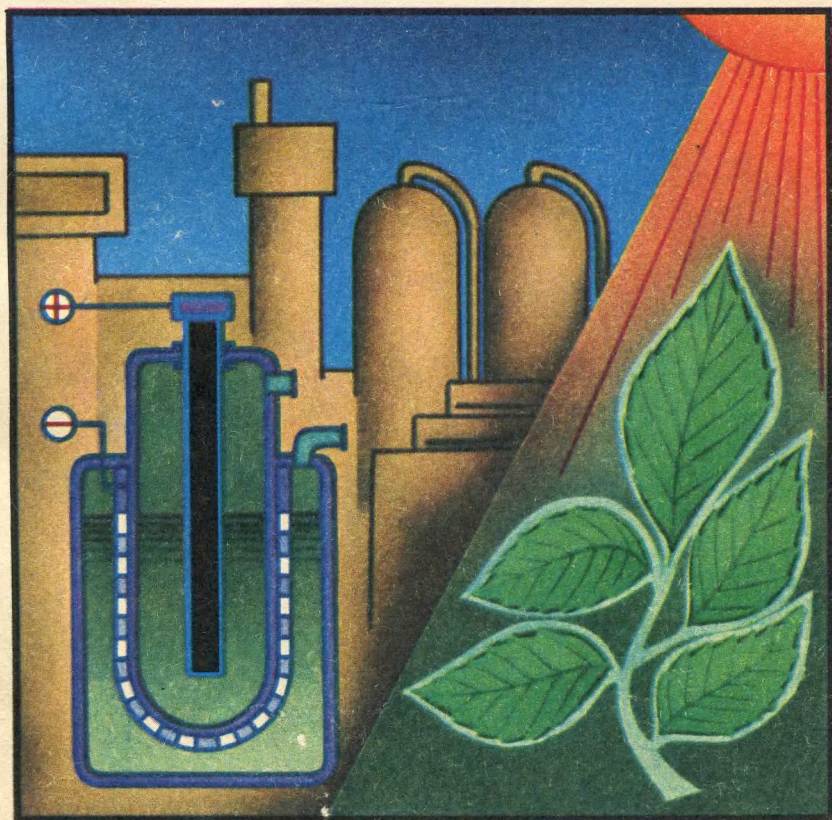


МР И знаний

Г.П.ХОМЧЕНКО К.И.СЕВАСТЬЯНОВА

Окислительно- восстановительные реакции





Скан и обработка:

krestik

Г.П.ХОМЧЕНКО К.И.СЕВАСТЬЯНОВА

Окислительно- восстановительные реакции

*Книга для внеклассного чтения
учащихся 8—10 классов
средней школы*

3-е издание, переработанное

ББК 24.1
Х76

Рецензенты: кандидат химических наук Г. А. Ловецкая
(МГПИ им. В. И. Ленина); учительница химии Л. А. Прудникова
(школа № 321)

Хомченко Г. П., Севастьянова К. И.

Х76 Окислительно-восстановительные реакции: Кн.
для внеклас. чтения учащихся 8—10 кл. сред. шк.—
3-е изд., перераб.—М.: Просвещение, 1989.—
141 с., 4 л. ил.: ил.—(Мир знаний).

ISBN 5-09-000646-6

В книге рассказано об окислительно-восстановительных реакциях. В ней затрагиваются важнейшие вопросы школьной программы по химии. Читатель узнает, почему один и тот же окислитель реагирует с одним восстановителем и не реагирует с другим; прочитает о том, как можно управлять реакциями; ознакомится с некоторыми понятиями термодинамики; узнает, что эти реакции широко распространены в природе, технике, быту.

В книге рассмотрены методы составления уравнений окислительно-восстановительных реакций.

В заключение приводятся вопросы, задачи и ответы.

Х 4306020000—715
103(03)—88 251—88

ББК 24.1

ISBN 5-09-000646-6

Издательство «Просвещение», 1989

ПРЕДИСЛОВИЕ

Окислительно-восстановительные реакции чрезвычайно распространены.

С ними связаны, например, процессы обмена веществ, протекающие в живом организме, гниение и брожение, фотосинтез. Окислительно-восстановительные процессы сопровождают круговороты веществ в природе. Их можно наблюдать при сгорании топлива, в процессах коррозии металлов, при электролизе и выплавке металлов. С их помощью получают щелочи, кислоты и многие другие ценные продукты. Окислительно-восстановительные реакции лежат в основе преобразования энергии взаимодействующих химических веществ в электрическую энергию в гальванических и топливных элементах.

Многие окислительно-восстановительные реакции рассматриваются в школьном курсе химии. В этой книге о них рассказано более подробно. Вы узнаете, в каком направлении и как полно будет протекать данная реакция, как управлять реакциями.

Некоторые сведения выходят за рамки программы средней школы, но они будут интересны для тех, кто стремится стать химиком.

Авторы

Глава I

О ТРЕХ ПОНЯТИЯХ В ХИМИИ

Для того чтобы осмыслить окислительно-восстановительные процессы, сначала нужно рассмотреть три важных понятия в химии: «электроотрицательность», «степень окисления» и «валентность».

§ 1. Электроотрицательность

Понятие электроотрицательности существует в химии свыше 150 лет, и с развитием учения о строении атомов и химической связи оно получило электронную интерпретацию. Американский ученый Л. Полинг в 1932 г. дал следующее определение этого понятия: *«электроотрицательность — это способность атома в молекуле притягивать к себе электроны»*. (Имеются в виду валентные электроны, т. е. электроны, которые участвуют в образовании химической связи.) Очевидно, у инертных элементов электроотрицательность отсутствует, так как внешний электронный слой в их атомах завершен. Рассмотрим ее количественную характеристику. Пусть атомы А и В образуют молекулу с ионной связью. Можно предположить образование молекул $A^+ B^-$ или $B^+ A^-$. В первом случае для образования иона A^+ надо отнять от атома А электрон, на что необходимо затратить энергию. Энергия, необходимая для отрыва одного наименее прочно удерживаемого электрона от нейтрального атома, называется *энергией ионизации*. Обозначим энергию ионизации атома А через I_A . Оторванный свободный электрон тут же присоединяется к атому В, при этом выделяется энергия. Количество энергии, выделяющейся при присоединении к атому одного электрона, называется *сродством к электрону*. Обозначим сродство к электрону атома В через E_B . Очевидно,

сумма затрат энергии на образование ионов A^+ и B^- будет равна $I_A - E_B$.

Во втором случае сумма затрат энергии на образование ионов B^+ и A^- будет равна $I_B - E_A$, где I_B — энергия ионизации атома В, а E_A — сродство атома А к электрону.

Опыт показывает, что легче возникают те ионы, на образование которых затрачивается меньше энергии. Если

$$(I_B - E_A) > (I_A - E_B) \text{ или } (I_B + E_B) > (I_A + E_A), \text{ то}$$

будет образовываться молекула A^+B^- .

Количественной характеристикой электроотрицательности предложено считать энергию, равную сумме энергии ионизации атома I и сродства к электрону E , т. е.

$$\chi = I + E,$$

где χ — электроотрицательность атома, а значит, и элемента.

Электроотрицательность может быть выражена в кДж/моль или эВ/атом.

В качестве примера определим электроотрицательность фтора и лития. Из справочных таблиц найдем, что $I_F = 17,42$ эВ, $E_F = 3,62$ эВ, а $I_{Li} = 5,39$ эВ, $E_{Li} = 0,22$ эВ (вычислено косвенным путем). Тогда $\chi_F = 17,42 + 3,62 = 21,04$ (эВ), $\chi_{Li} = 5,39 + 0,22 = 5,61$ (эВ).

Фтор имеет наибольшее значение $I + E$, поэтому он является наиболее электроотрицательным элементом. Пользоваться ее абсолютными значениями затруднительно. Если же принять электроотрицательность лития за единицу и сравнить с ней электроотрицательность других элементов, то получаются простые и удобные для сопоставления значения *относительной электроотрицательности элементов*. Обозначим ее через χ :

$$\chi_{Li} = 1, \chi_F = \frac{21,04 \text{ эВ}}{5,61 \text{ эВ}} \approx 4 \text{ и т. д.}$$

Первая таблица относительной электроотрицательности была предложена Л. Полингом. В настоящее время широкое распространение получила таблица 1, при составлении которой использованы последние данные об электронном строении атомов и об их радиусах.

Пусть читателя не смущает, что в книгах по химии величины относительной электроотрицательности несколько отличаются: они рассчитывались различными методами, исходя из

	I	II	III	IV	V	VI	VII	VIII				
1	H 2,1											
2	Li 0,97	Be 1,47	B 2,01	C 2,50	N 3,07	O 3,50	F 4,10					
3	Na 1,01	Mg 1,23	Al 1,47	Si 1,74	P 2,1	S 2,6	Cl 2,83					
4	K 0,91	Ca 1,04	Sc 1,20	Ti 1,32	V 1,45	Cr 1,56	Mn 1,60	Fe 1,64	Co 1,70	Ni 1,75		
	Cu 1,75	Zn 1,66	Ga 1,82	Ge 2,02	As 2,20	Se 2,48	Br 2,74					
5	Rb 0,89	Sr 0,99	Y 1,11	Zr 1,22	Nb 1,23	Mo 1,30	Tc 1,36	Ru 1,42	Rh 1,45	Pd 1,35		
	Ag 1,42	Cd 1,46	In 1,49	Sn 1,72	Sb 1,82	Te 2,01	I 2,21					
6	Cs 0,86	Ba 0,97	La* 1,08	Hf 1,23	Ta 1,33	W 1,40	Re 1,46	Os 1,52	Ir 1,55	Pt 1,44		
	Au 1,42	Hg 1,44	Tl 1,44	Pb 1,55	Bi 1,67	Po 1,76	At 1,90					
7	Fr 0,86	Ra 0,97	Ac** 1,00	* Лантаноиды 1,08—1,14 ** Actиноиды 1,00—1,2								Rn —

* Лантаноиды 1,08—1,14

*** Актиноиды 1,00—1,2

определенных допущений и предположений. Но относительное расположение элементов в ряду электроотрицательностей примерно одинаково. К тому же важно иметь числовые данные, которые бы указывали, какой из двух элементов более электроотрицателен. Таблица построена аналогично периодической системе элементов Д. И. Менделеева. В таблицу I включены значения относительной электроотрицательности элементов от 0,86 для франция до 4,10 для фтора. Сопоставляя их, легко заметить, что относительная электроотрицательность подчиняется *периодическому закону*: в периоде она растет с увеличением порядкового номера элемента, в группе уменьшается. По ее значению можно судить о степени неметаллическости элементов. Очевидно, чем больше значение относительной электроотрицательности, тем сильнее химический элемент проявляет неметаллические свойства.

Следует подчеркнуть, что химические элементы по своей природе двойственны и деление их на металлы и неметаллы условно. Поэтому с усилением у элемента неметаллических свойств происходит ослабление металлических свойств. Условной границей между металлами и неметаллами считают относительную электроотрицательность, примерно равную двум.

Значения относительных электроотрицательностей используют в приблизительной оценке природы химической связи в химических соединениях. Из таблицы I видно, что наименьшее значение ее имеют цезий и франций, наибольшее — фтор. Разность значений будем обозначать буквой A_x . Очевидно, максимальное значение $A_x = \chi_F - \chi_{Cs} = 4,1 - 0,86 = 3,24$.

Связь атомов с большой разностью относительных электроотрицательностей (примерно от 1,9 до 3,24) — ионная, с разностью, равной нулю, — ковалентная неполярная, в промежуточных случаях — ковалентная полярная. Очень важно уметь это определять, ибо свойства соединений обуславливаются природой химической связи: ионные соединения имеют высокие температуры плавления и кипения, в расплавленном состоянии и в растворе обладают электрической проводимостью. Неполярные соединения с ковалентной связью обладают низкими температурами плавления и кипения, в воде не диссоциируют на ионы; полярные соединения с ковалентной связью обладают промежуточными свойствами.

Относительную электроотрицательность можно использовать для приблизительного определения прочности химической связи. Например, у галогеноводородов разность относительных

электроотрицательностей A_χ между водородом и галогеном падает от фтороводорода к иодоводороду:

HF	HCl	HBr	HI
2	0,73	0,64	0,11

Значит, и прочность этих соединений также падает в той же последовательности. Поэтому неодинаково отношение солей галогеноводородных кислот к концентрированной серной кислоте: из солей фтороводородной и соляной кислот будут вытесняться соответствующие галогеноводороды, а из солей бромоводородной и иодоводородной кислот, кроме того, будут образовываться соответственно бром и иод.

Заключение о прочности солей типа $MeGO_3$ легко сделать, сопоставляя разность относительных электроотрицательностей между кислородом и галогеном (связь с металлом у всех этих солей ионная):

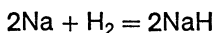
KClO ₃	KBrO ₃	KIO ₃ ,
0,67	0,76	1,29

т. е. прочность убывает от иодата калия KIO₃ к хлорату калия KClO₃. Вообще, чем дальше отстоят друг от друга два элемента в таблице I, тем прочнее образующаяся между ними связь.

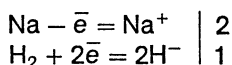
Вытеснение галогенов друг другом в ряду $F \rightarrow At$ объясняется уменьшением относительной электроотрицательности в этом же ряду. Поэтому активность их изменяется в следующей последовательности:



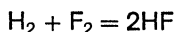
Пользуясь таблицей 1, можно определить направление перехода электронов в различных химических реакциях. Так, в реакции между натрием и водородом



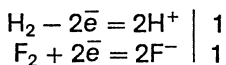
переход электронов осуществляется от атомов натрия к атомам водорода, ибо χ_{Na} (1,01) меньше, чем χ_H (2,1), т. е. водород выступает в роли окислителя, а натрий — в роли восстановителя. Это можно записать в виде электронных уравнений:



В реакции же между водородом и фтором



водород будет восстановителем, а фтор — окислителем, ибо $\chi_{\text{H}} < \chi_{\text{F}}$:



Таким образом, чем больше значение относительной электроотрицательности элемента, тем сильнее его окислительные свойства, а чем меньше — тем сильнее элемент проявляет восстановительные свойства.

Используют электроотрицательность и в химической номенклатуре. Так, в химических формулах бинарных соединений менее электроотрицательный элемент записывается на первом месте, а называют их по более электроотрицательному элементу с добавлением окончания «ид». Например: OF_2 — фторид кислорода, CF_4 — фторид углерода (IV), CO_2 — оксид углерода (IV), NF_3 — фторид азота, но NCl_3 — нитрид хлора (ибо $\chi_{\text{N}} = 3,07$ и $\chi_{\text{Cl}} = 2,83$), ClF — фторид хлора, но ClBr — хлорид брома, CS_2 — сульфид углерода, а не карбид серы.

§ 2. СТЕПЕНЬ ОКИСЛЕНИЯ

Степень окисления количественно характеризует состояние атома в соединении. Иногда ее называют окислительным числом (в переводе с английского *oxidation number*). При определении этого понятия условно предполагают, что в простейших ковалентных соединениях значение положительной степени окисления элемента соответствует числу оттянутых от атома связывающих электронных пар, а значение отрицательной степени окисления — числом притянутых электронных пар. Таким образом, при определении степени окисления принято считать, что соединения состоят только из положительно и отрицательно заряженных ионов.

Степень окисления n — это условный заряд атома в соединении, вычисленный исходя из предположения, что соединение состоит только из ионов.

Можно определять и так: степень окисления — это тот электрический заряд, который возник бы на атоме, если бы электронные пары, которыми он связан с другими атомами, были бы смещены к более электроотрицательным атомам.

Степень окисления может иметь отрицательное, положитель-

ное и нулевое значение, которое обычно ставится над символом элемента сверху, например: $\overset{+1}{\text{Na}}_2\overset{-2}{\text{O}}, \overset{0}{\text{Cl}}_2$.

Отрицательное значение степени окисления будет у тех атомов, которые приняли электроны от других атомов (или в их сторону смещено связующее электронное облако). Отрицательную степень окисления имеет фтор ($n_{\text{F}} = -1$).

Положительное значение степени окисления имеют атомы, отдающие свои электроны другим атомам (или связующее электронное облако оттянуто от них). К таким относятся металлы (например, $n_{\text{K}} = +1$, $n_{\text{Ca}} = +2$).

И наконец, нулевое значение степени окисления будет в молекулах простых веществ, например водорода, хлора, азота, так как в этом случае связующее электронное облако (электронные пары) в равной мере принадлежит обоим атомам. Если вещество находится в атомном состоянии, то степень окисления также равна нулю.

Степень окисления может быть выражена и дробным числом. Например, в надпероксиде калия KO_2 степень окисления кислорода равна $-1/2$, так как атом калия имеет степень окисления $+1$, а в данном соединении на один атом калия приходится два атома кислорода. Степень окисления железа в магнитном железняке Fe_3O_4 равна $+8/3$. У одноатомных ионов степень окисления равна заряду иона: для иона K^+ $+1$, для иона Ba^{2+} $+2$, для иона S^{2-} -2 и т. д. В большинстве соединений атомы водорода имеют степень окисления $n_{\text{H}} = +1$; только в гидридах металлов, например NaH , CaH_2 , $n_{\text{H}} = -1$, потому что у атомов натрия $n_{\text{Na}} = +1$, а у атомов кальция $n_{\text{Ca}} = +2$. Кислород также в большинстве соединений имеет степень окисления -2 , но, например, в соединении с фтором F_2O , $n_{\text{O}} = +2$, так как у фтора она всегда равна -1 . В пероксидах, например Na_2O_2 , $n_{\text{O}} = -1$, потому что атомы натрия имеют степень окисления $+1$.

Вычислить степень окисления атома в соединении нетрудно.

Алгебраическая сумма степеней окисления атомов в химическом соединении всегда равна нулю, а в сложном ионе — заряду иона.

Вычислим степень окисления фосфора в ортофосфорной кислоте H_3PO_4 . Сумма всех степеней окисления должна быть равной нулю, поэтому, обозначив степень окисления фосфора через x и умножив известные нам степени окисления водорода ($+1$) и кислорода (-2) на число их атомов в соединении, составим уравнение:

$$(+1) \cdot 3 + n + (-2) \cdot 4 = 0, \text{ отсюда } n = +5.$$

Труднее найти степень окисления в соединении, где неизвестна степень окисления ни одного из атомов, например в сульфиде мышьяка As_2S_3 . В этом случае следует подумать, какой кислоте соответствует это соединение. Очевидно, сероводородной кислоте H_2S , где степень окисления водорода известна и равна +1, а серы —2. Следовательно, в сульфиде мышьяка степень окисления мышьяка $(2n + (-2) \cdot 3 = 0)$ равна +3.

Допустим, требуется найти степень окисления хрома в ионе $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$. Мы знаем, что сумма всех степеней окисления атомов в ионе должна быть равна заряду иона. Тогда $2n + (-2) \cdot 7 = -2$, отсюда $2n = +12$, а $n = +6$.

Так же формально вычисляется степень окисления и в органических соединениях. Если, допустим, требуется вычислить степень окисления углерода в этаноле $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$, то, обозначив искомую степень окисления через n , составляем уравнение: $2n + (+1) \cdot 5 + (-2) \cdot 1 + (+1) = 0$, отсюда $n = -2$.

Атомы одного и того же элемента в различных соединениях могут иметь одинаковую степень окисления. Так, например, фосфор имеет степень окисления +5 в кислотах метафосфорной HPO_3 , ортофосфорной H_3PO_4 и дифосфорной $\text{H}_4\text{P}_2\text{O}_7$.

Некоторые атомы, а значит, и химические элементы имеют разные степени окисления. Например, элемент VII группы периодической системы — хлор. В соляной кислоте степень окисления хлора равна —1, в свободном состоянии в молекуле Cl_2 равна нулю, наконец, в кислотах хлорноватистой HClO , хлористой HClO_2 , хлорноватой HClO_3 , хлорной HClO_4 степени окисления соответственно равны +1, +3, +5, +7.

У атомов элементов VI группы, например у серы, в соединениях наиболее характерные степени окисления —2, 0, +4, +6. Высшая степень окисления здесь равна +6.

В V группе азот в соединениях HNO_3 , NO_2 , HNO_2 , NO , N_2O , N_2 и NH_3 проявляет степени окисления +5, +4, +3, +2, +1, 0, —3 соответственно.

Высшая степень окисления — это наибольшее положительное ее значение. Как правило, она равна номеру группы периодической системы и является важной количественной характеристикой элемента в его соединениях. Так, в соединениях элементов IV группы высшая степень окисления равна +4, у элементов III группы +3, у элементов II группы +2, а у щелочных металлов +1. Наименьшее значение степени окисления элемента, которое

встречается в его соединениях, принято называть *низшей степенью окисления*. Все остальные встречающиеся степени окисления элемента называют средними или промежуточными. Например, атомы азота, хрома находятся в средних степенях окисления N^{+3} , Cr^{+3} в соединениях: нитрите калия KNO_2 , хромите натрия $NaCrO_2$.

Для некоторых элементов сумма абсолютных значений низшей отрицательной и высшей положительной степеней окисления равна восьми. Так, для серы -2 и $+6$, азота -3 и $+5$, фосфора -3 и $+5$, углерода -4 и $+4$ и т. д.

Изменение степени окисления элементов по группам периодической системы отражает периодичность изменения химических свойств элементов с ростом порядкового номера.

Понятие степени окисления удобно применять при классификации различных веществ, описании их свойств и при рассмотрении окислительно-восстановительных реакций.

Покажем это на примерах. Определив степень окисления фосфора в кислотах HPO_3 , H_3PO_4 и $H_4P_2O_7$, можно предположить, что они обладают сходными свойствами, ибо в них степень окисления фосфора одинакова и равна $+5$ и отличается от фосфористой кислоты H_3PO_3 , в которой степень окисления фосфора равна $+3$.

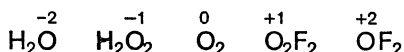
Реакции превращения оксида серы (IV) SO_2 в оксид серы (VI) SO_3 и ионов HSO_3^- в ионы HSO_4^- однотипны. В обоих случаях происходит изменение степени окисления серы от $+4$ до $+6$, т. е. происходит процесс окисления.

Степень окисления позволяет предугадывать окислительные или восстановительные свойства вещества. Так, сера в серной кислоте H_2SO_4 имеет высшую степень окисления $+6$. Поэтому серная кислота может быть только окислителем. В сероводороде H_2S сера, наоборот, имеет низшую степень окисления -2 . Поэтому сероводород может быть только восстановителем. Однако сернистая кислота H_2SO_3 (сера в ней имеет промежуточную степень окисления $+4$ и может как отдавать, так и присоединять электроны в зависимости от условий) будет проявлять как восстановительные, так и окислительные свойства.

Подобное заключение можно сделать об однотипных соединениях аналогов серы — селена и теллура. В высшей степени окисления атомы селена и теллура, как и серы, по свойствам сильно отличаются от атомов, находящихся в степени окисления $+4$ и особенно -2 .

Зная степень окисления элементов в различных соединениях,

можно охарактеризовать химические свойства вещества. В качестве примера рассмотрим следующие соединения кислорода:



Известно, что для кислорода наиболее устойчивыми формами существования являются вещества, в которых степени окисления равны -2 и 0 (например, H_2O и O_2). Ясно, что соединения фторид кислорода (I) O_2F_2 и фторид кислорода (II) OF_2 будут сильными окислителями (n_{O} будет понижаться) из-за стремления кислорода перейти в наиболее устойчивые для него состояния. В свою очередь кислород в пероксиде водорода в зависимости от условий будет или повышать степень окисления (до 0), или понижать ее (до -2). В первом случае пероксид водорода будет восстановителем, во втором — окислителем. Из приведенного ряда соединений, сопоставляя степени окисления кислорода, легко сделать вывод, что свободный кислород, как правило, выступает в роли окислителя.

Наконец, отметим, что на степенях окисления основывается номенклатура соединений элементов, применяемая и в настоящей книге. Согласно ей степень окисления атома элемента указывается римской цифрой в скобках вслед за его названием. Так, FeSO_4 называют сульфатом железа (II), а $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ — сульфатом железа (III), Cu_2O — оксидом меди (I), Cl_2O_7 — оксидом хлора (VII), SF_6 — фторидом серы (VI), $\text{Fe}(\text{OH})_2$ — гидроксидом железа (II), $\text{Fe}(\text{OH})_3$ — гидроксидом железа (III) и т. д.

§ 3. ВАЛЕНТНОСТЬ

Валентностью характеризуется способность атомов элементов к образованию химических связей. Ранее ее определяли как число атомов одновалентного элемента, с которым соединяется один атом данного элемента. Так, в соляной кислоте HCl хлор одновалентен, в воде H_2O кислород двухвалентен, в аммиаке NH_3 азот трехвалентен, в метане CH_4 углерод четырехвалентен, в PCl_5 фосфор пятивалентен, в SF_6 сера шестивалентна, в ReF_7 рений семивалентен, в OsF_8 осмий восьмивалентен.

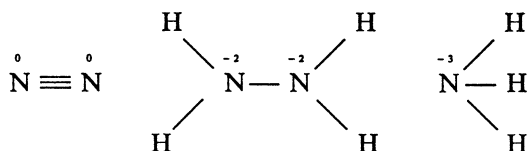
С развитием учения о химической связи под валентностью атома в молекуле стали понимать число электронных пар, которыми данный атом связан с другими атомами. Число же элек-

тронных пар (связей), которые атом может образовать, равно числу его неспаренных электронов. При этом не учитывается полярность образовавшихся связей, а поэтому *валентность не имеет знака*.

Рассмотрим эти положения на примере азота N_2 , гидразина N_2H_4 , аммиака NH_3 . Схему распределения электронов по атомным орбиталям в атоме азота наглядно можно представить так, как показано на рисунке 1. Здесь клетка — орбиталь, стрелка — электрон, направление стрелки — ориентация спина¹, пара стрелок — два электрона с противоположными спинами. На каждой орбитали могут находиться два электрона с противоположными спинами. У атомов элементов 1-го периода уровень и подуровень совпадают. Это $1s$ -подуровень (одна орбиталь). У атома водорода на $1s$ -подуровне находится один электрон, у атома гелия — два. Поэтому их электронные формулы соответственно изображаются: $1s^1$ и $1s^2$ (цифра впереди означает номер уровня, латинская буква — подуровень и показатель — число электронов в подуровне).

У атомов элементов 2-го периода на втором уровне два подуровня: $2s$ -подуровень (одна орбиталь) и $2p$ -подуровень (три орбитали). У азота электроны распределены так: на первом уровне 2, на втором 5, из них 2 на $2s$ -подуровне и 3 на трех орбиталях p -подуровня. Внизу рисунка 1 приведена электронная формула атома азота.

Атом азота имеет три неспаренных электрона и поэтому трехвалентен. Это объясняет состав приведенных веществ. Обозначая одну электронную пару ковалентной связи черточкой, получают *структурные формулы*. Они отражают трехвалентность азота в рассматриваемых соединениях:



Однако степень окисления азота различна и соответственно равна 0, -2, -3 (цифры над символами).

Ковалентная связь может также образовываться по донорно-

¹ Упрощенно спин можно представить как собственное вращение электрона вокруг своей оси.

