	13,36	9,96	8,28
1,100	20,39	19,19	14,73	11,03	9,19
1,110	22,33	20,79	16,08	12,08	10,10
1,120	24,25	22,38	17,43	13,14	11,01
1,130	26,20	23,94	19,76	14,19	11,92
1,140	28,18	25,48	(20,13)	15,22	12,83
1,150	30,14	27,00	(21,38)	16,26	13,73
1,160	32,14	28,51	(22,62)	17,29	14,64
1,170	34,18	30,00	23,95	18,32	15,54
1,180	36,23	31,47	25,21	19,35	16,44
1,190	38,32	32,94	26,47	20,37	17,34
1,200	–	40,58	27,72	21,38	18,25
1,250	–	48,42	33,82	26,34	22,82
1,300	–	56,95	39,68	31,15	27,41
1,350	–	66,97	45,26	35,82	32,10
1,400	–	79,43	50,50	40,37	36,99
1,450	–	96,73	55,45	44,79	42,07
1,500	–	–	60,17	49,10	47,33
1,600	–	–	69,09	–	–
1,700	–	–	77,63	–	–
1,800	–	–	87,69	–	–

Приложение 2

Константы диссоциации некоторых слабых электролитов

Электролит	Константа диссоциации	Электролит	Константа диссоциации
Кислоты		H ₂ CO ₃ , I ступень	$4,31 \cdot 10^{-7}$
HNO ₂	$4 \cdot 10^{-4}$	II ступень	$5,61 \cdot 10^{-11}$
H ₃ BO ₃ , I ступень	$5,70 \cdot 10^{-10}$	H ₂ CrO ₄ , I ступень	$1,8 \cdot 10^{-1}$
H ₂ O	$1,8 \cdot 10^{-16}$	II ступень	$3,2 \cdot 10^{-7}$
H ₂ SiO ₃ , I ступень	$1,0 \cdot 10^{-10}$	HCOOH	$1,77 \cdot 10^{-4}$
II ступень	$1,0 \cdot 10^{-12}$	CH ₃ COOH	$1,86 \cdot 10^{-5}$
H ₃ AsO ₄ , I ступень	$3,62 \cdot 10^{-3}$	HClO	$3,0 \cdot 10^{-8}$
II ступень	$1,70 \cdot 10^{-7}$	Основания	
III ступень	$2,95 \cdot 10^{-12}$	Al(OH) ₃ , I ступень	$4,0 \cdot 10^{-13}$
H ₃ AsO ₃ , I ступень	$5,8 \cdot 10^{-10}$	NH ₄ OH	$1,79 \cdot 10^{-5}$
II ступень	$3 \cdot 10^{-14}$	Ba(OH) ₂ , II ступень	$2,3 \cdot 10^{-1}$
H ₃ PO ₄ , I ступень	$7,51 \cdot 10^{-3}$	Be(OH) ₂ , II ступень	$3,3 \cdot 10^{-8}$
II ступень	$6,23 \cdot 10^{-8}$	H ₂ O	$1,8 \cdot 10^{-16}$
III ступень	$2,2 \cdot 10^{-13}$	Ca(OH) ₂ , II ступень	$5,0 \cdot 10^{-2}$
HF	$7,4 \cdot 10^{-3}$	Cu(OH) ₂ , II ступень	$3,4 \cdot 10^{-7}$
H ₂ SO ₃ , I ступень	$1,3 \cdot 10^{-2}$	Sn(OH) ₂ , II ступень	$5,0 \cdot 10^{-13}$
II ступень	$5 \cdot 10^{-6}$	Pb(OH) ₂ , I ступень	$9,6 \cdot 10^{-4}$
H ₂ S, I ступень	$5,7 \cdot 10^{-8}$	II ступень	$6,0 \cdot 10^{-7}$
II ступень	$1,2 \cdot 10^{-15}$	AgOH	$1,1 \cdot 10^{-4}$
HCN	$7,2 \cdot 10^{-10}$	Zn(OH) ₂ , II ступень	$4,0 \cdot 10^{-5}$

