

Управление образования администрации
Красноярского края
Сибирский Федеральный университет
Заочная естественнонаучная школа
(ЗЕНШ при СФУ)

Николаева Р.Б.

**Учебное пособие по химии
для 9 класса**

**Часть I. Термодинамика и кинетика.
Растворы. Электрохимия**

Издание второе, перераб. и доп.

Красноярск 2015

ББК 22.5
УДК 544.21 (76.4)

Николаева Р.Б. Учебное пособие по химии для 9 класса. Часть I. Термодинамика и кинетика. Растворы. Электрохимия. – Изд. 2-е, перераб. и доп. – Красноярск: СФУ, 2015, 42 с.

В данном учебном пособии рассматриваются теоретические вопросы термодинамики и кинетики химических процессов, в том числе протекающих в водных растворах; а также даются основы электрохимии.

С целью более глубокого понимания учащимися физического смысла рассматриваемых вопросов материал структурирован, логически выстроен; излагается достаточно популярно и включает объяснения всех понятий и терминов, встречающихся в тексте впервые; а также иллюстрирован конкретными примерами, по возможности близкими к жизни школьника.

Во введении приведены основные понятия химии, которые являются базовыми для теоретического материала, изложенного в последующих главах.

Хотя материал излагается несколько упрощенно, однако он не противоречит современным научным теориям, которые более строго рассматриваются в вузах химического профиля.

Учебное пособие может быть рекомендовано как вспомогательное для учащихся 9 классов, а также учителям школ в качестве методической разработки.

© Раиса Борисовна Николаева.

© Заочная естественнонаучная школа Управления образования администрации Красноярского края при Сибирском федеральном университете

Список сокращений и обозначений

$E_{a.c.}$ – энергия активного состояния,
e – электрон,
 k – константа скорости,
 K – константа равновесия,
 K_d – константа диссоциации,
 K_w – ионное произведение воды,
 p – давление,
 pH – водородный показатель,
 T – температура по шкале Кельвина,
 $t_{пл.}$ и $t_{кип.}$ – температуры плавления и кипения по шкале Цельсия,
 C – молярная концентрация,
 S – энтропия,
 Γ Э – гальванический элемент,
ДВ – дисперсионные взаимодействия,
ДС – движущая сила,
М – металл,
МД – мгновенный диполь,
ММС – межмолекулярные силы,
н.у. – нормальные условия,
об.у. – обычные условия,
ПР – произведение растворимости,
т.е. – то есть,
т.к. – так как,
т.н. – так называемое,
т.п. – тому подобное,
т.ч. – так что,
ТЭД – теория электролитической диссоциации,
ФР – физическое растворение,
ХР – химическое растворение,
ХС – химическая связь,
Э – элемент,
ЭО – электроотрицательность.

Введение

Химические и физические связи и явления

Химия является наукой о **переходах** одних соединений в другие, поэтому она изучает ту форму движения материи, при которой разрываются между элементами (Э)¹ в веществах (и образуются) именно **химические связи** (ХС) [7]².

Кроме того, в химии рассматриваются и **физические** явления. В частности, такие процессы **растворения**, в ходе которых разрываются не ХС, а **физические** связи. Эти связи действуют **между** молекулами, поэтому их еще называют **межмолекулярными** (ММС).

¹ Элемент – это вид атомов с **одинаковым** зарядом ядра.

² Здесь и далее в квадратных скобках указывается номер, под которым соответствующая литература приведена в библиографическом списке, помещенном в конце данного пособия.

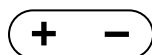
Химические связи являются значительно более прочными, чем физические. Так, энергия, необходимая для разрыва ХС, составляет от 30 до 1200 килоджоулей (кДж) на один моль связей, а энергия ММС – менее 20 кДж/моль³.

Напомним [7], что ХС могут быть следующих трех видов: **ковалентные** (если связывающие электроны обобществлены **двумя** соседними атомами вещества), **металлические** (когда связывающие электроны обобществлены **всеми** атомами кристалла) и **ионные** (связи между положительно и отрицательно заряженными частицами (**ионами**) данного соединения).

Причем **чисто ковалентные** связи **бывают** и в молекулах (например, в H_2), и в кристаллах (в алмазе). В то же время **чисто** ионных и **чисто** металлических связей нет, т.к. в них обязательно присутствует определенная **доля ковалентности**.

Полярность молекул. Типы ММС

В **двухатомной** молекуле **сложного** вещества⁴ связывающая электронная пара смещена к элементу с большей **электроотрицательностью** (ЭО) [7]. Например, в молекуле HCl – к хлору. Вследствие чего Cl заряжен отрицательно, т.е. имеет отрицательное **поле**; а H – положительное **поле**, и значит, в HCl существует **два** поля. Поэтому такие частицы называют **полярными** или **диполями** (по-гречески «ди» означает «два») и изображают следующим образом:



Отметим, что **трехатомные** молекулы из двух разных элементов могут быть и **полярными** (H_2O), и **неполярными** (CO_2) в зависимости от их формы. Так, частица CO_2 является **линейной**, причем **симметричной**: $O = C = O$, поэтому отрицательные поля (на атомах кислорода) и положительное поле (на атоме углерода) пространственно полностью **компенсируются**.

Напротив, в молекуле воды из-за ее **угловой** (и потому **ассиметричной**) формы [7] такой компенсации не наблюдается, вследствие чего H_2O – **полярная** частица. (Упрощенно ее изображают так же, как двухатомный диполь – см. выше.)

Понятно, что и **более многоатомные** молекулы из разных Э могут быть **диполями**. Но, если они обладают **достаточной** симметрией, как, например, молекула бензола (C_6H_6), то являются **неполярными** частицами.

Очевидно, **неполярны** также молекулы **простых** соединений (H_2 , O_2 , Cl_2 и т.п.), в том числе, многоатомные (S_8 и др.). Исключение составляет озон O_3 [9].

В зависимости от того, **полярны** или **неполярны** молекулы веществ, различают следующие три вида ММС.

1. **Ориентационные** (или диполь–дипольные) – действуют между **полярными** молекулами (например, HCl) вследствие притяжения их отрицательно за-

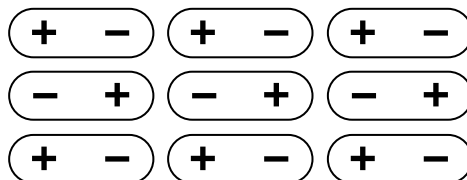


Рис. 1. Расположение диполей в решетке твердого вещества.

³ Сравним: для приготовления чашки кофе нужно затратить 15 кДж энергии, а один акт биения сердца требует всего 0.001 кДж или 1Дж.

⁴ **Сложные** вещества, состоят из **разных** элементов, а **простые** – из **одинаковых**.

ряженных концов к положительно заряженным (как показано на рис. 1), т.е. диполи **ориентируются** относительно друг друга.

2. **Индукционные** ММС – осуществляются, когда **полярная** молекула наводит (**индуцирует**) диполь на **неполярную**, например, диполь воды – на частицу Cl_2 . При этом, если H_2O подходит к молекуле хлора **отрицательно** заряженным концом (т.е. кислородным), то смещает электроны Cl_2 (относительно ядер хлора) **от себя**. А значит, дальний конец Cl_2 заряжается отрицательно, а ближний – положительно. Обратное имеем, если вода поляризует Cl_2 водородным концом.

3. **Дисперсионные** ММС или дисперсионные взаимодействия (ДВ) – действуют между **любыми** молекулами, но между **неполярными** частицами возможен лишь этот тип физической связи. Рассмотрим, как формируются ДВ.

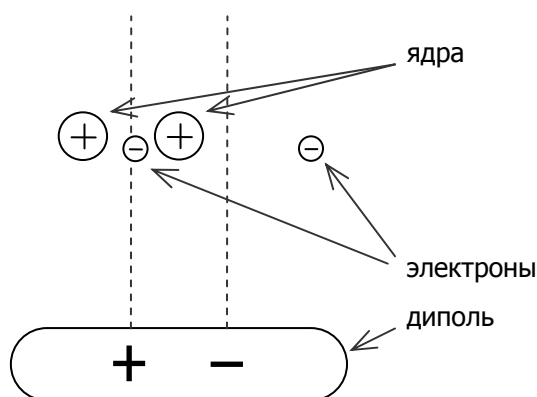


Рис. 2. Возникновение мгновенного диполя в молекуле H_2 .

Даже в неполярной молекуле в результате движения электронов (**e**) происходит на какое-то мгновение **смещение** центров тяжести **положительных** зарядов **ядер** и **отрицательных** зарядов **e** (рис. 2). То есть молекула становится на **мгновение** диполем, который поэтому так и называется – **мгновенным**.

Образовавшийся мгновенный диполь (МД) **поляризует** соседние молекулы, т.е. делает из них диполи; а значит, **на мгновение**⁵ возникает взаимодействие, аналогичное тому,

что изображено на рис. 1.

Подчеркнем, что МД возникают постоянно, т.к. постоянно движение электронов в атомах. Причем молекулы, **подстраиваясь** друг к другу, меняют заряды **одновременно**, т.ч. практически все время (+) одной молекулы оказывается против (-) другой (как изображено на рис. 1). И благодаря их притяжению, обеспечивается связь между частицами, в том числе и между **неполярными**.

Образование мгновенного диполя из неполярной молекулы является **отклонением** от ее среднего состояния **неполярности**. Поэтому-то ММС, которые осуществляются вследствие возникновения МД, называются **дисперсионными** (от греческого слова «дисперсию», что и означает «отклонение»).

Очевидно, чем **слабее** связаны электроны с ядрами атомов, тем **больше** величина мгновенных диполей частиц и тем **выше** энергия ДВ между ними.

Например, **e** в молекуле O_2 удерживаются менее прочно, чем во F_2 (ибо атом O имеет меньший заряд ядра (Z) и больший радиус (r), чем F [7]). Поэтому ДВ между O_2 сильнее и, как следствие, температура кипения ($t_{\text{кип.}}$) O_2 (-183°C) выше, чем фтора (-188°C), хотя молекулы F_2 тяжелее. Кроме того, ДВ тем прочнее, чем **многоатомнее** частицы, ибо тогда больше число **контактов**, осуществляющих ДВ между ними. Это одна из причин, по которой $t_{\text{кип.}}$, например, этана C_2H_6 ($-88,7^\circ\text{C}$) выше, чем метана CH_4 ($-161,5^\circ\text{C}$).⁶

⁵ Хотя диполь появляется лишь на мгновение, однако в следующий момент **снова** образуется МД, но с **другим** расположением его зарядов. Поэтому такие диполи называют еще «**крутящимися**» или «мерцающими».

⁶ Оба эти вещества (причем, в основном, метан) входят в состав природного газа.

Глава 1. Термодинамика и кинетика

Термодинамика – это раздел химии, который рассматривает **энергетику** (в частности, тепловые эффекты реакций) и **направление** химических процессов; а также оценивает **насколько полно** идет превращение **реагентов** (исходных веществ) в **продукты** реакции.

Кинетика – это раздел химии, который, в частности, выясняет, **насколько быстро** осуществляются химические процессы.

1.1. Движущая сила процессов

Остывают и гаснут огромные звезды; из проколотой автомобильной шины уходит воздух, пока давление в ней сравняется с атмосферным. От порядка к хаосу...

(Л.А. Николаев)

Почему протекают химические реакции, а также процессы растворения веществ? И не только в сосудах химиков или на производстве, когда их специально организуют, но и в природе (в том числе в нас) они все время **самопроизвольно** осуществляются. Что является их **движущей силой (ДС)**?

Ученые установили, что ею может быть или **выделение тепла** при химических реакциях (как, например, при горении дров⁷); или **рост беспорядка** в системе⁸; или иногда и то, и другое вместе. Рассмотрим все эти случаи подробнее.

Тепловые эффекты химических реакций

При химических процессах разрываются прежние ХС (в реагентах) и образуются новые ХС (в продуктах реакции). На **разрушение** любой связи надо **затратить** энергию (в частности, тепловую), а при **формировании** связи энергия (чаще тепло) всегда **выделяется**⁹.

Очевидно, если в какой-то реакции при образовании новых ХС **выделяется больше** энергии, чем **тратится** на разрыв старых (иначе говоря, если новые связи **прочнее** прежних), то процесс будет идти с выделением тепла¹⁰, т.е. с **экзо-эффектом** [7]. Это и должно обеспечить его **самопроизвольное** протекание.

Например, H_2 (при поджигании) **самопроизвольно** горит в кислороде:



т.к. в молекулах воды связи **значительно** прочнее, чем в H_2 и O_2 . Причем эта реакция идет с **выделением столь большого количества тепла**, что водород является самым **калорийным** химическим топливом в расчете на 1 грамм!

⁷ Даже сырая древесина после поджигания горит самопроизвольно – отсюда опасность лесных пожаров!

⁸ Система – это завершенная совокупность предметов, выделенная нами из окружающей среды для наблюдения. В химии система – это совокупность реагентов и продуктов реакции.

⁹ То же происходит при разрыве и образовании ММС. Поэтому газы при расширении (как результат затраты энергии системы на разрыв ММС) охлаждаются (что используется, в частности, в холодильниках). И наоборот: при сжатии газов тепло выделяется (почему?) – это можно наблюдать, например, при накачивании насосом велосипедной шины (она разогревается).

¹⁰ Еще Гете писал, что выделяемое тепло есть мера **сродства** элементов друг к другу, иначе говоря, это **тепло** их «отношений».

Калорийность пищевых продуктов также определяется тем, насколько менее прочны связи в веществах пищи (углеводах, жирах и т.д.) по сравнению с ХС в соединениях CO_2 , H_2O и др., в которые наш организм перерабатывает еду, получая энергию для жизнедеятельности.

Итак, движущей силой процесса может быть **выделение** тепла как результат образования **более прочных** ХС.

Но очевидно, что если какая-то реакция идет с экзоэффектом, то **обратный** процесс (а значит, образование **менее прочных** ХС) будет идти с **поглощением** энергии. Поэтому осуществить его можно, только сообщая системе эту энергию. Так, реакция, обратная процессу (1), начинается лишь при 2000°C :



Однако если бы связи в молекуле воды просто разрушались, было бы понятно. Ибо, нагревая систему до 2000°C , мы затрачиваем большое количество энергии на их разрыв. Но ведь при этом **образуются** новые ХС, причем значительно **менее прочные**, чем в исходном веществе (о чем говорилось выше).

Что же тогда является **движущей силой** подобных процессов ? (Ответ – ниже!)

Тепловые эффекты при растворении

Растворение – это процесс равномерного смешения молекул, атомов или ионов веществ. А максимальное количество соединения, которое можно растворить в данном количестве растворителя при данной температуре, называется **растворимостью** этого соединения (при данной T).

а). **Физическое растворение**. Процесс называют физическим растворением (ФР), если в ходе его разрываются и образуются лишь ММС, но не ХС. Так, при растворении твердого иода (I_2) в жидком бензоле (C_6H_6) **сами** молекулы этих веществ остаются целыми, а разрушаются лишь связи **между** ними (в кристалле иода и частично в бензоле) и формируются **новые** ММС между I_2 и C_6H_6 .

Растворимость при физическом растворении определяется древним правилом: «**Подобное растворяется в подобном**».

Это значит, что если молекулы вещества **полярны** (как HF), то оно хорошо растворяется в **полярном** растворителе (т.е. имеющем полярные молекулы, например, в воде). И наоборот: вещество с **неполярными** молекулами (как иод) мало растворимо в воде, но хорошо – в **неполярном** растворителе (бензоле).

Однако, растворимость H_2 очень низка и в бензоле, и в воде. Это объясняется тем, что **подобие** должно быть не только по **типу** ММС (ориентационные связи между HF и H_2O ; дисперсионные – между I_2 и C_6H_6), но и по **силе** ММС. Молекулы же H_2 способны формировать с частицами других веществ лишь **слабые** ДВ (?)¹¹; которые **гораздо слабее**, чем молекулы бензола (или воды) образуют **между собой**. Поэтому бензол (как и вода) «выталкивают из себя» **неподобные** им частицы H_2 , и растворимость водорода оказывается ничтожной.

Итак, при ФР растворимость высока, если связи в исходных веществах и в растворе **соизмеримы** по прочности. Но ведь это означает, что тепловые эффекты физического растворения **незначительны**.