акцепторному механизму, примером чего является образование иона аммония (точками обозначены электроны внешнего уровня):

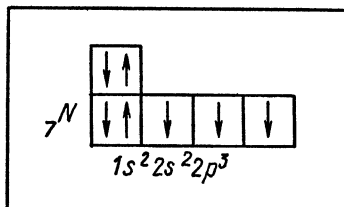
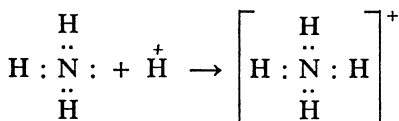
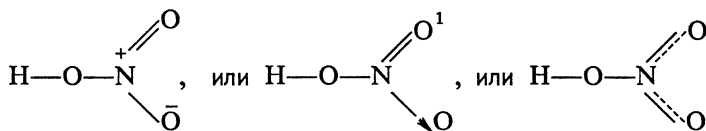


Рис. 1. Строение электронной оболочки атома азота.

Она возникла за счет взаимодействия двухэлектронного облака атома азота (неподеленной электронной пары) и свободной орбитали иона водорода.

Валентность атома азота в ионе аммония равна четырем, а степень окисления азота $n_{\text{N}} = -3$. При присоединении протона к молекуле аммиака NH_3 валентность азота увеличилась с 3 до 4, но степень окисления не изменилась. Поэтому восстановительные свойства азота в аммиаке и в ионе NH_4^+ будут примерно одинаковыми.

Валентность азота в молекуле азотной кислоты равна четырем. Структурную формулу азотной кислоты изображают так:

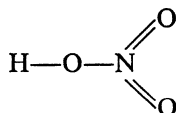


При этом имеется в виду, что оба атома кислорода, связанные только с азотом, равноценны; они находятся на одинаковом расстоянии от атома азота и несут каждый по половинному заряду электрона, т. е. четвертая связь азота разделена поровну между двумя атомами кислорода. При этом атомы в молекуле имеют устойчивые электронные конфигурации внешних уровней: у кислорода и азота — восьмиэлектронные, а у водорода — двухэлектронные.

В азотной кислоте атом азота может отдать один электрон с подуровня 2s одному из атомов кислорода и тогда будет иметь четыре неспаренных электрона, т. е. станет четырехвалентным в виде N^+ (первая формула).

¹ Стрелкой показана связь, образованная по донорно-акцепторному механизму.

Признано неверным изображать формулу азотной кислоты с пятиявалентным азотом:



Здесь пяти ковалентным связям должны соответствовать десять электронов, что нереально; атом азота на втором (наружном) энергетическом уровне не может иметь более восьми электронов. Азот не может быть пятиявалентным! Однако степень окисления азота в азотной кислоте +5.

Строение валентных уровней атомов бора и фтора и электронное строение молекул фторида бора (I) BF можно представить схемами (рис. 2). На рисунке изображено строение только второго (наружного) энергетического уровня атомов бора и фтора. У атома фтора неспаренный электрон помещен на орбитали, находящейся под соответствующей орбиталью атома бора, чтобы показать механизм возникновения химических связей в молекуле.

Ковалентная связь образована неспаренными электронами бора и фтора. Кроме того, образованы еще две ковалентные связи по донорно-акцепторному механизму (за счет двух свободных орбиталей атома бора и двух неподеленных пар атома фтора — обозначены пунктиром). Таким образом, в молекуле фторида бора BF валентность атомов и бора, и фтора равна трем

(но $n_F = -1$, а $n_B = +1$). Наличием трех химических связей объясняется большая устойчивость молекулы.

Химическая связь в молекуле CO очень прочна (1071 кДж/моль), а физические свойства оксида углерода (II) близки к свойствам азота. Это объясняется образованием тройной связи в молекуле CO (рис. 3).

Из рисунка видно, что за счет двух неспаренных электронов атомов углерода и кислорода возникают две ковалентные связи. Третья связь возник-

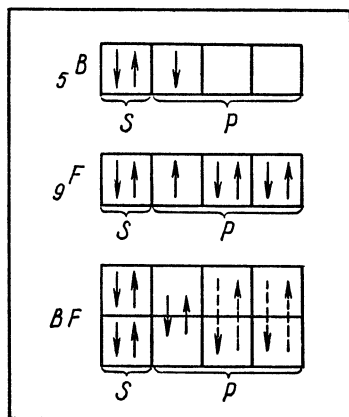


Рис. 2. Строение валентных уровней атомов бора и фтора и электронное строение молекулы BF.

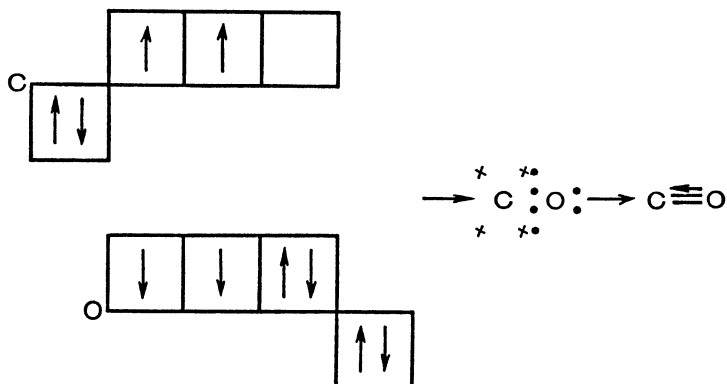


Рис. 3. Схема образования и электронное строение молекулы CO.

кает по донорно-акцепторному механизму за счет неподеленной электронной пары атома кислорода (донора) и свободной орбитали атома углерода (акцептора). На рисунке электроны углерода изображены крестиками. Таким образом, валентность углерода и кислорода в оксиде углерода (II) равна 3, а степень окисления: углерода $+2$, кислорода -2 .

Из приведенных примеров следует, что валентность элемента не всегда совпадает с его степенью окисления. Во многих случаях она теряет определенность: ее числовая величина зависит от предположений, высказываемых для объяснения строения молекулы.

Степень окисления, валентность, а также относительная электроотрицательность элементов широко используются при изучении химии и особенно при рассмотрении окислительно-восстановительных реакций.

Глава II

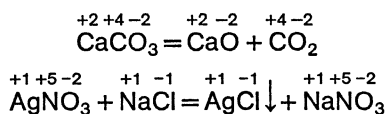
РЕАКЦИИ ОКИСЛЕНИЯ-ВОССТАНОВЛЕНИЯ

§ 4. ОКИСЛИТЕЛЬНО-ВОССТАНОВИТЕЛЬНЫЕ РЕАКЦИИ

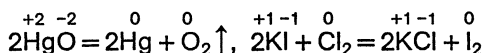
Что же представляют собой окислительно-восстановительные реакции?

Все химические реакции можно разделить на два типа. К первому из них относятся реакции, протекающие без изменения сте-

пени окисления атомов, входящих в состав реагирующих веществ, например:



Ко второму типу относятся реакции, идущие с изменением степени окисления атомов, входящих в состав реагирующих веществ:



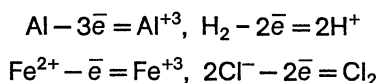
В первой реакции ртуть и кислород, во второй иод и хлор изменяют степень окисления.

Реакции, протекающие с изменением степеней окисления атомов, входящих в состав реагирующих веществ, называются *окислительно-восстановительными*.

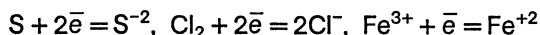
С современной точки зрения изменение степени окисления связано с оттягиванием или перемещением электронов. Поэтому наряду с приведенным можно дать и такое определение окислительно-восстановительных реакций: *это такие реакции, при которых происходит переход электронов от одних атомов, молекул или ионов к другим*.

Рассмотрим основные положения, относящиеся к теории окислительно-восстановительных реакций.

1. *Окислением* называется процесс отдачи атомом, молекулой или ионом электронов, степени окисления при этом повышаются, например:



2. *Восстановлением* называется процесс присоединения электронов атомом, молекулой или ионом, степень окисления при этом понижается, например:



3. Атомы, молекулы или ионы, отдающие электроны, называются *восстановителями*. Во время реакции они окисляются. Атомы, молекулы или ионы, присоединяющие электроны, называются *окислителями*. Во время реакции они восстанавливаются.

4. Окисление всегда сопровождается восстановлением; восстановление всегда связано с окислением, что можно выразить уравнениями:

восстановитель $- \bar{e} \rightleftharpoons$ окислитель

окислитель $+ \bar{e} \rightleftharpoons$ восстановитель

Поэтому окислительно-восстановительные реакции представляют собой единство двух противоположных процессов — окисления и восстановления. В этих реакциях число электронов, отдаваемых восстановителем, равно числу электронов, присоединяемых окислителем. При этом независимо от того, переходят ли электроны с одного атома на другой полностью или лишь частично оттягиваются к одному из атомов, условно говорят только об отдаче и присоединении электронов.

Приведенные положения можно иллюстрировать опытом (рис. 4). В стакан 1 налит раствор иодида калия KI, а в стакан 2 — раствор хлорида железа (III) $FeCl_3$. Растворы соединены между собой U-образной трубкой — «электролитическим ключом», — заполненной раствором хлорида калия KCl. В растворы опущены платиновые электроды 4.

Если замкнуть цепь, включив в нее гальванометр 3, то по отклонению стрелки можно судить о прохождении электрического тока. Электроны перемещаются от сосуда с раствором иодида калия к сосуду с раствором хлорида железа (III), т. е. от восстановителя — ионов I^- к окислителю — ионам Fe^{3+} . При этом ионы I^- окисляются до молекул иода I_2 , а ионы Fe^{3+} восстанавливаются до ионов Fe^{2+} . Через некоторое время продукты реакции можно обнаружить анализом: иод — раствором крахмала, а ионы Fe^{2+} — раствором гексациано-(III)-феррата калия (красной кровяной соли) $K_3[Fe(CN)_6]$. В стакане 1 находятся ионы I^- и молекулы иода I_2 , а в стакане 2 — ионы Fe^{3+} и Fe^{2+} .

Описанный прибор представляет собой гальванический элемент. Он состоит из двух полуэлементов: в первом протекает процесс окисления восстановителя:

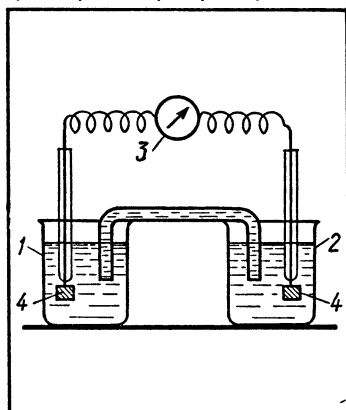
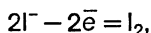
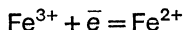
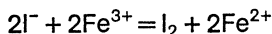


Рис. 4. Схема гальванического элемента.

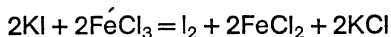
а во втором — процесс восстановления окислителя:



Поскольку эти процессы протекают одновременно, то сложением их получим уравнение реакции в ионной форме:



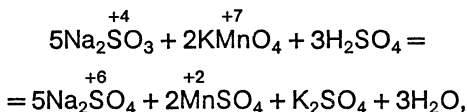
или уравнение реакции в молекулярной форме:



Всякая окислительно-восстановительная реакция может служить источником электрического тока, если она будет протекать в гальваническом элементе. При этом окисление (отдача электронов) происходит на аноде, а восстановление (присоединение электронов) — на катоде¹.

Часто процессы окисления и восстановления выражают электронными уравнениями. В них указывается изменение степени окисления элементов и количество электронов, отданных восстановителем и присоединенных окислителем.

Для реакции, протекающей по схеме:

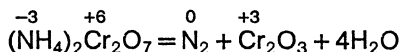


электронными уравнениями будут:

восстановитель $\text{S}^{+4} - 2\bar{e} = \text{S}^{+6}$ (процесс окисления)

окислитель $\text{Mn}^{+7} + 5\bar{e} = \text{Mn}^{+2}$ (процесс восстановления).

А для реакции разложения дихромата аммония их можно записать так:



восстановитель $2\text{N}^{-3} - 6\bar{e} = \text{N}_2$ (процесс окисления)

окислитель $2\text{Cr}^{+6} + 6\bar{e} = 2\text{Cr}^{+3}$ (процесс восстановления).

¹ В гальванических элементах отрицательный электрод называется анодом, положительный — катодом. При электролизе (см. ниже) название электродов обратное, а именно: отрицательный электрод называется катодом (соединен с отрицательным полюсом источника тока), а положительный — анодом (соединен с положительным полюсом источника тока). Как следует из изложенного, это различие обусловлено тем, что условились называть электрод, уводящий электроны из данной системы, анодом, а электрод, вводящий электроны, катодом.

§ 5. ВОССТАНОВИТЕЛИ И ОКИСЛИТЕЛИ

Для того чтобы протекала химическая реакция окисления-восстановления, необходимо присутствие атомов, молекул или ионов, взаимно противоположных по своей способности отдавать или присоединять электроны.

В периодах с повышением порядкового номера элемента восстановительные свойства простых веществ понижаются, а окислительные возрастают и становятся максимальными у галогенов. Так, в 3-м периоде натрий — активный восстановитель, а хлор — активный окислитель.

Элементы побочных подгрупп (четных рядов больших периодов) могут быть только восстановителями, так как на внешнем уровне их атомов содержится по 1–2 электрона.

Если же рассматривать изменение восстановительных или окислительных свойств сверху вниз по главным подгруппам периодической системы, то наблюдается такая закономерность: в пределах одной главной подгруппы с повышением порядкового номера элемента возрастают восстановительные свойства его атомов, а окислительные убывают. Так, например, в главной подгруппе VI группы кислород — окислитель, сера уже проявляет слабые окислительные свойства, а теллур в некоторых реакциях проявляет себя как восстановитель. Причина этого заключается в том, что возрастает число энергетических уровней, радиус атомов становится больше и, следовательно, слабее удерживаются внешние электроны. Действительно, у атомов кислорода всего два энергетических уровня и радиус атома равен 0,066 нм, а у атомов теллура уже пять уровней и радиус атома равен 0,137 нм.

Положительные элементарные ионы металлов (Na^+ , Ca^{2+} , Cu^{2+} и др.) не могут проявлять восстановительных свойств. Для них характерны только окислительные свойства, которые тем сильнее выражены, чем меньше активность металла. Если же в ионах металлов степень окисления промежуточная или минимальная, то они могут проявлять восстановительные свойства. Так, ион Fe^{3+} является окислителем, а ион Fe^{2+} — восстановителем.

Элементарные анионы проявляют только восстановительные свойства. Например, ионы Cl^- , Br^- , I^- , S^{2-} , теряя в процессе реакций электроны, окисляются соответственно в свободный хлор, бром, йод, серу.

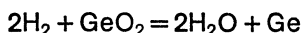
Окислительные или восстановительные свойства сложных веществ зависят от значения степени окисления атома, изменяю-

щего ее в ходе реакции. В перманганате калия KMnO_4 марганец имеет максимальную степень окисления — она не может больше повышаться. Он может только принимать электроны, а значит, является только окислителем. В сульфате марганца (II) MnSO_4 у марганца низшая степень окисления — он может быть восстановителем. В оксиде марганца (IV) марганец имеет промежуточную степень окисления, а потому оксид марганца (IV) проявляет свойства как восстановителя, так и окислителя — все зависит от условий протекания реакции и веществ, с которыми он будет взаимодействовать.

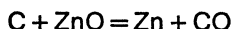
Сложные ионы, содержащие атомы элементов (металлов и неметаллов) с высокой степенью окисления, также являются окислителями, например $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$, ClO_3^- , ClO_4^- , NO_3^- и др. Только в них окислительные свойства обуславливает не атом с высокой степенью окисления (например, Cr^{+6}), а весь анион ($\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$).

Рассмотрим некоторые восстановители и окислители, имеющие большое значение в технике и лабораторной практике (табл. 2).

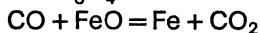
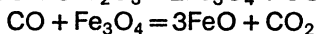
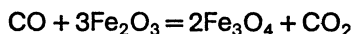
Водородом восстанавливаются оксиды многих металлов. Так, в технике получают чистые металлы — вольфрам, молибден, галлий, германий и многие другие, например:



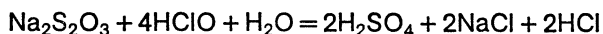
Некоторые металлы восстанавливаются из оксидов с помощью углерода (угля, кокса):



Оксид углерода (II) CO — самый распространенный восстановитель при выплавке металлов из руд:



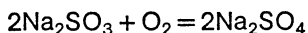
Сульфидом натрия Na_2S восстанавливают ароматические нитро- и азосоединения, а тиосульфатом натрия $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ освобождают отбеливаемый материал от избытка хлорноватистой кислоты:



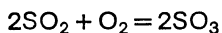
Сульфит натрия Na_2SO_3 — сильный восстановитель. Растворы этой соли даже при стоянии окисляются кислородом воздуха:

Таблица 2. Важнейшие восстановители и окислители

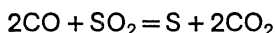
Восстановители	Окислители
<p>Металлы, водород, уголь Оксид углерода (II) CO Сероводород H₂S, сульфид натрия Na₂S, оксид серы (IV) SO₂, сернистая кислота H₂SO₃ и ее соли, тиосульфат натрия Na₂S₂O₃ Иодоводородная кислота HI, бромоводородная кислота HBr, соляная кислота HCl Хлорид олова (II) SnCl₂, сульфат железа (II) FeSO₄, сульфат марганца (II) MnSO₄, сульфат хрома (III) Cr₂(SO₄)₃ Азотистая кислота HNO₂, аммиак NH₃, гидразин N₂H₄, гидроксилламин NH₂OH, оксид азота (II) NO Фосфористая кислота H₃PO₃, ортомышьяковистая кислота H₃AsO₃, гексациано-(II)-феррат калия K₄Fe(CN)₆ Альдегиды, спирты, муравьиная и щавелевая кислоты, глюкоза Катод при электролизе</p>	<p>Галогены Оксид марганца (VII) Mn₂O₇, оксид марганца (VI) MnO₃, оксид марганца (IV) MnO₂, перманганат калия KMnO₄, манганат калия K₂MnO₄ Оксид хрома (VI) CrO₃, хромат калия K₂CrO₄, дихромат калия K₂Cr₂O₇ Азотная кислота HNO₃ и ее соли Кислород O₂, озон O₃, пероксид водорода H₂O₂ и его соли Серная кислота H₂SO₄ (конц.), селеновая кислота H₂SeO₄ Оксид меди (II) CuO, оксид серебра (I) Ag₂O, оксид свинца (IV) PbO₂ Ионы благородных металлов (Ag⁺, Au³⁺ и др.) Ацетат свинца (II) Pb(CH₃COO)₂, хлорид железа (III) FeCl₃, персульфат аммония (NH₄)₂S₂O₈, гексациано-III-феррат калия K₃[Fe(CN)₆] Гипохлориты, хлораты, перхлораты Царская водка, смесь концентрированной азотной и плавиковой кислот Анод при электролизе</p>



Оксид серы (IV) также при определенных условиях может взаимодействовать с кислородом:



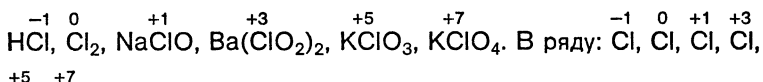
Но вместе с тем на практике применяют реакцию, где оксид серы (IV) проявляет свойства окислителя. Эта реакция протекает в присутствии катализатора и применяется для извлечения серы из отходящих газов на металлургических заводах:



Свойства как восстановителя, так и окислителя проявляет пероксид водорода H_2O_2 . Пероксид водорода применяют для дезинфекции. Им травят поверхность пластинок германия при изготовлении полупроводниковых приборов. Окислительные свойства пероксида водорода используют для отбели пуха, пера, тюля, мехов, волос, которые не выдерживают отбели при помощи сильных окислителей. Но если добавить к пероксиду водорода подкисленный раствор перманганата калия KMnO_4 , то в этом случае он проявляет себя как восстановитель. Однако пероксид водорода является слабым восстановителем и поэтому чаще используется как окислитель.

Хлор благодаря своей окислительной способности используется в больших количествах для белины тканей и бумажной массы, для обеззараживания питьевой воды и дезинфекции. Кроме того, хлор применяется для получения других окислителей — гипохлоритов и хлоритов, хлорпроизводных органических веществ и большого числа неорганических соединений. Такое широкое использование хлора объясняется еще и тем, что при восстановлении его атомы принимают один электрон и переходят в хлорид-ионы, но, с другой стороны, хлорид-ионы при соответствующих условиях могут терять 1, 2, 4, 6 и 8 электронов.

Поэтому хлор может образовывать целый ряд соединений:



Cl , Cl , слева направо происходит процесс окисления, а справа налево — процесс восстановления.

В зависимости от условий (здесь играет роль активность восстановителя и температура) из соединений хлора, где он имеет

степень окисления +7, получают соединения с промежуточными степенями окисления хлора. Соединения со степенью окисления хлора -1 могут быть только восстановителями, а со степенью окисления хлора +7 — только окислителями.

Азотная кислота при взаимодействии с активными металлами не выделяет водород, реакция сопровождается восстановлением азота. Она окисляет многие неметаллы: серу — до серной

кислоты $\overset{+6}{\text{H}_2\text{SO}_4}$, фосфор — до фосфорной кислоты $\overset{+5}{\text{H}_3\text{PO}_4}$, мышьяк — до мышьяковой кислоты $\overset{+5}{\text{H}_3\text{AsO}_4}$ и т. д.

Азотная кислота в зависимости от условий может раскисляться (восстанавливаться) до соединений с различными степе-

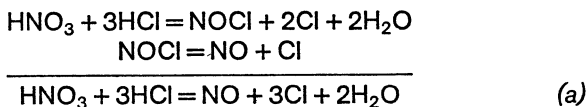
нями окисления азота: $\overset{+5}{\text{HNO}_3}$, $\overset{+4}{\text{NO}_2}$, $\overset{+3}{\text{HNO}_2}$, $\overset{+2}{\text{NO}}$, $\overset{+1}{\text{N}_2\text{O}}$, $\overset{0}{\text{N}_2}$, $\overset{-1}{\text{NH}_2\text{OH}}$, $\overset{-2}{\text{N}_2\text{H}_4}$, $\overset{-3}{\text{NH}_3}$. Справа налево в этом ряду идет процесс окисления, а слева направо — процесс восстановления.

До каких соединений восстановится азотная кислота, зависит от концентрации кислоты и активности восстановителя. Чем меньше концентрация кислоты, тем сильнее она восстанавливается. Концентрированная кислота, как правило, восстанавливается до оксида азота (IV) NO_2 с такими восстановителями, как медь, свинец, бромиды, но более активные восстановители — цинк, магний, иодид калия — восстанавливают концентрированную кислоту до оксида азота (II) NO , а разбавленную — до оксида азота (I) N_2O и очень разбавленную — до аммиака, который с избытком кислоты образует аммонийную соль NH_4NO_3 . С неметаллами (сера, фосфор и др.) концентрированная азотная кислота восстанавливается до оксида азота (IV) NO_2 , а более разбавленная — обычно до оксида азота (II) NO .

Концентрированный водный раствор азотной кислоты пассивирует, т. е. защищает от дальнейшего действия кислоты, некоторые металлы, такие, как алюминий, железо и хром. Природа этого явления пока не выяснена; предполагают, что на металле образуется труднопроницаемая пленка оксидов.

Несмотря на то что азотная кислота является сильнейшим окислителем, в ней не растворяются некоторые металлы — золото, цирконий, торий, платиновые металлы. Все эти металлы растворяются в царской водке — смеси трех объемов концентрированной HCl с одним объемом концентрированной HNO_3 .

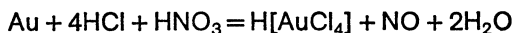
Окислительное действие царской водки обусловлено атомарным хлором, выделяющимся при взаимодействии кислот:



И далее, растворение, например, золота происходит с образованием золотохлористоводородной кислоты $\text{H}[\text{AuCl}_4]$:

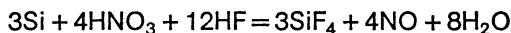


Суммируя уравнения (a) и (б), получим общее уравнение окисления золота царской водкой:



Некоторые металлы не растворяются и в царской водке, например ниобий, тантал, молибден, вольфрам. Их можно растворить в смеси азотной и фтороводородной кислот, при этом также образуются сложные (комплексные) соединения.

На окисляющем действии смеси азотной и фтороводородной кислот основано травление полупроводников кремния:



С избытком фтороводорода образуется гексафторокремниевая кислота:



Известно также, чтобы сохранить воду от загнивания, в нее опускают серебряный предмет. При этом образуется небольшое количество ионов Ag^+ , окисляющая способность которых губительно действует на бактерии.

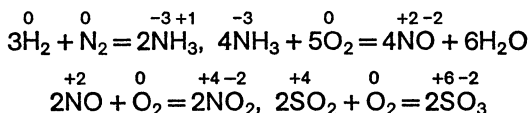
Весьма обширны применения кислорода как окислителя: в производстве серной и азотной кислот, в металлургии и при сжигании топлива.

§ 6. КЛАССИФИКАЦИЯ ОКИСЛИТЕЛЬНО-ВОССТАНОВИТЕЛЬНЫХ РЕАКЦИЙ

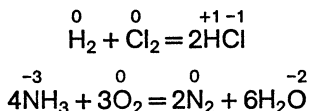
Все окислительно-восстановительные реакции разделяют на три группы: межмолекулярные, внутримолекулярные и реакции диспропорционирования.

К *межмолекулярным* относятся реакции, у которых окислитель и восстановитель находятся в разных веществах, причем эти вещества могут быть как сложными, так и простыми. Эти реакции протекают и в газообразном состоянии, и с участием твердых веществ, и в растворах.

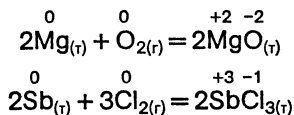
Примером реакций между газообразными веществами, в которых взаимодействуют молекулы, могут служить реакции, применяемые в промышленности при получении азотной или серной кислоты:



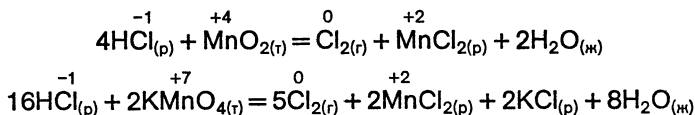
Можно назвать и многие другие реакции между газообразными веществами:



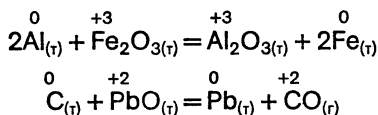
Реакции окисления металлов — пример взаимодействия твердых веществ с газообразными — тоже относятся к межмолекулярным:



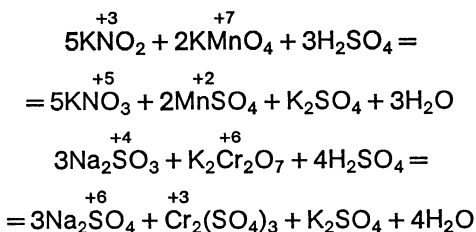
Твердые вещества реагируют с растворами:



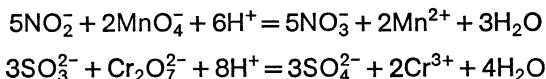
А вот примеры окислительно-восстановительных реакций между твердыми веществами:



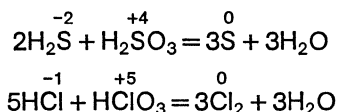
Многие реакции протекают и в растворах:



Здесь взаимодействуют ионы:



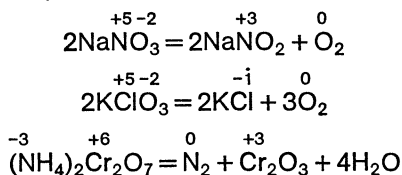
К межмолекулярным относятся также реакции между веществами, в которых взаимодействующие атомы одного и того же элемента имеют различную степень окисления:



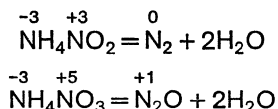
В первой реакции сероводород отдает 2 электрона и окисляется до свободной серы, а сульфит-ион SO_3^{2-} принимает 4 электрона и восстанавливается также до свободной серы.