Приложение 3

Произведение растворимости малорастворимых веществ в воде при 25°C

Вещество	ПР	pПР = -lgПР
AgBr	$5,3 \cdot 10^{-13}$	12,28
AgCN	$1,4 \cdot 10^{-16}$	15,84
AgCl	$1,78 \cdot 10^{-10}$	9,75
Ag ₂ CrO ₄	$1,1 \cdot 10^{-12}$	11,95
Ag ₂ Cr ₂ O ₇	$1,0 \cdot 10^{-10}$	10,00
AgI	$8,3 \cdot 10^{-17}$	16,08
Ag ₃ PO ₄	$1,3 \cdot 10^{-20}$	19,89
Ag ₂ S	$6,3 \cdot 10^{-50}$	49,20
Al(OH) ₃	$1,0 \cdot 10^{-32}$	32,00
AlPO ₄	$5,75 \cdot 10^{-19}$	18,24
AuCl ₃	$3,2 \cdot 10^{-25}$	24,50
AuI ₃	$1,0 \cdot 10^{-46}$	46,00
BaCO ₃	$5,1 \cdot 10^{-9}$	8,29
BaCrO ₄	$1,2 \cdot 10^{-10}$	9,93
BaF ₂	$1,1 \cdot 10^{-6}$	5,98
BaMnO ₄	$2,5 \cdot 10^{-10}$	9,60
Ba ₃ (PO ₄) ₂	$6,03 \cdot 10^{-39}$	38,22
BaSO ₃	$8,0 \cdot 10^{-7}$	6,10
BaSO ₄	$1,1 \cdot 10^{-10}$	9,97
Be(OH) ₂	$6,3 \cdot 10^{-22}$	21,30
Bi ₂ S ₃	$1,0 \cdot 10^{-97}$	97,00
CaCO ₃	$4,8 \cdot 10^{-9}$	8,32
CaCrO ₄	$7,1 \cdot 10^{-4}$	3,15
CaF ₂	$4,0 \cdot 10^{-11}$	10,40
Ca ₃ (PO ₄) ₂	$2,0 \cdot 10^{-29}$	28,70
CaSO ₃	$1,3 \cdot 10^{-8}$	7,89
CaSO ₄	$9,1 \cdot 10^{-6}$	5,04
Cd(CN) ₂	$1,0 \cdot 10^{-8}$	8,00
Cd(OH) ₂ (свіжоосадж.)	$2,2 \cdot 10^{-14}$	13,66
Cd(OH) ₂ (постарівш.)	$5,9 \cdot 10^{-15}$	14,23
CdS	$7,9 \cdot 10^{-27}$	26,10
Cu(OH) ₂	$2,2 \cdot 10^{-20}$	19,66
(CuOH) ₂ CO ₃	$1,7 \cdot 10^{-34}$	33,78
CuS	$6,3 \cdot 10^{-36}$	35,20
Cu ₂ S	$2,5 \cdot 10^{-48}$	47,60
Fe(OH) ₂	$1,0 \cdot 10^{-15}$	15,00
Fe(OH) ₃	$3,2 \cdot 10^{-38}$	37,50

Вещество	ПР	pПР = -lgПР
FeS	$5,0 \cdot 10^{-18}$	17,30
GeS	$3,0 \cdot 10^{-35}$	34,50
HgS (черный)	$1,6 \cdot 10^{-52}$	51,80
HgS (красный)	$4,0 \cdot 10^{-53}$	52,40
K ₃ [AlF ₆]	$1,6 \cdot 10^{-9}$	8,80
KClO ₄	$1,1 \cdot 10^{-2}$	1,97
K ₃ [Co(NO ₂) ₆]	$4,3 \cdot 10^{-10}$	9,37
Li ₂ CO ₃	$3,98 \cdot 10^{-3}$	2,40
MgCO ₃	$2,1 \cdot 10^{-5}$	4,67
MgF ₂	$6,5 \cdot 10^{-9}$	8,19
Mg(OH) ₂	$6,0 \cdot 10^{-13}$	12,60
Mg ₃ (PO ₄) ₂	$1,0 \cdot 10^{-13}$	13,00
Mn(OH) ₂	$1,9 \cdot 10^{-13}$	12,72
MnS (телесный)	$2,5 \cdot 10^{-10}$	9,60
Na ₃ AlF ₆	$4,1 \cdot 10^{-10}$	9,39
Ni(CN) ₂	$3,0 \cdot 10^{-28}$	22,50
Ni(OH) ₂	$2,0 \cdot 10^{-15}$	14,70
NiS	$1,0 \cdot 10^{-24}$	24,00
PbCO ₃	$7,49 \cdot 10^{-14}$	13,13
PbCl ₂	$1,6 \cdot 10^{-5}$	4,79
PbCrO ₄	$1,8 \cdot 10^{-14}$	13,75
PbF ₂	$2,7 \cdot 10^{-8}$	7,57
PbI ₂	$1,1 \cdot 10^{-10}$	8,98
Pb(OH) ₂	$1,1 \cdot 10^{-20}$	19,96
PbS	$2,5 \cdot 10^{-27}$	26,60
PbSO ₄	$1,6 \cdot 10^{-8}$	7,80
PtCl ₄	$8,0 \cdot 10^{-29}$	28,10
Sb ₂ S ₃	$1,6 \cdot 10^{-93}$	92,80
Sn(OH) ₂	$6,3 \cdot 10^{-27}$	26,20
SnS	$1,0 \cdot 10^{-25}$	25,00
SrCO ₃	$1,1 \cdot 10^{-10}$	9,96
SrCrO ₄	$3,6 \cdot 10^{-5}$	4,44
SrF ₂	$2,5 \cdot 10^{-9}$	8,61
Zn(CN) ₂	$2,6 \cdot 10^{-13}$	12,59
Zn(OH) ₂	$7,1 \cdot 10^{-18}$	17,15
α-ZnS (сфалерит)	$1,6 \cdot 10^{-24}$	23,80
β-ZnS (вюртцит)	$2,5 \cdot 10^{-22}$	21,60