¹¹ Знак «?» означает, что объяснение данного явления уже было приведено выше или в [7], и нужно вспомнить его или прочитать заново.

Что же тогда является **движущей силой** подобных процессов? (Ответ – ниже!)

б). **Химическое растворение**. Если при растворении происходит разрыв и образование ХС, то его называют химическим растворением (ХР).

Движущей силой ХР может быть **экзоэффект** (как, например, при растворении CuSO_4 в воде). Это наблюдается, если на **разрыв** связей в решетке соли тратится **меньше** энергии, чем ее выделяется при **гидратации** ионов [7] (в нашем примере, ионов Cu^{2+} и SO_4^{2-}). А значит, прочность ХС в исходном твердом веществе (в частности, в сульфате меди) ниже, чем в образующихся гидратах.

Однако многие соли в воде растворяются с **эндоэффектом**. Так, в случае нитрата аммония NH_4NO_3 происходит такое охлаждение, что если стакан, в котором идет растворение, поставить на увлажненное место, то он примерзает¹².

Это значит, что на разрушение решетки данной соли тратится гораздо больше энергии, чем выделяется тепла при гидратации ионов NH_4^+ и NO_3^- .

И, тем не менее, данный процесс идет, причем в значительной степени (т.е. растворимость NH_4NO_3 очень высока: 212 г на 100 г воды при 25°C¹³).

Что же является **движущей силой** данного процесса?

Ответ на этот вопрос (как и на вопросы о движущей силе, поставленные в предыдущих разделах) следующий:

в подобных случаях ДС процесса – рост беспорядка в системе.

Стремление к беспорядку. Энтропия.

Причина **стремления** системы к **беспорядку** заключается в **тепловом** движении частиц вещества. Следствием же этого стремления является то, что тепло всегда передается от **более** нагретого тела к **менее** нагретому, а не наоборот; газы **равномерно** распределяются во **всем** предоставленном им объеме, а не собирается в какой-то его части; и т.д., и т.п.

Мерой беспорядка в веществе является величина, которая называется **энтропией** (обозначается S). Она характеризует **тепловое состояние** одного моля данного соединения, т.е. интенсивность **теплового движения** частиц в нем. А значит, чем больше величина S , тем интенсивнее это движение и выше беспорядок.

Максимальный порядок (т.е. **нулевой** беспорядок) имеют вещества с **правильной** кристаллической решеткой при **абсолютном** нуле (-273°C), когда полностью замирает **тепловое** движение частиц, и потому энтропия равна **нулю**.

Выше -273°C начинаются тепловые колебания атомов в узлах решетки, и чем больше температура, тем интенсивнее эти колебания (следовательно, выше беспорядок), и значит, выше энтропия.

Особенно резко увеличивается S при переходе вещества из твердого состояния в **жидкое** (при этом нарушается **дальний** порядок: сравните рис. 3а и 3б) и еще более резко – при переходе в **газ** (исчезает и ближний порядок – рис. 3в). Слово «газ» – это греческое «хаос», что как раз и означает беспорядок.

¹² Большой эндоэффект данного процесса используют для быстрого приготовления холодного компресса, например, когда спортсмен получает травму. Для этого берут специальный двойной пакет (который содержит во внутреннем пакете соль NH_4NO_3 а во внешнем – воду) и раздавливают внутренний пакет.

¹³ Сравните: в насыщенном растворе пищевой соли (NaCl), которую мы считаем хорошо растворимой, содержится лишь 36,3 г данной соли на 100 г воды при 25°C.

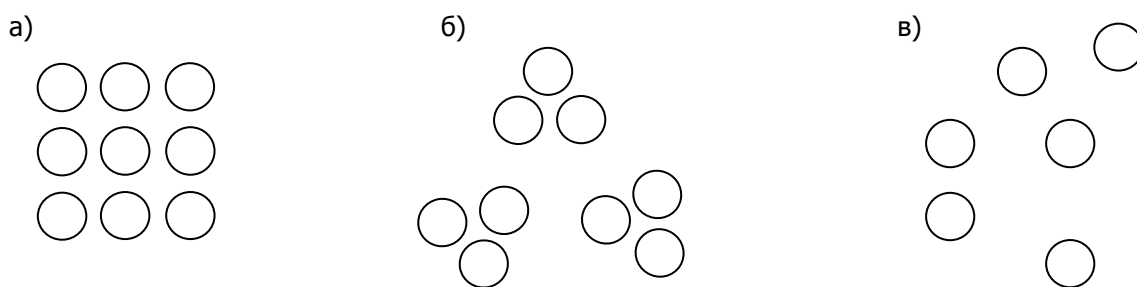


Рис. 3 Схематическое изображение разных агрегатных состояний вещества: а – твердое, б – жидкое, в – газообразное

Итак, **повышение энтропии** происходит при **увеличении объема** системы из-за **роста** теплового движения частиц вещества.

Аналогично, если **объем** системы **растет** в ходе **реакции** или при **растворении**, то значение S тоже **повышается**, и **это** может быть **движущей силой** процессов, в том числе рассмотренных выше. Остановимся на этом подробнее.

а). **Изменение энтропии при физическом растворении.** При ФР единственной ДС является **рост** S , который происходит как результат **увеличения объема** каждого из исходных веществ до объема образующегося раствора. Особенно значительно растет объем при растворении **твердого** вещества в **жидкости** (например, кристаллов иода – в бензоле) и, тем более, **твердого** соединения в **газе** (в частности, когда твердый оксид углерода (IV)¹⁴ (CO_2) испаряется в воздух). Кроме того, в этих случаях **упорядоченные** колебания молекул в соответствующих твердых веществах сменяются на их **беспорядочное** движение в растворе, поэтому энтропия повышается достаточно резко.

б). **Изменение энтропии при ХР.** Рассмотрим несколько случаев образования **водных** растворов.

(1) При растворении **соли** в воде значение S системы **растет**. Причины **те же**, что и при растворении иода в бензоле (?). Кроме того, если заряды ионов соли **малы**, а радиусы достаточно **большие** (как в случае NH_4^+ и NO_3^-), то они связывают молекулы воды в гидраты **слабее**, чем частицы H_2O связаны друг с другом в свободной воде. Вследствие чего соли, содержащие указанные ионы, при их растворении вносят **значительный беспорядок** в структуру жидкой воды [8] и потому энтропия системы растет **особенно** резко. Это и обеспечивает высокую растворимость веществ, содержащих указанные ионы (в частности, соли NH_4NO_3 , несмотря на значительный эндоэффект процесса ее растворения).

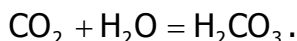
(2) При растворении **жидкости** в воде энтропия тоже растет (из-за **увеличения объема** каждого вещества до объема раствора), но не резко, т.к. степень беспорядка в тепловом движении частиц при этом меняется мало.

Поэтому значительная ДС процесса (а значит, высокая растворимость) наблюдается, если смешиваются «**подобные**» жидкости, когда тепловой эффект процесса близок к нулю (см. выше), или если растворение идет с **экзоэффектом**, как, например, при сливании этилового спирта и воды.

¹⁴ Твердый CO_2 , т.е. углекислый газ в твердом состоянии, называют также «сухим льдом», т.к. при обычных условиях он переходит из твердого состояния в газообразное, **минуя жидкое**.

(Тепло выделяется как результат образования гидратов спирта, т.к. ХС в гидратах **прочнее**, чем ММС в исходных веществах. А значит, связи более **короткие**, поэтому суммарный объем спирта и воды после сливания меньше, чем до сливания.)

(3) При растворении в воде **газов уменьшается** объем системы, и, значит, **снижается** беспорядок. Поэтому хорошо растворимы лишь те газы, которые образуют **достаточно устойчивые** гидраты (как, например, аммиак – его гидрат: $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$); или вступают в **химическую** реакцию с водой:



Этим объясняется значительно бóльшая растворимость CO_2 , чем, например, газов O_2 или N_2 , которые с водой **химически** совсем не взаимодействуют.

Однако, если **очень малое количество** вещества (в том числе и **газа**) растворяется в **большом** объеме растворителя (твердого, жидкого или газообразного), то при этом происходит столь значительное **увеличение объема** растворяемого вещества, что энтропия системы, а значит, и ДС **резко возрастают**.

Итак, при растворении **ничтожных** количеств соединений в сравнительно большом объеме растворителя ДС **очень значительна**. Поэтому нет **абсолютно нерастворимых** друг в друге веществ.

в) **Изменение энтропии при химических реакциях.** Как уже говорилось, при протекании химической реакции значение S тоже может расти, если процесс идет, например, с **увеличением объема** системы, и это обеспечивает его движущую силу. Но лишь при **достаточно высокой** температуре.

Например, при разложении воды (реакция 2) энтропия повышается, т.к. **растет беспорядок** из-за **увеличения объема** данной системы: вместо двух молей воды получается три моля газа (два – водорода и один – кислорода).

А поскольку **повышение T способствует беспорядку**, то ДС (обусловленная ростом S в ходе подобных процессов) увеличивается именно **при нагревании**. Поэтому вода начинает разлагаться (по реакции (2)) лишь **выше 2000°C** .

Напротив, **снижение температуры** (в нашем примере от 2000°C до комнатной T) способствует **порядку**, т.е. формированию **более прочных** связей; а значит, протеканию **обратного** процесса (синтеза воды), движущей силой которого как раз и является образование **более прочных** ХС. Поэтому реакция (1) **должна** идти при обычных условиях. Однако ниже 180°C она **не идет**.

Почему наблюдается такое **противоречие** – рассмотрим в разделе 1.3.

А пока отметим, что сравнительно мало процессов, в ходе которых **одно- временно** и более прочные связи образуются, и растет беспорядок (из-за увеличения объема). Как, например, при переходе озона в кислород ($2\text{O}_3 = 3\text{O}_2$).

Зато обратное превращение O_2 в O_3 при любой T **не может идти**, поскольку в ходе его и беспорядок снижается, и ХС формируются менее прочные.

Как же тогда получается озон? Оказывается, он легко образуется, если **молекула O_2 реагирует с атомом O** , т.к. **эта реакция идет с экзотермическим эффектом**.

И именно на **атомизацию O_2** , т.е. на разрыв молекул на атомы, затрачивается энергия, например, **электрическая** в приборе-озонаторе; или солнечная энергия в атмосфере на высоте 20 – 30км, где постоянно воспроизводится **озоновый** слой, защищающий жизнь на Земле от жесткого излучения Солнца.

1.2. Кинетика химических процессов

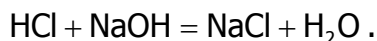
«Теперь мы находимся у самого сердца химии, – кинетики реакций».

(П. Эткинс)

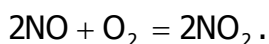
Определение скорости гомогенных и гетерогенных процессов

Кинетика изучает зависимость **скорости** реакций от условий ее протекания. А также определяет **механизмы** процессов, т.е. выясняет, как именно взаимодействуют между собой отдельные частицы вещества (молекулы, ионы, атомы) в ходе реакции. (Иначе говоря, кинетика выявляет **элементарные акты** процесса, которые происходят при столкновении частиц, вступающих в реакцию друг с другом.) Важно знать механизм процесса, чтобы лучше понять, как им управлять.

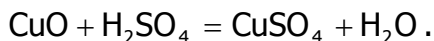
В зависимости от **механизма** различают, в частности, реакции **гомогенные** и **гетерогенные**¹⁵. Если все реагирующие частицы находятся в **одной** фазе¹⁶ и поэтому элементарные акты взаимодействия осуществляются во **всем объеме** системы, то такие процессы называются **гомогенными**. К ним относятся реакции между **растворенными** в воде веществами, в частности, нейтрализация:



А также процессы, протекающие в газовой фазе, например:



Если же взаимодействующие частицы принадлежат **разным фазам**, то реакция называется **гетерогенной**. Она идет на **границе раздела** фаз, например, на границе между твердым веществом (CuO) и жидкостью (раствор H₂SO₄):



Поэтому строгие (т.е. **теоретические**) определения скорости реакции для гомогенных и гетерогенных процессов **различаются**.

Скорость – это число элементарных актов взаимодействия за единицу времени, но для гомогенной реакции в **единице объема**, а для гетерогенного процесса – на **единице поверхности** раздела фаз (поэтому его скорость не зависит от площади этой поверхности).

Однако на **практике** о скорости реакций (и гомогенных, и гетерогенных) обычно судят по тому, насколько за единицу времени изменилась молярная концентрация (C) какого-либо вещества (реагента или продукта – чего удобнее).

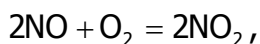
И **такая** скорость (далее она называется **интенсивностью**) **зависит** от площади поверхности раздела фаз (при гетерогенных процессах).

Есть ли связь между ДС реакций и их скоростью?

Не всегда, чем больше ДС процесса, тем быстрее он идет. Например, экзотермический эффект реакции (1) равен 574 кДж, а для процесса:

¹⁵ «Гомо» – по-гречески, означает «одинаковый», «гетеро» – «разный», «генный» – «рожденный» или «рождающий»; следовательно, «гомогенный», – это «однородный», а «гетерогенный» – «разнородный», то есть «неоднородный».

¹⁶ Фаза – это однородная часть системы, ограниченная поверхностью раздела; фаза может быть жидкой, твердой или газообразной.



составляет всего 140 кДж. Однако при 25⁰С последняя реакция идет быстро, а процесс (1) – крайне медленно (на 15% за 54 млрд. лет).

Это объясняется следующим. **Движущая сила** взаимодействия, которая обеспечивается выделением тепла, зависит от **относительной** прочности химических связей, т.е. от того, **насколько** прочнее эти связи в продуктах, чем в исходных веществах (и чем прочнее, тем больше тепла выделяется и выше ДС). А **скорость** процесса определяется **абсолютной** прочностью связей в реагентах, а именно: чем легче ХС разрываются, тем больше скорость.

Если же учитывать энтропийный фактор, то для **движущей силы** определяющим является **изменение** энтропии в ходе реакции. А для **скорости** взаимодействия важно число столкновений частиц, **удачных** с точки зрения **энтропии**; т.е. они должны столкнуться **реакционноспособными** участками (атомами).

Так, для процесса: $\text{A-B} + \text{C} = \text{C-A} + \text{B}$, удачным будет столкновение частицы С с атомом А молекулы АВ, а не с атомом В. И чем больше и сложнее молекула, тем меньше вероятность **удачного** столкновения (т.е. именно реакционноспособными атомами), и следовательно, медленнее идет реакция.

Особенно низки скорости тех процессов, в которых для осуществления элементарных актов реакции нужно, чтобы столкнулись **три** частицы, как, например, в процессе (4) – см. ниже. (Ибо вероятность **одновременного** удачного столкновения трех частиц значительно меньше, ведь эти три частицы тоже должны столкнуться удачно, а именно **взаимодействующими** между собой атомами.)

Однако, даже столкнувшись нужными атомами, частицы могут не прореагировать, если они не имеют «запаса» **энергии, достаточного** для взаимодействия,¹⁷ т.е. для разрыва ХС в реагентах.

Таким образом, скорость зависит от числа **столкновений** частиц, приводящих к их химическому взаимодействию, а значит, **удачных** с позиции как энтропии, так и энергии. Но таких «**удач**» немного, например, в одном моле HI, занимающем объем 1 л при 283⁰С, происходит $5,5 \cdot 10^{34}$ столкновений молекул HI и только $3 \cdot 10^{17}$ из них заканчиваются реакцией образования H₂ и I₂. Так что лишь **одно** из $5,4 \cdot 10^{16}$ столкновений **удачно**. .

Энергия активного состояния.

Энергия, которой **должны обладать** столкнувшиеся частицы, чтобы **произошло** их химическое взаимодействие, называется **энергией активного состояния** (E_{а.с.}). И ее величина тем больше, чем прочнее связи, которые должны разрушиться в ходе процесса.

В молекуле же водорода ХС очень **прочны** (гораздо прочнее, чем те, что разрываются при окислении NO), **поэтому** процесс (1) не идет при обычных условиях.