Во второй реакции один и тот же элемент — хлор — входит в состав взаимодействующих ионов. Хлорид-ион отдает электрон и окисляется до элементарного хлора за счет хлорат-иона, который присоединяет 5 электронов и восстанавливается также до элементарного хлора.

К *внутримолекулярным* относятся такие реакции, которые протекают с изменением степени окисления атомов в одной и той же молекуле. В этом случае атом с большим значением степени окисления будет окислять другой атом с меньшим значением степени окисления. К ним относятся реакции термического разложения, например:

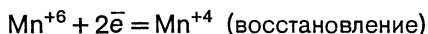


Сюда же следует отнести и разложение веществ, в которых атомы одного и того же элемента имеют разные степени окисления:



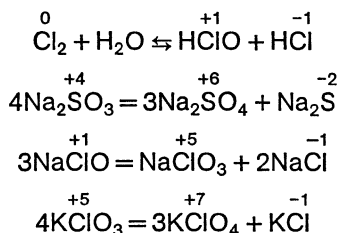
И наконец, к третьей группе относятся реакции *диспропорционирования*, или *дисмутации*. Протекание таких реакций сопровождается одновременным увеличением и уменьшением степени окисления атомов одного и того же элемента (по сравнению с первоначальным). Очевидно, реакции диспропорционирования возможны для веществ, содержащих атомы с промежуточной степенью окисления. Примером может служить превраще-

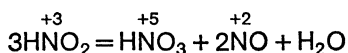
ние манганата калия K_2MnO_4 , в котором марганец имеет промежуточную степень окисления Mn^{+6} . Раствор этой соли имеет красивый темно-зеленый цвет (цвет иона MnO_4^{2-}), однако цвет раствора превращается в бурый. Это выпадает осадок MnO_2 и образуется перманганат калия KMnO_4 , протекает реакция диспропорционирования (или дисмутации):



В этой реакции в двух ионах MnO_4^{2-} атомы марганца отдают по одному электрону, а в третьем ионе MnO_4^{2-} атом марганца принимает два электрона, т. е. манганат калия K_2MnO_4 выступает и как восстановитель, и как окислитель.

К этой группе окислительно-восстановительных реакций относятся и такие часто встречающиеся реакции:





Раньше реакции диспропорционирования называли реакциями самоокисления-самовосстановления. Сейчас это название почти не употребляется.

Глава III

МЕТОДЫ СОСТАВЛЕНИЯ УРАВНЕНИЙ ОКИСЛИТЕЛЬНО-ВОССТАНОВИТЕЛЬНЫХ РЕАКЦИЙ

Правильно написанное уравнение реакции является выражением закона сохранения массы веществ. Поэтому число одних и тех же атомов в исходных веществах и продуктах реакции должно быть одинаковым. Точно так же сумма зарядов в исходных веществах всегда должна быть равна сумме зарядов в продуктах реакции.

При составлении уравнений реакций условимся для удобства соблюдать такую последовательность: в исходных веществах записывать сначала восстановитель, затем окислитель и среду (если это необходимо); в продуктах реакции — сначала продукт окисления, затем продукт восстановления и другие вещества.

Наиболее часто применяются два метода составления уравнений окислительно-восстановительных реакций: электронного баланса и полуреакций.

§ 7. МЕТОД ЭЛЕКТРОННОГО БАЛАНСА

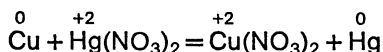
Метод электронного баланса основан на сравнении степеней окисления атомов в исходных и конечных веществах. Основное требование состоит в том, что число электронов, отданных восстановителем, должно равняться числу электронов, присоединенных окислителем. Надо также знать, какие вещества образуются в результате реакции.

Рассмотрим применение этого метода.

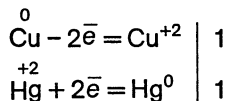
Пример 1. Составить уравнение реакции меди с нитратом ртути.

Как показывает опыт, продуктами реакции являются нитрат

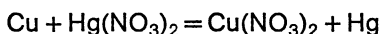
меди и ртути. Запишем формулы исходных и конечных веществ реакции с указанием изменения степеней окисления:



Атом меди, образуя ион меди, отдает два электрона, и его степень окисления повышается от 0 до +2. Медь — восстановитель. Ион же ртути, присоединяя два электрона, изменяет степень окисления от +2 до 0. Нитрат ртути — окислитель. Эти изменения можно выразить электронными уравнениями:



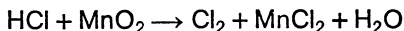
При восстановителе и окислителе коэффициенты равны 1. Окончательное уравнение будет иметь вид:



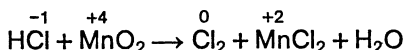
Чтобы проверить правильность составленного уравнения реакции, подсчитываем число атомов каждого элемента в его правой и левой частях. Например, в правой части уравнения реакции 6 атомов кислорода, в левой также 6 атомов, ртути 1 и 1, меди тоже 1 и 1. Значит, уравнение составлено правильно.

Пример 2. Написать уравнение реакции получения хлора взаимодействием концентрированной соляной кислоты и оксида марганца (IV).

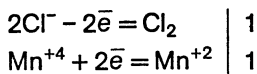
Прежде всего напомним формулы взятых и получающихся при реакции веществ:



и определим степени окисления атомов, которые ее изменяют:



В этой реакции HCl — восстановитель, MnO₂ — окислитель. Составим электронные уравнения:



Находим коэффициенты при восстановителе и окислителе. Они будут соответственно равны 2 и 1:



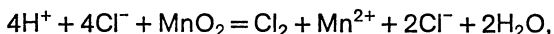
Коэффициент 2 (а не 1) ставится потому, что 2 электрона отдают 2 атома хлора со степенью окисления -1 . Этот коэффициент стоит уже в электронном уравнении.

Находим коэффициенты для других веществ. Из электронных уравнений видно, что на 2 моль соляной кислоты HCl приходится 1 моль оксида марганца (IV) MnO_2 . Однако, учитывая, что для связывания образующегося иона Mn^{2+} нужно еще 2 моль кислоты, перед формулой соляной кислоты следует поставить коэффициент 4. Получится 2 моль воды. Окончательное уравнение примет вид:

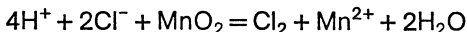


Проверку правильности написания уравнения можно ограничить подсчетом количества атомов одного какого-либо элемента, например хлора: в левой части 4 и в правой $(2 + 2) = 4$.

Поскольку при методе электронного баланса изображаются молекулярные уравнения реакций, то после их правильного составления следует писать ионные уравнения. Перепишем составленное уравнение в ионном виде:

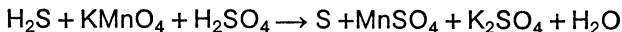


или

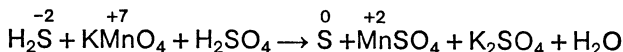


Пример 3. Составить уравнение реакции сероводорода с подкисленным раствором перманганата калия.

Напишем схему реакции:

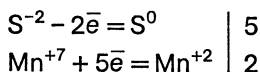


Определим изменение степеней окисления атомов до и после реакции:



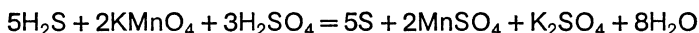
Степени окисления изменяются у серы и марганца: восстановитель H_2S , окислитель KMnO_4 .

Составляем электронные уравнения:



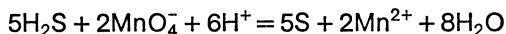
Находим коэффициенты при окислителе и восстановителе, а затем при других реагирующих веществах. Из электронных уравнений видно, что надо взять 5 моль сероводорода H_2S и 2 моль перманганата калия KMnO_4 , тогда получим 5 моль атомов серы и 2 моль сульфата марганца MnSO_4 . Из сопоставления числа атомов в левой и правой частях уравнения найдем, что образуется также 1 моль сульфата калия K_2SO_4 и 8 моль воды.

Уравнение реакции будет иметь окончательный вид:



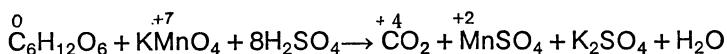
Правильность написания уравнения подтверждается тождеством: в левой части атомов кислорода $2 \cdot 4 + 3 \cdot 4 = 20$ и в правой $2 \cdot 4 + 4 + 8 = 20$.

Переписываем уравнение этой реакции в ионной форме:

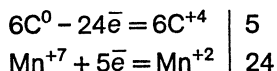


Используем теперь понятие о степени окисления для составления уравнений окислительно-восстановительных реакций с участием органических веществ.

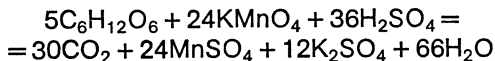
Пример 4. Подобрать коэффициенты в реакции, отраженной в схеме:



В этом случае восстановитель $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$, окислитель KMnO_4 . Коэффициенты для восстановителя и окислителя и продуктов их взаимодействия находятся из электронных уравнений, составляемых с учетом изменения степеней окисления атомов:



Коэффициенты для других веществ находятся методом подбора:



Таким образом, для многих реакций с участием органических веществ коэффициенты находят по тем же правилам, что и для реакций с участием неорганических веществ. В этом одно из преимуществ применения понятия степени окисления.

Иногда трудно определить, какие продукты получаются в результате окислительно-восстановительной реакции. Чтобы облегчить эту задачу, рекомендуем пользоваться таблицей 3. В левой графе таблицы 3 даны окислители, стрелкой показано, какой продукт получается из данного окислителя при восстановлении. Но так как некоторые окислители могут восстанавливаться по-разному в зависимости от силы восстановителя, то в таблице над стрелками даны примеры слабых (Cu, KBr) и сильных восстановителей (Zn или KI).

Разумеется, что вместо кислот H_2SO_3 или HNO_2 (они легко разлагаются) берут их соли — сульфит натрия Na_2SO_3 или нитрит калия KNO_2 , а в реакции с какой-либо кислотой образуется сернистая или азотистая кислота. Поэтому в таблице указывается Na_2SO_3 в кислой среде, $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ в кислой среде и т. д.

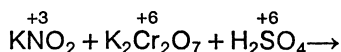
Для азотной кислоты имеет значение ее концентрация, которая указывается (конц. или разбавл.) для реакций с сильными и слабыми восстановителями (см. табл. 3). Для перманганата калия большую роль играет среда (см. § 9). Это также учтено.

В правой графе даны восстановители и стрелкой показаны продукты, получающиеся из них при окислении. Начинается таблица с галогенов в порядке убывания их окислительной способности (Cl_2 , Br_2 , I_2), а в графе восстановителей располагаются галогеноводороды по восстановительной способности в том же порядке. Затем указаны наиболее часто встречающиеся кислородные соединения галогенов и т. д.

Поясним, как пользоваться этой таблицей.

Пример 1. Какие продукты получатся в результате реакции между нитритом калия и дихроматом калия в кислой среде?

Сначала решим, относится ли эта реакция к окислительно-восстановительным, т. е. определим степень окисления атомов, у которых она изменяется:



Степень окисления хрома в дихромате калия $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ максимальная (+6), это вещество — окислитель. Степень окисления азота в нитрите калия KNO_2 промежуточная и равна +3, следовательно, это вещество может быть и окислителем, и восстановителем. Но, поскольку в реакции участвует сильный окислитель — дихромат калия $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, очевидно, в данном случае нитрит калия KNO_2 будет проявлять восстановительные свойства.

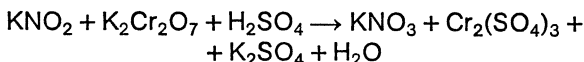
В графе окислителей найдем $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ и увидим, что в кислой

**Таблица 3. Наиболее часто применяемые
восстановители и окислители
и продукты реакции**

Окислители	Восстановители
<i>Галогены и их соединения</i>	
$\overset{0}{\text{Cl}_2} \rightarrow \overset{-1}{\text{HCl}}$ $\overset{0}{\text{Br}_2} \rightarrow \overset{-1}{\text{HBr}}$ $\overset{0}{\text{I}_2} \rightarrow \overset{-1}{\text{HI}}$ $\overset{+1}{\text{HClO}} \rightarrow \overset{-1}{\text{HCl}}$ $\overset{+5}{\text{KClO}_3} \rightarrow \overset{-1}{\text{KCl}}$	$\overset{-1}{\text{HI}} \rightarrow \overset{0}{\text{I}_2}$ $\overset{-1}{\text{HBr}} \rightarrow \overset{0}{\text{Br}_2}$ $\overset{-1}{\text{HCl}} \rightarrow \overset{0}{\text{Cl}_2}$
<i>Соединения серы</i>	
$\overset{+6}{\text{H}_2\text{SO}_4} \xrightarrow{(\text{c KI, Zn})} \overset{-2}{\text{H}_2\text{S}}$ $\overset{+6}{\text{H}_2\text{SO}_4} \xrightarrow{(\text{KBr, Cu})} \overset{0}{\text{S}}$ $\overset{+4}{\text{Na}_2\text{SO}_3} \rightarrow \overset{0}{\text{S}}$ (в кислой среде)	$\overset{-2}{\text{H}_2\text{S}} \rightarrow \overset{0}{\text{S}}$ $\overset{+4}{\text{Na}_2\text{SO}_3} \rightarrow \overset{+6}{\text{Na}_2\text{SO}_4}$ $\overset{0}{\text{S}} \rightarrow \overset{+4}{\text{SO}_2}$
<i>Соединения азота</i>	
$\overset{+5}{\text{HNO}_3} \xrightarrow{(\text{c Cu})} \overset{+4}{\text{NO}_2}$ конц $\overset{+5}{\text{HNO}_3} \xrightarrow{(\text{c Zn})} \overset{+2}{\text{NO}}$ конц $\overset{+5}{\text{HNO}_3} \xrightarrow{(\text{c Cu})} \overset{+2}{\text{NO}}$ разбавл $\overset{+5}{\text{HNO}_3} \xrightarrow{(\text{c Zn})} \overset{+1}{\text{N}_2\text{O}}, \overset{-3}{\text{NH}_3}$ разбавл $\overset{+3}{\text{KNO}_2} \rightarrow \overset{+2}{\text{NO}}$ (в кислой среде)	$\overset{-3}{\text{NH}_3} \rightarrow \overset{0}{\text{N}_2}$ $\overset{+3}{\text{KNO}_2} \rightarrow \overset{+5}{\text{KNO}_3}$

Окислители	Восстановители
<p style="text-align: center;"><i>Соединения марганца</i></p> <div style="display: flex; justify-content: space-between;"> <div style="width: 48%;"> $\begin{array}{l} \overset{+7}{\text{KMnO}_4} \rightarrow \overset{+2}{\text{MnSO}_4} \\ \text{(в кислой среде — разбавл. H}_2\text{SO}_4\text{)} \end{array}$ $\begin{array}{l} \overset{+7}{\text{KMnO}_4} \rightarrow \overset{+4}{\text{MnO}_2} \\ \text{(в нейтральной среде H}_2\text{O)} \end{array}$ $\begin{array}{l} \overset{+4}{\text{KMnO}_4} \rightarrow \overset{+6}{\text{K}_2\text{MnO}_4} \\ \text{(в сильнощелочной среде KOH)} \end{array}$ $\begin{array}{l} \overset{+4}{\text{MnO}_2} \rightarrow \overset{+2}{\text{MnSO}_4} \\ \text{(в кислой среде — разбавл. H}_2\text{SO}_4\text{)} \end{array}$ </div> </div>	
<p style="text-align: center;"><i>Соединения хрома</i></p> <div style="display: flex; justify-content: space-between;"> <div style="width: 48%;"> $\begin{array}{l} \overset{+6}{\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7} \rightarrow \overset{+3}{\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3} \\ \text{(в кислой среде H}_2\text{SO}_4\text{)} \end{array}$ </div> <div style="width: 48%;"> $\begin{array}{l} \overset{+3}{\text{CrCl}_3} \rightarrow \overset{+6}{\text{K}_2\text{CrO}_4} \\ \text{(в щелочной среде KOH)} \end{array}$ </div> </div>	
<p style="text-align: center;"><i>Соединения свинца</i></p> <div style="display: flex; justify-content: space-between;"> <div style="width: 48%;"> $\begin{array}{l} \overset{+4}{\text{PbO}_2} \rightarrow \overset{+2}{\text{Pb}(\text{NO}_3)_2} \\ \text{(в кислой среде)} \end{array}$ </div> <div style="width: 48%;"></div> </div>	
<p style="text-align: center;"><i>Соединения олова</i></p> <div style="display: flex; justify-content: space-between;"> <div style="width: 48%;"> $\overset{+4}{\text{SnCl}_4} \rightarrow \overset{+2}{\text{SnCl}_2}$ </div> <div style="width: 48%;"> $\overset{+2}{\text{SnCl}_2} \rightarrow \overset{+4}{\text{SnCl}_4}$ </div> </div>	
<p style="text-align: center;"><i>Соединения железа</i></p> <div style="display: flex; justify-content: space-between;"> <div style="width: 48%;"> $\overset{+3}{\text{FeCl}_3} \rightarrow \overset{+2}{\text{FeCl}_2}$ </div> <div style="width: 48%;"> $\overset{+2}{\text{FeCl}_2} \rightarrow \overset{+3}{\text{FeCl}_3}$ </div> </div>	
<p style="text-align: center;"><i>Соединения мышьяка</i></p> <div style="display: flex; justify-content: space-between;"> <div style="width: 48%;"></div> <div style="width: 48%;"> $\begin{array}{l} \overset{+3}{\text{As}_2\text{S}_3} \rightarrow \overset{+5}{\text{H}_3\text{AsO}_4} + \overset{+6}{\text{H}_2\text{SO}_4} + \text{NO}_2 \\ \text{(в кислой среде HNO}_3\text{)} \end{array}$ </div> </div>	

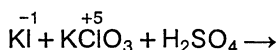
среде (серная кислота) образуется сульфат хрома $\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3$ и, конечно, калий с серной кислотой также образует соль — сульфат калия K_2SO_4 , а атомы водорода и кислорода — воду. По таблице в графе восстановителей найдем нитрит калия KNO_2 , при окислении которого образуется нитрат KNO_3 . Теперь можно записать продукты реакции:



Остается только подобрать коэффициенты.

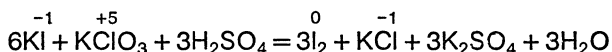
Пример 2. Какие продукты образуются при взаимодействии иодида калия KI с хлоратом калия KClO_3 в кислой среде?

Левая часть уравнения будет:



В исходных продуктах иодид калия KI — восстановитель, ибо он имеет минимальную степень окисления иода. В правой графе таблицы находим, что ион I^{-1} (см. в HI) будет окисляться в I_2 . Окислителем является хлорат калия KClO_3 , в котором хлор имеет степень окисления +5. В левой графе таблицы найдем, что он при протекании реакции восстанавливается до соединения, в котором степень окисления хлора будет -1 (KCl). Кроме того, атомы калия и серной кислоты образуют сульфат калия K_2SO_4 , а атомы водорода и кислорода всегда в окислительно-восстановительной реакции образуют воду. Тогда в правой части уравнения будут вещества I_2 , KCl , K_2SO_4 и H_2O .

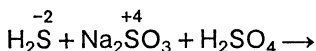
Полное уравнение реакции будет иметь вид:



Методом электронного баланса находят коэффициенты.

Пример 3. Составить уравнение реакции взаимодействия сероводорода H_2S с сульфитом натрия Na_2SO_3 в кислой среде.

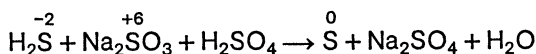
Прежде всего надо определить, какие вещества образуются в результате реакции. Записываем левую часть уравнения с указанием степени окисления атомов, у которых она изменяется:



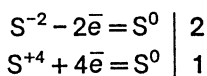
Сероводород с низшей степенью окисления серы будет восстановителем, сульфит натрия со степенью окисления серы +4 будет окислителем. В правой графе таблицы находим, что восста-

новитель H_2S окисляется до серы. В левой части найдем, что окислитель Na_2SO_3 в кислой среде восстанавливается также до серы. Затем атомы натрия с серной кислотой образуют сульфат натрия Na_2SO_4 , а атомы водорода и кислорода — воду (поскольку реакция является окислительно-восстановительной).

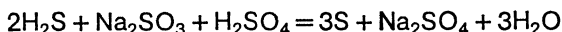
Схема реакции будет иметь вид:



Для подбора коэффициентов составляем электронные уравнения:



Перед формулой восстановителя ставим коэффициент 2, перед окислителем — 1. Коэффициенты при формулах остальных веществ находятся путем сопоставления числа атомов в левой и правой частях уравнения. Запишем уравнение реакции:



После некоторой тренировки с помощью таблицы нетрудно составлять уравнения многих окислительно-восстановительных реакций. Можно составлять различные варианты окислительно-восстановительных реакций, взяв из правой графы таблицы восстановитель, из левой — окислитель. И наконец, можно заменять KMnO_4 на NaMnO_4 или другой перманганат, щелочь KOH на NaOH , соль NaClO на $\text{Ca}(\text{ClO})_2$ и т. д. Таблица эта имеет качественный характер и помогает в работе, но, конечно, не является универсальной и достаточно строгой. Например, хлороводород HCl помещен в графе восстановителей после иодоводорода HI и бромоводорода HBr . Это показывает, что хлороводород — восстановитель слабый, но, с каким из окислителей он будет реагировать, а с каким нет, не видно. Практически хлороводород реагирует с такими окислителями, как перманганат калия KMnO_4 , оксид марганца (IV) MnO_2 , хлорат калия KClO_3 , но не взаимодействует с концентрированной серной кислотой.

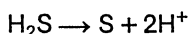
Вопрос о том, с каким из окислителей будет взаимодействовать данный восстановитель (или, наоборот, с каким восстановителем будет взаимодействовать данный окислитель), возможно решить с помощью окислительно-восстановительных потенциалов (см. гл. IV).

§ 8. МЕТОД ПОЛУРЕАКЦИЙ

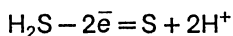
Метод полуреакций, или ионно-электронный, основан на составлении ионных уравнений для процессов окисления восстановителя и восстановления окислителя с последующим суммированием их в общее ионное уравнение. Легко уяснить и физическую картину процессов. Как уже отмечалось, каждая окислительно-восстановительная реакция может быть использована для получения электрического тока, если заставить ее протекать в гальваническом элементе (рис. 4). Он состоит из двух полуэлементов: в первом протекает процесс окисления восстановителя (первая полуреакция), во втором — процесс восстановления окислителя (вторая полуреакция). Рассмотрим этот метод на двух примерах.

Пример 1. Составить уравнение реакции, которая протекает при пропускании сероводорода H_2S через подкисленный раствор перманганата калия KMnO_4 . (Ранее уравнение этой реакции составлялось методом электронного баланса.)

По мере пропускания сероводорода малиновая окраска исчезает и раствор мутнеет. Опыт показывает, что помутнение раствора происходит в результате образования элементарной серы из сероводорода:

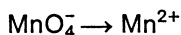


В этой схеме число атомов водорода и серы одинаково в левой и правой частях. Для уравнения по числу зарядов надо от левой части схемы отнять два электрона, после чего можно стрелку заменить на знак равенства:

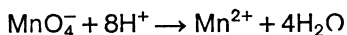


Эта первая полуреакция — процесс окисления восстановителя H_2S .

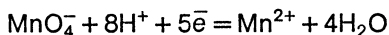
Обесцвечивание раствора перманганата калия связано с переходом иона MnO_4^- (он имеет малиновую окраску) в ион Mn^{2+} (почти бесцветный и лишь при большой концентрации имеет розоватую окраску), что можно выразить схемой:



В кислом растворе кислород, входящий в состав ионов MnO_4^- , вместе с ионами водорода в конечном итоге образует воду (для связывания кислорода из MnO_4^- в воду нужно 8H^+). Поэтому процесс перехода записываем так:

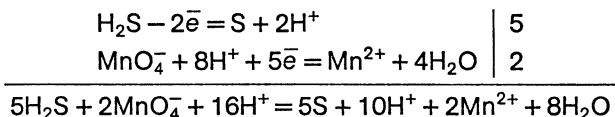


Чтобы стрелку заменить на знак равенства, надо уравнивать и заряды. Поскольку исходные вещества имеют семь положительных зарядов (+7), а конечные — два положительных (+2), то для выполнения условия сохранения зарядов надо к исходным веществам прибавить пять электронов:

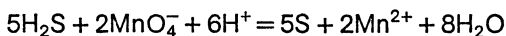


Это вторая полуреакция — процесс восстановления окислителя — иона MnO_4^- .

Для составления общего уравнения реакции надо уравнения полуреакций почленно суммировать, предварительно уравнив число отданных и полученных электронов. В этом случае определяют соответствующие множители (в примере 5 и 2), на которые умножаются равенства полуреакций. Сокращенно запись проводится так:

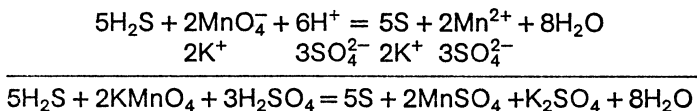


И после приведения подобных членов (ионов H^+) окончательно получим:



Проверяем правильность составленного уравнения в ионной форме. Число атомов кислорода в левой части 8, в правой 8; число зарядов в левой части $(-2) + (+6) = +4$, в правой $2(+2) = +4$.

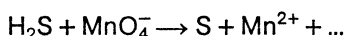
Методом полуреакций составляется уравнение реакции в ионной форме. Чтобы от него перейти к уравнению в молекулярной форме, поступаем так: в левой части уравнения к каждому аниону и катиону подбираем соответствующие катион и анион. Затем такие же ионы в таком же количестве записываем в правую часть уравнения, после чего ионы объединяем в молекулы:



Таким образом, составление уравнений окислительно-восстановительных реакций с помощью метода полуреакций приводит к тому же результату, что и метод электронного баланса.

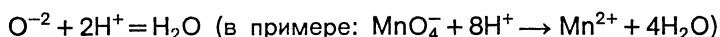
При составлении уравнений методом полуреакций следует учитывать следующие факторы: а) Восстановитель, окислитель и продукты их взаимодействия записывают в ионном виде, а затем уже приступают к составлению уравнений полуреакций. Сильные электролиты записывают в виде ионов, а слабые электролиты, газы и вещества, выпадающие в виде осадков,— в виде молекул. Продукты реакции (между восстановителем и окислителем) уравнивают опытным путем на основании известных свойств элементов по таблице 3 или по справочникам.