Приложение 4

Степень гидролиза некоторых солей в 0,1М растворах при 25 °С

Вещество	Степень гидролиза h , %	Вещество	Степень гидролиза h , %
NH_4Cl	0,07	NaH_2PO_4	0,0004
$\text{CH}_3\text{COONH}_4$	0,5	Na_2CO_3	4,0
$(\text{NH}_4)_2\text{S}$	99,0	NaHCO_3	0,005
NH_4HS	7,0	Na_2S	9,9
$\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$	0,5	NaHS	0,10
Na_2SO_3	0,13	NaClO	0,18
NaHSO_3	0,0002	KCN	1,2
CH_3COONa	0,007	$\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$	3,5
Na_3PO_4	3,4	$\text{Al}(\text{CH}_3\text{COO})_3$	40,0
Na_2HPO_4	0,13	$\text{Fe}(\text{CH}_3\text{COO})_3$	32,0

Приложение 5

Криоскопическая (K_K) и эбуллиоскопическая (K_3) константы растворителей

Розчинник	K_K	K_3	$t_{\text{пл}}$ °С	$t_{\text{кип}}$ °С
Ацетон - $(\text{CH}_3)_2\text{CO}$	2,4	1,48	-94,6	56,0
Бензол - C_6H_6	5,1	2,57	5,4	80,2
Вода - H_2O	1,86	0,516	0	100
Диэтиловый эфир - $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{O}$	1,73	2,02	-	34,5
Хлороформ - CHCl_3	4,9	3,88	-63,2	61,2
Четыреххлористый углерод - CCl_4	2,90	5,3	-23	76,7
Этиловый спирт - $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$	-	1,16	-114,15	78,39

Константы нестойкости некоторых комплексных ионов в водных растворах

k - константа нестойкости для первой стадии, K - общая константа нестойкости

Комплексный ион	k	K	Комплексный ион	k	K
[Ag(NH ₃) ₂] ⁺	1,48·10 ⁻⁴	9,31·10 ⁻⁸	[HgJ ₄] ²⁻	5,9·10 ⁻³	1,48·10 ⁻³⁰
[Cd(NH ₃) ₄] ²⁺	0,17	7,56·10 ⁻⁸	[PbJ ₄] ²⁻	6,3	1,42·10 ⁻⁴
[Co(NH ₃) ₄] ²⁺	0,173	2,80·10 ⁻⁶	[ZnJ ₄] ²⁻	3,9	220
[Cu(NH ₃) ₄] ²⁺	7,40·10 ⁻³	2,14·10 ⁻¹³	[Au(CN) ₄] ⁻	-	5·10 ⁻³⁹
[Hg(NH ₃) ₄] ²⁺	0,166	5,30·10 ⁻²⁰	[Cd(CN) ₄] ²⁻	2,8·10 ⁻⁴	1·10 ⁻²⁴
[Mg(NH ₃) ₄] ²⁺	5,00	10,9	[Fe(CN) ₆] ⁴⁻	-	1·10 ⁻²⁴
[Ni(NH ₃) ₄] ²⁺	6,45·10 ⁻²	1,12·10 ⁻⁸	[Fe(CN) ₆] ³⁻	-	1·10 ⁻³¹