В каждом веществе отдельные его частицы обладают **разным** запасом энергии, как показано на рис. 4. Причем больше всего их со **средней** энергией (E_{ср.}), а меньше всего со **слишком** низкой E или с **очень** высокой. И если E_{а.с.} **велика**, то **мало** частиц будет иметь энергию, равную ей или выше ее (что отражает кривая 1 на рис. 4). Следовательно, скорость реакции будет незначительна. Это и наблюдается в случае смеси H₂ и O₂ при 25⁰С.

¹⁷ Об этом говорил С. Аррениус еще в XIX веке.

С другой стороны, для взаимодействия NO с O₂ значение E_{а.с.} **достаточно** низко, чтобы процесс сравнительно быстро шел уже при обычных условиях.

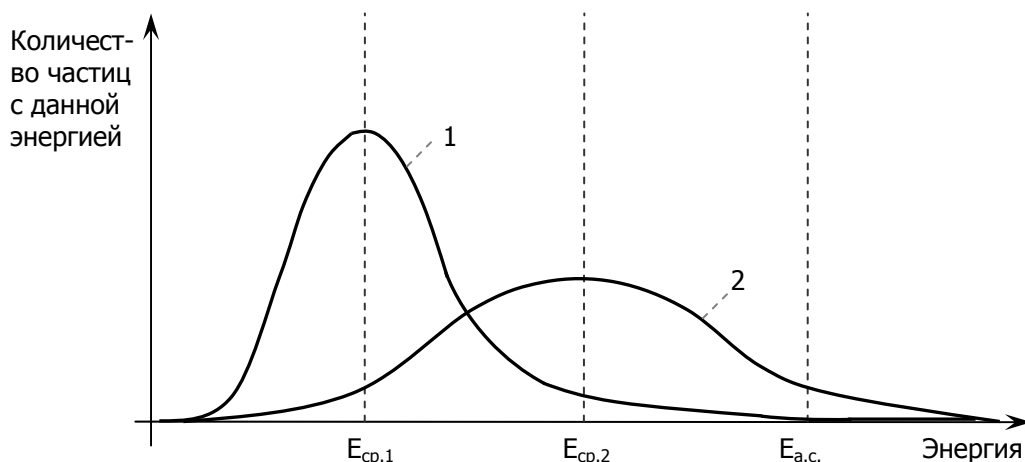


Рис. 4. Распределение частиц вещества по энергии при разных температурах: при более низкой (кривая 1) и при более высокой (кривая 2).

Стоит сказать, что **высокий энергетический барьер**, которым является величина E_{а.с.} для большинства процессов на Земле, удерживает наш мир от «разгула» химических реакций. Исчезни этот барьер, и все, способное гореть, окисляться, разлагаться и т.д., это бы осуществило.

А именно: сгорели бы энергетические ресурсы (уголь, нефть, газ) и вместе с ними весь растительный мир, в том числе леса. А также все деревянные изделия (дома, мебель и т.д.), пластмассовые предметы, книги, пища, одежда, обувь... Все металлы, выплавленные из руд, снова бы стали рудой. (Лишь бы хватило O₂.)

Кроме того, все живые ткани (и мы с вами) разрушились бы (в результате протекания огромного количества реакций разложения, окисления и т.д.) с образованием устойчивых веществ: N₂, CO₂, H₂O и др.

И только благодаря энергетическим барьерам (т.е. E_{а.с.}) не происходит эта «химическая хаотизация», которая настолько преобразила бы нашу Землю.

Зависимость скорости реакций от условий их протекания.

«Помочь» частицам реагентов преодолевать «барьер» в виде E_{а.с.} можно увеличением их концентрации, повышением температуры или введением в систему катализатора.

Рассмотрим, в чем суть «помощи» каждого из этих воздействий.

а). **Влияние концентрации.** Поскольку при повышении концентрации реагентов, в частности, молярной (C), увеличивается количество частиц в единице объема, то, как следствие, растет **общее число столкновений**. А значит, и число «**удачных**», поэтому скорость реакции (v) повышается пропорционально C. Эта зависимость математически выражается т.н. **кинетическим уравнением**. Например, для процессов:



кинетические уравнения прямых реакций (т.е. идущих вправо) запишутся так:



Каждой химической реакции **при данной температуре** соответствует **своя** величина k , которая называется **константой скорости**. Чтобы выявить ее физический смысл, подставим в кинетическое уравнение **стандартные значения** концентраций каждого из реагентов, т.е. по **1 моль/л**. И тогда получим: $v = k$.

Значит, k – это **скорость процесса** в **стандартных** условиях (ст.у.) по концентрации, но только в **первый момент** его протекания. Ибо далее в ходе реакции снижается C исходных веществ, и, следовательно, нарушаются **ст.у.**

Поскольку k **постоянна** для **данного** процесса, то по ее значениям можно сравнивать кинетику **разных** взаимодействий (чем больше k , тем выше скорость).

Отметим, что реакции (3) и (4) являются **одностадийными**, т.е. в них при столкновении частиц реагентов **сразу** образуются частицы продуктов. И только для таких процессов **показатели степеней**, в которые возводятся концентрации частиц в кинетическом уравнении, равны **стехиометрическим коэффициентам** в соответствующих уравнениях реакций.

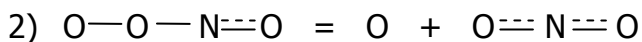
Однако большинство процессов многостадийны¹⁸. Например, изучение механизма реакции:



показало, что она идет в три стадии: 1) $\text{NO} + \text{O}_2 = \text{NO}_3$,



Или, если использовать графические формулы и отразить механизм реакции:



(Изображение связи ($\equiv$) означает, что ее кратность [7] равна 2.5, а ($\equiv$) – это полуторная связь, т.е. связь с кратностью 0.5 обозначается пунктиром.)

Скорость многостадийной реакции равна скорости **самой медленной ее стадии**, которая поэтому называется **лимитирующей** («лимит» в переводе с латинского – «ограничение»). Так, процесс (5) лимитируется **первой стадией**, поэтому кинетическое уравнение **суммарного** процесса пишется по ней:



где $C(\text{NO})$ в **первой** степени, а не во **второй**, как писали бы по уравнению (5).

б). **Влияние температуры.** Влияние T на скорость реакции осуществляется через изменение величины k . И это влияние очень значительно!

¹⁸ Отметим, что многостадийность можно увидеть даже невооруженным глазом в случае т.н. **периодических** реакций. В них то одна, то другая стадия получает перевес и, если это сопровождается изменением окраски, то наблюдается **периодическая** смена цвета реакционной смеси, постепенно «затухающая» до полного завершения процесса.

Повышение температуры на каждые 10^0C для большинства процессов увеличивает величину k , а значит, и их скорость, в 2 – 4 раза. Данную закономерность называют правилом Вант-Гоффа.

Большое влияние T объясняется тем, что при нагревании растет **скорость** движения частиц (и значит, они чаще сталкиваются), а главное – нагрев повышает **долю активных** частиц, энергия которых равна или выше $E_{a.c.}$ (кривая 2 на рис. 4).

Ускорить реакцию можно, добавляя не только тепловую, но и **световую** энергию. Например, под действием **солнечного света** даже при комнатной температуре идет процесс: $\text{H}_2 + \text{Cl}_2 = 2\text{HCl}$, практически не протекающий в темноте.

в). Влияние катализатора.

Катализаторы – это соединения, которые **не расходуются** в ходе **данной** реакции, хотя и **участвуют** в ней, изменяя скорость процесса.

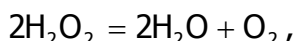
Катализаторами могут быть вещества, способные давать ассоциаты¹⁹ с молекулами хотя бы одного из реагентов, образуя с ними ХС или ММС, в результате чего связи в этих молекулах ослабевают и, следовательно, для осуществления элементарных актов процесса потребуется меньшая по величине $E_{a.c.}$.

Название «катализатор», что по-гречески означает «**разрушитель**», как раз и отражает его способность **ослаблять** (разрушать) связи.

Для многих реакций, идущих с участием O_2 , например: $2\text{SO}_2 + \text{O}_2 = 2\text{SO}_3$, катализатором служит платина. Она активирует молекулы O_2 , присоединяя их к своей поверхности и тем самым ослабляя связь в O_2 , в результате чего облегчается взаимодействие этих молекул («сидящих» на Pt) с частицами второго реагента, в нашем примере, с молекулами сернистого газа. Аналогично объясняется тот факт, что смесь H_2 и O_2 в присутствии платины взрывается уже при комнатной T (сама Pt при этом остается целой).

Из платины делают **каталитические насадки** на выхлопные трубы автомобилей **для ускорения** процессов, идущих с участием O_2 . То есть **для более полного** сжигания топлива, а также с целью превращения CO в CO_2 , и даже NO в N_2 . (В последней реакции поверхность Pt образует ассоциат с **кислородом** молекулы NO, помогая ему «освободиться» от N.) Таким образом, применение данного катализатора ускоряет превращение ядовитых соединений в сравнительно безвредные вещества, и значит, резко снижает **токсичность** выхлопных газов автомобилей, уменьшая **загрязнение окружающей среды**.

Мы рассмотрели случаи, в которых катализатор **ускоряет** взаимодействие и потому называется **положительным**. Но есть и **отрицательные** катализаторы – **ингибиторы**. Они **замедляют** процессы из-за образования **слишком** прочных ассоциатов с частицами реагента. Это «отвлекает» их от **основного** взаимодействия. Например, разложение пероксида водорода (в быту называется перекисью):



тормозится при добавлении глицерина, который, следовательно, является **ингибитором** для данной реакции. Напротив, **бром** – ее **положительный** катализатор (или просто катализатор), т.к. без него разложение идет значительно медленнее, чем протекают обе стадии с участием Br-содержащих веществ:

¹⁹ «Ассоциация» – в переводе с латинского языка означает «объединение».



Отметим, что и глицерин, и бром – **гомогенные** катализаторы, поскольку, растворяясь в воде, действуют во **всем объеме** раствора H_2O_2 . И чем **больше** их концентрация, тем **сильнее** их действие (и тормозящее, и ускоряющее).

Платина же (см. выше) – **гетерогенный** катализатор, ибо она отделена от газовой фазы реагентов своей катализирующей **поверхностью**. И ясно, что чем **больше** ее площадь, тем **быстрее** идет процесс, т.е. выше его **интенсивность**.

Поэтому твердые катализаторы изготавливают очень **пористыми**, чтобы они имели большую поверхность. Например, площадь поверхности 1 кг железоникелевого сплава (ускоряющего синтез аммиака) равна 150 футбольным полям.

Значение катализаторов в промышленности все более возрастает, и в будущем их использование, видимо, станет главным в новых технологиях.

Отметим, что в растительных и животных организмах работает целая армия катализаторов, которые называются **ферментами**. Именно благодаря их участию протекают сложнейшие биохимические процессы, обеспечивающие жизнь.

Ученые полагают, что дублирование природных ферментов, которые очень хорошо работают **при обычных условиях**, поможет получить очень эффективные катализаторы и для промышленности! Так что не зря исследования каталитических реакций считают Ренессансом (Возрождением) неорганической химии!!!

1.3. Равновесие химических процессов

В природе существует хорошо известный экологам принцип «ванька-встаньки». Любая равновесная система при воздействии на нее перестраивается так, чтобы уменьшить воздействие.

(Журнал «Химия и жизнь», 1983 г.)

Установление равновесия в системе.

Выясним теперь, как (и почему) меняется скорость реакций по мере их протекания. В предыдущем разделе рассматривалась **скорость** только **прямого** процесса (получение продуктов из исходных веществ), т.е. идущего **вправо**, поэтому такую скорость обозначают $\bar{v}$ (а не просто v , как выше).

Однако для большинства т.н. **обратимых** реакций по мере **накопления** их **продуктов** растет скорость образования из этих продуктов – **исходных** веществ, т.е. **скорость обратного** процесса. Она обозначается $\bar{v}$. Кинетические уравнения прямой и обратной реакций, например, для гомогенной системы: $\text{A} + \text{B} = \text{D} + \text{E}$, запишутся следующим образом:

$$\bar{v} = \bar{k} \cdot C_{\text{A}} \cdot C_{\text{B}} \quad (6)$$

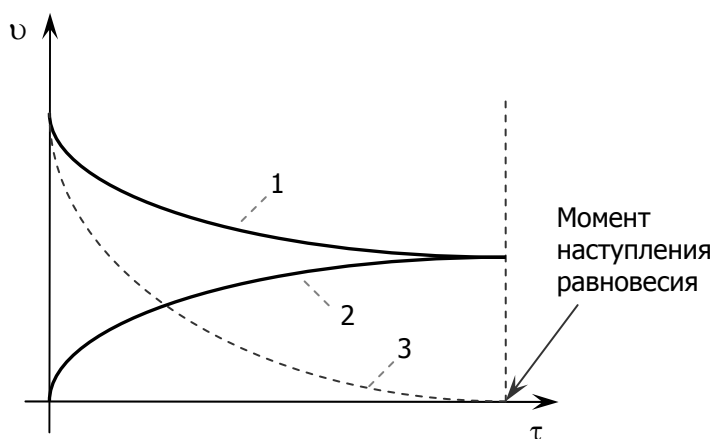


Рис. 5 Изменение во времени (τ) скоростей реакции: $\bar{v}$ (кривая 1), $\bar{v}$ (кривая 2) и суммарной скорости v (кривая 3).

$$\bar{v} = \bar{k} \cdot C_D \cdot C_E \quad (7)$$

По данным уравнениям видно, что в ходе процесса $\bar{v}$ будет снижаться²⁰ (из-за расхода веществ А и В), графически это отражается кривой 1 на рис. 5; зато $\bar{v}$ – расти (от нуля) как результат увеличения концентраций Д и Е (кривая 2, рис. 5).

Из-за **роста** $\bar{v}$ **суммарная** скорость реакции v , т.е. скорость **накопления** продуктов, равная **разности** $(\bar{v} - \bar{v})$, по сравнению с $\bar{v}$ будет снижаться еще **резче** (кривая 3 на рис. 5).

И когда v станет равной нулю, а это будет при $\bar{v} = \bar{v}$, тогда и наступит состояние системы, которое называется **равновесием**.

Название отражает **уравновешенность** прямого и обратного процесса по скорости. (А это значит: сколько в единицу времени образуется продуктов, столько же их и исчезает из-за перехода в исходные вещества.)

И хотя внешне система кажется застывшей (т.к. концентрации никаких частиц не изменяются во времени), но элементарные акты их взаимодействий **продолжаются** (причем с постоянной скоростью и сколь угодно долго). Поэтому такое равновесие называют **динамическим**, т.е. подвижным.

Итак, в обратимой химической системе устанавливается динамическое **равновесие** в тот момент, когда скорость обратной реакции становится **равной** скорости прямой.

Константа равновесия. Закон действующих масс

Из условия равенства $\bar{v} = \bar{v}$ (при равновесии) следует, что равны и правые части уравнений (6) и (7), т.е. $\bar{k} \cdot C_A \cdot C_B = \bar{k} \cdot C_D \cdot C_E$.

Поделим обе части равенства на $\bar{k} \cdot C_A \cdot C_B$ и получим формулу:

$$\frac{\bar{k}}{\bar{k}} = \frac{C_D \cdot C_E}{C_A \cdot C_B} \quad (8)$$

Отношение констант скоростей при данной Т является **постоянной** величиной и называется **константой равновесия** – обозначается К, т.е.

$$K = \frac{\bar{k}}{\bar{k}} \quad (9)$$

Концентрации частиц веществ, которые получаются при **наступлении** равновесия, называются **равновесными**. Их записывают формулами, заключенными в **квадратные скобки**. Учитывая это и используя равенства (8) и (9), получим:

$$K = \frac{[D] \cdot [E]}{[A] \cdot [B]} \quad (10)$$

²⁰ Не всегда наблюдается снижение скорости реакции в ходе ее протекания. В частности, для **гетерогенных** процессов, подобных разложению мела при прокаливании: $\text{CaCO}_3 = \text{CaO} + \text{CO}_2$, скорость (в соответствии со **строгим** ее определением – см. выше) не зависит от площади поверхности вещества. Поэтому v остается постоянной вплоть до исчезновения последних крупинок мела. Скорость в ходе реакции может даже расти, если, например, ее продукт является ее же катализатором (это **автокаталитические**, т.е. самоускоряющиеся процессы). Другой пример – **цепные разветвленные** реакции. В них одна **активная** частица вещества (радикал) порождает в ходе процесса два радикала, а каждый из них еще два и т.д. Поэтому скорость быстро нарастает и заканчивается обычно взрывом, как при взаимодействии H_2 и O_2 выше 600°C.