В рассмотренном примере схему процесса записывают так:

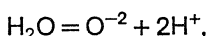


Плюс и точки означают, что будут записаны другие продукты реакции при выводе уравнения реакции методом полуреакций.

б) Если исходное вещество содержит больше кислорода, чем продукт реакции, то освобождающийся кислород в форме O^{-2} связывается в кислых растворах ионами H^+ в воду, а в нейтральных растворах — в гидроксид-ионы:



в) Если же исходное вещество содержит меньше атомов кислорода, чем продукт реакции, то недостаток их восполняется в кислых и нейтральных растворах за счет молекул воды:



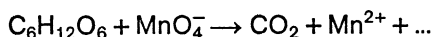
а в щелочных — за счет гидроксид-ионов:



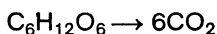
г) Должны быть равны суммарное число и знак электрических зарядов слева и справа от знака равенства.

Пример 2. Составить с помощью метода полуреакций уравнение реакции взаимодействия глюкозы $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$ с раствором перманганата калия KMnO_4 в сернокислой среде (ранее это уравнение составлялось методом электронного баланса — см. приведенный выше пример 4).

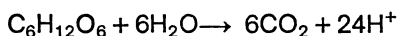
И в этом примере самое главное — составить схему процесса, т. е. написать в ионной форме восстановитель, окислитель и продукты их взаимодействия:



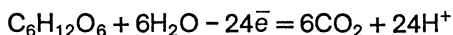
Составим уравнения полуреакций. $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$ превращается в CO_2 :



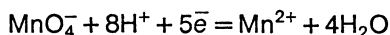
Однако в правой части схемы 12 атомов кислорода, в левой — 6. Для баланса атомов необходимо еще 6 атомов кислорода, которые можно взять из молекул воды, но тогда в правой части образуется 24 иона водорода:



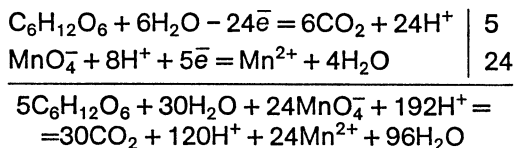
Уравняв число атомов слева и справа от стрелки, уравниваем заряды. В левой части нуль (0) зарядов, в правой 24+. Следовательно, баланс зарядов будет достигнут, если в левую часть схемы вписать $-24\bar{e}$. Тогда можно поставить знак равенства в уравнении первой полуреакции:



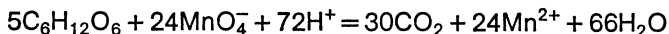
Окислитель MnO_4^- восстанавливается в ион Mn^{2+} (эта полуреакция уже рассмотрена выше):



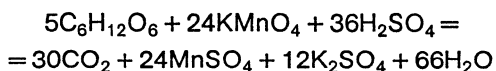
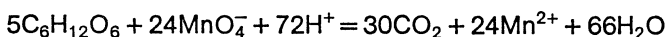
Для составления общего уравнения реакции в ионной форме необходимо суммировать оба составленных уравнения полуреакций, причем каждое из них надо умножить на такое число, чтобы число электронов, отданных восстановителем, равнялось числу электронов, принятых окислителем:



После приведения подобных членов уравнение реакции будет иметь вид:



Запишем уравнение реакции в молекулярной форме:



Таким образом, можно составить окислительно-восстановительное уравнение реакции без использования степеней окисления атомов.

Достоинство метода полуреакций по сравнению с методом электронного баланса в том, что в нем применяются не гипотетические ионы, а реально существующие. В самом деле, в

растворе нет ионов $\overset{+7}{\text{Mn}}$, $\overset{+6}{\text{Cr}}$, $\overset{+6}{\text{S}}$, а есть ионы MnO_4^- , $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$, CrO_4^{2-} , SO_4^{2-} . При методе полуреакций не нужно знать степеней окисления атомов и видна роль среды как активного участника всего процесса. Наконец, при использовании метода полуреакций не нужно знать все получающиеся вещества: они появляются в уравнении реакции при выводе его.

Следует предпочесть отдавать методу полуреакций и применять его при составлении уравнений всех окислительно-восстановительных реакций, которые протекают в водных растворах.

§ 9. ВЛИЯНИЕ СРЕДЫ

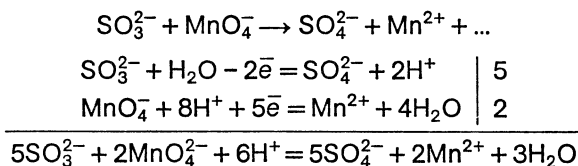
Реакции окисления-восстановления могут протекать в различных средах: в кислой (избыток H^+ -ионов), нейтральной (H_2O) и щелочной (избыток гидроксид-ионов OH^-). В зависимости от среды может изменяться характер протекания реакции между одними и теми же веществами. Среда влияет на изменение степеней окисления атомов. Так, например, ион MnO_4^- , придающий раствору малиновую окраску, в кислой среде восстанавливается до иона Mn^{2+} ($n_{\text{Mn}} = +2$), в нейтральной — до MnO_2 ($n_{\text{Mn}} = +4$), а в щелочной — до MnO_4^{2-} ($n_{\text{Mn}} = +6$). Схематически эти изменения можно представить так:

Окисленная форма	Восстановленная форма
MnO_4^-	$\xrightarrow{\text{H}^+} \text{Mn}^{2+}$, бесцветный раствор
	$\xrightarrow{\text{H}_2\text{O}} \text{MnO}_2$, бурый осадок
	$\xrightarrow{\text{OH}^-} \text{MnO}_4^{2-}$, раствор зеленого цвета

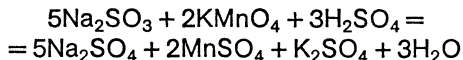
Обычно для создания в растворе кислой среды используют серную кислоту. Азотную и соляную кислоты применяют редко: азотная кислота сама является окислителем, соляная кислота способна окисляться. Для создания щелочной среды применяют растворы гидроксида калия и гидроксида натрия.

Опыты по влиянию среды легко провести, взяв, например, в качестве восстановителя раствор сульфита натрия Na_2SO_3 , а окислителя — раствор перманганата калия KMnO_4 . Составим соответствующие уравнения реакций методом полуреакций.

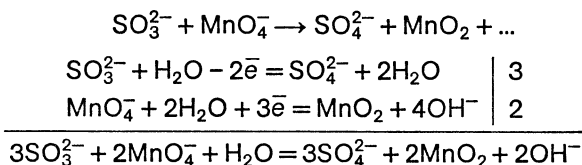
В кислой среде:



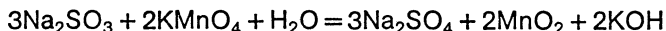
или



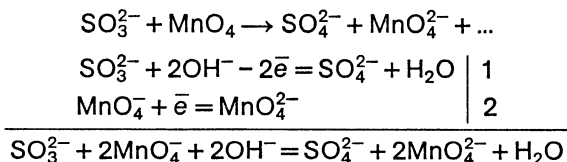
В нейтральной или слабощелочной среде:



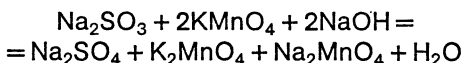
или



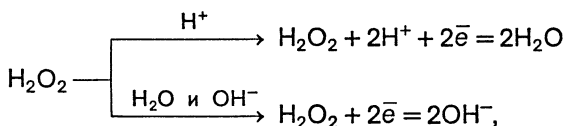
В сильнощелочной среде:



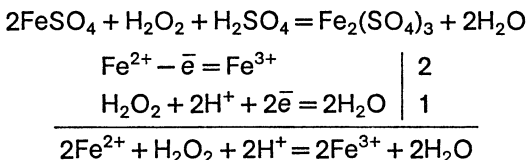
или



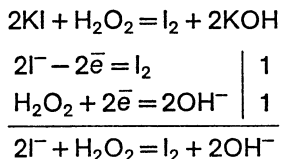
Пероксид водорода восстанавливается в зависимости от среды:



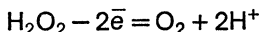
где он выступает как окислитель, например:



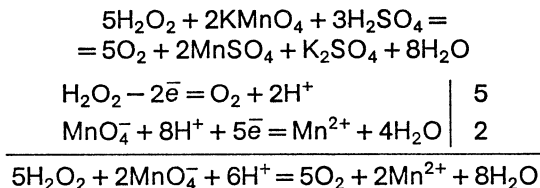
или



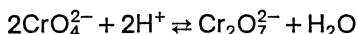
Однако, встречаясь с очень сильным окислителем, таким, как перманганат калия KMnO_4 , персульфат аммония $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$, пероксид водорода выступает как восстановитель:



Например:



Хром в своих соединениях имеет устойчивые степени окисления +6 и 3+. В первом случае соединения хрома проявляют свойства окислителей, во втором — восстановителей. В зависимости от реакции среды имеют место переходы:



В кислой среде ионы $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ — сильные окислители, они восстанавливаются до соединений Cr^{3+} . В щелочной среде ионы $[\text{Cr}(\text{OH})_6]^{3-}$ окисляются до ионов CrO_4^{2-} .

Пример 1. Составить уравнение реакции в ионной форме для процесса:

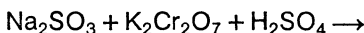
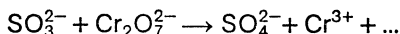
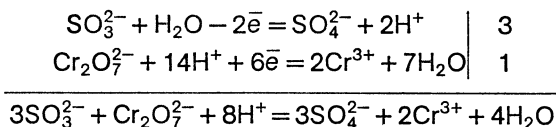


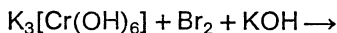
Схема процесса:



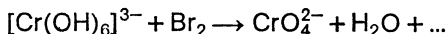
Ион SO_3^{2-} — восстановитель, $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ — окислитель. Тогда уравнения полуреакций и уравнение реакции в ионной форме будут:



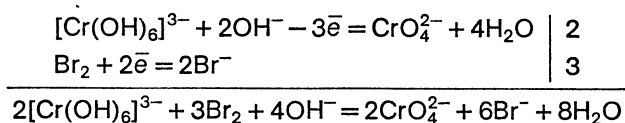
Пример 2. Составить уравнение реакции в ионной форме для процесса:



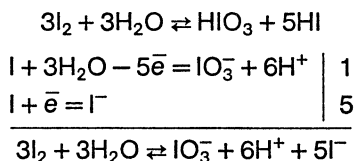
Схема



Ион $[\text{Cr}(\text{OH})_6]^{3-}$ — восстановитель, Br_2 — окислитель. Тогда

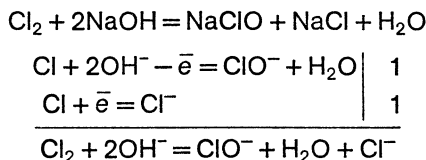


Иногда с помощью реакции среды можно изменить направление обратимой реакции. Действительно, реакция

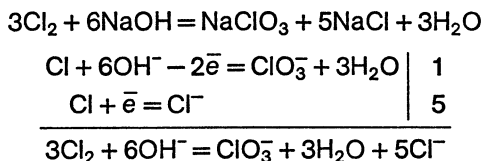


в щелочной среде протекает слева направо, в кислой — справа налево.

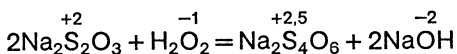
Часто на протекание процесса оказывает влияние концентрация вещества среды и температура. Так, реакция хлора с водой на холоде и с разбавленным раствором щелочи протекает с образованием гипохлоритов и хлоридов:



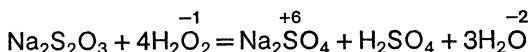
При нагревании до 100°C и с концентрированным раствором щелочи та же реакция протекает с образованием хлоратов и хлоридов:



На характер протекания реакции может оказывать влияние и катализатор. В присутствии катализатора ионов I^- реакция между тиосульфатом натрия $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ и пероксидом водорода H_2O_2 протекает следующим образом:



В присутствии же катализатора молибденовой кислоты H_2MoO_4 та же реакция протекает иначе:

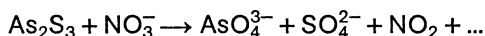


На направление и скорость окислительно-восстановительных реакций, как следует из рассмотренных примеров, влияют многие факторы: природа реагирующих веществ, характер среды, концентрация, температура, катализаторы и некоторые другие.

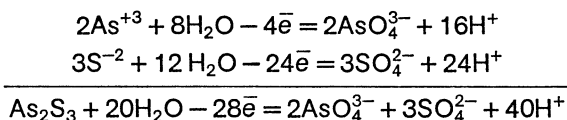
В заключение этой главы рассмотрим более сложные случаи составления уравнений окислительно-восстановительных реакций.

Пример 1. Составить уравнение реакции сульфида мышьяка (III) As_2S_3 с концентрированной азотной кислотой HNO_3 .

Так как продуктами реакции являются H_3AsO_4 , H_2SO_4 и NO_2 (см. табл. 3), то схему процесса можно написать так:

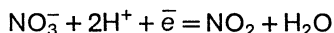


As_2S_3 — восстановитель, NO_3^- — окислитель. В этом случае, как видно из схемы процесса, в сульфиде мышьяка окисляются одновременно атомы с положительной и отрицательной степенями окисления:

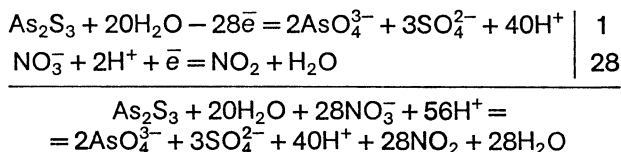


Это процесс окисления восстановителя (первая полуреакция).

Процесс восстановления окислителя (вторая полуреакция) записывают так:



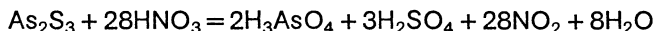
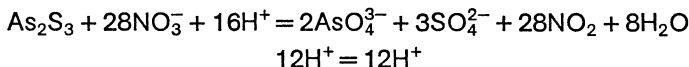
И далее:



Или после приведения подобных членов получим:

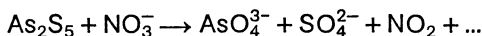


В молекулярной форме уравнение имеет вид:

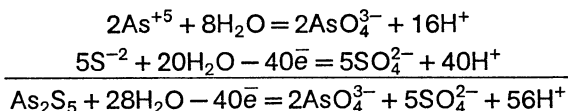


А каким будет уравнение реакции, если вместо сульфида мышьяка (III) As_2S_3 взять сульфид мышьяка (V) As_2S_5 ? В этом случае степень окисления серы та же ($n_s = -2$), а мышьяка — максимальная ($n_{\text{As}} = +5$). Степень окисления изменяется только у серы. И в этом случае As_2S_5 — восстановитель, NO_3^- — окислитель.

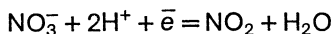
Схема процесса:



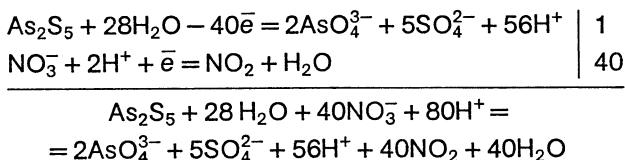
Первая полуреакция:



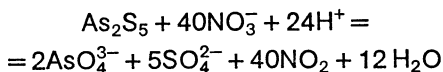
Вторая полуреакция:



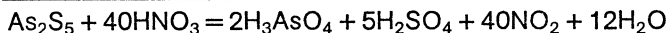
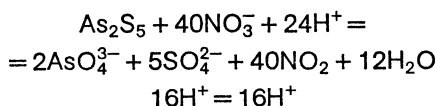
Уравнение реакции в ионной форме:



И, сокращая, получим:



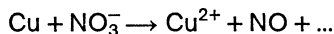
Уравнение реакции в форме:



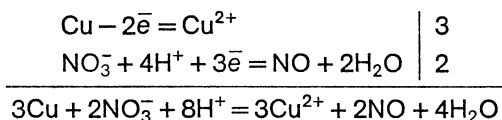
Проверка: в правой части атомов кислорода $12 + 2 \cdot 40 + 4 \cdot 5 + 4 \cdot 2 = 120$, в левой $3 \cdot 40 = 120$. Уравнение составлено правильно.

Пример 2. Составить уравнение реакции меди с разбавленной азотной кислотой HNO_3 .

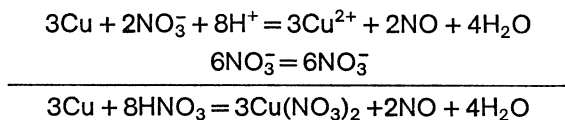
В этом случае окислитель расходуется также и на солеобразование. Схема процесса:



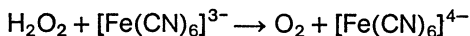
Составляем уравнение полуреакций и суммируем их:



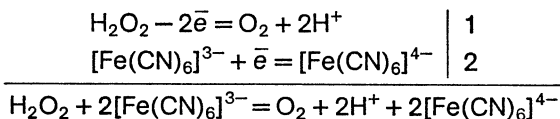
При составлении уравнения в молекулярной форме необходимо учесть, что на образование нитрата меди необходимо 6NO_3^- (на 3Cu^{2+}). Тогда



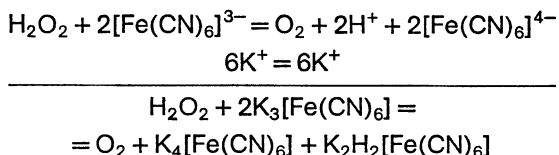
Пример 3. Составить уравнение реакции по схеме:



Запишем уравнение полуреакций с последующим суммированием их:



Уравнение в молекулярной форме:



В этом примере происходило изменение степени окисления центрального атома в соединении, т. е. комплексообразователя.

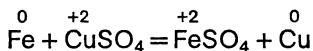
Глава IV

ОКИСЛИТЕЛЬНО-ВОССТАНОВИТЕЛЬНЫЕ ПОТЕНЦИАЛЫ

Теперь, когда мы ознакомились с сущностью окислительно-восстановительных реакций, возникают вопросы: почему одни из реакций окисления-восстановления протекают, а другие нет? Почему один и тот же окислитель реагирует с одним восстановителем и не реагирует с другим? Полностью ли всякий раз происходит превращение взятых в реакцию веществ? Какое влияние оказывает температура? Что именно, какая сила движет эти реакции? Чтобы ответить на эти вопросы, необходимо ознакомиться с некоторыми новыми понятиями.

§ 10. ГАЛЬВАНИЧЕСКИЙ ЭЛЕМЕНТ

Рассмотрим простой пример. Опустим железный гвоздь в голубой раствор сульфата меди. Через некоторое время гвоздь покроется налетом красноватой меди. Прошла обычная окислительно-восстановительная реакция:



Электроны от железа перешли к ионам меди, восстановили их в свободный металл, и в растворе остались ионы железа.

Однако опыт можно усложнить. Разделим эти процессы. Пусть электроны от железа потекут к ионам меди по металлическому проводнику. Для этого в стакан нальем раствор сульфата

железа (II) опустим железную пластинку, а в другой стакан нальем раствор сульфата меди (II) и опустим в него медную пластинку, соединим обе пластинки проводником, а оба сосуда электролитическим ключом (трубка с раствором соли), чтобы замкнуть цепь. Теперь мы по отклонению стрелки гальванометра можем судить: по цепи перемещаются заряды, т.е. идет ток. Таким образом, получился гальванический элемент — прибор, позволяющий получать электрический ток за счет реакции окисления-восстановления.

По такому же принципу был построен один из наиболее простых гальванических элементов — элемент Даниэля — Якоби. В нем соединяются пластинки из меди и цинка, при этом каждый из металлов опущен в раствор соответствующей соли: сульфата меди и сульфата цинка. (рис. 5).

Появление электрического тока в гальванических элементах объясняют следующим образом: металлы состоят из положительно заряженных ионов и общих для них валентных электронов, при этом заряды ионов уравниваются зарядами электронов. При погружении пластинки металла в воду диполи воды, как и в случае электролитической диссоциации любого электролита, поворачиваются отрицательными полюсами к ионам металла, находящимся на поверхности, «вытягивают» их в раствор (рис. 6). При этом в пластинке металла остаются лишние электроны, и металл заряжается отрицательно. Гидратированные положительные ионы притягиваются поверхностью пластинки, и на границе металла с раствором образуется двойной электрический слой

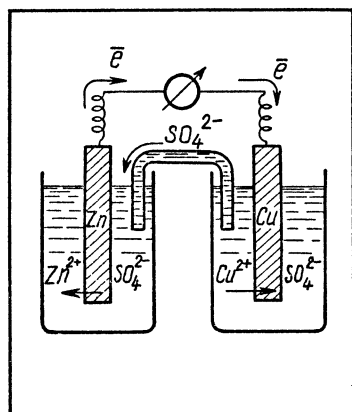
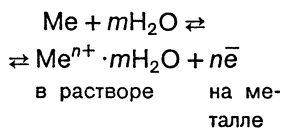


Рис. 5. Схема элемента Даниэля — Якоби

(рис. 7). Устанавливается подвижное равновесие: какие-то ионы металла переходят в раствор и в то же время такое же количество ионов из раствора оседает в металле. Схематически это можно выразить уравнением:



Когда установится равновесие, на границе металла и раствора возникает разность

потенциалов (скачок потенциала). Эту разность потенциала и называют *равновесным электродным потенциалом металла*. Если металл поместить в раствор соли этого металла, где уже имеются в растворе его гидратированные ионы, то, очевидно, равновесие сдвинется влево, скачок потенциала будет меньше и тем меньше, чем больше концентрация соли. В этом случае металл зарядится менее отрицательно, но равновесие наступает быстрее. Равновесный потенциал металла в растворе соли того же металла обычно записывают так: Fe^{2+}/Fe , Cu^{2+}/Cu и т. д.

Металл, погруженный в раствор электролита, принято называть электродом, обратимым относительно катиона.

Если погрузить малоактивный металл в раствор с большой концентрацией ионов металла, то в этом случае неметалл посылает в раствор ионы, а часть катионов теряет свою гидратную оболочку и переходит из раствора в кристаллическую решетку металла, заряжая его положительно; раствор же заряжается отрицательно за счет избытка анионов соли. И в этом случае на границе соприкосновения металла и раствора возникает двойной электрический слой, а значит, и определенная разность потенциалов. Вообще при погружении металлов в растворы их солей менее активные из них заряжаются положительно.

Если отводить накопившиеся электроны с активного металла, то все больше и больше ионов металла будет покидать кристаллическую решетку и переходить в раствор. Для того чтобы был возможен отвод электронов, необходимо данный электрод соединить проводником с другим электродом, потенциал которого

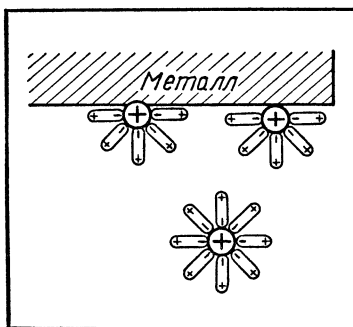


Рис. 6. Схема взаимодействия металла с диполями молекул воды.

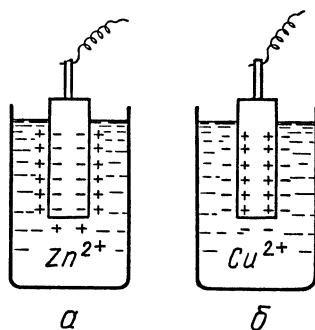


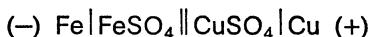
Рис. 7. Схема возникновения электродного потенциала:
а — активного металла; б — малоактивного металла

имеет иное значение, и замкнуть цепь электрическим ключом.

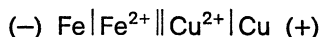
Гальванический элемент состоит из двух полуэлементов: в первом протекает процесс окисления металла (отдача электронов), во втором — процесс восстановления ионов (присоединение электронов).

Гальванический элемент обычно записывают в виде краткой схемы, где слева помещают более отрицательный электрод, вертикальной чертой показывают скачок потенциала и указывают электролит, справа — более положительный электрод. Две черты обозначают границу между растворами.

Например, схему приведенного нами элемента надо записать так:



или кратко



Железный электрод — источник электронов, поступающих во внешнюю цепь, считается отрицательным, а медный электрод — положительным.

Следует различать знаки электродов и их названия. Названия электродам даются в соответствии с процессами, которые на них протекают: электрод, на котором протекает процесс окисления, называется *анодом*, а электрод, на котором протекает процесс восстановления, называется *катодом*. В рассматриваемом элементе железо — анод, медь — катод.

§ 11. СТАНДАРТНЫЕ ЭЛЕКТРОДНЫЕ ПОТЕНЦИАЛЫ МЕТАЛЛОВ

Чтобы сравнить между собой способность каждого металла отдавать электроны, следует измерять электродвижущую силу электродов в паре с электродом сравнения — *стандартным водородным электродом* (рис. 8). Он состоит из платиновой пластинки, покрытой платиновой чернью (электролитически осажденной платиной), которая адсорбирует газообразный водород, поступающий из баллона. Электрод погружен в 1 М водный раствор серной кислоты и омывается струей водорода под атмосферным давлением (101 325 Па). Величину потенциала такого электрода условно принимают за нуль (при всех значениях температур). Условия, при которых проводится измерение ЭДС в этом случае, должны быть всегда одинаковыми: температура

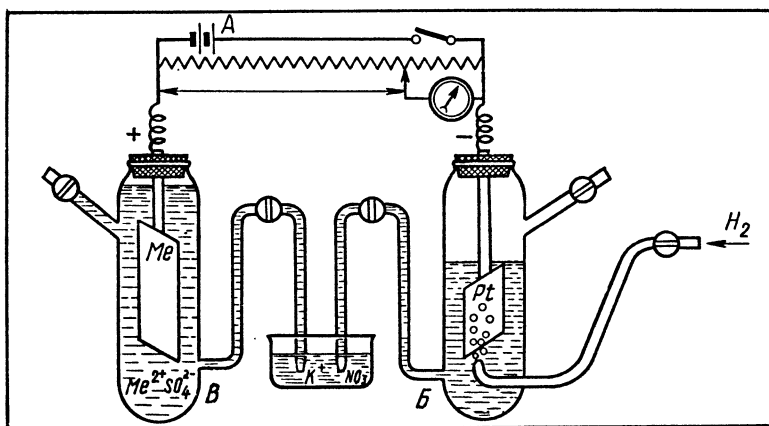


Рис. 8. Гальваническая цепь для измерения ЭДС: А — аккумулятор; Б — водородный электрод; В — электрод, потенциал которого измеряется.

25°C, давление газов в **101 325 Па** и активность ионов, равная единице. Такие условия опыта называются *стандартными*.

А что такое активность? *Активностью* иона или молекулы называется их концентрация, соответственно которой они взаимодействуют в химических реакциях. Сильные электролиты в водных растворах нацело диссоциируют на ионы. Между противоположно заряженными ионами действуют электростатические силы притяжения. В результате каждый ион окружается «ионной атмосферой», состоящей из ионов противоположного заряда, что уменьшает его подвижность.