[Zn(NH ₃) ₄] ²⁺	7,10·10 ⁻³	3,46·10 ⁻¹⁰	[Hg(CN) ₄] ²⁻	-	4·10 ⁻⁴²
[AlF ₆] ³⁻	0,34	1,44·10 ⁻²⁰	[Ni(CN) ₄] ²⁻	-	1,8·10 ⁻¹⁴
[BeF ₃] ⁻	1,1·10 ⁻³	1,5·10 ⁻¹⁵	[Zn(CN) ₄] ²⁻	-	1,3·10 ⁻¹⁷
[CrF ₂] ⁺	4,0·10 ⁻⁴	1,5·10 ⁻⁸	[Ag(OH) ₂] ⁻	-	-
[FeF ₂] ⁺	9,5·10 ⁻⁵	5,0·10 ⁻¹⁰	[BaOH] ⁺	0,23	0,23
[MgF] ⁺	5,0·10 ⁻²	5,0·10 ⁻²	[BeOH] ⁺	3,3·10 ⁻⁸	3,3·10 ⁻⁸
[NiF] ⁺	0,22	0,22	[CaOH] ⁺	5,0·10 ⁻²	5,0·10 ⁻²
[AgCl ₂] ⁻	8,7·10 ⁻³	1,76·10 ⁻⁵	[CdOH] ⁺	1,0·10 ⁻⁵	1,0·10 ⁻⁵
[CdCl ₄] ²⁻	-	9,3·10 ⁻³	[CoOH] ⁺	4·10 ⁻⁵	4·10 ⁻⁵
[CrCl ₂] ⁺	-	1,26·10 ⁻²	[CrOH] ²⁺	1,02·10 ⁻¹⁰	1,02·10 ⁻¹⁰
[CuCl] ⁺	0,77	0,77	[CuOH] ⁺	3,4·10 ⁻⁷	3,4·10 ⁻⁷
[FeCl ₂] ⁺	0,22	7,4·10 ⁻³	[FeOH] ⁺	1,3·10 ⁻⁴	1,3·10 ⁻⁴
[HgCl ₄] ²⁻	0,1	8,5·10 ⁻¹⁶	[FeOH] ²⁺	1,55·10 ⁻¹²	1,55·10 ⁻¹²
[PbCl ₄] ²⁻	0,85	7,1·10 ⁻³	[Fe(OH) ₂] ⁺	1,82·10 ⁻¹¹	2,04·10 ⁻²²
[SnCl ₃] ⁻	1,05	2,1·10 ⁻²	[HgOH] ⁺	5,0·10 ⁻¹¹	5,0·10 ⁻¹¹
[ZnCl ₃] ⁻	0,18	0,71	[In(OH) ₄] ⁻	-	2,5·10 ⁻³⁰
[AgBr ₂] ⁻	1,1·10 ⁻³	7,8·10 ⁻⁸	[MgOH] ⁺	2,5·10 ⁻³	2,5·10 ⁻³
[CdBr ₄] ²⁻	0,42	2·10 ⁻⁴	[MnOH] ⁺	5,0·10 ⁻⁴	5,0·10 ⁻⁴
[HgBr ₄] ²⁻	5,5·10 ⁻²	1,0·10 ⁻²¹	[NiOH] ⁺	2,5·10 ⁻⁵	2,5·10 ⁻⁵
[PbBr ₄] ²⁻	-	1,0·10 ⁻³	[PbOH] ⁺	6,0·10 ⁻⁷	6,0·10 ⁻⁷
[AgJ ₄] ³⁻	-	1,8·10 ⁻¹⁴	[SnOH] ⁺	5,0·10 ⁻¹³	5,0·10 ⁻¹³
[CdJ ₄] ²⁻	7,9·10 ⁻²	8·10 ⁻⁷	[ZnOH] ⁺	4,0·10 ⁻⁵	4,0·10 ⁻⁵
[Zn(OH) ₄] ²⁻	-	3,6·10 ⁻¹⁶	[Ag(SCN) ₂] ⁻	-	2,7·10 ⁻⁸
[AgSO ₄] ⁻	0,59	0,59	[Cd(SCN) ₄] ²⁻	0,10	1,67·10 ⁻²
[CaSO ₄]	4,9·10 ⁻³	4,9·10 ⁻³	[CoSCN] ⁺	2,9·10 ⁻²	2,9·10 ⁻²
[CdSO ₄]	0,141	0,141	[CrSCN] ²⁺	1,35·10 ⁻²	1,35·10 ⁻²
[CuSO ₄]	4,5·10 ⁻³	4,5·10 ⁻³	[FeSCN] ⁺	4,7·10 ⁻²	4,7·10 ⁻²
[FeSO ₄]	5·10 ⁻³	5·10 ⁻³	[FeSCN] ²⁺	1,12·10 ⁻³	1,12·10 ⁻³
[FeSO ₄] ⁺	6,8·10 ⁻⁵	6,8·10 ⁻⁵	[Hg(SCN) ₄] ²⁻	-	5,9·10 ⁻²²
[HgSO ₄]	4,6·10 ⁻²	4,6·10 ⁻²	[NiSCN] ⁺	6,7·10 ⁻²	6,7·10 ⁻²
[MgSO ₄]	4,4·10 ⁻³	4,4·10 ⁻³	[ZnSCN] ⁺	2,4·10 ⁻²	2,4·10 ⁻²
[NiSO ₄]	4,0·10 ⁻³	4,0·10 ⁻³	[ZnSO ₄]	4,9·10 ⁻³	4,9·10 ⁻³