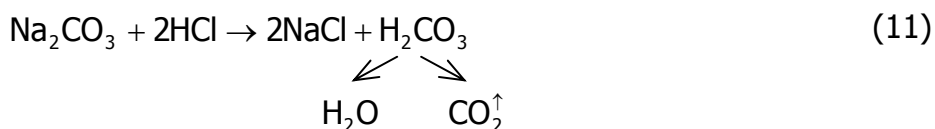
Выражение (10) – это формула **закона действующих масс**²¹,

Закон действующих масс: при равновесии **отношение** произведения концентраций продуктов данной реакции к произведению концентраций реагентов есть величина практически [8] **постоянная при данной температуре** и называется константой равновесия.

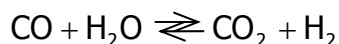
Из формул (9) и (10) видно, что значение K тем больше, чем больше величина k **прямой** реакции по сравнению с k **обратной** (а значит, тем выше **скорость прямого** процесса, чем **обратного**); как результат, больше реагентов успеет **истратиться**, а продуктов **накопиться** до наступления равновесия.

Следовательно, если $K \gg 1$, то при наступлении равновесия в системе будут, в основном, **продукты**, а исходные вещества – в **следовых** количествах ($C < 10^{-12}$ моль/л).

Такие реакции называются **практически необратимыми** (ибо их равновесие **сильно сдвинуто вправо**, т.е. в сторону продуктов), поэтому в их уравнениях иногда вместо знака равенства ставят стрелку, направленную вправо:



Напротив, **полностью обратимыми** называются процессы, для которых $K \approx 1$, т.е. $\bar{k} \approx \bar{k}$, а значит, **равновесные** концентрации частиц продуктов и реагентов примерно одинаковы. Если хотят это подчеркнуть, то в уравнениях таких реакций ставят двойные противоположно направленные стрелки **равной** длины:



Сдвиг равновесия. Принцип Ле Шателье.

Для **обратимых** процессов можно значительно увеличивать (или уменьшать) количество продуктов реакции (т.е. ее **выход**), меняя условия действием **извне** (со стороны), т.е. **внешним** воздействием. Например, **нагреванием**, изменением **давления** или **концентрации** какого-либо реагента или продукта (вводя его в систему или выводя из нее). В результате таких воздействий устанавливается **новое** равновесие, т.е. при **других** концентрациях частиц процесса.

Явление **перехода** системы из **прежнего** равновесия в **новое** под внешним воздействием называется **сдвигом равновесия**.

Предсказать заранее, куда произойдет сдвиг в результате того или иного действия извне, позволяет принцип Ле Шателье (или принцип подвижного равновесия).

Принцип Ле Шателье: сдвиг равновесия под внешним воздействием происходит в сторону **той реакции** (прямой или обратной), протекание которой **ослабляет**²² это воздействие.

²¹ Термин «концентрация» ввел Вант-Гофф; ранее она называлась «действующая масса».

(Подчеркнем, что принцип, в отличие от правила, не имеет исключений.)

Рассмотрим, каким образом изменение указанных условий влияет на сдвиг равновесия и в чем заключается механизм действия принципа Ле Шателье.

а). **Влияние температуры.** При изменении температуры сдвиг равновесия происходит из-за **неодинакового** изменения $\bar{k}$ и $\bar{k}$, а, следовательно, роста или снижения **значения константы равновесия**. Рассмотрим это подробнее.

Возьмем **эндотермический** процесс. Для него (напоминаем) ХС в исходных веществах **прочнее**, чем ХС в продуктах реакции. А значит, число частиц **реагентов** с энергией, равной $E_{a.c.}$, меньше числа аналогичных частиц **продуктов**. Поэтому при нагревании в большее число раз повышается количество реакционно-способных частиц именно **исходных** веществ, а потому $\bar{k}$ увеличивается в **большей степени**, чем $\bar{k}$. Как следствие, величина K , равная $\bar{k} / \bar{k}$, **растет**.

Если же значение K **возросло**, то значит (в соответствии с формулой (10)), равновесные концентрации продуктов **увеличились**, а реагентов – **снизились**. То есть равновесие сместилось вправо – в сторону прямой (**эндо!**) реакции. А поскольку она идет с **поглощением** тепла, то благодаря этому и происходит снижение (**ослабление**) нагрева, вызванного внешним воздействием.

Так объясняется **механизм** действия принципа Ле Шателье в данном случае. (Самостоятельно рассмотрите пример, когда действием извне система **охлаждается**.) Для экзопроцесса все будет наоборот. (Как – рассудите сами!)

В итоге всех рассуждений приходим к выводу, что повышение T всегда смещает равновесие в сторону эндореакции, а снижение T – в сторону экзопроцесса.

б). **Влияние давления.** Отметим, что сдвиг равновесия при изменении давления (p) происходит, если хотя бы одно из веществ реакции является **газом**, а в ходе процесса **изменяется объем**, как, например, в газообразной системе:



Чтобы понять механизм действия принципа Ле Шателье в данном примере, будем использовать **кинетические уравнения**:

$$\bar{v} = \bar{k} \cdot C^2(\text{NO}) \cdot C(\text{Cl}_2), \quad (13)$$

$$\bar{v} = \bar{k} \cdot C^2(\text{NOCl}). \quad (14)$$

Увеличим давление в 2 раза, не меняя количество соединений, а уменьшив в 2 раза объем системы. При этом концентрации всех веществ реакции возрастут в 2 раза. И в соответствии с уравнениями (13) и (14) скорость прямой реакции увеличится в 8 раз ($2 \cdot 2^2$), а обратной всего в 4 раза (2^2).

В итоге: вместо $\bar{v} = \bar{v}$, что было до повышения p , будем иметь $\bar{v} > \bar{v}$, а значит, реакция (12) пойдет **вправо**, т.е. начнется **сдвиг** равновесия в сторону продуктов. При этом будет увеличиваться $C(\text{NOCl})$ (и, значит, расти $\bar{v}$) и снижаться $C(\text{NO})$ и $C(\text{Cl}_2)$ (а, следовательно, падать $\bar{v}$). И это будет до тех пор, пока снова станет $\bar{v} = \bar{v}$, но уже при **других** концентрациях веществ, т.е. при **новом** равновесии. Отметим, что в результате сдвига равновесия **вправо** число частиц в системе **уменьшилось**, а значит, **снизилась** величина p , т.е. система **ослабила** давление, созданное действием извне, что и должно быть по принципу Ле Шателье.

²² Эта способность равновесной химической системы хотя бы к частичному «сопротивлению» внешнему влиянию роднит ее с биологическими объектами, экосистемами и даже с социальной средой, т.е. делает ее немножко «живой».

Итак, повышение давления смещает равновесие реакции в сторону уменьшения объема системы, а снижение p – в обратную сторону.

в). **Влияние концентрации.** Используя кинетические уравнения, можно так же, как в разделе «б», объяснить влияние **изменения концентрации** веществ (вызванное внешним воздействием) на состояние равновесия.

Например, добавление в систему (12) хлора (при постоянном объеме системы) повышает $C(\text{Cl}_2)$, а значит, в соответствии с формулой (13) растет $\bar{v}$, поэтому происходит сдвиг равновесия **вправо**. В результате чего **снижается** концентрация хлора, **увеличенная** действием извне (в соответствии с принципом Ле Шателье!). С другой стороны, добавление NOCl повышает $\bar{v}$ (см. формулу 14), и равновесие сдвигается **влево**. (Вследствие этого уменьшается $C(\text{NOCl})$, т.е. выполняется принцип Ле Шателье!)

Итак, **повышение** (действием извне) концентрации **какого-либо** вещества системы смещает равновесие в сторону реакции (прямой или обратной), при протекании которой **снижается** концентрация именно **этого** вещества.

Подчеркнем, что при изменении p и C значение константы равновесия остается **постоянным** [8]. (Отличие от влияния температуры (!!!) - см. пункт «а».) Введение же катализатора не только не изменяет величину K , но и не **смещает** равновесие, поскольку **в одинаковой степени** ускоряет и прямую, и обратную реакции. Однако, не влияя на **состояние** равновесия, катализатор **ускоряет** прихода системы в это состояние. В том числе и сдвиг равновесия под каким-либо внешним воздействием в присутствии катализатора происходит **быстрее**.

Произведение растворимости.

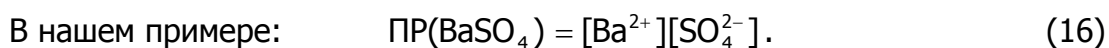
Константа равновесия не всегда представляет собой **отношение**, как в формуле (11). Дело в том, что концентрация **твердого вещества** – это число его частиц (молекул, атомов или ионов) на **единице** площади поверхности, что является **постоянной** величиной для данного вещества при данной T . Являясь **постоянной**, эта величина **входит в значение** K , поэтому вместо нее в **выражении** K ставят единицу. Так, если возьмем осадок, находящийся в равновесии с его ионами в растворе (такой раствор называется **насыщенным**), например:



то для этой системы получим:
$$K = \frac{[\text{Ba}^{2+}] \cdot [\text{SO}_4^{2-}]}{1} = [\text{Ba}^{2+}] \cdot [\text{SO}_4^{2-}].$$

Поскольку в таких случаях константа равновесия является не отношением, а **произведением** и характеризует **растворимость** вещества, то ее называют **произведением растворимости** и обозначают ПР .

Итак, ПР – это произведение концентраций ионов осадка в его **насыщенном** растворе (т.е. при **равновесии** данной системы).



Отметим, что в аналитической химии образование **белого осадка** BaSO_4 является **качественной реакцией** на катионы **бария**. (А именно: если этот осадок выпадает при добавлении **сульфат**-анионов, например, в виде H_2SO_4 , к анализируемому раствору, то, значит, в этом растворе **есть** ионы Ba^{2+}). Кроме того, реакция (15) является качественной и на **сульфат**-анионы (если добавлять к анализируемому раствору растворимые соли бария, в частности, BaCl_2).

Выход продукта

Получение сульфата бария (с последующим его прокаливанием и взвешиванием) используют для **количественного определения** ионов бария (т.е. для установления их **количества** в растворе). И чтобы **полнее** осадить Ba^{2+} , а значит, более **точно** выполнить анализ, добавляют **избыток** серной кислоты (тем самым повышая $[\text{SO}_4^{2-}]$ в растворе). Это смещает равновесие (15) в сторону осадка.

По формуле (16) можно рассчитать $[\text{SO}_4^{2-}]$, при которой достигается практически **полное** осаждение ионов Ba^{2+} (т.е. когда их остаточная концентрация в растворе будет менее 10^{-6} моль/л). Поскольку $\text{ПР}(\text{BaSO}_4) = 1.1 \cdot 10^{-10}$ (взято из справочника), то получим: $[\text{SO}_4^{2-}] = \text{ПР} / [\text{Ba}^{2+}] = 1.1 \cdot 10^{-10} / 10^{-6} = 0.00011$ (моль/л).

Следовательно, если в растворе над осадком $[\text{SO}_4^{2-}] > 0.00011$ моль/л, то $[\text{Ba}^{2+}] < 10^{-6}$ моль/л. Это означает, что реакция осаждения ионов Ba^{2+} проведена с **хорошим** выходом. В промышленности тем более важно, чтобы химический процесс шел с большим **выходом** его продуктов, т.е. практически **необратимо**. Однако и в случае **обратимой** реакции можно сдвинуть равновесия вправо, используя различные **внешние** воздействия (см. выше). В частности, на практике часто увеличивают концентрацию исходного вещества (обычно более дешевого) или снижают концентрацию продукта (например, выводя его из системы).

В журнале «Химия и жизнь» писали: «Выход химической реакции – критерий также эстетический. И если он составляет всего 10%, то это может означать, что, например, при переливании раствора из одного сосуда в другой, 90% его разлили. Ясно, что небрежная работа – это плохо. Однако если все операции выполнены безукоризненно, а все равно получается 10%-ый выход, то на этот раз виноваты не руки, а голова. Природа не пожелала следовать замыслу экспериментатора, а решила найти для 90% взятого вещества какое-то другое химическое применение. Значит, нужно искать гораздо лучший способ провести эту реакцию. И если он найден и реакция прошла с высоким выходом – это верный признак изящества выбранного решения.» В нахождении же такого решения, безусловно, помогает принцип Ле Шателье. Его практическое значение трудно переоценить, т.к. используя данный принцип, можно **не проводя** опытов, **оптимизировать** технологические процессы. Триумф использования принципа Ле Шателье – создание самим автором в 1900 году (только на основе расчетов) технологии получения аммиака, причем за 6 лет до пуска первой опытной установки для его синтеза.

Глава 2. Процессы в водных растворах

Есть просто газ – легчайший водород,
Есть просто кислород, а вместе это –
Июльский дождь от всех своих щедрот,
Осенние туманы на рассветах.

(С. Щипачев)

Раствор – это система переменного состава из двух (или более) веществ, каждое из которых равномерно распределено в другом.

2.1. Классификация растворов. Вода как растворитель

Понятие «растворы» очень широкое. К ним относят и взвеси, и коллоиды, а не только **истинные** растворы. В истинных растворах растворенное вещество находится в виде **отдельных молекул** (как сахар в воде) или **ионов** (водный раствор соли), или в виде **атомов** (как в сплаве золота и серебра).

Во **взвесах** частицы растворенного вещества гораздо крупнее (имеют диаметр больше 100 мкм^{23}) и поэтому **оседают** после взмучивания. Примеры взвесей: разведенная в воде известь, которой белят стены; или «цементный раствор», используемый при кладке кирпичных стен.

Если частички растворенного вещества достаточно крупные, чтобы **рассеивать** свет, но **не оседают** после взмучивания (т.к. их диаметр меньше 100 мкм), то такой раствор называют **коллоидным** или коллоидом. Это, в частности, кисель (раствор крахмала в воде), жемчуг (вода в известняке). А также растворы в воздухе мельчайших частичек, например, угля (дым) или капелек воды (туман).

Из-за **частичного** рассеивания света коллоиды слегка **мутноваты** в отличие от **совершенно прозрачных** истинных растворов (жидких или газообразных). В то же время взвеси **совсем** не прозрачны, т.к. не пропускают свет, а **полностью** его **рассеивают**.

Как понятно из приведенных примеров, растворы могут быть жидкими, твердыми или газообразными. Чаще используют **жидкие** растворы. Они (в отличие от **твердых** растворов) быстро и полностью смешиваются, а их частицы (ионы, молекулы и др.) вследствие более интенсивного и хаотичного теплового движения чаще сталкиваются. Как результат, выше скорость их взаимодействия²⁴.

К жидким растворам относится аптечный иод (истинный раствор I_2 в спирте), раствор краски в олифе (смесь коллоида и взвеси) и т. п. – это неводные системы. Но гораздо распространеннее среди жидких растворов – **водные**.

Роль водных растворов, как в природе, так и в различных сферах деятельности человека (в промышленности, в сельском хозяйстве, медицине и др.), невозможно переоценить.

Практически **все** природные жидкости являются водными растворами. В частности, растения берут из почвы нужные им вещества, только если они растворены в воде. Поэтому поливы (при отсутствии дождей) – обязательное условие хорошего урожая! И организм животного или человека можно рассматривать как **систему водных растворов**: и коллоидных (кровь и др.), и истинных (желудочный сок и др.). Само усвоение пищи осуществляется через превращение ее (в органах пищеварения) в соединения, растворимые в воде и в последующем переходе этих соединений в водные растворы организма.

К тому же, **колыбелью жизни** на Земле считается океан, т.е. тоже водный раствор. Кроме того, из природных водных растворов образовались громадные толщи многих **минералов** и т.д., и т.п.

²³ Частицы имеют сравнительно большой размер – больше 100 мкм (1 мкм , т.е. 1 микрон , равен 10^{-6} м) из-за **агрегации** (объединения) огромного числа атомов или молекул, или ионов.