Межионные силы понижают активность ионов, и последние в реакциях проявляют себя так, будто их концентрация меньше действительной концентрации. Для учета этого влияния и ввели термин «активность». Например, активность ионов Na^+ и Cl^- в 1 М растворе равна 0,65 моль/л. Это означает, что ионы действуют так, будто их концентрация равна не 1 моль/л, а 0,65 моль/л. Активность обозначается буквой α и имеет ту же размерность, что и концентрация.

Отношение активности (α) к концентрации (c) называется *коэффициентом активности* (γ), т. е.

$$\frac{\alpha}{c} = \gamma, \text{ или } \alpha = \gamma \cdot c$$

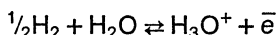
Коэффициент активности определяется опытным путем. Если коэффициент активности меньше единицы ($\gamma \leq 1$), то действия ионов стеснены и активность меньше концентрации ($\alpha \leq c$).

В растворах слабых электролитов и в очень разбавленных растворах сильных электролитов коэффициент активности равен единице ($\gamma = 1$), движения ионов не стеснены и активность равна концентрации.

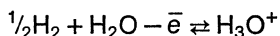
На практике применяют среднее значение коэффициентов активностей. Умножая их на концентрацию, получают активность электролита или активность его ионов.

Как правило, активность не равна концентрации. Применять значение концентрации при расчетах можно только в случае разбавленных растворов, где расхождение не сказывается ощутимо на результатах. В строгих и точных расчетах принято пользоваться значениями не концентраций, а активностей, поэтому в стандартном водородном электроде указывается не концентрация ионов водорода, а их активность.

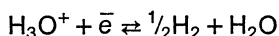
Возникновение электродного потенциала стандартного водородного электрода можно представить так: платиновая пластинка насыщается водородом. Молекулы водорода распадаются на атомы, которые адсорбируются на поверхности пластинки. С известным приближением можно представить, что электрод сделан из водорода, который в дальнейшем ведет себя как металл. На границе раздела фаз устанавливается равновесие:



Когда стандартный водородный электрод соединяется с электродом, окисляющимся труднее водорода, на нем протекает процесс:

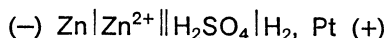


При соединении стандартного водородного электрода с электродом, окисляющимся легче водорода, на нем протекает процесс разряда ионов гидроксония:

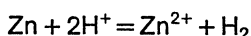


Если пластинку металла, погруженную в раствор его соли, с активностью ионов, равной единице, соединить электролитическим ключом со стандартным водородным электродом, то получится гальванический элемент. Электродвижущая сила его, измеренная при температуре 25 °С, и будет являться *величиной стандартного электродного потенциала* данного металла, так как стандартный потенциал водородного электрода был условно принят равным нулю. Стандартный электродный потенциал обозна-

чают E_0 . Так, если в качестве электрода взять цинк и соединить со стандартным водородным электродом, то схему гальванического элемента можно записать:



В таком элементе протекает реакция:

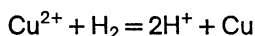


Электроны во внешней цепи переходят от цинкового к водородному электроду. Стандартный электродный потенциал цинкового электрода равен $-0,76 \text{ В}$.

При тех же условиях и в сочетании со стандартным водородным электродом можно взять медный электрод, получим гальванический элемент:



Его электродвижущая сила, а следовательно, и стандартный электродный потенциал меди равны $+0,34 \text{ В}$. В этом случае протекает реакция:



Электроны во внешней цепи будут двигаться от водородного электрода к медному.

Из этих примеров легко сделать вывод, что стандартные потенциалы электродов, посылающие электроны к водородному электроду, имеют знак «минус», а принимающие электроны от него — знак «плюс».

Располагая металлы в порядке возрастания *стандартных электродных потенциалов*, получают ряд стандартных электродных потенциалов (табл. 4), или ряд напряжений (но это не точное название!).

Стандартные электродные потенциалы характеризуют химические свойства металлов. Чем меньше алгебраическая величина потенциала, тем металл химически активнее, тем он легче окисляется и труднее восстанавливается из своих ионов. Все металлы с более отрицательным электродным потенциалом, чем потенциал у водорода, вытесняют его из разбавленных кислот (типа серной или соляной, анионы которых не проявляют окислительных свойств).

Каждый металл вытесняет (восстанавливает) все другие металлы, имеющие более высокий электродный потенциал, из

Таблица 4. Стандартные электродные потенциалы металлов

Электрод	Электродная реакция	E° , В
Li ⁺ / Li	$\text{Li}^{+} + \bar{e} \rightleftharpoons \text{Li}$	–3,045
K ⁺ / K	$\text{K}^{+} + \bar{e} \rightleftharpoons \text{K}$	–2,925
Rb ⁺ / Rb	$\text{Rb}^{+} + \bar{e} \rightleftharpoons \text{Rb}$	–2,925
Cs ⁺ / Cs	$\text{Cs}^{+} + \bar{e} \rightleftharpoons \text{Cs}$	–2,923
Ca ²⁺ / Ca	$\text{Ca}^{2+} + 2\bar{e} \rightleftharpoons \text{Ca}$	–2,866
Na ⁺ / Na	$\text{Na}^{+} + \bar{e} \rightleftharpoons \text{Na}$	–2,714
Mg ²⁺ / Mg	$\text{Mg}^{2+} + 2\bar{e} \rightleftharpoons \text{Mg}$	–2,363
Al ³⁺ / Al	$\text{Al}^{3+} + 3\bar{e} \rightleftharpoons \text{Al}$	–1,662
Zn ²⁺ / Zn	$\text{Zn}^{2+} + 2\bar{e} \rightleftharpoons \text{Zn}$	–0,763
Cr ³⁺ / Cr	$\text{Cr}^{3+} + 3\bar{e} \rightleftharpoons \text{Cr}$	–0,744
Fe ²⁺ / Fe	$\text{Fe}^{2+} + 2\bar{e} \rightleftharpoons \text{Fe}$	–0,440
Cd ²⁺ / Cd	$\text{Cd}^{2+} + 2\bar{e} \rightleftharpoons \text{Cd}$	–0,403
Co ²⁺ / Co	$\text{Co}^{2+} + 2\bar{e} \rightleftharpoons \text{Co}$	–0,277
Ni ²⁺ / Ni	$\text{Ni}^{2+} + 2\bar{e} \rightleftharpoons \text{Ni}$	–0,250
Sn ²⁺ / Sn	$\text{Sn}^{2+} + 2\bar{e} \rightleftharpoons \text{Sn}$	–0,136
Pb ²⁺ / Pb	$\text{Pb}^{2+} + 2\bar{e} \rightleftharpoons \text{Pb}$	–0,126
H ⁺ / $\frac{1}{2}\text{H}_2$, Pt	$\text{H}^{+} + \bar{e} \rightleftharpoons \frac{1}{2}\text{H}_2$	±0,000
Cu ²⁺ / Cu	$\text{Cu}^{2+} + 2\bar{e} \rightleftharpoons \text{Cu}$	+0,337
Hg ₂ ²⁺ / 2Hg	$\text{Hg}_2^{2+} + 2\bar{e} \rightleftharpoons 2\text{Hg}$	+0,798
Ag ⁺ / Ag	$\text{Ag}^{+} + \bar{e} \rightleftharpoons \text{Ag}$	+0,799
Au ³⁺ / Au	$\text{Au}^{3+} + 3\bar{e} \rightleftharpoons \text{Au}$	+1,499

растворов их солей. Чем больше разность стандартных электродных потенциалов у двух металлов, тем большая ЭДС будет у гальванического элемента, построенного из них.

ЭДС любого гальванического элемента можно вычислить по разности стандартных электродных потенциалов E_0 . При этом следует иметь в виду, что ЭДС всегда положительная величина. Поэтому надо из потенциала электрода, имеющего большую алгебраическую величину, вычитать потенциал электрода, алгебраическая величина которого меньше.

В качестве примера вычислим ЭДС элемента, составленного из электродов цинка и меди, в растворах их солей при стандартных условиях. Находим в таблице 4 стандартные электродные потенциалы:

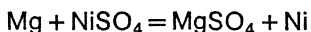
$$E^{\circ}_{\text{Zn}^{2+}|\text{Zn}} = -0,763 \text{ В}, \quad E^{\circ}_{\text{Cu}^{2+}|\text{Cu}} = +0,337 \text{ В}$$

Тогда

$$E = E^0_{\text{Cu}^{2+}|\text{Cu}} - E^0_{\text{Zn}^{2+}|\text{Zn}} = 0,337 - (-0,763) = 1,1 \text{ В}$$

Электроны будут переходить от металла с более отрицательным потенциалом к металлу с более положительным потенциалом.

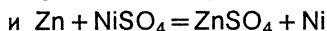
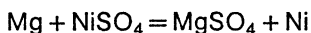
Таким образом, можно решить вопрос о взаимодействии металла с раствором соли другого металла. Будет ли взаимодействовать магний с раствором сульфата никеля? Магний имеет стандартный электродный потенциал, равный $-2,363 \text{ В}$, а никель, равный $-0,250 \text{ В}$. У магния электродный потенциал более отрицательный. Таким образом, магний — более сильный восстановитель, чем никель, и, следовательно, от него электроны будут переходить к ионам никеля:



ЭДС элемента, в котором протекает реакция $\text{Mg} + \text{Ni}^{2+} = \text{Mg}^{2+} + \text{Ni}$, положительна:

$$E = -0,250 - (-2,363) = +2,113 \text{ В}$$

Если надо решить вопрос, какой из металлов — магний или цинк — будет более энергично вытеснять никель из его соли, то следует сопоставить ЭДС двух реакций:



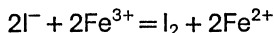
В первой из них ЭДС $E_1 = 2,113 \text{ В}$, а во второй ЭДС $E_2 = -0,250 - (-0,763) = 0,513 \text{ В}$. Отсюда видно, что ЭДС во второй реакции также положительна, следовательно, реакция пойдет в сторону вытеснения никеля. Однако ЭДС второй реакции в четыре раза меньше, чем ЭДС первой. Взаимодействие цинка с сульфатом никеля должно проходить менее интенсивно. В обоих случаях в результате реакции получился более слабый восстановитель (с более положительным потенциалом), чем магний и цинк, — никель — и более слабые окислители, чем ионы Ni^{2+} , — ионы Mg^{2+} и Zn^{2+} .

Отсюда следует вывод, что окислительно-восстановительные реакции всегда протекают в сторону образования более слабых окислителей и восстановителей.

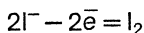
§ 12. ОКИСЛИТЕЛЬНО-ВОССТАНОВИТЕЛЬНЫЕ ПОТЕНЦИАЛЫ

Обычно материал электродов гальванических элементов при протекании реакции окисления-восстановления изменяется.

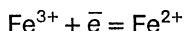
Однако могут быть построены и такие гальванические элементы, материал электродов которых не претерпевает изменений. Например, в гальваническом элементе на основе реакции



электродом служит платина. Этот элемент состоит из двух полуэлементов, в растворе первого из которых протекает реакция:



и платиновый электрод заряжается отрицательно, а в растворе второго — реакция:



и платиновый электрод заряжается положительно.

В любом полуэлементе наряду с окислителем или восстановителем имеются образуемые им вещества. Они составляют окислительно-восстановительные системы, или пары. Так, в первом полуэлементе такой системой (парой) является $\text{I}_2/2\text{I}^-$, где I_2 — окисленная форма, 2I^- — восстановленная. Во втором полуэлементе такой системой является $\text{Fe}^{3+}|\text{Fe}^{2+}$.

Потенциал, возникающий в полуэлементе в результате окислительно-восстановительной реакции, называется окислительно-восстановительным.

Очевидно, ЭДС гальванического элемента обусловлена величинами окислительно-восстановительных потенциалов в полуэлементах.

Величина и знак окислительно-восстановительного потенциала зависят от свойств данной системы и от отношения концентраций окисленной и восстановленной форм.

Для сравнения потенциалов электродов берут отношение $\frac{\alpha_{\text{окисл}}}{\alpha_{\text{восст}}}$, т. е. одинаковые активности окисленной и восстановленной форм (например, каждая 1 моль/л). При этом условии получают стандартный потенциал E^0 .

Потенциал системы, измеренный по отношению к водородному электроду, принятому за нуль, при условии, если отношение активностей окисленной и восстановленной форм равно еди-

нице, называется *стандартным окислительно-восстановительным потенциалом*.

Так, если при указанных условиях составить гальванический элемент из системы $\text{MnO}_4^- + 8\text{H}^+ | \text{Mn}^{2+} + 4\text{H}_2\text{O}$ и водородного электрода, то стандартный окислительно-восстановительный потенциал будет равен +1,51В.

Стандартные электродные потенциалы окислительно-восстановительных систем (табл. 5) и металлов (табл. 4) связаны между собой. Величины их потенциалов отнесены к стандартному водородному электроду. Металлы, погруженные в растворы своих солей (при $\alpha = 1$), представляют собой аналогичные окислительно-восстановительные системы. Поэтому часто таблицы 4 и 5 объединены в одну таблицу.

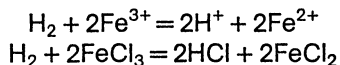
Иногда окислительно-восстановительные потенциалы называются *окислительными потенциалами*.

Рассмотрим еще пример окислительно-восстановительного электрода, в котором металлы также не участвуют в электродных реакциях, а являются лишь передатчиками электронов между ионами электролитов.

В стакан сольем растворы хлорида железа (II) и хлорида железа (III) и погрузим туда платиновую пластинку. По таблице 5 находим, что потенциал «железного» окислительно-восстановительного электрода более положительный (+0,771 В), чем водородного электрода, потенциал которого равен нулю. ЭДС элемента, составленного из стандартного окислительно-восстановительного «железного» электрода и стандартного водородного электрода, положительна и равна:

$$E = E_{\text{Fe}^{3+}|\text{Fe}^{2+}}^0 - E_{\text{H}^+|\text{H}_2} = +0,771\text{В}$$

Следовательно, электроны водорода будут переходить к ионам Fe^{3+} , превращая их в ионы Fe^{2+} . И так будет продолжаться до тех пор, пока все ионы Fe^{3+} не перейдут в ионы Fe^{2+} . В первом полуэлементе: $\text{H}_2 - 2\bar{e} = 2\text{H}^+$. Во втором полуэлементе: $\text{Fe}^{3+} + \bar{e} = \text{Fe}^{2+}$. Суммарное уравнение реакции:



Хлорид-ионы переходят по электролитическому мостику к водородному электроду.

В этом случае, чтобы получить величину стандартного электродного потенциала, надо взять отношение активностей ионов

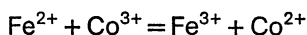
Таблица 5. Стандартные окислительно-восстановительные потенциалы при 25 °С

Электроды	Электродная реакция	E^0 , В
S, S^{2-} (Pt)	$S + 2\bar{e} \rightarrow S^{2-}$	-0,48
Sn^{4+} , Sn^{2+} (Pt)	$Sn^{4+} + 2\bar{e} \rightarrow Sn^{2+}$	+0,15
Cu^{2+} , Cu^+ (Pt)	$Cu^{2+} + \bar{e} \rightarrow Cu^+$	+0,153
$[Fe(CN)_6]^{3-}$, $[Fe(CN)_6]^{4-}$ (Pt)	$[Fe(CN)_6]^{3-} + \bar{e} \rightarrow [Fe(CN)_6]^{4-}$	+0,36
O_2 , OH^- (Pt)	$\frac{1}{2}O_2 + H_2O + 2\bar{e} \rightarrow 2OH^-$	+0,401
I_2 , I^- (Pt)	$\frac{1}{2}I_2 + \bar{e} \rightarrow I^-$	+0,536
MnO_4^- , MnO_4^{2-} (Pt)	$MnO_4^- + \bar{e} \rightarrow MnO_4^{2-}$	+0,564
Fe^{3+} , Fe^{2+} (Pt)	$Fe^{3+} + \bar{e} \rightarrow Fe^{2+}$	+0,771
$2Hg^{2+}$, Hg_2^{2+} (Pt)	$2Hg^{2+} + 2\bar{e} \rightarrow Hg_2^{2+}$	+0,910
H^+ , NO_3^- , HNO_2 (Pt)	$NO_3^- + 3H^+ + 2\bar{e} \rightarrow HNO_2 + H_2O$	+0,94
H^+ , NO_3^- , NO (Pt)	$NO_3^- + 4H^+ + 4\bar{e} \rightarrow NO + 2H_2O$	+0,96
H^+ , HNO_2 , NO (Pt)	$HNO_2 + H^+ + \bar{e} \rightarrow NO + H_2O$	+1,00
$Br_{2(ж)}$, Br^- (Pt)	$Br_2 + 2\bar{e} \rightarrow 2Br^-$	+1,065
H^+ , IO_3^- , I_2 (Pt)	$IO_3^- + 6H^+ + 5\bar{e} \rightarrow \frac{1}{2}I_2 + 3H_2O$	+1,195
$Cl_{2(г)}$, Cl^- (Pt)	$\frac{1}{2}Cl_2 + \bar{e} \rightarrow Cl^-$	+1,360
H^+ , $Cr_2O_7^{2-}$, Cr^{3+} (Pt)	$Cr_2O_7^{2-} + 14H^+ + 6\bar{e} \rightarrow 2Cr^{3+} + 7H_2O$	+1,36
H^+ , MnO_4^- , Mn^{2+} (Pt)	$MnO_4^- + 8H^+ + 5\bar{e} \rightarrow Mn^{2+} + 4H_2O$	+1,51
PbO_2 , H^+ , SO_4^{2-} , $PbSO_4$ (Pt)	$PbO_2 + 4H^+ + SO_4^{2-} + 2\bar{e} \rightarrow PbSO_4 + 2H_2O$	+1,685
H^+ , H_2O_2 (Pt)	$H_2O_2 + 2H^+ + 2\bar{e} \rightarrow 2H_2O$	+1,77
Co^{3+} , Co^{2+} (Pt)	$Co^{3+} + \bar{e} \rightarrow Co^{2+}$	+1,82
$F_{2(г)}$, F^- (Pt)	$\frac{1}{2}F_2 + \bar{e} \rightarrow F^-$	+2,87

Fe^{3+} и Fe^{2+} , равное единице, т. е. ионы должны иметь одинаковые активности. Теперь соединим «железный» электрод с электродом, имеющим большую алгебраическую величину стандартного электродного потенциала, например с электродом

Co^{3+} , Co^{2+} (Pt)

В таблице 5 находим, что окислительно-восстановительный потенциал «кобальтового» электрода имеет значение +1,82 В, «железного» электрода +0,771 В. Следовательно, «железный» электрод по отношению к «кобальтовому» окажется отрицательным полюсом, от него электроны будут переходить на «кобальтовый» электрод, и будут осуществляться реакции. В первом полуэлементе $\text{Fe}^{2+} - \bar{e} = \text{Fe}^{3+}$. Во втором полуэлементе $\text{Co}^{3+} + \bar{e} = \text{Co}^{2+}$, суммарное уравнение реакции:



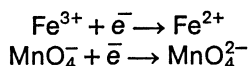
ЭДС этой реакции положительна и равна:

$$E = +1,82 - (+0,771) = 1,049 \text{ В}$$

Так по вычисленной ЭДС, т. е. разности стандартных электродных потенциалов окислителя и восстановителя, определяется *направление* реакции.

Следует заметить, что стандартные электродные потенциалы служат мерой окислительно-восстановительной способности веществ в реакциях, протекающих в водных растворах. Чем больше эта величина, тем больше их окислительные свойства. Например, для системы $\text{F}_2 | \text{F}^-$ $E^0 = 2,87 \text{ В}$, т. е. фтор является самым сильным окислителем, а ион F^- — наиболее слабым восстановителем (табл. 5). Для системы $\text{Li}^+ | \text{Li}$ (табл. 4) $E^0 = -3,045 \text{ В}$. Это означает, что литий является энергичным восстановителем, он легче отдает электрон, превращаясь в ион Li^+ . Однако ион Li^+ является очень слабым окислителем, он обладает весьма малым сродством к электрону.

Окислительно-восстановительные электроды, в которых реакция сводится лишь к перемене степени окисления ионов и не изменяется их состав, относятся к простым, например:



Если обозначить окисленную форму через окисл. (в приведенных примерах Fe^{3+} и MnO_4^-), а восстановленную через восст. (Fe^{2+} и MnO_4^{2-}), то все эти реакции можно выразить так:

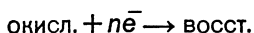
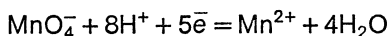


Схема простого электрода: окисл., восст. (Pt).

На сложных окислительно-восстановительных электродах протекают реакции с изменением степени окисления реагирую-

щих ионов или атомов и их состава. В реакциях такого рода обычно участвуют ионы H^+ и молекулы H_2O . Схема сложного электрода: окисл., воспт., H^+ (Pt). Примером может служить система из ионов MnO_4^- и Mn^{2+} . Схема электрода: MnO_4^- , Mn^{2+} , H^+ (Pt).

Электродная реакция:



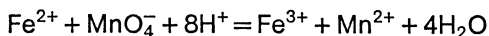
Без участия ионов H^+ восстановление ионов MnO_4^- в ионы Mn^{2+} оказывается невозможным, поэтому для проведения реакции к перманганату добавляют кислоту.

§ 13. НАПРАВЛЕНИЕ РЕАКЦИЙ

Для реакций, которые протекают с участием ионов H^+ , окислительно-восстановительный потенциал («редокс» — потенциал, «ред» — восстановление, «окс» — окисление) будет зависеть от активности ионов H^+ . Стандартный окислительно-восстановительный потенциал «марганцевого» электрода равен +1,51 В при условии, что активности ионов MnO_4^- и Mn^{2+} равны, а активность ионов H^+ равна 1 моль/л.

Соединим теперь этот электрод с «железным» окислительно-восстановительным электродом (оба взяты при стандартных условиях). Можно сказать, что электроны перейдут от ионов Fe^{2+} к ионам MnO_4^- , что на «железном» электроде пойдет реакция окисления, а на «марганцевом» — восстановления, что ионы MnO_4^- будут окислять ионы Fe^{2+} .

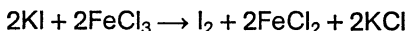
Направление реакций будет следующим:



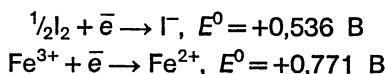
Значение ЭДС реакции положительно:

$$\begin{aligned} E &= E_{H^+, MnO_4^-, Mn^{2+}}^0 (Pt) - E_{Fe^{3+}, Fe^{2+}}^0 (Pt) = \\ &= 1,51 - (-0,771) = 2,281 \text{ В} \end{aligned}$$

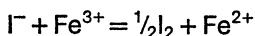
Ответим на вопрос: почему один и тот же окислитель реагирует с одним восстановителем и не реагирует с другим? Почему, например, хлорид железа (III) $FeCl_3$ окисляет иодид калия KI и не окисляет бромид калия KBr ? Для этого вычислим ЭДС реакции, идущей по схеме:



Для электродных реакций находим стандартные окислительно-восстановительные потенциалы (по табл. 5):



ЭДС реакции



будет равна:

$$E_1 = 0,771 - 0,536 = 0,235 \text{ В}$$

ЭДС имеет положительное значение. Следовательно, реакция будет идти в сторону образования свободного иода и ионов железа (II).

Расчитаем ЭДС реакции, которая предположительно выражена схемой:



Для электродной реакции $\frac{1}{2}\text{Br}_2 + \bar{e} \rightarrow \text{Br}^-$; $E^0 = 1,065 \text{ В}$, для электродной реакции $\text{Fe}^{3+} + \bar{e} \rightarrow \text{Fe}^{2+}$; $E^0 = +0,771 \text{ В}$. Тогда ЭДС реакции равна:

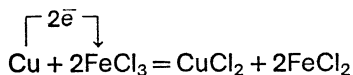
$$E_2 = 0,771 - 1,065 = -0,294 \text{ В}$$

Отрицательное значение ЭДС показывает, что хлорид железа FeCl_3 не будет окислять бромид калия KBr .

В технике часто приходится подбирать нужные окислители, например при изготовлении радиотехнических печатных схем. Сложный монтаж при помощи проводов заменяют пластинкой (платой) из электроизоляционного материала, на которую наносятся тонкие металлические полоски (проводники) и слои. Они-то и служат для электрического соединения различных деталей, узлов и приборов.

Обычно на покрытую медной фольгой плату наносят слой фотоэмульсии. С помощью различных способов, например фотолитографии, воспроизводится рисунок печатной схемы. Линии проводников покрываются защитной пленкой, а остальные участки фольги удаляют. Наиболее рациональным способом травления, совершенно не связанным с выделением вредных для здоровья газов, является обработка фольги водным раствором хлорида железа (III).

Протекает процесс разрушения незащищенных участков медной фольги:



Удаленная часть медной фольги превращается в водный раствор хлорида меди.

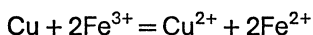
Процесс травления, т. е. удаления части металла с поверхности, мы привыкли связывать с обработкой металла кислотой (обычно соляной). Но медь с соляной кислотой не реагирует. Почему же оказалось возможным травить медь раствором хлорида железа (III)?

Найдем стандартный электродный потенциал меди (табл. 4) $+0,337 \text{ В}$ и стандартный окислительно-восстановительный потенциал системы $\text{Fe}^{3+}|\text{Fe}^{2+}$ (табл. 5) $+0,771 \text{ В}$.

Расчет ЭДС для этой пары электродов дает положительную величину:

$$E = 0,771 - 0,337 = +0,434 \text{ В}$$

Следовательно, протекает реакция окисления меди:

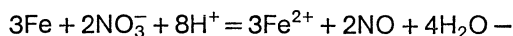


Такой способ травления для пластинок из серебра непригоден, так как при этом получается отрицательное значение ЭДС:

$$E = E_{\text{Fe}^{3+}|\text{Fe}^{2+}}^0 - E_{\text{Ag}^+|\text{Ag}}^0 = 0,771 - 0,799 = -0,028 \text{ В}$$

Итак, реакция протекает самопроизвольно в прямом направлении, если ее электродвижущая сила положительна. Если ЭДС окажется отрицательной, то реакция идет в обратном направлении. Однако следует оговориться, что здесь указывается направление реакции только в водных растворах при стандартных условиях (т. е. при температуре 25°C и активности ионов, равной единице) и не учитывается скорость реакции. Иногда реакция протекает так медленно, что практически ее не проводят.

Например, ЭДС реакции между железом и разбавленной азотной кислотой



величина положительная:

$$E = +0,96 - (-0,44) = 1,40 \text{ В},$$

но практически газ NO не выделяется, потому что реакция идет слишком медленно.

Если же реакция протекает с участием или образованием твердых веществ, то часто приходится считаться со скоростью перемещения ионов из глубины раствора к поверхности твердого тела или со скоростью отвода полученных продуктов.

При взаимодействии железа с концентрированной азотной кислотой на поверхности железа образуется прочная пленка продуктов реакции, которая замедляет поступление к железу ионов из раствора. Реакция практически не происходит, и поэтому концентрированную азотную кислоту перевозят в железных цистернах.