**Стандартные окислительно-восстановительные потенциалы
по отношению к водородному электроду при 25°C**

Элемент	Электродный процесс ox + nē ⇌ red	φ°, В
Ag	$\text{Ag}^+ + \bar{e} \rightleftharpoons \text{Ag}$	+0,80
Al	$[\text{Al}(\text{OH})_4]^- + 3\bar{e} \rightleftharpoons \text{Al} + 4\text{OH}^-$	-2,35
	$\text{Al}^{3+} + 3\bar{e} \rightleftharpoons \text{Al}$	-1,66
Au	$\text{Au}^{3+} + 3\bar{e} \rightleftharpoons \text{Au}$	+1,50
	$\text{Au}^+ + \bar{e} \rightleftharpoons \text{Au}$	+1,69
Ba	$\text{Ba}^{2+} + 2\bar{e} \rightleftharpoons \text{Ba}$	-2,90
Be	$[\text{Be}(\text{OH})_4]^{2-} + 2\bar{e} \rightleftharpoons \text{Be} + 4\text{OH}^-$	-2,62
	$\text{Be}^{2+} + 2\bar{e} \rightleftharpoons \text{Be}$	-1,85
Br	$2\text{BrO}_3^- + 6\text{H}_2\text{O} + 10\bar{e} \rightleftharpoons \text{Br}_2 + 12\text{OH}^-$	+0,50
	$\text{Br}_2 + 2\bar{e} \rightleftharpoons 2\text{Br}^-$	+1,09
	$2\text{BrO}_3^- + 12\text{H}^+ + 10\bar{e} \rightleftharpoons \text{Br}_2 + 6\text{H}_2\text{O}$	+1,52
	$2\text{HBrO} + 2\text{H}^+ + 2\bar{e} \rightleftharpoons \text{Br}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$	+1,59
Ca	$\text{Ca}^{2+} + 2\bar{e} \rightleftharpoons \text{Ca}$	-2,87
Cd	$\text{Cd}^{2+} + 2\bar{e} \rightleftharpoons \text{Cd}$	-0,40
Cl	$2\text{ClO}^- + 2\text{H}_2\text{O} + 2\bar{e} \rightleftharpoons \text{Cl}_2 + 4\text{OH}^-$	+0,40
	$\text{ClO}_4^- + 4\text{H}_2\text{O} + 8\bar{e} \rightleftharpoons \text{Cl}^- + 8\text{OH}^-$	+0,56
	$\text{ClO}_3^- + 3\text{H}_2\text{O} + 6\bar{e} \rightleftharpoons \text{Cl}^- + 6\text{OH}^-$	+0,63
	$\text{ClO}_2^- + \text{H}_2\text{O} + 2\bar{e} \rightleftharpoons \text{Cl}^- + 2\text{OH}^-$	+0,66
	$\text{Cl}_2 + 2\bar{e} \rightleftharpoons 2\text{Cl}^-$	+1,36
	$2\text{ClO}_4^- + 16\text{H}^+ + 14\bar{e} \rightleftharpoons \text{Cl}_2 + 8\text{H}_2\text{O}$	+1,39
	$2\text{ClO}_3^- + 12\text{H}^+ + 10\bar{e} \rightleftharpoons \text{Cl}_2 + 6\text{H}_2\text{O}$	+1,47
	$2\text{HOCl} + 2\text{H}^+ + 2\bar{e} \rightleftharpoons \text{Cl}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$	+1,63
Co	$\text{Co}^{2+} + 2\bar{e} \rightleftharpoons \text{Co}$	-0,28
	$\text{Co}^{3+} + 3\bar{e} \rightleftharpoons \text{Co}$	+0,33
	$\text{Co}^{3+} + \bar{e} \rightleftharpoons \text{Co}^{2+}$	+1,84
Cr	$\text{Cr}^{3+} + 3\bar{e} \rightleftharpoons \text{Cr}$	-0,74
	$\text{Cr}^{3+} + \bar{e} \rightleftharpoons \text{Cr}^{2+}$	-0,41
	$\text{CrO}_4^{2-} + 4\text{H}_2\text{O} + 3\bar{e} \rightleftharpoons \text{Cr}(\text{OH})_3 + 5\text{OH}^-$	-0,13
	$\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} + 14\text{H}^+ + 6\bar{e} \rightleftharpoons 2\text{Cr}^{3+} + 7\text{H}_2\text{O}$	+1,33

Элемент	Электродный процесс ox + nē ⇌ red	φ°, В
Cs	$\text{Cs}^+ + \bar{e} \rightleftharpoons \text{Cs}$	-2,91
Cu	$\text{Cu}^{2+} + 2\bar{e} \rightleftharpoons \text{Cu}$ $\text{Cu}^+ + \bar{e} \rightleftharpoons \text{Cu}$	+0,34 +0,52
F	$\text{F}_2 + 2\bar{e} \rightleftharpoons 2\text{F}^-$	+2,85
Fe	$\text{Fe}(\text{OH})_3 + \bar{e} \rightleftharpoons \text{Fe}(\text{OH})_2 + \text{OH}^-$ $\text{Fe}^{2+} + 2\bar{e} \rightleftharpoons \text{Fe}$ $\text{Fe}^{3+} + 3\bar{e} \rightleftharpoons \text{Fe}$ $\text{Fe}^{3+} + \bar{e} \rightleftharpoons \text{Fe}^{2+}$	-0,56 -0,44 -0,04 +0,77
Ge	$\text{H}_2\text{GeO}_3 + 4\text{H}^+ + 2\bar{e} \rightleftharpoons \text{Ge}^{2+} + 3\text{H}_2\text{O}$ $\text{H}_2\text{GeO}_3 + 4\text{H}^+ + 4\bar{e} \rightleftharpoons \text{Ge} + 3\text{H}_2\text{O}$	-0,36 -0,13
H	$2\text{H}_2\text{O} + 2\bar{e} \rightleftharpoons \text{H}_2 + 2\text{OH}^-$ (щелочная среда, pH>7) $2\text{H}^+ (10^{-7} \text{ моль/л}) + 2\bar{e} \rightleftharpoons \text{H}_2$ (нейтральная среда, pH=7) $2\text{H}^+ + 2\bar{e} \rightleftharpoons \text{H}_2$ (кислая среда, pH=7)	-0,83 -0,41 0,00
Hg	$\text{Hg}_2^{2+} + 2\bar{e} \rightleftharpoons 2\text{Hg}$ $\text{Hg}^{2+} + 2\bar{e} \rightleftharpoons \text{Hg}$ $2\text{Hg}^{2+} + 2\bar{e} \rightleftharpoons \text{Hg}_2^{2+}$	+0,79 +0,85 +0,91
I	$2\text{IO}_3^- + 6\text{H}_2\text{O} + 10\bar{e} \rightleftharpoons \text{I}_2 + 12\text{OH}^-$ $\text{I}_2 + 2\bar{e} \rightleftharpoons 2\text{I}^-$ $2\text{IO}_3^- + 12\text{H}^+ + 10\bar{e} \rightleftharpoons \text{I}_2 + 6\text{H}_2\text{O}$ $2\text{HIO} + 2\text{H}^+ + 2\bar{e} \rightleftharpoons \text{I}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$	+0,21 +0,53 +1,19 +1,45
K	$\text{K}^+ + \bar{e} \rightleftharpoons \text{K}$	-2,93
La	$\text{La}^{3+} + 3\bar{e} \rightleftharpoons \text{La}$	-2,52
Li	$\text{Li}^+ + \bar{e} \rightleftharpoons \text{Li}$	-3,04
Mg	$\text{Mg}^{2+} + 2\bar{e} \rightleftharpoons \text{Mg}$	-2,36
Mn	$\text{Mn}^{2+} + 2\bar{e} \rightleftharpoons \text{Mn}$ $\text{MnO}_4^- + \bar{e} \rightleftharpoons \text{MnO}_4^{2-}$ (щелочная среда, pH>7) $\text{MnO}_4^- + 2\text{H}_2\text{O} + 3\bar{e} \rightleftharpoons \text{MnO}_2 + 4\text{OH}^-$ $\text{MnO}_2 + 4\text{H}^+ + 2\bar{e} \rightleftharpoons \text{Mn}^{2+} + 2\text{H}_2\text{O}$ $\text{MnO}_4^- + 8\text{H}^+ + 5\bar{e} \rightleftharpoons \text{Mn}^{2+} + 4\text{H}_2\text{O}$	-1,18 +0,56 +0,60 +1,23 +1,51