²⁴ Если бы жизнь развивалась посредством реакций между веществами в **твердом** состоянии, то периода истории Земли (4,5 млрд. лет) едва бы хватило на то, чтобы этот процесс мог начаться. Кроме того, многие вещества (и газообразные) в чистом виде **взрывоопасны**, а в виде жидких растворов – **нет** (!) и могут быть использованы как безопасные, но эффективные реагенты.

Широкое использование воды в качестве растворителя на производствах, конечно, объясняется ее доступностью и дешевизной. Но, помимо того, вода является **катализатором** большинства реакций. Ее молекулы, являясь **диполями** [7], **поляризуют** и, следовательно, **активируют** частицы растворенного вещества и тем самым ускоряют процесс²⁵.

Многие химические теории, в том числе теория электролитической диссоциации (сокращенно: ТЭД), созданы как результат опытов с **водными** растворами, причем с **истинными**. На рассмотрении их мы и остановимся.

2.2. Электролитическая диссоциация

Теория электролитической диссоциации – это одна из химических вершин XIX века.

(Л.А. Николаев)

История создания и основные положения ТЭД

Основателем ТЭД является шведский ученый С. Аррениус, который предложил эту теорию в 1883 году (когда ему было всего 24 года).

До этого уже знали, что существуют вещества, которые, хотя в твердом состоянии и не электропроводны, однако **проводят ток**, когда их расплавляют или растворяют в воде. Такие соединения называли **электролитами**.

Были также известны вещества (например, сахар), которые **не проводят** ток даже после расплавления или растворения, – их относят к **неэлектролитам**.

С другой стороны, еще в 1818 году Т. Гротгус высказал предположение о существовании в растворах **заряженных** частиц. Фарадей позже назвал их «ионами», что значит «идущие». Ионы с **положительным** зарядом и потому **идущие** при электролизе (см. главу 3) к отрицательно заряженному **катоду**, были названы **катионами**. А ионы с **отрицательным** зарядом и потому **движущиеся** к положительно заряженному **аноду** называют **анионами**.

Обобщив все эти сведения, Аррениус предположил, что при растворении в воде электролиты **распадаются на противоположно** заряженные ионы (катионы и анионы).

Такой распад вещества на ионы называли **электролитической диссоциацией**.

Современная ТЭД отвечает на три основных вопроса (доказывая **химический** (хотя бы частично) характер процесса растворения электролитов в воде):

1. **Что** происходит при растворении электролита?

2. **Почему** это происходит? 3. Каковы **продукты** растворения?

Аррениус в своей теории ответил лишь на **первый** вопрос. Когда же Менделеев спросил его, откуда берется энергия **для преодоления** кулоновских сил притяжения разноименно заряженных ионов друг к другу, Аррениус не смог ответить. Таким образом, **второй вопрос**, а также третий, он оставлял открытыми.

²⁵ Отметим, что даже процессы, протекающие, казалось бы, без воды, на самом деле идут с ее участием. Ибо в воздухе всегда есть влага – от 0.1 до 2.8% (об.). Поэтому и в сухих веществах присутствует хотя бы небольшое количество воды, что часто играет определяющую роль в реакциях. Например, обеспечивает бурно протекающее окисление кальция хлором: $\text{Ca} + \text{Cl}_2 \rightarrow \text{CaCl}_2$ или взаимодействие «сухого» нитрата серебра с хлороводородом: $\text{AgNO}_3 + \text{HCl} \rightarrow \text{AgCl} + \text{HNO}_3$ и т.п. А без хотя бы следов влаги эти процессы вообще не идут.

(И, тем не менее, именно за разработку ТЭД Аррениус в 1903 г. был награжден Нобелевской премией, хотя известны крупные его достижения и в других областях науки, в частности, в кинетике химических реакций [8].)

Полемика Менделеева и Аррениуса в печати была названа «борьбой двух гигантов». Но самое интересное то, что, задавая вопрос Аррениусу, Менделеев уже практически имел на него ответ в своей **теории растворов**. (В ней он говорил о **гидратах**, т.е. о химических соединениях молекул растворенных веществ с **водой**, в частности, о гидрате серной кислоты $\text{H}_2\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$.)

Позже русский ученый Каблуков И.А. «примирил двух гигантов» в своей докторской работе. В ней он доказал, что химические соединения с водой образуют не только **молекулы** растворенных веществ, но и **ионы**. При этом получают **гидратированные** ионы, т.е. окруженные молекулами воды, как показано на рисунке 9. Их тоже называли **гидратами**.

Итак, **образование** гидратов (этот процесс называют **гидратацией** ионов) является **причиной** диссоциации электролитов в растворе, поскольку именно при гидратации **выделяется энергия**, необходимая для разрыва связей в исходном веществе.

Однако сам **механизм** распада электролита на ионы при его растворении в воде стал ясен лишь после создания теории химической связи. Для случая **солей** этот механизм показан в работе [7]. Подобное происходит и с веществами, состоящими из **полярных молекул**, например, HCl (рис. 6). А именно: молекулы

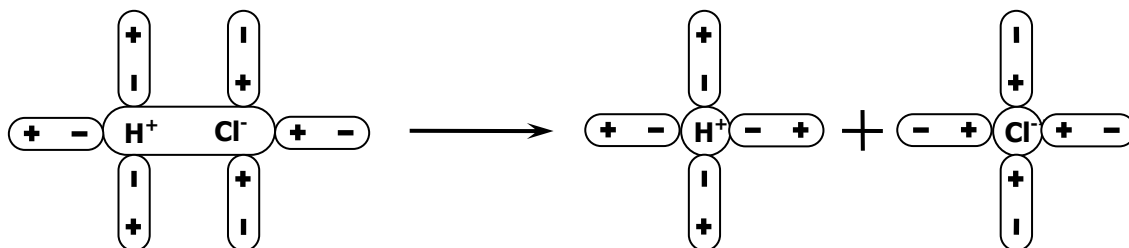


Рис. 6 Схема электролитической диссоциации HCl

H_2O притягиваются своими **положительно** заряженными (водородными) концами к **отрицательно** заряженному концу молекулы электролита. И наоборот: отрицательно заряженными (кислородными) – к положительно заряженному.

В результате этого **связь в молекуле** электролита (в частности, в HCl) ослабевает, и далее происходит ее распад с образованием гидратов; в нашем примере – гидратированных ионов H^+ и Cl^- (рис. 9), что отражается уравнением:



Присутствие гидратных оболочек вокруг ионов, а также высокая диэлектрическая постоянная воды (ϵ^{26}), значительно снижают силу электростатического притяжения противоположно заряженных частиц (в частности, H^+ и Cl^-). Это позволяет им **самостоятельно** осуществлять **беспорядочное** (тепловое) движение, а при наложении электрического напряжения двигаться **направленно**, обеспечивая проводимость раствора.

²⁶ Значение ϵ воды равно 80, а это значит, что электростатическое поле при прохождении через воду ослабляется в 80 раз сильнее, чем при прохождении через вакуум.

В гидратированных ионах обычно содержится от 4 до 6 молекул воды, но иногда больше. И чем выше заряд иона и меньше его радиус, тем большее число H_2O он притягивает, образуя иногда несколько гидратных оболочек.

Например, маленький Li^+ удерживает вокруг себя **столько** молекул воды, что радиус **гидратированного** иона лития почти в 2 раза больше, чем калия, хотя **не** гидратированный («голый») ион K^+ гораздо крупнее (?).

Отметим, что **наименьший** катион – это H^+ , являющийся практически элементарной частицей – протоном. Как следствие, ион водорода с **одной** молекулой H_2O из своего гидратного окружения образует **настолько прочную** связь, что существует в водном растворе лишь как ион **гидроксония** H_3O^+ . (В 1М растворе HCl на 10^{90} ионов гидроксония приходится только один «голый» протон, однако для простоты ионы H_3O^+ записывают, как и в уравнении (17), в виде H^+ .)

При **расплавлении** соли распад на ионы происходит благодаря **повышению энергии** теплового движения частиц соли до величины, **достаточной** для разрушения решетки²⁷.

Причем, плавление солей требует очень много тепла (774 кДж/моль для NaCl). Чтобы ощутить эту энергию, можно попытаться разрушить решетку, растирая соль в ступке²⁸. Даже если мы будем стараться до боли в ладонях и затратим уйму времени, нам это удастся лишь частично (только до мелких кристаллов).

Вода же разрушает решетку полностью (т.е. до ионов!), причем гораздо легче и быстрее (чем мы в ступке), и даже на холоду!. Да еще при этом часто выделяется значительное (как и при химических реакциях) количество тепла. (Это можно ощутить рукою – сосуд, в котором идет растворение, например, безводного сульфата меди, сильно нагревается.)

Выделяющееся тепло является **избытком** энергии гидратации, оставшимся после расхода ее на разрушение **ХС** в решетке соли. Значит, энергия гидратации сопоставима с энергией химических реакций, следовательно, гидрат – не физическое образование, а **химическое**, т.е. с **достаточно прочной** связью между ионом и молекулами воды.

Кроме того, как и в ходе химических процессов, при растворении иногда наблюдается **изменение цвета** веществ. Так, белая соль CuSO_4 дает голубой раствор, а синее вещество CoCl_2 – розовый. Даже при кристаллизации этих солей из раствора гидраты не разрушаются (из-за достаточно прочных связей катионов с молекулами воды), т.е. образуются т.н. **кристаллогидраты**²⁹, например, синие кристаллы $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ или розовые $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. (Причем не только цвет, но и **структура** этих веществ **другая**, чем у безводных солей.)

К тому же, и сама вода в кристаллогидрате имеет совершенно другие свойства, чем обычная. Например, значение ее ϵ в гидратированном ионе лития всего 1.8, а не 80. Замерзает же она лишь при T , близкой к **абсолютному** нулю, а не при 0°C . И **биологическая активность** гидратной воды другая, в частности, при

²⁷ Шутка: при разрушении решетки (как и тюремной) ионы (как и люди) получают свободу.

²⁸ К слову: ученые установили, что «толочь воду в ступе» не бессмысленно, как считали раньше. Ибо при этом меняется структура и свойства воды – она становится активнее (и химически, и биологически) и, в частности, лучше растворяет вещества.

²⁹ О прочности кристаллогидратов говорит и то, что некоторые из них являются **природными** минералами, как, например, гипс $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$.

уменьшении ее содержания в клетках человека – он стареет. Все это говорит о том, что гидраты – химические соединения, отличающиеся по свойствам от исходных веществ: безводной соли и воды.

Итак, теория ТЭД, дополненная Каблуковым, отвечает не только на второй вопрос – **почему** идет электролитическая диссоциация, но и на третий – **каковы** ее продукты: для водных растворов – это **гидраты**.

Сильные и слабые электролиты

Очевидно, чем **выше концентрация** ионов в системе, тем больше ее **проводимость** (λ). Однако, растворы **разных** электролитов даже при одинаковой их концентрации содержат **разное** количество ионов в 1 л.

Так, в 1М растворе NaCl **частиц** Na^+ будет в 2 раза меньше (а, значит, и λ вдвое ниже), чем в 1М Na_2SO_4 в соответствии с уравнениями их **диссоциации**:



Но даже если вещества содержат **одинаковое** количество ионов с **одинаковым** зарядом³⁰, то все равно проводимость их растворов может резко различаться.

Например, λ 0.001М Na_2CO_3 значительно выше, чем λ 0.001М H_2CO_3 , т.к. концентрация **свободных** (а значит, обеспечивающих проводимость) ионов в первом растворе примерно в 100 раз больше, чем во втором.

Это объясняется тем, что связь карбонат-анионов с **катионами** натрия **ионная** и потому легко разрушается водой, а с **протонами** – преимущественно **ковалентная**, т.е. гораздо более **устойчивая** к **гетеролитическому**³¹ разрыву.

Следовательно, как и химическая реакция, диссоциация определяется **соотношением** прочности связей в исходном электролите и в продуктах процесса (т.е. в гидратах). Поэтому разные вещества диссоциируют в **разной степени**.

Степень диссоциации (α) равна отношению концентрации электролита, находящегося в растворе в **виде ионов**, к **общей** (исходной) концентрации этого электролита. Если для 0,1М раствора какого-либо вещества $\alpha = 1$, значит, оно в растворе **полностью** диссоциировано. Такие соединения относят к **сильным** электролитам.

Это соли, щелочи и сильные кислоты: азотная, серная, хлороводородная и т.п.

Слабыми являются электролиты, в 0,1М растворе которых $\alpha < 1$ ³².

Это значит, что связи в веществе достаточно прочны, чтобы не только с **трудом** разрушаться водой, но и чтобы снова **формироваться**. Поэтому в растворах таких электролитов даже при наступлении равновесия, кроме **ионов**, присутствуют также **молекулы** растворенного вещества. К **слабым** электролитам относятся: HF, H_2O , H_2S , H_2SO_3 , HNO_2 , H_2CO_3 , H_3PO_4 , все органические кислоты, в том числе уксусная («уксус») и др..

³⁰ Чем больше заряд иона, тем больше проводимость раствора (при той же С ионов).

³¹ Разрыв связи на **одинаково** нейтральные частицы (атомы или их группы) называется **гомолитическим**, а на ионы – **гетеролитическим** (поскольку при этом получают **разные** противоположно заряженные частицы: катион и анион).

³² В 0,1М растворах при 298К $\alpha(\text{H}_3\text{PO}_4)=20\%$, $\alpha(\text{HF})=8\%$, $\alpha(\text{CH}_3\text{COOH})=1,4\%$, $\alpha(\text{H}_2\text{S})=0,1\%$.

Соотношение ионов и молекул более строго (чем α) характеризует константа равновесия, называемая **константой диссоциации** (обозначается K_d ³³). Например, для фтороводородной кислоты, диссоциирующей по уравнению:



выражение константы диссоциации:
$$K_d = \frac{[\text{H}^+] \cdot [\text{F}^-]}{[\text{HF}]} \quad (19)$$

Величина K_d , как и любая константа равновесия, **постоянна** для данного электролита при данной температуре³⁴. Очевидно, чем **меньше** значение K_d электролита, тем **ниже** в растворе концентрация его **ионов**, и **выше** концентрация **молекул** (в соответствии с формулой 19). И значит, имеем **более слабый** электролит (вследствие того, что ХС, разрушающиеся при его диссоциации в воде, **устойчивее** к распаду на ионы).

Так, для **сильных** электролитов, т.е. со **слабыми** связями (неустойчивыми к гетеролитическому разрыву) $K_d \gg 1$, например, $K_d(\text{HCl}) = 1,3 \cdot 10^7$ [8]. И, наоборот: для слабых электролитов $K_d \ll 1$, в частности, $K_d(\text{HF}) = 6,6 \cdot 10^{-4}$.

Зная величину K_d , можно определить значение α электролита при любой заданной его концентрации. Покажем, как рассчитать α , например, в 1М растворе HF, используя формулу (19). Судя по уравнению (18), концентрация **диссоциированных** молекул HF, равна $[\text{H}^+]$ (или $[\text{F}^-]$). Поэтому $\alpha = \frac{[\text{H}^+]}{C}$, где C – общая концентрация HF в растворе. В нашем примере $C=1$ моль/л.

Обозначим $[\text{H}^+]$ за X моль/л, тогда и $[\text{F}^-] = X$ моль/л (в соответствии с уравнением 18), а $[\text{HF}] = (1 - X)$ моль/л. Если X как слагаемым пренебречь (ибо его величина мала по сравнению с 1), то $[\text{HF}] \approx 1$ моль/л.

Подставим все значения и обозначения в формулу (19):

$$6,6 \cdot 10^{-4} = \frac{X \cdot X}{1} = X^2.$$

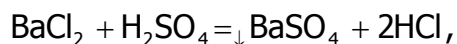
Откуда: $X = \sqrt{6,6 \cdot 10^{-4}} = 2,6 \cdot 10^{-2} = [\text{H}^+]$. Следовательно, $\alpha = \frac{2,6 \cdot 10^{-2}}{1} = 0,026$.

Это значит, что из 1000 исходных молекул HF лишь 26 находятся в растворе в виде ионов, а 974 – в недиссоциированном состоянии.

Ионные уравнения

В т.н. ионных уравнениях **сильный** электролит записывается в виде **ионов**. Напротив, **слабый** электролит, а также **газ** и **осадок** – в **недиссоциированной** форме, поскольку **большая** часть таких веществ представлена в системе **молекулами** или **кристаллами**, а не ионами.