Чтобы полностью охарактеризовать реакцию, надо знать степень протекания ее, т. е. сколько взятого вещества превратится в продукты реакции.

Глава V

УПРАВЛЕНИЕ РЕАКЦИЯМИ

С помощью химической термодинамики можно, не прибегая к сложному эксперименту, рассчитать, при каких условиях будет протекать та или иная химическая реакция, какое количество взятых веществ превратится в нужный для нас продукт, как направить реакцию в ту или иную сторону.

§ 14. ХИМИЧЕСКОЕ РАВНОВЕСИЕ

Напомним о скорости химических реакций. Химическое взаимодействие веществ возникает при столкновении молекул этих веществ. Число успешных столкновений пропорционально количеству молекул в единице объема, т. е. концентрации. В процессе реакции концентрации веществ изменяются: концентрации реагирующих веществ будут уменьшаться, а концентрации продуктов реакции — увеличиваться.

Под скоростью химической реакции понимают изменение концентрации одного из реагирующих веществ или одного из продуктов реакции в единицу времени в неизменном объеме. При этом безразлично, о каком из участвующих в реакции веществ идет речь: все они связаны между собой уравнением реакции,

а потому по изменению концентрации одного из веществ можно судить о соответствующих изменениях концентрации всех остальных.

Обычно концентрацию с выражают в молях на литр (моль/л), а время в секундах или минутах.

Скорость реакции зависит от природы реагирующих веществ, их концентрации, температуры, присутствия катализаторов, а также от некоторых других причин, например: от радиоактивного облучения, от давления — в случае реакций между газами, от поверхности реагирующих веществ — в случае твердых веществ. Твердые вещества реагируют только с поверхности, поэтому скорость реакции в этом случае зависит не от концентрации, а от величины поверхности твердого тела.

При взаимодействии двух веществ А и В скорость реакции (v) вычисляется по уравнению:

$$v = k \cdot c_A \cdot c_B,$$

где k — коэффициент пропорциональности, называемый *константой скорости реакции* и учитывающий природу реагирующих веществ и температуру реакции; c_A и c_B — молярные концентрации веществ.

Если взаимодействие двух веществ протекает при таком соотношении, что на m молекул вещества А приходится n молекул вещества В, то для взаимодействия $mA + nB$ скорость реакции выразится уравнением:

$$v = k \cdot c_A^m \cdot c_B^n,$$

т. е. *скорость реакции пропорциональна произведению концентраций реагирующих веществ, возведенных в степени их стехиометрических коэффициентов.*

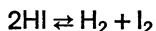
Практически, однако, сумма этих степеней не бывает более трех, так как трудно предположить, чтобы одновременно столкнулось более трех активных молекул и столкновение привело бы к реакции. Такое кажущееся несоответствие с практическими данными объясняется тем, что многие реакции протекают в несколько стадий, распадаются на несколько более простых последовательных процессов. Для каждого из них в отдельности справедливо приведенное уравнение.

Теперь о химическом равновесии.

Реакции, которые протекают в одном направлении и при обычных условиях практически идут до конца, называются *необратимыми*. Их не так много.

Реакции, протекающие одновременно в двух взаимно противоположных направлениях, называются *обратимыми*.

При разложении иодоводорода



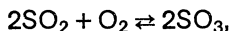
сначала будут образовываться иод и водород, но их молекулы, беспорядочно сталкиваясь, могут снова давать иодоводород. Когда скорости прямой (разложения HI) и обратной (образования HI) реакций станут равны, наступит состояние химического равновесия.

Химическое равновесие — такое состояние системы реагирующих веществ, при котором скорости прямой и обратной реакций равны между собой. Поэтому такое равновесие называется подвижным или *динамическим равновесием*. В реагирующей смеси видимых изменений не происходит: концентрации реагирующих веществ как исходных, так и образующихся, остаются строго постоянными, они называются *равновесными*.

На состояние химического равновесия влияют концентрация реагирующих веществ, температура и давление для газообразных веществ. При изменении одного из этих параметров равновесие нарушается и концентрация всех реагирующих веществ будет изменяться до тех пор, пока не установится химическое равновесие, но уже при иных значениях равновесных концентраций. Подобный переход реакционной системы от одного состояния равновесия к другому называется *смещением* (или *сдвигом*) химического равновесия.

Направление смещения химического равновесия при изменении концентрации, температуры и давления определяется *принципом Ле Шателье*. Согласно этому принципу, если изменить одно из условий, при которых обратимая химическая реакция находится в состоянии равновесия, то равновесие смещается в направлении реакции, противодействующей этому изменению. Так, если повысить температуру эндотермической реакции разложения иодоводорода, то равновесие сместится вправо, т. е. в сторону образования водорода и иода. Если же понизить температуру, равновесие сместится влево, возрастет концентрация иодоводорода.

Реакция, выражающаяся уравнением:

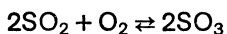


экзотермическая — при образовании оксида серы (VI) SO_3 выделяется теплота. При повышении температуры равновесие смещается влево, т. е. протекает обратная реакция (происходит образование оксида серы (IV) и кислорода), а при понижении температуры — прямая реакция, пока вновь не установится равновесие.

При увеличении давления равновесие смещается в сторону образования веществ, которые занимают меньший объем при той же температуре, так как при этом давление уменьшается. Понятно, что изменение давления может вызывать значительное смещение равновесия только в том случае, если реакция протекает в газообразном состоянии.

В замкнутом пространстве (например, в закрытом сосуде, реакторе, аппарате) при постоянной температуре изменение давления в результате реакции может произойти только в том случае, если реакция протекает при изменении общего числа молей газообразных веществ. Если образуется меньше молекул газообразных веществ, чем вступило в реакцию, то это вызовет понижение давления в реакционном пространстве. Согласно принципу Ле Шателье, если мы будем сжимать газ, то реакции будут идти в сторону образования меньшего числа молекул газообразных веществ. Если при реакции число молекул газообразных веществ увеличивается, то при сжатии газа пойдет обратная реакция.

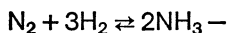
Чтобы решить вопрос, как повлияет на смещение равновесия изменение давления, надо подсчитать число молекул газов в левой и правой частях уравнения:



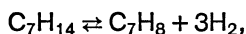
В приведенном примере окисления оксида серы (IV) увеличение давления будет благоприятствовать процессу, протекающему с уменьшением числа молекул, т. е. смещает равновесие вправо. Уменьшение давления сместит равновесие влево, так как увеличение числа молекул будет ослаблять действие, вызванное уменьшением давления.

В случае реакции разложения иодоводорода давление не будет оказывать влияния на смещение равновесия, так как число газовых молекул в левой и правой частях уравнения одинаковое.

Принципом Ле Шателье руководствуются при получении различных продуктов в промышленности. Синтез аммиака из азота и водорода



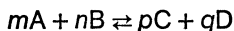
реакция экзотермическая и обратимая. Понижение температуры будет смещать равновесие в сторону образования аммиака. Однако при низких температурах скорости всех реакций крайне малы. Поэтому синтез аммиака приходится вести при 450—500 °С. Повышение температуры смещает равновесие влево, катализатор ускоряет прямую и обратную реакции одинаково, а для противодействия влиянию повышенной температуры необходимо использовать высокое давление. Обычно давление применяют такое, которое выдерживает материал аппаратуры, — до 80 МПа. При получении различных органических продуктов, например толуола дегидрогенизацией метилциклогексана



давление поддерживают низким, и это позволяет получать больший выход толуола.

Принцип Ле Шателье позволяет лишь качественно решить вопрос о направлении реакции при изменении условий. Количественный расчет можно произвести, пользуясь константой равновесия.

Скорость реакции пропорциональна произведению концентраций реагирующих веществ, возведенных в степени их стехиометрических коэффициентов. Запишем уравнение реакции в общем виде:



Обозначив концентрации реагирующих веществ (в молях на литр) соответственно c_A , c_B , c_C , c_D и выразив скорости прямой и обратной реакций через v_1 и v_2 , получим:

$$v_1 = k_1 c_A^m \cdot c_B^n \quad v_2 = k_2 c_C^p \cdot c_D^q,$$

где k_1 и k_2 — константы скоростей реакций.

При установлении химического равновесия скорость прямой реакции равна скорости обратной реакции: $v_1 = v_2$, а значит,

$$k_1 c_A^m \cdot c_B^n = k_2 c_C^p \cdot c_D^q$$

k_1 и k_2 для данной реакции при одной и той же температуре — величины постоянные, следовательно, можно их отношение $\frac{k_1}{k_2}$

заменить также постоянной величиной K :

$$K = \frac{k_1}{k_2}, \text{ или } K = \frac{c_C^p \cdot c_D^q}{c_A^m \cdot c_B^n},$$

где K — константа химического равновесия. Она зависит от температуры (так как k_1 и k_2 зависят от температуры) и природы реагирующих веществ, но не зависит от их концентрации.

Действительно, если, например, увеличить c_C , то должна уменьшиться c_D и увеличиться c_A и c_B , т. е. это поведет к смещению равновесия влево. Установится новое равновесие. Новые равновесные концентрации будут иметь другие числовые значения, однако отношение произведений их, возведенных в соответствующие степени, будет величиной постоянной. Так как константа равновесия равна отношению констант прямой и обратной реакций — $\frac{k_1}{k_2}$, она показывает, во сколько раз скорость пря-

мой реакции больше скорости обратной реакции, если концентрации каждого из реагирующих веществ равны 1 моль/л. В этом физический смысл этой константы K .

Если реакции протекают в растворах, то при точных расчетах K следует выражать в активностях, а именно:

$$K = \frac{c_C^p \cdot c_D^q}{a_A^m \cdot a_B^n},$$

Применение концентраций допустимо только лишь в случае реакций в очень разбавленных растворах. Если в реакции участвуют твердые вещества, к ним понятие концентрации неприменимо.

Степень протекания реакций определяется константой равновесия. Если константа имеет большую численную величину, то в реакционной смеси много продуктов реакции. Допустим, известно, что в реакции цинка с раствором соли меди $Zn + Cu^{2+} = Zn^{2+} + Cu$ при стандартных условиях константа равновесия равна 10^{38} :

$$K = \frac{c_{Zn^{2+}}}{c_{Cu^{2+}}} = 10^{38}$$

Равновесие установится в том случае, когда ионов цинка станет в 10^{38} раз больше, чем ионов меди. Практически все ионы меди будут восстановлены цинком. По константе равновесия можно количественно рассчитать, сколько получится продуктов реакции, когда реакция закончится или установится равновесие.

В самом деле, если обратимый процесс $2\text{HI} \rightleftharpoons \text{H}_2 + \text{I}_2$ находится не в равновесном состоянии, а концентрация иодоводорода больше равновесной, то будет протекать реакция разложения иодоводорода до тех пор, пока она не станет равновесной, и тем легче, чем дальше процесс от состояния равновесия. Если же его состояние соответствует концентрациям водорода и иода большим, чем равновесные, будет осуществляться обратная реакция соединения водорода и иода, и тем легче, чем больше их концентрации отличаются от равновесных. Константу равновесия для данной реакции можно определить опытным путем, замерив концентрации всех веществ в реакционной смеси при равновесии.

Допустим, в состоянии равновесия при какой-то определенной температуре были замерены равновесные концентрации иодоводорода, иода и водорода для реакции: $2\text{HI} \rightleftharpoons \text{H}_2 + \text{I}_2$. Они оказались равны: для иодоводорода $\text{HI} - 0,4$ моль/л; для водорода и иода — по $0,3$ моль/л. Подставив эти значения в выражение для константы равновесия, получим:

$$K_{\text{прям}} = \frac{c_{\text{H}_2} \cdot c_{\text{I}_2}}{c_{\text{HI}}^2} = \frac{0,3 \cdot 0,3}{(0,4)^2} = \frac{0,09}{0,16} \approx 0,6$$

$$K_{\text{обр}} = \frac{c_{\text{HI}}^2}{c_{\text{H}_2} \cdot c_{\text{I}_2}} = \frac{(0,4)^2}{0,3 \cdot 0,3} \approx 1,78, \quad \text{т. е. } K_{\text{обр}} = \frac{1}{K_{\text{прям}}}$$

По равновесным концентрациям можно легко определить, сколько было взято исходного вещества. По уравнению реакции $2\text{HI} \rightleftharpoons \text{H}_2 + \text{I}_2$ из каждых двух молекул иодоводорода HI образуется одна молекула водорода (или иода). Следовательно, чтобы образовалось $0,3$ моль водорода, надо было взять $0,6$ моль иодоводорода HI , и еще останется при равновесии непрореагировавшего иодоводорода $0,4$ моль. Таким образом, в реакцию вначале было взято 1 моль иодоводорода. Из 1 моль иодоводорода разложилось $0,6$ моль. Степень разложения равна 60% .

Зная концентрации исходных веществ и константу равновесия для данных условий, можно рассчитать равновесные концентрации. Допустим, что в приведенном примере было взято в начале реакции 1 моль/л иодоводорода. При некоторой температуре установилось равновесие. Константа равновесия в этих условиях равна $\frac{1}{64}$. Каковы же равновесные концентрации веществ HI , I_2 и H_2 ? По уравнению реакции из 1 моль иодоводорода HI образуется $\frac{1}{2}$ моль водорода и столько же молей иода. Предполо-

жим, что разложилось x моль HI . Следовательно, образовалось по $\frac{x}{2}$ моль H_2 и I_2 и осталось не разложившимся к моменту равновесия $(1-x)$ моль HI . Подставим эти значения в выражение для константы равновесия:

$$K = \frac{c_{\text{H}_2} \cdot c_{\text{I}_2}}{c_{\text{HI}}} = \frac{\left(\frac{x}{2}\right)^2}{(1-x)^2} = \frac{1}{64}$$

Преобразуем уравнение и найдем:

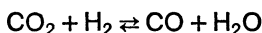
$$\frac{x}{2(1-x)} = \frac{1}{8}, \text{ или } \frac{x}{1-x} = \frac{1}{4}, x = 0,2$$

Таким образом, равновесная смесь содержит:

$$c_{\text{HI}} = 1 - 0,2 = 0,8; c_{\text{HI}} = 0,8 \text{ моль/л}$$

$$c_{\text{I}_2} = [\text{H}_2] = \frac{0,2}{2} = 0,1; c_{\text{I}_2} = c_{\text{H}_2} = 0,1 \text{ моль/л}$$

Рассмотрим образование водяного газа из оксида углерода (IV) и водорода, имеющего большое значение в технике:



Найдем равновесные концентрации всех четырех веществ, если исходные концентрации CO_2 и H_2 были равны по 1 моль/л, а константа равновесия при температуре 1030°C равна 1,96. Для этого напишем выражение константы равновесия:

$$K = \frac{c_{\text{CO}} \cdot c_{\text{H}_2\text{O}}}{c_{\text{CO}_2} \cdot c_{\text{H}_2}}$$

Будем считать, что к моменту равновесия прореагировало x моль CO_2 . Значит, столько же прореагировало и молей H_2 и образовалось по x моль CO и H_2O (пара). Отсюда

$$1,96 = \frac{x^2}{(1-x)^2}, 1,4 = \frac{x}{1-x}, x = 0,583$$

Следовательно, к моменту равновесия осталось по 0,417 моль CO_2 и H_2 и образовалось по 0,583 моль CO и H_2O .

Однако измерение опытным путем равновесных концентраций для определения константы равновесия подчас очень сложно или длительно. Кроме того, константа равновесия может быть определена для одной какой-либо температуры, так как она

зависит от температуры. Поэтому прибегают к помощи термодинамических таблиц, которые позволяют в большем числе случаев определить равновесие и условия, в которых реакция может протекать с требуемым результатом, расчетным путем.

§ 15. БЕСПОРЯДОК БОЛЕЕ ВЕРОЯТЕН

Обычно для определения состояния вещества пользуются такими понятиями, как *давление, температура, объем, масса, энергия*. Термодинамика выводит из них новые величины, также характеризующие состояние вещества: энтальпия, энтропия и др. С некоторыми из них нам предстоит ознакомиться.

Молекулы веществ должны иметь определенный запас энергии, чтобы при их соударениях произошла реакция.

В химическое взаимодействие вступают молекулы, обладающие энергией, достаточной для осуществления данной реакции. Если молекулам сообщить дополнительную энергию, то неактивные молекулы можно сделать активными. При повышении температуры число активных молекул возрастает в геометрической прогрессии, благодаря чему увеличивается скорость реакции. Энергия, которую надо сообщить частицам реагирующих веществ, чтобы превратить их в активные частицы, называется *энергией активации*. А она определяется опытным путем и выражается в килоджоулях на моль. Энергии активации прямой и обратной реакций различны. Например, энергия активации распада иодоводорода HI равна 186,9 к Дж/моль, а соединения H_2 и I_2 — 168 к Дж/моль.

Термодинамика выводит связь константы равновесия с энергией активации. Константа равновесия больше для тех реакций, которые протекают с самым большим уменьшением энергии. Таким образом, получается, что изменение энергии определяет константу равновесия и ее зависимость от температуры.

В природе существует тенденция перехода вещества в состояние с наименьшей потенциальной энергией и выделение ее в виде теплоты. Поэтому экзотермические реакции, т. е. идущие с выделением теплоты, наблюдаются чаще.

Стремление перейти в состояние с наименьшей энергией — это одна из движущих сил реакций, но не единственная. Существует большое число реакций, идущих с поглощением теплоты, например восстановление оксидов металлов. И вообще любая

равновесная реакция в одном направлении экзотермическая, в другом — эндотермическая.

Равновесие связано не только с различием в энергии молекул, но и с вероятностью состояний исходных веществ и продуктов реакции, с возможностью протекания процесса. В термодинамике применяют величину, которая позволяет количественно определить вероятность состояния. Эта величина называется *энтропией*, и ее изменение обозначается ΔS . Представим себе совершенно изолированный от окружающего пространства сосуд. Все, что находится в нем, остается внутри сосуда, и при всех возможных изменениях и превращениях никакое вещество не выходит и не входит в него, т. е. образуется изолированная система. В одной половине этого сосуда находится газ, его молекулы беспорядочно, хаотически движутся там с разными скоростями, с разными энергиями, а в другой половине сосуда, отгороженной от первой перегородкой, нет ни одной молекулы. Удалим перегородку. Что произойдет? Газ, несомненно, распространится по всему объему сосуда. При таком беспорядочном движении молекул на какой-то момент может случиться, что все молекулы соберутся в одной половине сосуда. Но это тем менее вероятно, чем большее число молекул находится в сосуде. И гораздо более вероятно, что эта изолированная система перейдет в более беспорядочное состояние, т. е. ее энтропия возрастет. Вот поэтому энтропию часто называют мерой беспорядка. Ее размерность джоуль на градус \cdot моль.

Итак, изолированная система всегда, при всяком изменении переходит от более упорядоченного к менее упорядоченному состоянию: энтропия растет. В них могут протекать самопроизвольно только такие процессы, при которых энтропия системы возрастет до такого состояния, при котором для данных условий энтропия максимальная, т. е. до состояния равновесия. Это, конечно, не значит, что невозможны обратные процессы, но они не будут протекать самопроизвольно, сами собой, для их проведения требуется затрата энергии извне.

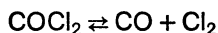
Можно поставить газовый насос, который будет работать и перекачивать газ в одну половину сосуда. Кристаллы более упорядочены, чем жидкости, а жидкости более упорядочены, чем газы. Следовательно, энтропия газов выше. Так, стандартная энтропия воды в газообразном состоянии (пар) равна 188,74 в жидком — 69,96 Дж/(град \cdot моль). Поэтому принято у формулы вещества внизу в скобках указывать и состояние вещества: $\text{H}_2\text{O}_{(г)}$ — газообразное, $\text{H}_2\text{O}_{(ж)}$ — жидкое, $\text{H}_2\text{O}_{(к)}$ — кристалличе-

ское, а также и аллотропические модификации: $S_{\text{(графит)}}$, $S_{\text{(алмаз)}}$. Чем тверже вещество, тем меньше его энтропия. Так для алмаза она меньше в два с лишним раза, чем для графита.

Абсолютную величину энтропии любого вещества можно определить опытным путем. Если вещество находится в стандартном состоянии, его энтропия также является стандартной. Итак, увеличение энтропии, стремление веществ перейти в состояние наибольшей молекулярной неупорядоченности, выравнивания температур, давлений, концентраций, достижения химического равновесия — это вторая движущая сила химических реакций.

§ 16. РЕАКЦИИ ВОЗМОЖНЫЕ И НЕВОЗМОЖНЫЕ

Если в системе не происходит изменения энергии, не выделяется и не поглощается теплота, то направление процесса определяется увеличением энтропии. Если в системе не изменяется порядок, т. е. энтропия остается постоянной, направление процесса определяется уменьшением энергии. Причем различают энергию вещества при постоянном объеме — внутреннюю энергию (U) и при постоянном давлении — энтальпию (H). Последняя больше внутренней энергии на величину работы, которую может совершать система при постоянном давлении. Например, в реакции



из 1 моль газообразного вещества фосгена образовалось 2 моль веществ оксида углерода (II) и хлора. Объем увеличился в два раза, и, расширяясь, газ совершает работу. На эту величину работы энтальпия больше внутренней энергии полученных газов. Внутренняя энергия — это та энергия, которая заключена в самом веществе, в 1 моль его. Она складывается из энергии всех видов движений в веществе — движений молекул, атомов, электронов, ядерных частиц. Обычно химические опыты проводятся в условиях, когда и давление, и температура постоянны. В таком случае в реакциях, идущих при постоянном давлении, одновременно изменяются и энтальпия, и энтропия, а процесс пойдет в направлении, при котором уменьшается общая движущая сила реакции. Если давление остается постоянным, то общая движущая сила называется *свободной энергией* или *изо-*

барным потенциалом (G). В стандартном состоянии его отмечают символом ΔG^0 .

По международному соглашению 1961 г. изобарный потенциал назван «свободной энергией Гиббса» (размерность его кДж/моль). Эта величина является свойством вещества, выражающим одновременно как его энтальпию (энергию), так и присущую ему энтропию (степень беспорядка). Основное уравнение термодинамики, связывающее эти величины, следующее:

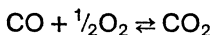
$$G = H - TS,$$

или

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S$$

При постоянной температуре реакция может протекать лишь в том случае, если она сопровождается уменьшением энергии Гиббса, т. е. если энергия Гиббса продуктов реакции меньше, чем энергия Гиббса исходных веществ.

Значения энергии Гиббса образования простых веществ в стандартном состоянии условно были приняты за нуль. Изменение энергии Гиббса ΔG реакции находят, вычитая из суммы энергии Гиббса для продуктов реакции сумму их для исходных веществ. Например, требуется вычислить изменение стандартной энергии Гиббса для реакции и определить ее направление:



Для этого по таблице 6 находим: для CO $\Delta G^0 = -137,3$ кДж/моль, для CO_2 $\Delta G^0 = -394,4$ кДж/моль, для O_2 $\Delta G^0 = 0$, так как для простых веществ ΔG равно по условию нулю.

Итак, $\Delta G^0 = -394,4 - (-137,3) = -257,1$ (кДж/моль). ΔG^0 реакции имеет отрицательную величину. Следовательно, реакция горения оксида углерода (II) $2\text{CO} + \text{O}_2 = 2\text{CO}_2$ возможна. Она протекает самопроизвольно в прямом направлении при стандартных условиях.

Реакция образования формальдегида из оксида углерода (IV) и воды $\text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{CH}_2\text{O} + \text{O}_2$ невозможна, т. е. не может идти самопроизвольно, поскольку ΔG^0 будет положительной:

$$\begin{aligned}\Delta G^0 &= \Delta G^0_{\text{CH}_2\text{O}} - (\Delta G^0_{\text{CO}_2} + \Delta G^0_{\text{H}_2\text{O}}) = \\ &= -181,1 - (-394,4 - 237,2) = 450,5; \Delta G^0 = 450,5 \text{ кДж/моль}\end{aligned}$$

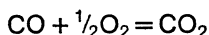
Таким образом, в реакциях, которые протекают самопроизвольно, т. е. до достижения равновесия, изменение энергии Гиббса ΔG должно быть отрицательным. В состоянии же равно-

Таблица 6. Стандартные значения изменения энергии Гиббса некоторых веществ (ΔG_{298}^0)

Вещество	ΔG_{298}^0 , кДж/моль	Вещество	ΔG_{298}^0 , кДж/моль
AgCl _(т)	–109,7	CaO _(т)	–604,2
Ag ₂ O _(т)	–10,8	H ₂ O _(г)	–228,6
BaO _(т)	–528,0	H ₂ O _(ж)	–237,2
CaO _(г)	–137,3	CH ₂ O _(г)	–181,1
CO _{2(г)}	–394,4		

весия его изменение равно нулю. Реакции с положительным ΔG протекают только при затрате энергии. Пользуясь тем, что в состоянии равновесия изменение энергии Гиббса должно быть равно нулю ($\Delta G=0$), можно рассчитать условия, при которых процесс пойдет в противоположном направлении.

При стандартных условиях реакция горения оксида углерода (II) протекает слева направо:



Можно ли провести обратную реакцию? Подсчитаем изменение энергии Гиббса при стандартных условиях для обратной реакции:



Обычно в таблицах приводятся значения не стандартной энергии Гиббса, а стандартные значения энтальпий ΔH^0 и энтропий ΔS^0 .