Элемент	Электродный процесс ox + nē ⇌ red	φ°, В
N	$N_2 + 4H_2O + 4\bar{e} \rightleftharpoons N_2H_4 + 4OH^-$	-1,16
	$NO_3^- + H_2O + \bar{e} \rightleftharpoons NO_2 + 2OH^-$	-0,86
	$NO_2^- + H_2O + \bar{e} \rightleftharpoons NO + 2OH^-$	-0,46
	$NO_3^- + 2H_2O + 3\bar{e} \rightleftharpoons NO + 4OH^-$	-0,14
	$NO_3^- + 7H_2O + 8\bar{e} \rightleftharpoons NH_4OH + 9OH^-$	-0,12
	$NO_3^- + H_2O + 2\bar{e} \rightleftharpoons NO_2^- + 2OH^-$	+0,01
	$NO_3^- + 2H^+ + \bar{e} \rightleftharpoons NO_2 + H_2O$	+0,80
	$NO_3^- + 10H^+ + 8\bar{e} \rightleftharpoons NH_4^+ + 3H_2O$	+0,87
	$NO_3^- + 3H^+ + 2\bar{e} \rightleftharpoons HNO_2 + H_2O$	+0,94
	$2NO_3^- + 10H^+ + 8\bar{e} \rightleftharpoons N_2O + 5H_2O$	+1,12
	$2NO_3^- + 12H^+ + 10\bar{e} \rightleftharpoons N_2 + 6H_2O$	+1,25
	$NO_3^- + 4H^+ + 3\bar{e} \rightleftharpoons NO + 2H_2O$	+0,96
	$HNO_2 + H^+ + \bar{e} \rightleftharpoons NO + H_2O$	+1,00
Na	$Na^+ + \bar{e} \rightleftharpoons Na$	-2,71
Ni	$Ni^{2+} + 2\bar{e} \rightleftharpoons Ni$	-0,25
O	$O_2 + 2H_2O + 4\bar{e} \rightleftharpoons 4OH^-$ (щелочная среда, pH>7)	+0,41
	$O_2 + 4H^+ + 2\bar{e} \rightleftharpoons H_2O_2$	+0,68
	$O_2 + 4H^+(10^{-7} \text{ моль/л}) + 4\bar{e} \rightleftharpoons 2H_2O$	+0,82
	$O_2 + 4H^+ + 4\bar{e} \rightleftharpoons 2H_2O$	+1,23
	$O_3 + H_2O + 2\bar{e} \rightleftharpoons O_2 + 2OH^-$	+1,24
	$H_2O_2 + 2H^+ + 2\bar{e} \rightleftharpoons 2H_2O$	+1,78
	$O_3 + 2H^+ + 2\bar{e} \rightleftharpoons O_2 + 2H_2O$	+2,08
P	$P + 3H_2O + 3\bar{e} \rightleftharpoons PH_3 + 3OH^-$	-0,89
	$H_3PO_4 + 2H^+ + 2\bar{e} \rightleftharpoons H_3PO_3 + H_2O$	-0,28
	$P + 3H^+ + 3\bar{e} \rightleftharpoons PH_3$	+0,06
Pb	$[Pb(OH)_4]^{2-} + 2\bar{e} \rightleftharpoons Pb + 4OH^-$	-0,54
	$Pb^{2+} + 2\bar{e} \rightleftharpoons Pb$	-0,13
	$Pb^{4+} + 2\bar{e} \rightleftharpoons Pb^{2+}$	+1,80
Pt	$Pt^{2+} + 2\bar{e} \rightleftharpoons Pt$	+1,19
Rb	$Rb^+ + \bar{e} \rightleftharpoons Rb$	-2,93