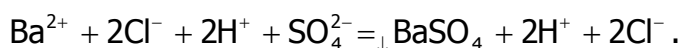
Например, для реакции, которая в т.н. **молекулярной форме** имеет вид:



ионным уравнением будет следующее:

³³ Буква d – начальная в английском слове «dissociation» (диссоциация).

³⁴ K_d кислот и оснований определены экспериментально и помещены в справочниках.



Частицы H^+ и Cl^- не участвуют в данном процессе (не изменяют свое состояние). Поэтому их называют «ионами-свидетелями» («свидетелями» реакции) и **сокращают** («свидетелей убирают»), получая **сокращенное ионное уравнение**:

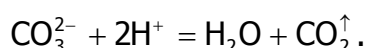


(Подчеркнем, что Ba^{2+} и SO_4^{2-} в виде гидратированных ионов в **растворе** и они же в составе **осадка** – это **разные** частицы, поэтому их сокращать нельзя.)

Для другой реакции, молекулярный вид которой: $\text{HF} + \text{NaOH} = \text{NaF} + \text{H}_2\text{O}$, имеем следующую ионную форму: $\text{HF} + \text{Na}^+ + \text{OH}^- = \text{Na}^+ + \text{F}^- + \text{H}_2\text{O}$.

И после сокращения получаем: $\text{HF} + \text{OH}^- = \text{F}^- + \text{H}_2\text{O}$. (21).

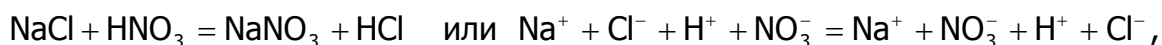
Третий пример – сокращенный ионный вид процесса (11):



Сокращенные ионные уравнения отражают **суть** реакций.

Так, процесс (20) – это **образование осадка** из ионов, а реакция (21) – «борьба» между анионами F^- и OH^- за «право» **присоединить** H^+ , причем равновесие (21) смещено в сторону образования воды, ибо она как электролит слабее, чем HF.

Если же **все** вещества: и реагенты, и продукты, – **сильные** электролиты, то химического взаимодействия между ними в водном растворе **нет**, например:



а значит, **все** ионы **сокращаются** и получаем: $0 = 0$.

Итак, процессы обмена в растворах идут практически необратимо (их равновесие сильно смещено вправо), если продукты значительно **более слабые** электролиты, чем исходные вещества (реакция 21); а также, если продукты удаляются из раствора в виде **осадка** (20) или **газа** (11).

Характеристика кислот, оснований и солей

С позиции ТЭД **кислоты** – это вещества, при диссоциации которых в качестве катионов образуются **только** ионы водорода (H^+).

Если же при этом получаются и катионы **металла**, то это **кислые соли**, как, например, гидросульфат натрия NaHSO_4 .

Основания – это вещества, в растворе которых из анионов присутствуют **только** гидроксид-ионы (OH^-).

Если кроме них есть и **другие** анионы, то это будут **основные соли**; например, хлорид-гидроксид бария $\text{Ba}(\text{OH})\text{Cl}$.

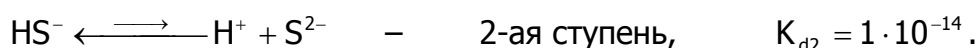
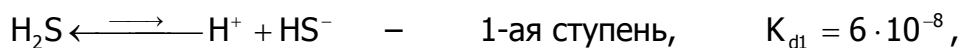
Нормальные (средние) соли при диссоциации дают **только** катионы металлов, а анионы – любые, **кроме** гидроксид-ионов.

Кислоты и средние соли подразделяются на **бинарные**, т.е. состоящие из **двух** элементов (например, H_2S , NaCl), и **оксосоединения** (оксокислоты и оксо-

соли), которые **содержат еще и кислород**, поэтому их называют также **кислородосодержащими** кислотами и солями. Это H_2SO_4 , Na_2CO_3 и т.п.

Кроме того, кислоты различают **одноосновные**³⁵ (HCl , HNO_3 и т.п.), **двухосновные** (H_2S , H_2SO_4 и др.), **трехосновные** (H_3PO_4) и т.д. Аналогично, основания бывают **однокислотные** (NaOH), **двухкислотные** ($\text{Ca}(\text{OH})_2$) и т.д.

Диссоциация двух- (и более) основных кислот (как и многокислотных оснований) идет **по ступеням**. Например, H_2S диссоциирует следующим образом:



Из сравнения значений констант видно, что диссоциация по **1-ой** ступени идет в значительно большей степени, чем по **2-ой**. Причина в том, что при диссоциации по 1-ой ступени **положительно** заряженный ион водорода отделяется от **нейтральной** молекулы (H_2S), а на 2-ой ступени – от **отрицательной** частицы (HS^-), что осуществить **гораздо труднее** (в соответствии с законом Кулона [7]).

Напомним [7], что среди оксосоединений, являющихся **гидроксидами**, кроме кислот (H_2SO_4) и оснований ($\text{Ca}(\text{OH})_2$), есть также амфотерные вещества.

Амфотерные гидроксиды – это соединения, которые могут проявлять в зависимости от условий как **кислотные**, так и **основные** свойства.

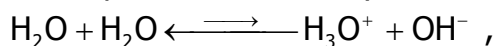
К таким веществам относятся, например, гидроксиды Zn , Al и $\text{Cr}(\text{III})$ [7]. Амфотерной является и **вода** (которую **условно** можно назвать гидроксидом водорода, поэтому ее формулу иногда записывают, как HOH).

2.3. Диссоциация воды. Водородный показатель

Из миллиарда молекул H_2O лишь одна находится в воде при об.у. в виде ионов.

(Получено расчетом по значению K_d воды)

Полярные молекулы H_2O обеспечивают диссоциацию на ионы не только растворенных в ней электролитов, но и **собственных** молекул, в основном, как результат образования очень устойчивых (см. выше) ионов **гидроксония**:



но, упрощая, обычно пишут: $\text{HOH} \longleftrightarrow \text{H}^+ + \text{OH}^-$. (22)

Для этого процесса $K_d = 1,8 \cdot 10^{-16}$ (при 22°C), т.е. вода **очень** слабый электролит.

Выражение константы ее диссоциации: $K_d = \frac{[\text{H}^+] \cdot [\text{OH}^-]}{[\text{HOH}]}$.

Подставим в него значение K_d , а также молярную концентрацию воды в воде, равную 55.56 моль/л [8]:

$\frac{[\text{H}^+] \cdot [\text{OH}^-]}{55,56} = 1,8 \cdot 10^{-16}$. Откуда получим т.н. **ионное произведение** воды (обозначается K_w ³⁶): $[\text{H}^+] \cdot [\text{OH}^-] = 10^{-14}$. (23)

³⁵ Название «одноосновная кислота» объясняется тем, что **один** моль ее реагирует с **одним** молем **основания** таким, как NaOH , который имеет 1 моль OH^- -ионов.

Таким образом, $K_w = 10^{-14}$ (при 22°C). Преобразуем формулу (23), перейдя к отрицательным логарифмам: $(-\lg[H^+]) + (-\lg[OH^-]) = 14$. (24)

Отрицательный логарифм концентрации ионов водорода, т.е. $(-\lg[H^+])$, называют **водородным показателем** и обозначают pH (читается "пэ-аш"), где p – начальная буква датского слова «potenz» (что значит «показатель степени»), а H – знак концентрации ионов водорода. Аналогично, $(-\lg[OH^-])$ – это **гидроксильный показатель**, обозначается pOH. Подставим их в выражение (24) и получим:

$$pH + pOH = 14 \quad (25)$$

Как и любая константа равновесия, K_w остается **постоянной** независимо от добавления к воде других веществ, в частности, кислоты или щелочи. Поэтому выражения (23) и, следовательно, (25) верны для **любого водного раствора** при 22°C. (Хотя сами величины $[H^+]$ и $[OH^-]$ и, значит, pH и pOH могут меняться.)

Из уравнения (22) и формулы (23) следует, что в **чистой** воде (и в нейтральных растворах веществ) $[H^+] = [OH^-] = 10^{-7}$ моль/л, а $pH = pOH = 7$.

Рассчитаем значения pH и pOH после добавления к воде кислоты в таком количестве, чтобы $[H^+]$ увеличилась до 10^{-2} моль/л. Значение pH находим по формуле: $pH = -\lg[H^+] = -\lg 10^{-2} = 2$; используя же равенство (23), получим, что $[OH^-] = 10^{-12}$ моль/л³⁷, а $pOH = -\lg[OH^-] = -\lg 10^{-12} = 12$ или $pOH = 14 - pH = 12$.

Таким образом, после указанного добавления кислоты водородный показатель уменьшился (с 7 до 2). То есть для кислых растворов $pH < 7$. Аналогично можно показать, что для щелочных растворов $pH > 7$. (Сделайте это сами.)

Уровень кислотности или щелочности часто бывает очень важен для жизненных процессов. Так, в организме человека значение pH желудочного сока **должно быть** 1,7, слюны – 6,9, а крови – 7,4. Или, например, в свежем молоке $pH = 6,8$, а ниже 4,7 оно превращается в простоквашу, в которой **затруднено** развитие гнилостных бактерий.

Разное значение водородного показателя имеют природные воды: морская вода – $8,1 \div 8,3$, талая – 6,5, а в пресных водоемах – около 8. Однако из-за кислотных дождей pH некоторых озер снизилось уже до 4, и они являются мертвыми, т.к. при такой кислотности даже микробы не выживают...

2.4. Индикаторы

От щелочи я желт, как в лихорадке, краснею от кислот, как от стыда. И я бросаюсь в воду без оглядки, чтоб не могла «заесть» меня среда.

(«Метилоранж»)

Индикатор в переводе с латинского означает «указатель»³⁸. В химии используют разные индикаторы, в том числе: **кисотно-основные**, которые помогают определить (указывают) значение pH в данном водном растворе.

³⁶ Буква «w» – начальная в английском слове «water» (вода).

³⁷ Таким образом, после добавления к воде кислоты $[OH^-]$ уменьшается (в нашем примере в 10^5 раз), благодаря соблюдению равновесия 22.

³⁸ Например, индикатором (показателем) душевных качеств человека может быть его отношение к тому или иному произведению искусства.

Кислотно-основными индикаторами могут быть **слабые** органические кислоты, **молекулы** которых (обозначим их условно HA) сообщают раствору **другую** окраску, чем их **анионы** (A^-). К таким индикаторам относятся метилоранж, лакмус, фенолфталеин и т.п. В частности, в **водном** растворе метилоранжа устанавливается равновесие:



Данный раствор имеет оранжевую окраску (**наложение** красного и желтого цвета). А при добавлении **щелочи** равновесие (26) смещается **вправо** (из-за связывания H^+ в H_2O) и получаем **желтый** раствор. Если же прилить **кислоту**, то равновесие (26) сдвигается **влево**, и имеем **красную** окраску.

Используя уравнение диссоциации, аналогичное (26), можно **так же** объяснить (сделайте это сами), почему **фенолфталеин** бесцветен в воде и в кислой среде, но малиновый в щелочной³⁹. Или, почему лакмус приобретает соответственно фиолетовый, красный и синий цвет в тех же средах.

Индикатором может служить и **сок** свеклы или вишни (только что «посаженные» на одежду их пятна **малиновые**, а при намыливании, т.е. при подщелачивании, они **синеют**). И чай является индикатором, т.к. (замечали?) **желтеет**, когда в него кладут лимон ($\text{pH} < 7$), но **буреет** при добавлении соды ($\text{pH} > 7$).

К слову: **голубые** незабудки и выюнок в кислой среде меняют цвет на **красный**. Поэтому **синяя** полянка после кислотного дождя может **покраснеть** (от «стыда» за человека, загрязняющего атмосферу кислотными оксидами [9]).

2.5. Буферные растворы

Учитель: «Может ли раствор, содержащий только одну соль слабой кислоты, быть буферным?» Ученик: «Да, если соль кислая!»

(Из диалога с отличником)

В химии часто возникает необходимость иметь раствор с **устойчивой** величиной pH , то есть **заметно не изменяющейся** при добавлении **небольших** количеств сильной кислоты или щелочи.

Растворы с такой способностью называются **буферными**, ибо они **смягчают химический «удар»** кислоты или щелочи. (Аналогично тому, как смягчают механический удар специальные буферы при состыковке вагонов.)

Так, раствор смеси HF и NaF является буфером, поскольку при добавлении к нему, например, кислоты идет реакция:



т.е. **сильная** кислота HCl заменяется **слабой** HF , которая уже есть в данном буфере. Поэтому приливание к нему HCl мало меняет его pH . Но только, если количество кислоты **меньше**, чем число молей NaF !!!

Так же мало изменяется среда и при добавлении к этому буферу **определенного** (?) количества щелочи, ибо она **нейтрализуется** кислотой HF :



³⁹ Об этом и в стихах: «Попасть в кислоту для других неудача, но он перетерпит без вздоха, без плача; зато в щелочах у фенолфталеина не жизнь, а малина, сплошная малина!». Однако в **сильно** щелочной среде фенолфталеин **обесцвечивается**, а в **сильно** кислой – **краснеет**.

Отметим, что в крови человека именно **буфер** (состоящий из угольной кислоты, ее соли NaHCO_3 , а также солей: NaH_2PO_4 и Na_2HPO_4) поддерживает постоянное значение pH, равное 7,4. И это очень важно, т.к. подкисление крови всего до 7,2 (происходит, например, при повышении температуры) вызывает плохое самочувствие, а при pH ниже 7,1 (как и выше 7,8) наступает смерть.

2.6. Гидролиз

Растворы суть химические соединения, определяемые силами, действующими между растворителем и растворенным веществом.

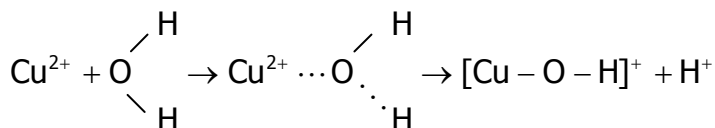
(Д.И. Менделеев, 1887)

Гидролиз⁴⁰ – это **обменная реакция** между растворенным веществом и водой, т.е. более глубокое их взаимодействие, чем гидратация.

Гидролиз, например, солей – это процесс, **обратный** реакции нейтрализации.

Он протекает в том случае, если ионы соли дают связь с молекулами H_2O (из своего гидратного окружения) **достаточно прочную**, чтобы тем самым **значительно ослабить** ХС в этих молекулах. Благодаря чему **катионы** соли оказываются способными отрывать от частиц H_2O ионы OH^- , а **анионы** – соответственно ионы H^+ , присоединяя их к себе.

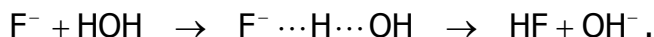
Однако достаточно прочную связь с молекулами воды могут образовать лишь катионы **слабых** оснований (тогда процесс называется гидролизом **по катиону**); и анионы **слабых** кислот (гидролиз **по аниону**). Схема механизма гидролиза, например, по катиону Cu^{2+} :



или в виде сокращенного ионного уравнения: $\text{Cu}^{2+} + \text{HOH} = \text{CuOH}^+ + \text{H}^+$.

Итак, при гидролизе по катиону получается слабое основание (или слабо-диссоциирующий гидроксокатион, как в нашем примере) и ионы водорода, которые делают раствор **кислым** ($\text{pH} < 7$).

При гидролизе по аниону наоборот – создается **щелочная** среда ($\text{pH} > 7$):



Из сказанного понятно, почему соли, состоящие из катионов **сильных** оснований и анионов **сильных** кислот, **практически не гидролизуются** (ведь эти ионы не способны образовать достаточно прочные связи с молекулами воды).

И очевидно, что гидролиз протекает тем **полнее** (т.е. равновесие больше сдвигается вправо), чем **прочнее** связь иона соли с водородом или кислородом воды. А значит, чем **слабее** образующиеся кислоты или основания.

Например, Na_2SO_3 гидролизуется в **большей** степени, чем NaF , т.к. продукт гидролиза HSO_3^- ($K_d = 6,3 \cdot 10^{-8}$) – **более** слабый электролит, чем HF ($K_d = 6,6 \cdot 10^{-4}$).