По таблице 7 находим значения ΔH и ΔS реакции на 1 моль CO₂:

$$\begin{aligned} \Delta H &= \Delta H_{\text{CO}}^0 - \Delta H_{\text{CO}_2}^0 = \\ &= -110\,500 - (-393\,510) = 283\,010; \Delta H = 283\,010 \text{ Дж/моль} \\ \Delta S &= (S_{\text{CO}}^0 + \frac{1}{2}S_{\text{O}_2}^0) - S_{\text{O}_2}^0 = \\ &= (197,4 + 102,52) - 213,6 = 86,32; \Delta S = 86,32 \text{ Дж/(град} \cdot \text{моль)} \end{aligned}$$

Теперь можно рассчитать ΔG для любой температуры по формуле:

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S$$

**Таблица 7. Стандартные термодинамические
величины**

Вещество	ΔH^0 , кДж/моль	S^0 , Дж/(град × моль)	Вещество	ΔH^0 , кДж/моль	S^0 , Дж/(град × моль)
Ag _(к)	0	42,69	KMnO _{4(к)}	-813,37	171,71
Al _(к)	0	28,31	K ₂ Cr ₂ O _{7(к)}	-2030	291,21
Cu _(к)	0	33,3	MgO _(к)	-601,24	26,94
Cl _{2(г)}	0	223,0	S _(к)	0	31,88
Fe _(к)	0	27,15	O _{2(г)}	0	205,03
H _{2(г)}	0	130,6	Zn _(к)	0	41,59
Mg _(к)	0	32,55	CO _(г)	-110,5	197,4
Cr ₂ O _{3(к)}	-1141	81,1	CO _{2(г)}	-393,51	213,6
CuS _(к)	-48,5	66,5	CH _{4(г)}	-74,85	186,19
Cu ₂ O _(к)	-167,36	93,93	CrO _{3(к)}	-594,5	72
Cu ₂ S _(к)	-82,01	119,24	NO _(г)	90,37	210,62
FeO _(к)	-263,68	58,79	NO _{2(г)}	33,89	240,45
Fe ₂ O _{3(к)}	-821,32	89,96	N ₂ O _(г)	81,55	220,0
Fe ₃ O _{4(к)}	-1117,71	151,46	PbO _{2(к)}	-276,6	76,44
FeS _(к)	-95,40	67,36	SO _{2(г)}	-296,9	248,1
HBr _(г)	-35,98	198,40	SO _{3(г)}	-395,2	256,23
HCl _(г)	-92,30	186,70	ZnO _(к)	-349,0	43,5
HNO _{3(к)}	-173,0	156,16	Ag ⁺	105,90	73,93
HF _(г)	-268,61	173,51	Al ³⁺	-524,7	-313,4
HI _(г)	25,94	206,30	Br ⁻	-120,92	80,71
H ₂ O _(г)	-241,84	188,74	Cl ⁻	-167,46	55,10
H ₂ O _(ж)	-285,84	69,96	ClO ⁻	-107,65	47,53
H ₂ O _{2(ж)}	-187,02	105,86	ClO ₃ ⁻	-98,32	163,2
H ₂ S _(г)	-20,15	205,64	Fe ³⁺	-47,7	-293,3
H ₂ SO _{4(к)}	-811,30	156,90	MnO ₄ ⁻	-518,4	190,0
HgCl _{2(к)}	-230,12	144,32	SO ₄ ²⁻	-907,51	17,2
Hg ₂ Cl _{2(к)}	-264,85	195,81	S ²⁻	41,8	-26,8
KClO _{3(к)}	-391,20	142,97	MnO _{2(к)}	-519,65	53,14
KI _(к)	-327,61	104,35	NH ₃	-46,19	192,50

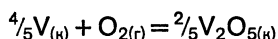
Получается, что для комнатной температуры (25°C) $\Delta G = 283\,010 - 298 \cdot 86,32 = 257\,287$ (Дж/моль). Положительная величина изменения энергии Гиббса показывает, что реакция разложения оксида углерода (IV) при комнатной температуре невозможна.

Рассчитаем температуру, при которой изменение энергии Гиббса будет равно нулю, т. е. для состояния равновесия. Для этого воспользуемся той же формулой и подставим $\Delta G = 0$. Отсюда:

$$T = \frac{\Delta H}{\Delta S} = \frac{283\,010}{86,32}; T = 3278 \text{ (K)}$$

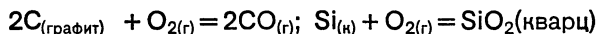
Равновесие наступает только при температуре порядка 3000 °C. Только выше 3000 °C можно добиться самопроизвольного разложения оксида углерода (IV), а при этой температуре обе реакции — и разложение CO_2 и окисление CO кислородом — равновероятны. При температуре ниже 3000 °C самопроизвольно протекает реакция окисления оксида углерода (II).

Интересен следующий пример. Расчеты энергии Гиббса при различных температурах позволяют сделать вывод, при каких условиях можно восстановить оксид ванадия (V). Для этого рассчитаем энергию Гиббса реакции



при разных температурах — от 500 до 2000 К. Построим график зависимости энергии Гиббса от температуры, на оси ординат отложим ΔG_T^0 (кДж/моль O_2), на оси абсцисс — температуру (К). Зависимость выразится прямой линией: с ростом температуры энергия Гиббса увеличивается (рис. 9).

На тот же график нанесем зависимости от температуры энергии Гиббса для реакций:



В первой из них ΔG_T^0 с ростом температуры будет падать. Это показывает, что восстановительная способность графита с увеличением температуры растет. Во второй — наоборот. Следовательно, кремний с повышением температуры обладает меньшей восстановительной способностью, чем графит.

Из графика видно, что углерод при температуре ниже 1200 К не восстанавливает оксид ванадия (V).

Кремний же, имеющий большую восстановительную способность при этой температуре, будет восстанавливать оксид вана-

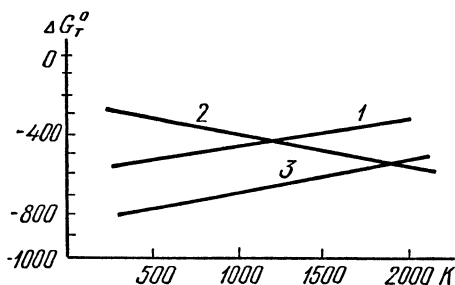


Рис. 9. Зависимость изменения энергии Гиббса (кДж/моль) от температуры (К) для реакций:

- 1) $\frac{4}{5}V_{(к)} + O_{2(г)} = \frac{2}{5}V_2O_{5(к)}$;
- 2) $2C_{(графит)} + O_{2(г)} = 2CO_{(г)}$;
- 3) $Si_{(к)} + O_{2(г)} = SiO_{2(кварц)}$.

для (V). Однако выше 1900 К углерод — более сильный восстановитель, чем кремний.

Если абсолютная величина изменения энергии Гиббса очень велика, то можно с уверенностью сказать, что добиться противоположного направления процесса невозможно даже при весьма больших изме-

нениях температуры. При небольших значениях ΔG (порядка 40 — 80 кДж/моль) возможно, изменяя условия протекания реакции, изменить и ее направление.

Итак, движущей силой реакции является стремление системы к достижению равновесия, и это выражается изменением энергии Гиббса при переходе из одного состояния в другое.

Степень протекания реакции также легко определить с помощью энергии Гиббса, потому что она связана с константой равновесия простым соотношением:

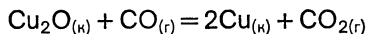
$$\Delta G = -RT \ln K$$

Это уравнение можно применять для любой температуры, но обычно сначала определяют изменение ΔG для стандартных условий, а затем производят пересчет для других условий. Для расчета энергии Гиббса составлены таблицы, в которых содержатся стандартные энтальпии (теплоты образования) и энтропии для большого числа веществ. Для некоторых окислителей и восстановителей, а также для ионов в водных растворах стандартные величины приводятся в таблице 7.

Пользуясь таблицами, теперь можно вычислить изменение энергии Гиббса ΔG^0 для очень большого числа реакций и, следовательно, константу равновесия, направление и степень протекания реакций.

Приведем примеры вычисления ΔG .

Пример 1. При выплавке свинца происходит побочная реакция — восстановление Cu_2O :



Вычислить стандартное изменение энтропии и энтальпии реакции и найти по этим данным ΔG^0 .

Вычислим изменение энтропии:

$$\begin{aligned}\Delta S^0 &= (2S_{\text{Cu}}^0 + S_{\text{CO}_2}^0) - (S_{\text{Cu}_2\text{O}}^0 + S_{\text{CO}}^0) = \\ &= 2 \cdot 33,3 + 213,6 - 93,93 - 197,4 = -11,13; \\ \Delta S^0 &= -11,13 \text{ Дж/(град} \cdot \text{моль)}\end{aligned}$$

Вычислим изменение энтальпии:

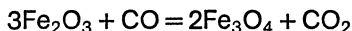
$$\begin{aligned}\Delta H^0 &= (2\Delta H_{\text{Cu}}^0 + \Delta H_{\text{CO}_2}^0) - (\Delta H_{\text{Cu}_2\text{O}}^0 + \Delta H_{\text{CO}}^0) = \\ &= 0 - 393,51 + 167,36 + 110,5 = -115,65; \\ \Delta H^0 &= -115,65 \text{ кДж/моль}\end{aligned}$$

Найдем изменение стандартной энергии Гиббса

$$\begin{aligned}\Delta G^0 &= -115\,650 + 289 \cdot 11,13 = -112\,334; \\ \Delta G^0 &= -112\,334 \text{ кДж/моль}\end{aligned}$$

Реакция протекает самопроизвольно.

Пример 2. Вычислить изменение энергии Гиббса при 25 °C для реакции:



Вычислим изменение энтропии при стандартных условиях:

$$\begin{aligned}\Delta S^0 &= (2S_{\text{Fe}_3\text{O}_4}^0 + S_{\text{CO}_2}^0) - (3S_{\text{Fe}_2\text{O}_3}^0 + S_{\text{CO}}^0) = \\ &= 2 \cdot 151,46 + 213,6 - 3 \cdot 89,96 - 197,4 = 49,24; \\ \Delta S^0 &= 49,24 \text{ Дж/(град} \cdot \text{моль)}\end{aligned}$$

Вычислим изменение энтальпии:

$$\begin{aligned}\Delta H^0 &= (2\Delta H_{\text{Fe}_3\text{O}_4}^0 + \Delta H_{\text{CO}_2}^0) - (3\Delta H_{\text{Fe}_2\text{O}_3}^0 + \Delta H_{\text{CO}}^0) = \\ &= -2 \cdot 1117,71 - 393,51 + 3 \cdot 821,32 + 110,5 = \\ &= -54,47 \text{ кДж/моль} = -54\,470 \text{ Дж/моль}\end{aligned}$$

Рассчитываем ΔG^0 :

$$\begin{aligned}\Delta G^0 &= -54\,470 - 298 \cdot 49,24 = -69\,143; \\ \Delta G^0 &= -69\,143 \text{ Дж/моль}\end{aligned}$$

Единственно, чего не могут дать термодинамические расчеты, — это определить, как скоро будет достигнуто равно-

весие. Некоторые реакции протекают так медленно, что, несмотря на их возможность, приходится применять катализаторы или совсем отказаться от их проведения.

§ 17. ЭДС И ЭНЕРГИЯ ГИББСА

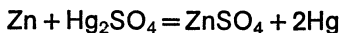
Поскольку изменение энергии Гиббса определяет направление и степень протекания химической реакции, то становится понятным, насколько важно уметь определять эту величину.

Для окислительно-восстановительных реакций, кроме определения энтальпии и энтропии, существует еще другой путь. Один из методов определения энергии Гиббса — прямое измерение электродвижущей силы гальванического элемента. Между ЭДС и энергией Гиббса существует зависимость

$$\Delta G = -nFE,$$

где n — число электронов, отданных или принятых одним атомом или ионом; F — число Фарадея, равное 96 487 К. Если процесс течет самопроизвольно, его ΔG отрицательна. Это может быть, если ЭДС (E) положительна.

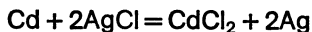
Рассчитаем ΔG^0 протекающей в гальваническом элементе реакции:



Определенная экспериментально, ЭДС ее равна 1,4208 В:

$$\Delta G^0 = -2 \cdot 96\,487 \cdot 1,4208 = -276; \Delta G^0 = -276 \text{ кДж/моль}$$

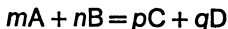
Другой пример. В гальваническом элементе протекает реакция:



ЭДС гальванического элемента 0,653 В:

$$\Delta G^0 = -2 \cdot 96\,487 \cdot 0,6753 = -130; \Delta G^0 = -130 \text{ кДж/моль}$$

Пусть в гальваническом элементе протекает реакция:



Математические выкладки показали, что зависимость ЭДС гальванического элемента от температуры и концентрации веществ равна (уравнение Нернста):

$$E = E^0 - \frac{RT}{nF} \ln \frac{\alpha_C^p \cdot \alpha_D^q}{\alpha_A^m \cdot \alpha_B^n}$$

Оно позволяет вычислить ЭДС окислительно-восстановительной реакции при любых условиях температуры и концентрации, а значит, и энергию Гиббса.

Итак, значение энергии Гиббса характеризует реакционную способность веществ, а ее знак — направление процесса в сторону достижения равновесия. Но, как вы видели, энергия Гиббса зависит от условий: температуры, давления, концентраций, соотношений между окисленной и восстановительной формами. При изменении этих условий может перемениться и знак энергии Гиббса, т. е. реакция может пойти в другом направлении. Поэтому для направления реакции в нужную сторону следует подбирать условия ее проведения таким образом, чтобы в реакции изменение энергии Гиббса имело отрицательное значение.

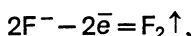
Глава VI

ЭЛЕКТРОЛИЗ КАК ОКИСЛИТЕЛЬНО-ВОССТАНОВИТЕЛЬНЫЙ ПРОЦЕСС

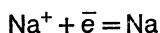
§ 18. СУЩНОСТЬ ЭЛЕКТРОЛИЗА

Окислительно-восстановительный процесс, вызванный действием постоянного электрического тока, называется электролизом.

Окислительное и восстановительное действие электрического тока во много раз сильнее действия химических веществ. Так, ни один химический окислитель не может отнять у фторид-иона F^- его электрон. Поэтому долгое время фтор не могли получить в свободном состоянии, хотя его соли — фторид натрия NaF и фторид кальция CaF_2 — широко распространены в природе. Получить фтор удалось лишь при электролизе его расплавленных солей. На аноде выделяется фтор:



а на катоде — металлический натрий:

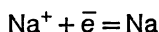


или кальций $\text{Ca}^{2+} + 2\bar{e} = \text{Ca}^1$.

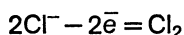
Ознакомимся с сущностью электролиза на примере расплава соли хлорида натрия. При высоких температурах расплав соли хорошо диссоциирует на ионы.

При погружении в расплав соли платиновых или угольных электродов, присоединенных к источнику тока, ионы приобретают направленное движение (рис. III, цв.).

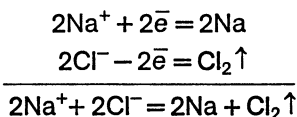
На катоде ионы натрия восстанавливаются:



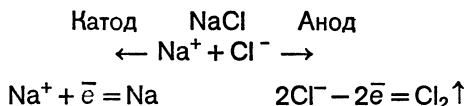
На аноде хлорид-ионы Cl^- окисляются:



Таким образом, в процессе электролиза на катоде будет выделяться металлический натрий, на аноде — хлор. Суммарное уравнение:



Сущность электролиза удобно изображать с помощью схемы, которая показывает диссоциацию электролита, направление движения ионов, процессы на электродах и выделяющиеся вещества. Схема электролиза расплава хлорида натрия выглядит так:

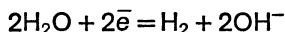


§ 19. ЭЛЕКТРОЛИЗ ВОДНЫХ РАСТВОРОВ ЭЛЕКТРОЛИТОВ

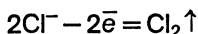
При электролизе водных растворов электролитов (рис. IV, цв.) протекают более сложные процессы. Так, при электролизе концентрированного водного раствора хлорида натрия на катоде будет выделяться водород. Натрий имеет малую алгебраическую величину стандартного электродного потенциала, и для его выде-

¹ При электролизе анод заряжен положительно, катод — отрицательно. Сравните со знаками зарядов электродов при работе гальванического элемента.

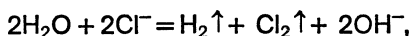
ления потребуется гораздо больше энергии, чем для выделения водорода за счет присоединения электронов к молекуле воды. Поэтому на катоде вместо ионов натрия будут восстанавливаться молекулы воды:



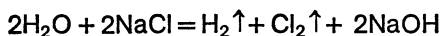
Ионы OH^- накапливаются около катода и совместно с ионами Na^+ образуют гидроксид натрия NaOH , на катоде выделяется водород, в растворе у катода (в прикатодном пространстве) образуется щелочь. На аноде разряжаются хлорид-ионы Cl^- и выделяется хлор:



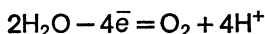
Общее уравнение будет иметь вид:



или



В очень разбавленных растворах концентрация хлорида натрия мала, на аноде вместе с хлорид-ионами Cl^- могут окисляться молекулы воды:



Практически кислород выделяется в очень незначительных количествах.

Реакция образования кислорода играет важную роль во многих анодных процессах при электролизе водных растворов. Кислород выделяется всегда при потенциалах более положительных, чем потенциал обратимого кислородного электрода в данных условиях. Это зависит от плотности тока, материала электрода, состояния его поверхности, состава электролита и температуры.

Как же будет протекать восстановительный процесс на катоде в водных растворах?

Здесь возможны три случая (см. табл. 4).

1. Катионы металлов, имеющих стандартный электродный потенциал больший, чем у водорода (от Cu^{2+} до Au^{3+}), при электролизе практически полностью восстанавливаются на катоде.

2. Катионы металлов, имеющих малую величину стандартного электродного потенциала (от Li^+ до Al^{3+} включительно), не восстанавливаются на катоде, а вместо них восстанавливаются молекулы воды.

3. Катионы металлов, имеющих стандартный электродный потенциал меньший, чем у водорода, но больший, чем у алюминия (от Al^{3+} до H), при электролизе на катоде восстанавливаются одновременно с молекулами воды.

Если же водный раствор содержит катионы различных металлов, то при электролизе выделение их на катоде будет протекать в порядке уменьшения алгебраической величины стандартного электродного потенциала соответствующего металла. Так, из смеси катионов Ag^+ , Cu^{2+} , Fe^{2+} сначала будут восстанавливаться катионы Ag^+ ($E^0 = 0,799 \text{ В}$), потом катионы Cu^{2+} ($E^0 = +0,337 \text{ В}$), а затем катионы Fe^{2+} ($E^0 = -0,44 \text{ В}$).

Большое влияние на течение процессов электролиза оказывает материал анодов.

Электролиз можно проводить с применением нерастворимых — инертных — электродов или с применением растворимых электродов.

Инертные электроды изготавливают из угля, графита, платины, иридия, имеющих большую алгебраическую величину электродного потенциала и потому при электролизе не подвергающихся химическим изменениям. Растворимые электроды (аноды) изготавливают из меди, цинка, серебра, никеля и других металлов.

В случае применения инертных электродов во внешнюю цепь электроны посылаются за счет окисления анионов и молекул воды. При этом анионы бескислородных кислот (I^- , Br^- , Cl^- и др.) при их достаточной концентрации довольно легко окисляются. Если же раствор содержит анионы кислородных кислот (например, SO_4^{2-} , NO_3^- , CO_3^{2-} , PO_4^{3-}), то на аноде окисляются молекулы воды.

При растворимом аноде во внешнюю цепь посылает электроны сам анод. При отдаче электронов смещается равновесие между электродом и раствором:



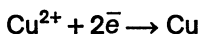
металл	уходят	уходят во
анод	в раствор	внешнюю цепь

Остается рассмотреть несколько примеров электролиза водных растворов и посмотреть, как протекают окислительно-восстановительные процессы на электродах.

Пример 1. Как протекает электролиз водного раствора хлорида меди (II) CuCl_2 с инертными (угольными) электродами?

Алгебраическая величина стандартного электродного потенциала меди равна $+0,337 \text{ В}$, а у водорода принята равной нулю,

поэтому на катоде будут восстанавливаться ионы Cu^{2+} и выделяться медь:



На аноде происходит окисление хлорид-ионов Cl^- и выделяется свободный хлор:

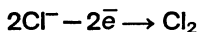
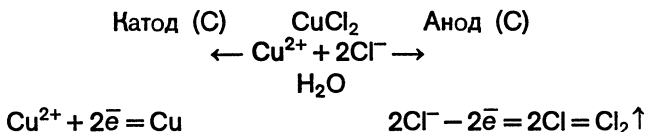
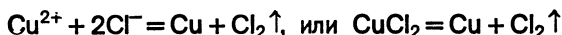


Схема электролиза:

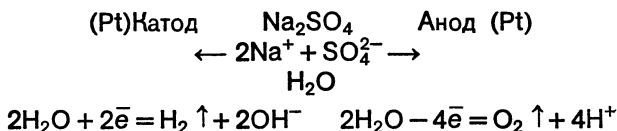


Суммарное уравнение:



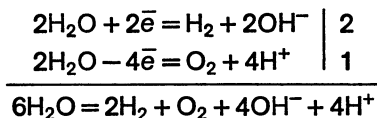
Пример 2. Как протекает электролиз раствора сульфата натрия с инертными электродами?

Схематически процесс можно представить так:



В прикатодном пространстве накапливаются ионы Na^+ и ионы OH^- , т. е. образуется щелочь, а около анода среда становится кислой за счет образования серной кислоты.

Суммарное уравнение:



Если катодное и анодное пространства не разделены перегородкой, то ионы H^+ и OH^- образуют воду:

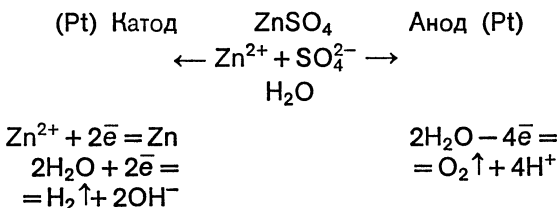


В результате получается, что электролиз водного раствора сульфата натрия сводится к электролизу воды, а количество растворенной соли остается неизменным.

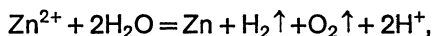
Пример 3. Как протекает электролиз раствора сульфата цинка с инертными электродами?

На катоде одновременно восстанавливаются катионы металла и молекулы воды.

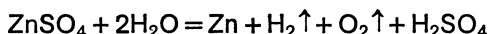
Схема процесса:



Суммарное уравнение реакции:



или

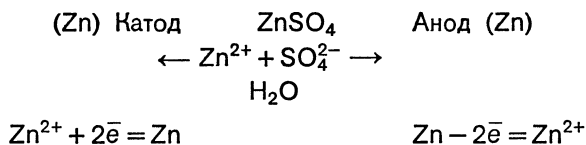


Следует оговориться, что все это относится к растворам определенной концентрации, кислотности среды, плотности тока, температуры. Так, в кислых растворах при небольшой плотности тока возможна разрядка H^+ -ионов и выделение на катоде водорода.

Пример 4. Как протекает электролиз водного раствора сульфата цинка с применением электродов из цинка?

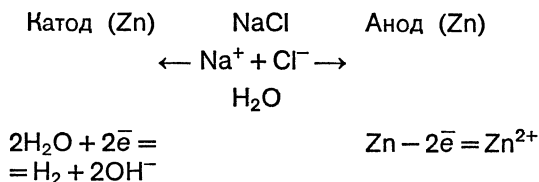
У цинка по сравнению с платиной или угольным электродом более отрицательный электродный потенциал, поэтому электроны с него будут откачиваться источником тока, а положительные ионы — переходить в раствор. Цинковый анод растворяется, ионы Zn^{2+} перемещаются к катоду, там разряжаются и выделяется свободный металл. Количество соли в растворе остается неизменным: сколько цинка растворяется на аноде, столько же его выделяется на катоде.

Схематически процесс изобразится так:

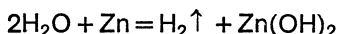


Пример 5. Как будет протекать электролиз водного раствора хлорида натрия с применением цинковых электродов?

Схема процесса:

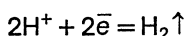


Уравнение реакции:

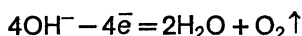


В этом случае хлорид натрия не претерпевает изменений.

Характер и течение процессов на электродах при электролизе зависят не только от состава электролита, его концентрации, природы электродов, но и от концентрации ионов водорода и гидроксид-ионов, плотности тока на электродах и некоторых других факторов. Так, при большой концентрации ионов водорода на катоде может протекать реакция их восстановления:



При большой концентрации гидроксид-ионов OH^- они окисляются на аноде:



Что касается плотности тока, то ее можно увеличить так, что, например, при электролизе раствора сульфата меди наряду с восстановлением ионов меди будет выделяться водород.

§ 20. ЭКВИВАЛЕНТЫ ЭЛЕМЕНТОВ И СОЕДИНЕНИЙ

Опыт показывает, что элементы взаимодействуют друг с другом в строго определенных массовых отношениях. Так, 1 моль атомов водорода соединяется без остатка с 1 моль атомов хлора или с 1 моль атомов натрия. Эти количества эквивалентны (равноценны) между собой.

Химическим эквивалентом элемента называется такое его количество, которое соединяется с 1 моль атомов водорода или замещает то же количество атомов водорода в химических реакциях. Например, эквивалент хлора в соединении HCl и NaCl равен 1 моль, а эквивалент углерода в CH_4 — $1/4$ моль.

Эквивалентная масса — это масса 1 эквивалента вещества (размерность г/моль). В примерах эквивалентные массы хлора и натрия соответственно равны 35,453 г/моль и 22,9898 г/моль, а углерода (12:4) 3 г/моль.

Между эквивалентной массой (\mathcal{E}), молярной массой атомов (A) и стехиометрической валентностью¹ (B) в данном соединении существует зависимость:

$$\mathcal{E} = \frac{A}{B}, \text{ или } B = \frac{A}{\mathcal{E}}$$

По этой формуле определяется теоретическое значение эквивалентных масс элемента, например:

$$\mathcal{E}_{\text{Al в Al}_2\text{O}_3} = \frac{26,9815 \text{ г/моль}}{3} = 8,9938 \text{ г/моль},$$

$$\mathcal{E}_{\text{Ca в CaSO}_4} = \frac{40,08 \text{ г/моль}}{2} = 20,04 \text{ г/моль},$$

$$\mathcal{E}_{\text{Na в NaCl}} = \frac{22,9898 \text{ г/моль}}{1} = 22,9898 \text{ г/моль}$$

Исторически понятие об эквивалентах соединений (кислот и щелочей) было введено в химию раньше, чем понятие об эквивалентах элементов.

Под эквивалентом соединения понимают такое количество его, которое в данной реакции взаимодействует с одним эквивалентом водорода или с одним эквивалентом другого вещества.

Понятие об эквиваленте имеет большое значение в химии, поскольку с его помощью формулируется один из основных законов химии — закон эквивалентов: химические вещества взаимодействуют между собой в количествах, пропорциональных их эквивалентам. Это означает, что, для того чтобы вещества реагировали между собой без остатка, их надо брать в эквивалентных массах. Так, 8,9938 г/моль алюминия без остатка реагируют с 35,453 г/моль хлора или с 36,4609 г/моль соляной кислоты; 17,9876 г/моль алюминия реагируют с 70,906 г/моль хлора или с 72,9218 г/моль соляной кислоты.

Закону эквивалентов можно дать математическое выражение:

¹ Стехиометрической называется валентность, определяемая этим соотношением, т. е. делением молярной массы атома на эквивалентную массу.

$$\frac{m_A}{m_B} = \frac{\mathcal{E}_A}{\mathcal{E}_B},$$

где m_A и m_B — массы взаимодействующих веществ А и В; \mathcal{E}_A и \mathcal{E}_B — эквивалентные массы этих веществ. Этой формулой можно пользоваться для вычисления химических эквивалентов (эквивалентных масс) простых и сложных веществ. Например, если известно, что 1,44 г металла образуют 2,72 г оксида, то эквивалент вычисляется следующим образом. Масса металла m_{Me} равна 1,44 г, масса кислорода m_O равна $2,72 - 1,44 = 1,28$ г, эквивалентная масса кислорода \mathcal{E}_O равна 8 г/моль. Отсюда эквивалентная масса металла \mathcal{E}_{Me} будет равна:

$$\mathcal{E}_{Me} = \frac{1,44 \cdot 8}{1,28} = 9; \quad \mathcal{E}_{Me} = 9 \text{ г/моль}$$

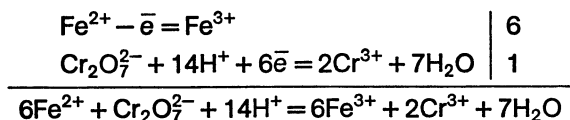
§ 21. ЭКВИВАЛЕНТЫ ОКИСЛИТЕЛЕЙ И ВОССТАНОВИТЕЛЕЙ

Окислитель и восстановитель всегда реагируют между собой в отношении их окислительно-восстановительных эквивалентов или кратных им величин.