Элемент	Электродный процесс ox + nē ⇌ red	φ°, В
S	$\text{SO}_4^{2-} + \text{H}_2\text{O} + 2\bar{e} \rightleftharpoons \text{SO}_3^{2-} + 2\text{OH}^-$	-0,93
	$\text{SO}_4^{2-} + 4\text{H}_2\text{O} + 6\bar{e} \rightleftharpoons \text{S} + 8\text{OH}^-$	-0,75
	$\text{S} + 2\bar{e} \rightleftharpoons \text{S}^{2-}$	-0,48
	$\text{SO}_4^{2-} + 4\text{H}^+ + 2\bar{e} \rightleftharpoons \text{H}_2\text{SO}_3 + \text{H}_2\text{O}$	+0,17
	$\text{SO}_4^{2-} + 10\text{H}^+ + 8\bar{e} \rightleftharpoons \text{H}_2\text{S} + 4\text{H}_2\text{O}$	+0,15
	$\text{SO}_4^{2-} + 8\text{H}^+ + 6\bar{e} \rightleftharpoons \text{S} + 4\text{H}_2\text{O}$	+0,36
	$\text{H}_2\text{SO}_3 + 4\text{H}^+ + 2\bar{e} \rightleftharpoons \text{S} + 3\text{H}_2\text{O}$	+0,45
	$\text{S}_2\text{O}_8^{2-} + 2\bar{e} \rightleftharpoons 2\text{SO}_4^{2-}$	+2,01
Si	$\text{SiF}_6^{2-} + 3\text{H}_2\text{O} + 4\bar{e} \rightleftharpoons \text{Si} + 6\text{OH}^-$	-1,70
Sn	$[\text{Sn}(\text{OH})_4]^{2-} + 2\bar{e} \rightleftharpoons \text{Sn} + 4\text{OH}^-$	-0,91
	$\text{Sn}^{2+} + 2\bar{e} \rightleftharpoons \text{Sn}$	-0,14
	$\text{Sn}^{4+} + 4\bar{e} \rightleftharpoons \text{Sn}$	+0,01
	$\text{Sn}^{4+} + 2\bar{e} \rightleftharpoons \text{Sn}^{2+}$	+0,15
Sr	$\text{Sr}^{2+} + 2\bar{e} \rightleftharpoons \text{Sr}$	-2,89
Te	$\text{Te} + 2\bar{e} \rightleftharpoons \text{Te}^{2-}$	-1,14
Ti	$\text{Ti}^{2+} + 2\bar{e} \rightleftharpoons \text{Ti}$	-1,63
	$\text{TiO}_2 + 4\text{H}^+ + 4\bar{e} \rightleftharpoons \text{Ti} + 2\text{H}_2\text{O}$	-0,86
	$\text{Sn}^{3+} + \bar{e} \rightleftharpoons \text{Sn}^{2+}$	-0,37
V	$\text{V}^{2+} + 2\bar{e} \rightleftharpoons \text{V}$	-1,18
Zn	$[\text{Zn}(\text{OH})_4]^{2-} + 2\bar{e} \rightleftharpoons \text{Zn} + 4\text{OH}^-$	-1,22
	$\text{Zn}^{2+} + 2\bar{e} \rightleftharpoons \text{Zn}$	-0,76

**Стандартные электродные потенциалы металлов
в водных растворах (φ° , В)**

$\text{Me}^{n+}/\text{Me}^0$	φ° , В	$\text{Me}^{n+}/\text{Me}^0$	φ° , В
Li^+/Li	-3,045	Cd^{2+}/Cd	-0,403
Rb^+/Rb	-2,925	In^{3+}/In	-0,338
K^+/K	-2,930	Ti^{3+}/Ti	-0,368
Cs^+/Cs	-2,923	Tl^+/Tl	-0,336
Ra^+/Ra	-2,916	Co^{2+}/Co	-0,277
Ba^{2+}/Ba	-2,905	Ni^{2+}/Ni	-0,250
Sr^{2+}/Sr	-2,888	Mo^{3+}/Mo	-0,200
Ca^{2+}/Ca	-2,864	Sn^{2+}/Sn	-0,136
Na^+/Na	-2,714	Pb^{2+}/Pb	-0,130
Ac^{3+}/Ac	-2,600	Fe^{3+}/Fe	-0,037
La^{3+}/La	-2,522	$2\text{H}^+/\text{H}_2$	0,000
Ce^{3+}/Ce	-2,483	Sn^{4+}/Sn	+0,130
Y^{3+}/Y	-2,372	Sb^{3+}/Sb	+0,200
Mg^{2+}/Mg	-2,363	Re^{3+}/Re	+0,300
Sc^{3+}/Sc	-2,077	Bi^{3+}/Bi	+0,125
Th^{4+}/Th	-1,899	Co^{3+}/Co	+0,330
Be^{2+}/Be	-1,847	Cu^{2+}/Cu	+0,340
U^{3+}/U	-1,798	Tc^{2+}/Tc	+0,400
Hf^{4+}/Hf	-1,700	Ru^{2+}/Ru	+0,450
Al^{3+}/Al	-1,663	Cu^+/Cu	+0,520
Ti^{2+}/Ti	-1,630	$\text{Hg}_2^{2+}/2\text{Hg}$	+0,790
Ti^{3+}/Ti	-1,208	Ag^+/Ag	+0,799
Mn^{2+}/Mn	-1,180	Rh^{3+}/Rh	+0,800
V^{2+}/V	-1,180	Pb^{4+}/Pb	+0,840
Nb^{3+}/Nb	-1,100	Os^{2+}/Os	+0,850
V^{3+}/V	-0,868	Hg^{2+}/Hg	+0,852
Cr^{2+}/Cr	-0,913	Pd^{2+}/Pd	+0,915
Zn^{2+}/Zn	-0,763	Ir^{3+}/Ir	+1,150
Cr^{3+}/Cr	-0,744	Pt^{2+}/Pt	+1,190
Ga^{3+}/Ga	-0,560	Au^{3+}/Au	+1,498
Fe^{2+}/Fe	-0,440	Au^+/Au	+1,691