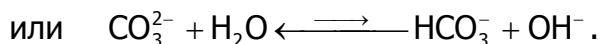
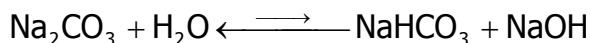
Поэтому и значение pH 0,1M раствора NaF (8,1) ниже, чем Na_2SO_3 (10,1).

⁴⁰ «Гидро» в переводе с греческого значит «вода», а «лизис» – «разложение», следовательно, гидролиз – это разложение водой.

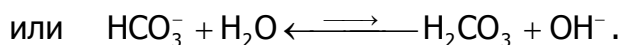
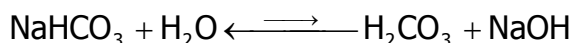
Особенно глубоко протекает гидролиз, если он идет и по катиону, и по аниону. Если же при этом еще и продукты выводятся из раствора в виде **газа** и **осадка** (причем последний **значительно менее растворим**, чем исходное вещество), то гидролиз **необратим**, как в случае сульфида алюминия:



В быту реакции гидролиза используют для получения щелочной среды. В частности, при стирке применяют мыло (натриевая соль сложной органической кислоты) или **стиральную** соду, которая гидролизуется по реакции:



А при изжоге (жжение в пищеводе от избытка соляной кислоты в желудочном соке) пьют раствор **питьевой** соды. Он подщелачивается в результате процесса:



Используя значения K_d угольной кислоты H_2CO_3 ($K_1=10^{-7}$, $K_2=10^{-14}$), объясните, почему в 0,1М NaHCO_3 значение pH (равное 8.4) ниже, чем в 0,1М Na_2CO_3 (11,7).

Итак, гидролизу подвергаются соли, образованные или слабым основанием, или слабой кислотой, или и тем, и другим. И чем **слабее** образующиеся электролиты, тем в **большей** степени равновесие гидролиза смещено **вправо**, т.е. тем **глубже** осуществляется данный процесс.

Глава 3. Электрохимия

Самый долгоживущий гальванический элемент – серо-цинковая батарея, изготовленная в Лондоне в 1840 г. И по сей день может давать ток.

(Из книги рекордов Гиннеса, 1971 г).

Электрохимия рассматривает процессы выделения или поглощения **электрической** энергии, при которых обязательно осуществляются окислительно-восстановительные реакции (ОВР) [7]. При протекании ОВР элементы **одних** веществ (восстановителей) отдают электроны, повышая свою степень окисления (ст.ок.)⁴¹, а Э **других** соединений (окислителей) принимают **е**, понижая ст.ок.

Устройства, в которых **химическая** энергия ОВР переходит в **электрическую** (в постоянный электроток), называются **гальваническими элементами** (ГЭ)⁴².

Подчеркнем, что энергия в ГЭ возникает в результате превращения более сильных, т.е. более активных окислителей и восстановителей в менее активные.

⁴¹ Степень окисления – это целочисленный заряд, который приписывается каждому элементу **сложного** вещества при условии, что в нем все химические связи чисто ионные [7]; в **простых** же соединениях ст.ок. считается нулевой (исключение – озон [9]).

⁴² Их название образовано от фамилии итальянского ученого Гальвани, работы которого имели отношение к электротoku.

Обратные процессы осуществляются в **электролизерах**: под действием внешнего **постоянного** тока происходят **превращения** менее активных веществ в более активные; т.е. создается **запас** химической энергии в виде продуктов электролиза.

Очевидно, что **движущей силой** процесса в электролизере является энергия внешнего электротока. А за счет чего же работает ГЭ? Ответ найдем, познакомившись с устройством **электродов** (из них составляют и электролизеры, и ГЭ).

3.1. Электроды. Ряд напряжений

Электроды – это токопроводящие пластины (или стержни), соединенные одним концом с **неметаллической** фазой (например, опущены в водный раствор электролита). Другим концом электроды соединяют с **металлическим** проводом.

Рассмотрим, что будет, если в воду поместить пластину металла, который (в отличие, например, от Na) не способен реагировать с водой с выделением H_2 .

Вспомним, что в узлах кристаллической решетки М находятся катионы M^{Z+} , а связь между ними осуществляют электроны (**е**), которые **условно** можно называть анионами, но очень **своеобразными**. В отличие от обычных анионов (например, соли) **е** не имеют **определенного** места в решетке вещества, а главное, не образуют гидратов с водой и поэтому **не извлекаются** из металла при об.у.

Напротив, катионы M^{Z+} (как и ионы соли [7]) **гидратируясь**, «вымываются» в раствор. А электроны, оставаясь на пластине, заряжают ее **отрицательно** (рис. 7). Эти процессы отражает полуреакция⁴³: $M \rightarrow M^{Z+} + Ze$, (27) где М и M^{Z+} составляют т.н. окислительно-восстановительную пару (ОВ пару), которая записывается следующим образом: M^{Z+}/M .

Гидратированные **катионы**, притягиваясь **отрицательным** зарядом пластины, во-первых, не отходят от нее далеко (т.е. находятся в **приповерхностном** слое воды), а во-вторых, **дегидратируясь** снова **входят** в решетку М.

Равновесие наступает, когда скорость входа катионов в металл ($\bar{v}$) становится **равной** скорости их выхода из М ($\bar{v}$)⁴⁴ [8]. Заряд же, получающийся на металлической пластине **при наступлении равновесия**, называется **окислительно-восстановительным потенциалом** (обозначается буквой Е).

Очевидно: чем **активнее** металл (а значит, слабее удерживаются **катионы** в решетке) и чем больше энергия их **гидратации**, тем выше $\bar{v}$ и, следовательно, тем большее количество катионов успеет выйти из М к моменту наступления равновесия. А значит, более отрицательный потенциал Е будет на пластине.

Те же процессы происходят, если **достаточно активный** металл (такой, как цинк) опустить в **раствор его соли** (например, $ZnSO_4$). При этом на пластине тоже возникает **отрицательный** заряд, хотя и меньший по величине, чем при погружении цинка в **воду**. Снижение заряда объясняется **ненулевым** значением $\bar{v}$ в начале процесса из-за ненулевой начальной концентрации ионов цинка ($C(Zn^{2+})$) в растворе. И чем **выше** будет начальная $C(Zn^{2+})$, тем **менее** отрицательный потенциал Е получится на пластине Zn (т.е. на цинковом электроде) при равновесии.

⁴³ **Полуреакция** изображает или только отдачу, или только присоединение электронов в отличие от **реакции**, которая включает и то, и другое.

⁴⁴ В ходе движения системы к равновесию значение $\bar{v}$ растёт (от нуля) вследствие, во-1-ых, повышения концентрации катионов металла в приповерхностном слое раствора, а, во-2-ых из-за увеличения **отрицательного заряда** на М; **последнее** является также причиной снижения $\bar{v}$.

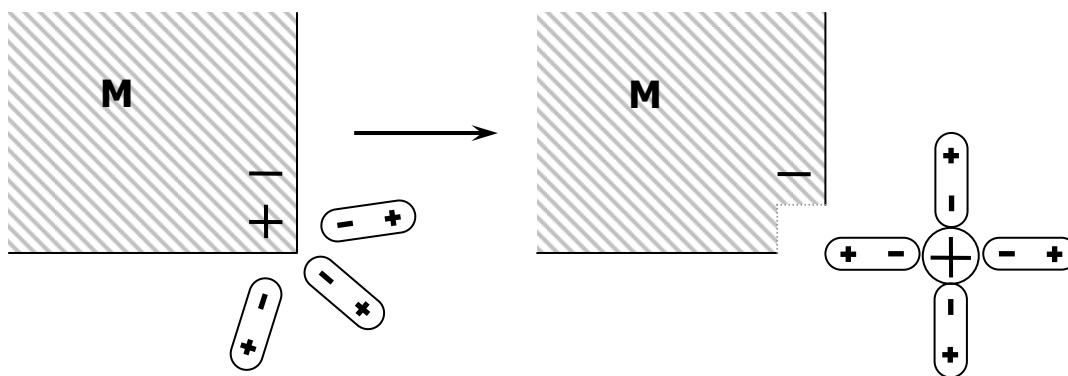


Рис. 7. Схема выхода катиона из решетки металла под действием диполей воды.

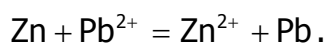
Теперь возьмем **малоактивный** М, т.е. с **прочной** кристаллической решеткой (например, медь), и погрузим в раствор его соли (CuSO_4), достаточно концентрированный, чтобы уже в первый момент реакции $\bar{\nu}$ была бы меньше $\bar{\nu}$. При **таком** соотношении скоростей произойдет **присоединение** катионов М к поверхности металла (в частности, достраивание решетки меди ионами Cu^{2+}), следовательно, пластина зарядится **положительно**. И чем **большую** начальную концентрацию соли создадим в растворе, тем **положительнее** будет Е.

Значение Е электрода, измеренное в **стандартных**⁴⁵ условиях относительно стандартного водородного электрода, потенциал которого принят за ноль [8], является **стандартным электродным потенциалом (E^0)**.

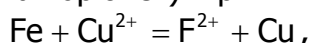
Для М в соответствии с полуреакцией (27) этот потенциал записывается так: $E^0(\text{M}^{Z+} / \text{M})$; выражается в вольтах (В). В частности, для цинка он отрицательный: $E^0(\text{Zn}^{2+} / \text{Zn}) = -0,76 \text{ В}$, а для меди – положительный: $E^0(\text{Cu}^{2+} / \text{Cu}) = 0,34 \text{ В}$.

В соответствии со значением E^0 металлы стоят в т.н. **ряду напряжений** (который справедлив лишь для **водных** растворов!): чем **более отрицательный** (или менее положительный) потенциал, тем **левее** находится металл в этом ряду.

Частично ряд напряжений был составлен Бекетовым еще в XIX веке на основании опытов вытеснения одних М другими из их солей: стоящие правее в ряду, вытесняются теми, что стоят левее. Как, например, в известном опыте выращивания «сатурнова дерева» («сатурн» – это синоним названия «свинец»). Если из цинковой пластинки вырезать «елочку» и опустить ее в раствор соли свинца, то (поскольку цинк в ряду напряжений стоит **левее** свинца: $E^0(\text{Pb}^{2+} / \text{Pb}) = -0,13 \text{ В}$) эта «елочка» вырастет в темную мохнатую «ель» в результате процесса:



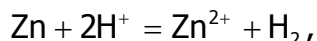
Еще пример: опустим железный гвоздь в голубой раствор сульфата меди. Постепенно цвет раствора меняется на зеленоватый (?), а гвоздь превращается из черного (как брүнет) в рыжий. Это объясняется протеканием реакции:



поскольку $E^0(\text{Fe}^{2+} / \text{Fe}) = -0,44 \text{ В}$, т.е. гораздо ниже, чем E^0 меди (см. выше).

⁴⁵ Стандартные условия: $T=298\text{К}$, $p=101,3 \text{ кПа}$ и концентрация каждой из **потенциалопределяющих** частиц (т.е. входящих в сокращенное ионное уравнение полуреакции) – по 1 моль/л.

Так как потенциал водорода в ст.у. $E^0(\text{H}^+ / \text{H}_2)$ равен 0, то металлы, у которых $E^0 < 0$ (и значит, они в ряду напряжений левее H), как правило, вытесняют водород из растворов кислот:



в отличие от M, стоящих правее, т.е. имеющих $E^0 > 0$, как, например, медь.

Можно составить электрод на основе любой окислительно-восстановительной пары [8] и измерить его значение E^0 .

Для данной ОВ пары **величина** E^0 характеризует **оба** соединения: чем она **положительнее**, тем **сильнее** как **окислитель** вещество, содержащее Э в **окисленной** форме, а включающее его в **восстановленном** состоянии – **слабее** как **восстановитель**. И наоборот!

Если брать **простые** вещества, то **минимальное** значение потенциала у лития ($E^0(\text{Li}^+ / \text{Li}) = -3,06 \text{ В}$), а **максимальное** – у фтора ($E^0(\text{F}_2 / \text{F}^-) = 2,86 \text{ В}$). Это значит, что (при реакциях в **водных растворах**) Li – самый сильный **восстановитель**, а F^- – наиболее слабый. Напротив (судя по **тем же самым** потенциалам): Li^+ – самый слабый **окислитель**, а F_2 – наиболее сильный.

3.2. Гальванический элемент

Уже сейчас используются топливные элементы в спутниках и космических кораблях, а также для военных целей. Очень заманчиво применение топливных элементов вместо двигателей внутреннего сгорания на транспорте и т.д.

Н.С. Ахметов

Из любых двух электродов (с **разными** потенциалами) можно составить ГЭ. Так, если цинковый и медный электроды соединить (как показано на рисунке 8) проводом⁴⁶ (2) с ключом (1); а в их растворы погрузить трубку (3), заполненную

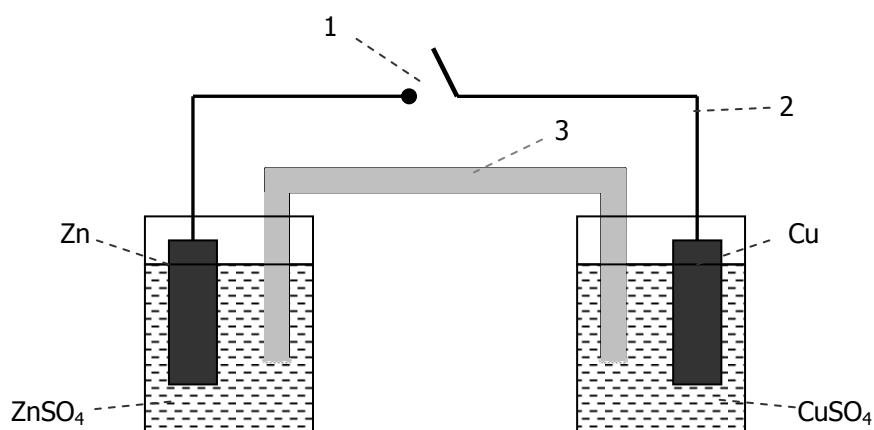


Рис. 8. Схема гальванического элемента

раствором K_2SO_4 ⁴⁷, то при замыкании ключа (1) по проводу (2) потечет ток.

⁴⁶ Металлические провода – это проводники **1-го** рода, т.е. при наложении электронапряжения по ним перемещаются **электроны**.

⁴⁷ Растворы электролитов являются проводниками **2-го** рода, т.е. их проводимость обеспечивается наличием в них ионов.

Это **электроны** с цинковой пластины, где их много, переходят на медную, на поверхности которой находятся **катионы** меди, принимающие эти **е**:



А поскольку при этом снижается количество катионов меди на поверхности медной пластины, то для данного электрода величина $\bar{\varphi}$ уменьшается, а $\bar{\psi}$ увеличивается (т.к. снизился положительный заряд пластины, препятствующий присоединению к нему катионов меди.) То есть получим: $\bar{\psi} < \bar{\varphi}$. Вследствие чего **новые** Cu^{2+} из раствора осаждаются на поверхности медной пластины.

И этот процесс не прерывается, ибо Zn посылает все новые и новые электроны, из-за чего на цинковом электроде поддерживается неравенство: $\bar{\psi} > \bar{\varphi}$ (?). Так что цинк восполняет свои «запасы» **е**, благодаря выходу из решетки в раствор все большего количества его катионов:



При этом анионы, «теряющие» катионы меди (из-за процесса 28), по трубке (3) перемещаются в раствор ZnSO_4 , где их «ждут» образующиеся катионы цинка.

Итак, в ходе работы ГЭ, обеспечивающей электроток в проводнике (2), медная пластинка «толстеет» за счет того, что «худеет» цинковая. Зато голубой раствор CuSO_4 бледнеет, а раствор ZnSO_4 становится все концентрированнее.

Поскольку на цинковом электроде идет **окисление** (Zn^0 до Zn^{2+}), то он называется **анодом**, а медный – **катодом**, ибо на нем происходит **восстановление** (Cu^{2+} до Cu^0). (Слова «анод» и «катод» образовались от греческих «анодос» (подъем, восхождение, что означает повышение ст.ок., т.е. **окисление**) и «катодос» (ход вниз, возвращение, т.е. **восстановление**.)