	I	II	III	IV	V	VI	VII	VIII					
1	H 1 1,0079 Водород												He 2 4,0026 Гелий
2	Li 3 6,941 Литий	Be 4 9,012 Бериллий	B 5 10,811 Бор	C 6 12,011 Углерод	N 7 14,0067 Азот	O 8 15,999 Кислород	F 9 18,998 Фтор						Ne 10 20,179 Неон
3	Na 11 22,990 Натрий	Mg 12 24,305 Магний	Al 13 26,982 Алюминий	Si 14 28,086 Кремний	P 15 30,974 Фосфор	S 16 32,066 Сера	Cl 17 35,453 Хлор						Ar 18 39,948 Аргон
4	K 19 39,098 Калий	Ca 20 40,078 Кальций	21 Sc 44,956 Скандий	22 Ti 47,88 Титан	23 V 50,942 Ванадий	24 Cr 51,996 Хром	25 Mn 54,938 Марганец	26 Fe 55,847 Железо	27 Co 58,933 Кобальт	28 Ni 58,69 Никель			
	29 Cu 63,546 Медь	30 Zn 65,39 Цинк	31 Ga 69,723 Галлий	32 Ge 72,59 Германий	33 As 74,922 Мышьяк	34 Se 78,96 Селен	35 Br 79,904 Бром						Kr 36 83,80 Криптон
5	Rb 37 85,468 Рубидий	Sr 38 87,62 Стронций	39 Y 88,906 Иттрий	40 Zr 91,224 Цирконий	41 Nb 92,906 Ниобий	42 Mo 95,94 Молибден	43 Tc [99] Технеций	44 Ru 101,07 Рутений	45 Rh 102,905 Родий	46 Pd 106,42 Палладий			
	47 Ag 107,868 Серебро	48 Cd 112,41 Кадмий	49 In 114,82 Индий	50 Sn 118,71 Олово	51 Sb 121,75 Сурьма	52 Te 127,60 Теллур	53 I 126,904 Йод						Xe 54 131,29 Ксенон
6	Cs 55 132,91 Цезий	Ba 56 137,33 Барий	57 La* 138,905 Лантан	72 Hf 178,49 Гафний	73 Ta 180,948 Тантал	74 W 183,85 Вольфрам	75 Re 186,207 Рений	76 Os 190,20 Осмий	77 Ir 192,22 Иридий	78 Pt 195,08 Платина			
	79 Au 196,967 Золото	80 Hg 200,59 Ртуть	81 Tl 204,38 Таллий	82 Pb 207,20 Свинец	83 Bi 208,98 Висмут	84 Po [209] Полоний	85 At [210] Астат						Rn 86 [222] Радон
7	Fr 87 [223] Франций	Ra 88 226,025 Радий	89 Ac** [227] Актиний	104 Rf [261] Резерфордий	105 Db [262] Дубний	106 Sg [263] Сиборгий	107 Bh [262] Борий	108 Hs [265] Хассий	109 Mt [266] Мейтнерий	110 Uun [272] Унуннийлий			

*Лантано-иды	58 Ce 140,12 Церий	59 Pr 140,908 Прозеодим	60 Nd 144,24 Неодим	61 Pm [147] Прометий	62 Sm 150,36 Самарий	63 Eu 151,96 Европий	64 Gd 157,25 Гадолиний	65 Tb 158,925 Тербий	66 Dy 162,50 Диспрозий	67 Ho 164,93 Гольмий	68 Er 167,26 Эрбий	69 Tm 168,934 Тулий	70 Yb 173,04 Итербий	71 Lu 174,967 Лютеций
**Актино-иды	90 Th 232,04 Торий	91 Pa 231,036 Протактиний	92 U 238,029 Уран	93 Np 237,048 Нептуний	94 Pu [244] Плутоний	95 Am [243] Америций	96 Cm [247] Кюрий	97 Bk [247] Берклий	98 Cf [251] Калифорний	99 Es [252] Эйнштейний	100 Fm [257] Фермий	101 Md [258] Менделеевий	102 No [259] Нобелий	103 Lr [260] Лоуренсий