Сложив полуреакции (28) и (29), получим обычную ОВР:



Но в отличие от нее, в нашей установке (рис. 8) электроны передаются **не непосредственно** от цинка ионам меди, а **через провод** (2), образуя электроток.

Это и обеспечивает работу ГЭ.

Движущей силой ОВР, как и любой реакции, является **стремление** системы к **беспорядку** (рост энтропии) или **стремление** к образованию **более прочных связей** (выделение тепла), в том числе, к **более прочному связыванию электронов** (переходящих от восстановителя к окислителю).

А поскольку **все эти стремления** и для окислителя, и для восстановителя отражены в значениях их **потенциалов**, то т.н. **электродвижущая сила** (э.д.с.) ОВР (а значит, и **ГЭ**) равна разности этих потенциалов:

$$\text{э.д.с.} = E_{\text{окислителя}} - E_{\text{восстановителя}}.$$

Для нашего примера при ст.у.:

$$\text{э.д.с.} = E^0(\text{Cu}^{2+} / \text{Cu}) - E^0(\text{Zn}^{2+} / \text{Zn}) = 0,34 - (-0,76) = 1,10 \text{ В.}$$

Очевидно, чем больше э.д.с., тем большую силу тока дает ГЭ и дольше работает.

В виде батареек и аккумуляторов ГЭ находят очень широкое практическое применение – от автомобилей до детских игрушек. Особенно перспективны т.н. **топливные элементы** [8], в которых коэффициент полезного действия каталитического «сгорания» H_2 в O_2 с образованием воды достигает 90%.

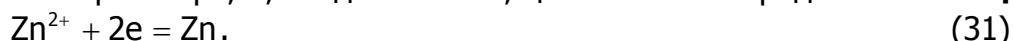
3.3. Электролиз

Металлическая пластинка толщиной 0,6 мм (катод) очень быстро и беззвучно «распиливает» самый твердый материал (анод), не касаясь его.

3. Поллер

Если в ГЭ (рис. 8) уберем провод (1), а на электроды наложим напряжение (от **внешнего** источника тока), которое будет **больше**, чем величина э.д.с. данного гальванического элемента, то ГЭ превратится в электролизер.

Дело в том, что, если внешнее напряжение выше, чем э.д.с. ГЭ, то на **цинковом** электроде потенциал станет **более отрицательным**, чем $E(\text{Zn}^{2+} / \text{Zn})$ ⁴⁸. Это уменьшит $\bar{\phi}$ (?) и увеличит $\bar{\phi}$ (?), а значит, будет преобладать вход ионов цинка в решетку с превращением их в «атомы». То есть начнется **восстановление** Zn^{2+} из раствора, и, следовательно, цинковый электрод станет **катодом**:



На **медном** же электроде потенциал окажется (из-за наложения внешнего напряжения) **более положительным**, чем $E(\text{Cu}^{2+} / \text{Cu})$ при равновесии. Это увеличит $\bar{\phi}$ (?) и уменьшит $\bar{\phi}$ (?), т.е. **поверхностные** катионы будут уходить в раствор. А обнажающиеся при этом слои «атомов» меди станут превращаться в катионы и тоже переходить в раствор⁴⁹. Таким образом, медь будет растворяться, т.е. **окисляться** (а значит, медный электрод станет **анодом**):



Совокупность процессов (31) и (32), протекающих при наложении внешнего напряжения, (которые являются **обратными** тем, что шли при работе ГЭ) и называется **электролизом**. (И если в ГЭ переход электронов от Zn к Cu^{2+} идет **самопроизвольно** (так же, как вода сама течет сверху вниз), то внешний источник тока подобен насосу, который **насильно** «перекачивает» **е обратно** – от атомов меди к ионам цинка (как водяной насос перемещает воду снизу вверх)).

Таким образом, при электролизе энергия **внешнего** источника тока, превращаясь в **химическую**, запасается впрок в виде **веществ**, образующихся на электродах. В нашем примере, это цинк и ионы меди, которые химически более активны как восстановитель и окислитель соответственно, чем медь и ионы цинка.

При электролизе часто используют **инертные** электроды, например, угольные. На таком электроде-аноде **вместо** растворения его материала (что происходит, например, в случае медного электрода), идет более легко осуществляемый процесс **окисление анионов** раствора или расплава.

Электролиз водных растворов солей

У той частицы анод электрон берет, какая его легче отдает. И той частице катод электрон дает, какая его «охотнее» берет.

(Ситуации на поверхности электродов)

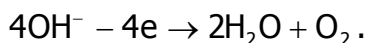
⁴⁸ Это означает, что электронов на данном электроде будет **больше**, чем при равновесии. Поэтому (из-за стремления электрода к равновесию) **избыток е** начнет тратиться на **восстановление** ионов цинка из раствора.

⁴⁹ Иначе говоря, поверхностные «атомы» меди под действием «слишком» положительного потенциала (наложенного извне) на катоде, стремясь его уменьшить до **равновесного**, будут отдавать электроны, переходя в виде ионов в раствор.

В водных растворах на **аноде** анионы воды (OH^- -ионы) составляют конкуренцию анионам соли. И окисляются те частицы, которые **легче** отдают электроны. Особенно легко отдают **е**, например, **бескислородные** анионы (кроме F^-):

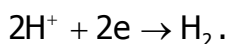


Кислородосодержащие анионы (в частности, SO_4^{2-} , NO_3^-) и F^- отдают электроны **труднее**, чем анионы воды, поэтому последние и разряжаются:

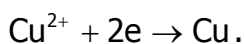


Однако при электролизе растворов кислородосодержащих солей, являющихся типичными **восстановителями**, (например, сульфитов), разряжаются анионы соли (SO_3^{2-}), т.к. они легче отдают **е** (переходя в SO_4^{2-}), чем анионы воды.

На **катоде** катионы воды (H^+) тоже составляют конкуренцию ионам металла. И если М соли в ряду напряжений стоит **левее** водорода (как, например, Na), то принимают электроны более легко восстанавливающиеся катионы H^+ :

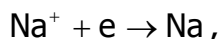


Если же M^{n+} восстанавливается легче, чем H^+ , (а значит, в ряду напряжений М находится **правее** водорода), то разряжаются катионы М:



Электролиз расплавов солей

В **расплаве** солей нет конкуренции (которая есть в **растворах** со стороны ионов воды), поэтому на катоде восстанавливаются катионы **соли**, например:



а на аноде окисляются **ее** анионы: $2\text{SO}_4^{2-} - 4\text{e} \rightarrow 2\text{SO}_3 + \text{O}_2.$

Количественная характеристика и применение электролиза.

Очевидно, чем **больше** будет сила тока (I , измеряется в амперах) и **больше** время электролиза (τ , в секундах), тем **большее количество** вещества (n , в молях) выделится на электродах. Эта зависимость отражается формулой Фарадея:

$n = \frac{I \cdot \tau}{F \cdot Z}$, где Z – количество электронов (в молях), необходимых для восстановления (или окисления) одного моля соединения, а F – число Фарадея, равное 96487 Кл, что соответствует 26.8 ампер-часам (это заряд одного моля **е**).

Электролиз очень **широко** используется на практике. Дело в том, что электронапряжение, приложенное к электродам, может быть окислителем и восстановителем **гораздо более сильным**, чем любое из химических веществ. Поэтому с его помощью получили даже такие экзотические соединения, как, например, FeO_4 , в котором ст.ок. железа (+8), хотя гораздо более устойчивы (+2) и (+3).

В промышленности, применяя электроток, восстанавливают металлы (из их соединений), синтезируют H_2 , Cl_2 , O_2 , NaOH , KClO_3 и многие другие вещества.

С помощью электролиза разделяют и очищают М (делая анод из грязного металла, а катод из чистого); осуществляют декоративные и защитные (от коррозии) покрытия металлических изделий (никелирование, хромирование и т. п.); изготавливают точные копии с рельефных предметов, осаждая на них слой М (галь-

ванопластика). Большое значение приобретает направленный электролиз – ювелирная обработка металлов. Например, возможно автоматическое изготовление топоров очень сложной формы с электролитической их заточкой, режим которой рассчитан на компьютере. Эти топоры опровергают поговорку: «Лес рубят – щепки летят», ибо при их использовании совсем не образуется щепа.

Поэтому не даром, электролиз называют **волшебником** в химии, т.к. он может практически все.

Выводы

Движущей силой (ДС) процессов, рассматриваемых в химии, является или **рост беспорядка** в ходе данного процесса (в частности, как результат **увеличения объема** системы), или **выделение тепла**. (Последнее наблюдается, если **связи** (в том числе связь элементов с электронами, передаваемыми в ходе ОВР) в продуктах **прочнее**, чем в исходных веществах.) Иногда и то, и другое вместе.

Однако часто, несмотря на **значительную** движущую силу (э.д.с. в случае ОВР), реакция может не идти из-за **высокой** энергии активного состояния $E_{a.c.}$ (ибо слишком прочны связи в исходных веществах). Поэтому, например, H_2 практически не реагирует с O_2 при об.у., хотя ДС процесса очень велика.

Активировать вещества можно **нагревом, облучением, разрядом** или с помощью **катализатора**, который, образуя связи с молекулами хотя бы одного из реагентов, **ослабляет** ХС в них и этим ускоряет реакцию.

Большинство химических процессов в ходе их протекания **замедляются** из-за снижения скорости прямой реакции (как результат **уменьшения** концентрации исходных веществ) и роста скорости обратной (вследствие **повышения** С продуктов). И когда эти скорости становятся равными, наступает **равновесие**, при котором **ни один** параметр системы (С, Т, р и V) не меняется во времени.

Причем, чем **больше** ДС, тем **глубже** протекает процесс, т.е. равновесие наступает при **большей** концентрации продуктов и **меньшей** – реагентов. Количественно это характеризуется **константой равновесия** (K).

Если $K \gg 1$, то после установления равновесия продуктов будет много больше, чем исходных веществ; обратное наблюдается при $K \ll 1$.

Если K характеризует процесс диссоциации, то называется константой диссоциации (K_d), если – растворение, то – произведением растворимости (ПР) и т.д.

ОВР тоже можно характеризовать константой равновесия (ее выражение записывают по ионному виду ОВР [8]). Однако чаще для характеристики ОВР используют значение э.д.с., которое равно **разности потенциалов** (E) окислителя и восстановителя.

Отметим, что величина E отражает способность данной частицы (кристалла, молекулы или иона) в данных условиях переходить (отдавая или принимая электроны) в другие частицы (продукты полуреакции). И чем **более отрицательно** значение E, тем **сильнее как восстановитель** вещество, содержащее Э в восстановленной форме; и тем **менее сильный окислитель** соединение, включающее этот Э в окисленном состоянии. И наоборот! Так, Na^0 ($E^0 = -2,71B$) значительно более сильный восстановитель, чем Cu^0 ($E^0 = +0,34B$), а Na^+ гораздо слабее как окислитель, чем Cu^{2+} .

Очевидно, чем больше **различаются** потенциалы веществ, участвующих в ОВР, тем **выше** значение ее э.д.с. и, следовательно, **более полно** идет процесс. (Или вправо, если э.д.с. положительна, или влево, если отрицательна.)

Подчеркнем, что в гальваническом элементе катод заряжен положительно, а анод – отрицательно, в электролизере же наоборот. Но и при работе ГЭ, и в ходе электролиза на катоде идет **восстановление**, а на аноде – **окисление**.

При наложении на равновесную систему **внешнего воздействия** (в частности, **изменение** (действием извне) температуры или концентрации реагирующего вещества, или давления в системе) наблюдается **сдвиг** равновесия. То есть реакция начинает идти в прямом или обратном направлении, но обязательно в сторону **ослабления** внешнего воздействия (в соответствии с принципом Ле Шателье).

Сдвиг продолжается до прихода системы в **новое** равновесие, которое наступает при **других** концентрациях веществ. Однако, при этом **константа равновесия** (если не изменилась температура) остается **постоянной** [8].

Отметим, что в случае ОВР **воздействием извне**, выводящим систему из равновесия, является также **наложение внешнего электротока** (при электролизе) или **отвод тока** (при работе ГЭ).

Библиографический список

1. Хомченко Г. П. «Химия для поступающих в вузы», М. Высшая школа, 1993
2. Ходанов Ю. В. и др. «Неорганическая химия» (учебник для 9 класса средней школы), М. Просвещение, 1988
3. Николаев Л. А. «Неорганическая химия», М. Просвещение, 1982
4. Ахметов И. С. «Общая и неорганическая химия», М. Высшая школа, 1988
5. Словарь химических терминов, М. Просвещение, 1971
6. Энциклопедический словарь под ред. Введенского Б. А., ГИИ «Советская энциклопедия», 1963
7. Николаева Р. Б. Химия: учебное пособие для учащихся 8 класса. – Красноярск: Сибирский федеральный университет, 2015. – Электронный вариант в научной библиотеке СФУ.
8. Николаева Р.Б. Неорганическая химия: учебное пособие в двух частях. Часть I. Теоретические основы химии. – Красноярск: СФУ, 2015. – Электронный вариант в научной библиотеке СФУ.
9. Николаева Р.Б. Учебное пособие по химии для 9 класса. Часть II. Химия элементов и их соединений. – Красноярск: Сибирский федеральный университет, 2015. – Электронный вариант в научной библиотеке СФУ.
10. Мур Дж. Химия для «чайников», – М., СПб., Киев: Диалектика, 2007.
11. Третьяков Ю.Д., Тамм М.Е. Физико-химические основы неорганической химии. – М. АКАДЕМА, 2004.

Оглавление

СПИСОК СОКРАЩЕНИЙ И ОБОЗНАЧЕНИЙ.....	3
ВВЕДЕНИЕ	3
Химические и физические связи и явления	3
Полярность молекул. Типы ММС.....	4
ГЛАВА 1. ТЕРМОДИНАМИКА И КИНЕТИКА	6
1.1. Движущая сила процессов	6
Тепловые эффекты химических реакций.....	6
Тепловые эффекты при растворении.....	7
Стремление к беспорядку. Энтропия.....	8
1.2. Кинетика химических процессов.....	11
Определение скорости гомогенных и гетерогенных процессов.....	11
Есть ли связь между ДС реакций и их скоростью?.....	11
Энергия активного состояния.....	12
Зависимость скорости реакций от условий их протекания.....	13
1.3. РАВНОВЕСИЕ ХИМИЧЕСКИХ ПРОЦЕССОВ	16
Установление равновесия в системе.....	16
Константа равновесия. Закон действующих масс.....	17
Сдвиг равновесия. Принцип Ле Шателье.....	18
Произведение растворимости.....	20
Выход продукта.....	21
Глава 2. ПРОЦЕССЫ В ВОДНЫХ РАСТВОРАХ.....	21
2.1. КЛАССИФИКАЦИЯ РАСТВОРОВ. ВОДА КАК РАСТВОРИТЕЛЬ	22
2.2. ЭЛЕКТРОЛИТИЧЕСКАЯ ДИССОЦИАЦИЯ	23
История создания и основные положения ТЭД.....	23
Сильные и слабые электролиты	26
Ионные уравнения.....	27
Характеристика кислот, оснований и солей.....	28
2.3. ДИССОЦИАЦИЯ ВОДЫ. ВОДОРОДНЫЙ ПОКАЗАТЕЛЬ	29
2.4. ИНДИКАТОРЫ	30
2.5. БУФЕРНЫЕ РАСТВОРЫ	31
2.6. ГИДРОЛИЗ	32
Глава 3. ЭЛЕКТРОХИМИЯ	33
3.1. ЭЛЕКТРОДЫ. РЯД НАПРЯЖЕНИЙ.....	34
3.2. ГАЛЬВАНИЧЕСКИЙ ЭЛЕМЕНТ.....	36
3.3. ЭЛЕКТРОЛИЗ	38
Электролиз водных растворов солей.....	38
Электролиз расплавов солей.....	39
Количественная характеристика и применение электролиза.....	39
ВЫВОДЫ	40
БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК	41

Раиса Борисовна Николаева, доцент кафедры неорганической химии

Печатается по решению редакционно-издательского совета СФУ

660041, Красноярск, пр. Свободный 79

© Сибирский
Федеральный
Университет