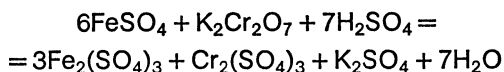
Эквивалентом окислителя называется такое количество окислителя, которое отвечает одному присоединенному электрону в данной окислительно-восстановительной реакции. Чтобы определить эквивалент окислителя, надо молярную массу его разделить на число электронов, присоединенных одной молекулой окислителя.

Эквивалентом восстановителя называется такое количество восстановителя, которое отвечает одному отданному электрону в данной окислительно-восстановительной реакции. Для определения эквивалента восстановителя надо молярную массу его разделить на число электронов, отданных одной молекулой восстановителя.

В уравнении реакции



или



эквивалент окислителя $\mathfrak{E}_{\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7} = \frac{M}{6}$ и эквивалент восстановителя $\mathfrak{E}_{\text{FeSO}_4} = \frac{M}{1}$.

В общем виде

$$\mathfrak{E} = \frac{M}{n} \text{ (г/моль),}$$

где M — молярная масса окислителя или восстановителя и n — число электронов, полученных или отданных атомами или ионами каждой молекулы окислителя или восстановителя.

Это легко объяснить. Электроны не могут существовать в растворе, поэтому атомы окислителя должны получить столько электронов, сколько их отдадут атомы восстановителя. Числом электронов определяются эквивалентные массы окислителей и восстановителей \mathfrak{E} . Как следует из уравнения, $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ (точнее, ион $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ получает 6 электронов, т. е. столько, сколько их могут присоединить 6 ионов водорода H^+ . Значит, эквивалентная масса водорода в данной реакции соответствует $\frac{1}{6} M \text{ K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, т. е.

$$\mathfrak{E}_{\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7} = \frac{M}{6} = 49,04 \text{ (г/моль)}$$

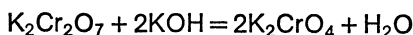
Рассуждая аналогично, приходим к выводу, что

$$\mathfrak{E}_{\text{FeSO}_4} = \frac{M}{1} = 151,9 \text{ (г/моль)}$$

Следует различать окислительно-восстановительные эквиваленты веществ от их эквивалентов в реакциях обмена (не сопровождающихся переходом электронов). Так, в приведенной выше реакции эквивалент $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ равен $\frac{1}{6}$ моль, а его эквивалентная масса

$$\mathfrak{E}_{\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7} = \frac{M}{6} \text{ (г/моль)} = \frac{294,24}{6} = 49,04 \text{ г/моль}$$

В реакции же обмена



эквивалент $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ равен $\frac{1}{2}$ моль, а его эквивалентная масса

$$\mathcal{E}_{\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7} = \frac{M}{2}; \quad \mathcal{E}_{\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7} = \frac{294,24 \text{ г/моль}}{2} = 147,12 \text{ г/моль}$$

Эквивалентами соединений пользуются для выражения концентрации растворов. Раствор, в 1 л которого содержится масса 1 эквивалента растворенного вещества, называется *нормальным*. Если 1 л раствора содержит 0,1 эквивалентной массы вещества, то он называется *децинормальным* и т. д.

Нормальность раствора — это число эквивалентных масс растворенного вещества, содержащееся в 1 л раствора. Например, 1 н. раствор перманганата калия KMnO_4 содержит в 1 л массу 1 эквивалента, т. е. 31,61 г KMnO_4 . Зная нормальность раствора и эквивалентную массу растворенного вещества, легко вычислить, сколько граммов вещества содержится в 1 мл раствора. Для этого надо массу растворенного вещества разделить на 1000.

Масса растворенного вещества, содержащегося в 1 мл раствора, называется *титром раствора* (T):

$$T = \frac{n \cdot \mathcal{E}}{1000}, \text{ т. е.}$$

$$T_{0,1 \text{ н. KMnO}_4} = \frac{0,1 \cdot 31,61}{1000} = 0,0032; \quad T_{0,1 \text{ н. KMnO}_4} = 0,0032 \text{ г/моль}$$

Раствор с известным титром называется *титрованным*. Чтобы приготовить титрованный раствор, надо взять точную навеску вещества, растворить ее в воде и довести до определенного объема.

Пользуясь титрованным раствором окислителя и зная его эквивалентную массу, легко определить нормальность и эквивалентную массу восстановителя.

Это находится с помощью титрования, т. е. постепенного прибавления до окончания реакции одного раствора к другому.

Растворы одинаковой нормальной концентрации (нормальности) реагируют в равных объемах, а при разных нормальностях эти растворы реагируют между собой в объемах, обратно пропорциональных их нормальности. Например,

$$\frac{n_{\text{окисл}}}{n_{\text{восст}}} = \frac{V_{\text{восст}}}{V_{\text{окисл}}},$$

или

$$n_{\text{окисл}} \cdot V_{\text{окисл}} = n_{\text{восст}} \cdot V_{\text{восст}}$$

где $n_{\text{окисл}}$ и $n_{\text{восст}}$ — соответственно нормальность растворов окислителя и восстановителя; $V_{\text{окисл}}$ и $V_{\text{восст}}$ — объемы растворов окислителя и восстановителя.

Зависимость между эквивалентом растворенного вещества (Θ), нормальностью (n) и титром (T) раствора выражается уравнением:

$$T = \frac{n \cdot \Theta}{1000},$$

откуда

$$\Theta = \frac{T \cdot 1000}{n}, \text{ или } \Theta \cdot n = T \cdot 1000$$

Приведенными в этом параграфе уравнениями пользуются при расчетах.

Приготовление нормальных растворов широко практикуется в объемном анализе, с помощью которого контролируются многие производственные процессы.

§ 22. КОЛИЧЕСТВЕННЫЕ СООТНОШЕНИЯ ПРИ ЭЛЕКТРОЛИЗЕ

Химику мало знать, как будет протекать окислительно-восстановительный процесс, ему необходимо рассчитать выход продуктов реакции.

По закону Фарадея для любого процесса электролиза количество вещества, выделяемое на электроде, прямо пропорционально количеству протекшего через раствор или расплав электричества, т. е. силе тока и времени его протекания. Закон Фарадея устанавливает, что при пропускании одинакового количества электричества через растворы разных электролитов массы веществ, выделяющихся на электродах, пропорциональны их химическим эквивалентам. При этом было установлено, что для выделения массы одного эквивалента вещества требуется пропустить 96 497 Кл, или округленно 96 500 Кл электричества.

Для экспериментального подтверждения закона Фарадея соединим последовательно электролизеры с растворами разных электролитов, например нитрата натрия, нитрата ртути и нитрата серебра (рис. 10). Проведем электролиз с инертными электродами из платины. Измерим ток, время и массы выделившихся веществ. Схематически в этих электролизерах идут процессы:

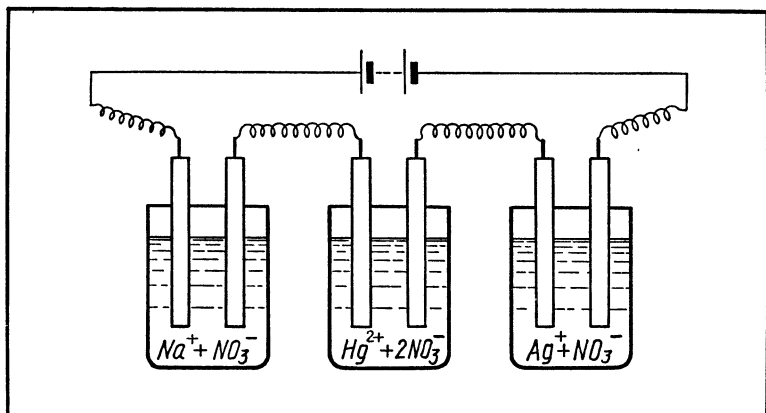
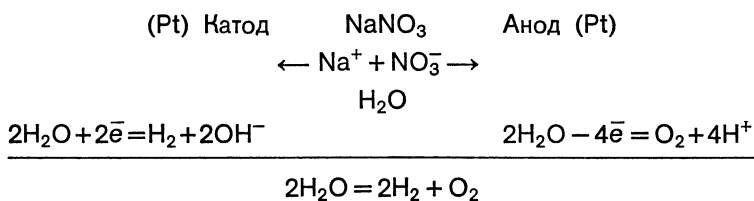
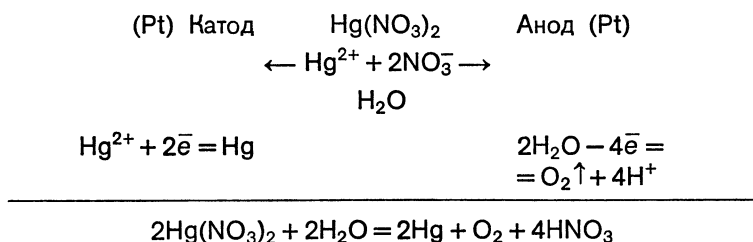


Рис. 10. Схема электролиза растворов солей.

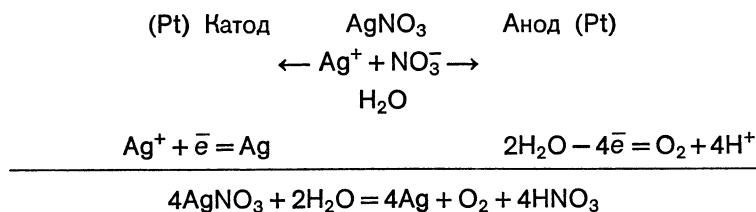
в первом



во втором



в третьем



После протекания через цепь 96 500 Кл электричества мы обнаружим, что во всех трех электролизерах на анодах выделяются одинаковые массы кислорода, а именно по 8 г в каждом, или 5,6 л кислорода, приведенных к нормальным условиям.

На катоде в первом электролизере выделится 1 г водорода, или 11,2 л, приведенных к нормальным условиям. Во втором и третьем электролизерах на катодах выделяются эквивалентные массы ртути и серебра, а именно 100,3 г ртути и 107,8 г серебра.

Закон Фарадея можно выразить формулой:

$$m = \frac{\mathcal{E}Q}{F},$$

где m — масса окисленного или восстановленного вещества; \mathcal{E} — его химический эквивалент; Q — заряд, прошедший через раствор электролита; F — постоянная Фарадея. Учитывая, что $Q = It$, эту формулу можно переписать так:

$$m = \frac{\mathcal{E}It}{F}$$

Если

$$It = 1 \text{ Кл, то } m \text{ численно равна } \frac{\mathcal{E}}{F} = k$$

Величина k называется электрохимическим эквивалентом вещества и характеризует собой массу вещества, окисляющегося или восстанавливающегося на электродах при пропускании через электролит 1 Кл электричества.

Как видно, химический эквивалент связан с электрохимическим соотношением:

$$\mathcal{E} = kF$$

Согласно закону Фарадея при электролизе массы выделяющихся на электродах веществ не зависят от температуры и концентрации раствора.

При электролизе во многих случаях выделяется вещества меньше, чем должно получиться согласно закону Фарадея. Это объясняется тем, что наряду с основными электродными процессами окисления и восстановления протекают побочные или параллельные процессы, например взаимодействие образовавшегося вещества с электродом или электролитом или выделение наряду с металлом водорода и др. Поэтому для учета той части прошедшего через электролит электричества, которое рас-

ходуется на получение желаемого продукта, введено понятие «выход по току». Выход по току h — это отношение массы полученного вещества в данных условиях электролиза к массе, теоретически вычисленной на основании закона Фарадея:

$$h = \frac{m \cdot 96\,500}{\mathcal{E}lt} \cdot 100 (\%)$$

Если требуется определить, сколько времени необходимо проводить электролиз серной кислоты, чтобы получить 2,8 л водорода (приведенных к нормальным условиям) при силе тока 10 А, то найдем сначала количество электричества, необходимое для получения 2,8 л водорода. Эквивалент водорода равен 1. При нормальных условиях он занимает объем 11,2 л. Отсюда необходимое количество электричества:

$$Q = \frac{96\,500 \cdot 2,8}{11,2} = 24\,125; Q = 24\,125 \text{ Кл}$$

Определим время электролиза:

$$t = \frac{Q}{I} = \frac{24\,125}{10} = 2412,5; t = 24\,125 \text{ с или } 40 \text{ мин } 12,5 \text{ с}$$

Теперь решим другую задачу. Допустим, в результате электролиза раствора никелевой соли, который продолжался 5 ч при силе тока 5 А, выделилось 26,6 г никеля. Насколько полно прошел электролиз? Для этого надо рассчитать выход по току.

Сначала по закону Фарадея рассчитаем массу никеля, которая должна была получиться при данных условиях:

$$m = \frac{\mathcal{E}lt}{96\,500} = \frac{29,35 \cdot 5 \cdot 5 \cdot 3600}{96\,500} = 27,36; m = 27,36 \text{ г}$$

А затем найдем отношение массы фактически выделившегося никеля к рассчитанной по закону Фарадея:

$$h = \frac{26,6}{27,36} = 0,9719, \text{ или } 97,19\%$$

§ 23. ЭЛЕКТРОЛИЗ НА ПРАКТИКЕ

С электролизом связаны многие процессы в промышленности, технике, искусстве и быту. Для защиты металлических изделий, которые легко подвергаются коррозии, на их поверхность наносится тончайший слой другого металла. Так произво-

дят хромирование, серебрение, омеднение, никелирование и т. д. Металлическое изделие подвешивают в качестве катода в электролитической ванне, состоящей из раствора соли того металла, который должен быть осажден на этом изделии. Например, для никелирования это должна быть соль никеля, для омеднения — соль меди. В качестве анода берут пластинку из того металла, которым покрывают изделие. Следовательно, в нашем примере это никель или медь. Чтобы покрытие было красивым и прочно держалось на изделии, необходимо соблюдать ряд условий.

При протекании тока ионы металла, находящиеся в растворе, двигаются к катоду — покрываемому изделию, там разряжаются и осаждаются. С анода в раствор переходят новые положительно заряженные ионы металла. Рассчитав по закону Фарадея время пропускания тока при данной его плотности, получают покрытие требуемой толщины.

Иногда, чтобы не расходовать дорогих металлов, производят многослойное покрытие. Например, внешние детали автомобиля сначала покрывают тонким слоем меди, затем на медь наносят тончайший слой никеля, а на него — слой хрома. Это дает прочное и очень стойкое покрытие.

Электрохимический способ нанесения покрытий на металлы имеет ряд преимуществ: покрытия получаются ровными по толщине, прочными и служат долго, и, кроме того, таким способом можно покрывать изделия любой формы. Такую отрасль прикладной электрохимии называют *гальваностегией*.

Кроме защиты от коррозии, гальванические покрытия иногда преследуют и вторую цель — они придают красивый декоративный вид предметам.

В Ленинграде еще в середине XIX в. были изготовлены художественные двери, барельефы, фигуры с помощью гальваностегии, которые поражали посетителей Эрмитажа и Исаакиевского собора своей красотой, блеском и величием. Покрытия прослужили более 120 лет без реставрации и сохранили не тронутыми коррозией художественные ценности. На все эти работы было израсходовано меди 6749 пудов (около 109 т) и золота 46 пудов (700 кг), хотя толщина покрытий составляла всего 0,01—0,02 мм.

Близкая по своему принципу к гальваностегии другая отрасль электрохимии названа *гальванопластикой*. Это получение точных металлических копий с различных предметов. Вначале предмет, с которого жотят получить копию, покрывается воском — получается матрица, все углубления в предмете на матрице бу-

дут выпуклостями. Поверхность восковой матрицы делают проводящей электрический ток, покрыв ее тонким слоем графита.

Графитовый катод опускают в ванну с раствором сульфата меди, а анодом служит медь. Как и полагается, медный анод при электролизе будет растворяться, а на катоде разряжаются ионы меди и осаждаются медь. Таким образом, получается точная медная копия с взятого предмета.

С помощью гальванопластики изготавливаются клише для печатания денег, печатные схемы в радиотехнике, грампластинки, металлизированные различные предметы, в том числе биологические препараты, например, насекомых.

Рафинирование (очистка) меди основано на анодном растворении ее. При выплавке из руд получается так называемая «черная медь» с содержанием меди от 96 до 98%. Остальное — нежелательные примеси, которые снижают электрическую проводимость меди, а медь в больших количествах идет для выработки проводов. Для этой цели пригодна только чистая «электролитическая» медь. В больших ваннах подвешивают ряд пластинок из черной меди, а между ними — тонкие пластинки чистой меди, заливают электролит и пропускают ток. Анод — черная медь — растворяется; на пластинках из чистой меди, которые служат катодом, нарастает слой очищенной меди.

Электролитическая медь содержит 99,97% чистой меди. Но, кроме очистки меди, этот процесс позволяет получить ряд других ценных веществ. В месторождениях меди ей часто сопутствуют никель, селен, серебро, золото, платина. Все эти элементы также входят в примеси черной меди. Когда она при электролизе растворяется, то металлы, имеющие меньшую алгебраическую величину стандартного электродного потенциала, например никель, также легко отдают источнику тока свои электроны и в виде ионов переходят в раствор. Однако на катоде они не выделяются, потому что процесс проводят при напряжении около 0,4 В, близком к электродному потенциалу меди. Для разрядки ионов никеля такого напряжения недостаточно. По окончании электролиза меди из раствора извлекают никель.

Другие металлы, менее активные, чем медь, т. е. имеющие большую величину стандартного электродного потенциала, при таком напряжении не отдают своих электронов источнику тока, поэтому при растворении черной меди они выпадают на дно ванны. По окончании электролиза из этих осадков — анодного шлама или ила — выделяют эти металлы.

Мы уже знаем, что электролиз разбавленных растворов неко-

торых солей активных металлов, щелочей и кислот приводит к электролизу воды и выделению на катоде водорода. Электролитическое получение водорода не является самым лучшим способом его получения, но в ряде стран, где имеется дешевая электроэнергия, пользуются для этой цели электролизом разбавленного раствора гидроксида калия. Одновременно при этом процессе в ванне накапливается тяжелая вода D_2O , потому что она труднее восстанавливается, чем обычная.

С помощью *электросинтеза* получают органические вещества, в том числе фармацевтические препараты, душистые вещества, фотографические материалы, антидетонаторы (тетраэтилсвинец и тетраметилсвинец) — вещества, добавляемые к моторному топливу, к бензину (для улучшения его качества) и др. С помощью электросинтеза особенно много получают неорганических соединений. Так, электролизом расплавов соответствующих солей или гидроксидов (чтобы исключить электролиз воды) получают целый ряд активных металлов: литий, натрий, кальций, магний.

Основным современным методом получения натрия является электролиз расплава $NaCl$. Для снижения температуры плавления хлорида натрия к нему обычно добавляют другие соли, например фторид натрия NaF , хлорид кальция $CaCl_2$.

Кальций получают электролизом расплава солей хлорида кальция и фторида кальция ($CaCl_2$ и CaF_2), а магний из карналита ($MgCl_2 \cdot KCl$).

В последнее время для современной техники потребовались редкоземельные металлы — лантаноиды. Их получают электролизом расплавленных хлоридов без добавления других веществ, так как хлориды лантаноидов имеют сравнительно низкие температуры плавления.

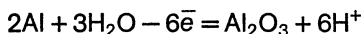
Алюминий получают электролизом расплава оксида алюминия в криолите (Na_3AlF_6). Оксид алюминия имеет высокую температуру плавления ($2050^\circ C$) и не проводит электрический ток. Криолит добавляют, чтобы снизить температуру плавления и сделать расплав электропроводным.

Широкое применение алюминия объясняется тем, что это прочный металл, отличающийся легкостью, хорошей электрической проводимостью и большой устойчивостью к внешним воздействиям.

Развитие автомобилестроения и самолетостроения без легкого металла алюминия было бы совершенно немыслимо, так

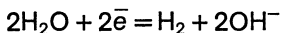
как повышения мощности и скорости можно добиться только за счет снижения массы.

Исключительно устойчив к коррозии в атмосфере и воде металл алюминий. Это объясняется тем, что при окислении алюминия на его поверхности образуется очень плотная оксидная пленка. Эта пленка имеет в обычных условиях толщину 0,01—0,1 мкм. Такая защита в некоторых случаях не является вполне надежной, поэтому защитную пленку на алюминии возможно искусственно нарастить с помощью электролиза. Алюминиевая деталь подвешивается в ванне с разбавленной серной кислотой в качестве анода. Анод растворяется и продолжает окисляться с поверхности, пока оксидная пленка не достигнет требуемой толщины. На аноде протекает реакция:



Так можно довести толщину защитной пленки до 20 мкм. Процесс анодного окисления алюминия получил название *оксидирования алюминия*.

В промышленных масштабах щелочи NaOH и KOH получают из солей натрия или калия. Обычно электролизу подвергают водный раствор хлоридов. При этом на аноде выделяется хлор, а на катоде — водород:



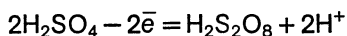
В прикатодном пространстве скапливаются ионы Na^+ и OH^- — образуется щелочь. Хлор должен взаимодействовать с образующейся щелочью:



Такая реакция весьма нежелательна, поэтому оба электрода разделяют друг от друга диафрагмой, препятствующей взаимодействию продуктов электролиза. Образующийся в прикатодном пространстве раствор щелочи периодически спускается, а ванна пополняется новым раствором хлорида. Хлор по трубам подается в расположенные обычно неподалеку цехи для получения хлорной извести.

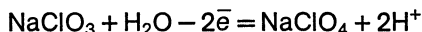
Электролизом получают большое число окислителей: перманганат калия KMnO_4 , оксид марганца (IV) MnO_2 , хлорную кислоту HClO_4 , хлораты NaClO_3 , перхлораты NaClO_4 , надсерную кислоту $\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_8$, персульфаты $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$ и др.

При электролизе концентрированной серной кислоты на аноде происходит реакция:



Так получают надсерную кислоту. Сама кислота и ее соли при растворении в воде образуют важнейший окислитель — пероксид водорода.

Перхлорат натрия получают на аноде:



Для производства деталей химических аппаратов и особенно для электронной техники требуется очень ровная и чистая поверхность металлов. Получить поверхность такой чистоты позволяет процесс электролиза. Если погрузить в качестве анода деталь в раствор, лучше всего в раствор фосфорной кислоты с добавкой серной кислоты и оксида хрома (VI), и пропустить ток, то минут через 8—10 на детали получается гладко отполированная поверхность. Это и есть *электрохимическое полирование*. Оказывается, что при электролизе анод растворяется сначала с выступов. Продукты электролиза образуют на аноде пленку, слабо проводящую ток, причем толщина этой пленки во впадинах будет больше, чем на выступах. Впрочем, если поверхность металла очень шероховатая, то электрополировкой добиться хороших результатов нельзя. Электрохимическим путем можно полировать только достаточно гладкие поверхности, где выступы и впадины очень малы.

То же относится к *электрофрезерованию*. Заготовка металла и обрабатывающий инструмент служат электродами, между ними помещают очень тонкий слой электролита. По мере растворения анода катод автоматически перемещается в глубину металла. Это дает возможность получать требуемых размеров и формы отверстия, каналы, полости, щели.

Электрохимическим путем производят травление полупроводников, например германия (рис.11). Его делают анодом и электролизом стравливают, снимают с поверхности лишнюю толщину или очищают поверхность от загрязнений. При под-

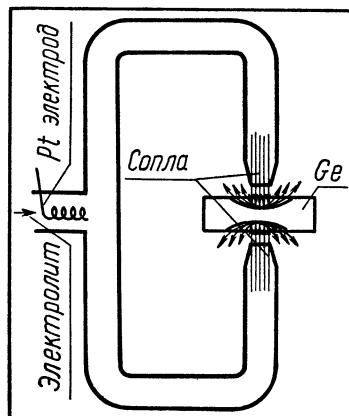


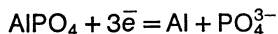
Рис. 11. Электрохимическое травление германия.

ведении электролита через узкие трубки (сопла) струей можно получать на германии перемычки — лунки, канавки и т. д. Это бывает необходимо для изготовления различных приборов. Если хотя бы внедрить в германий примеси (например, индий), которыми регулируется его проводимость, то полюса меняют, германий делают катодом, на котором откладывается индий из растворов его солей. Такое травление позволяет, например, получать перемычки в пластинах германия толщиной 4 мкм и откладывать слой индия в 0,075 мкм.

И наконец, ознакомимся еще с одной новой областью, также основанной на применении электрохимии. Это *хемотроника*. Так было названо создание электрохимических приборов: интеграторов, диодов, различных датчиков и т. д. Примером может служить электролитический выпрямитель. Этот прибор обладает свойством пропускать ток только в одном направлении. Возьмем два электрода, один из которых изготовлен из ферросилиция, пропускающего ток в обоих направлениях, другой — из алюминия. Последний позволяет электронам переходить из раствора на электрод, но не обратно. Опустим оба электрода в электролит, содержащий ионы PO_4^{3-} . И теперь пропустим переменный ток. Если алюминиевый электрод будет анодом, на его поверхности пойдет реакция: $\text{Al} - 3\bar{e} = \text{Al}^{3+}$.

Ионы PO_4^{3-} дают с ионами Al^{3+} нерастворимую пленку фосфата алюминия AlPO_4 , которая изолирует электрод, и ток в этом направлении не будет течь.

При переполюсовке алюминиевый электрод становится катодом, электроны текут от источника тока к нему и изолирующая пленка исчезает:



Однако перечислить все области применения электролиза практически невозможно, ибо с каждым днем их становится все больше. Все области науки, техники, промышленности, сельского хозяйства, быта связаны с протеканием реакций окисления-восстановления.

Глава VII

И В ТЕХНИКЕ И В ЖИЗНИ...

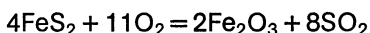
§ 24. ОКИСЛИТЕЛЬНО-ВОССТАНОВИТЕЛЬНЫЕ РЕАКЦИИ В ПРОМЫШЛЕННОСТИ

Важнейшие отрасли современной промышленности основаны на использовании процессов окисления-восстановления. Приведем примеры лишь некоторых промышленных производств, связанных с использованием этих процессов.

Прежде всего следует указать производство серной кислоты, которая является важным продуктом основной химической промышленности.

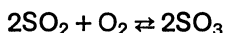
Производство серной кислоты состоит из трех стадий: получение оксида серы (IV) SO_2 , окисление его в оксид серы (VI) SO_3 и поглощение оксида серы (VI) серной кислотой.

Оксид серы (IV) получается путем обжига пирита (серного колчедана):



Окисление его большей частью производят контактным способом. В этом случае реакция протекает в присутствии твердых катализаторов.

Реакция окисления оксида серы (IV) в оксид серы (VI) является обратимой:

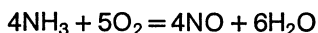


Увеличение количества кислорода в обжиговом газе повышает выход продукта. При температуре 450°C он обычно достигает 95% и выше.

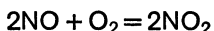
Последняя стадия производства — поглощение оксида серы (VI) концентрированной серной кислотой. При этом образуется олеум. При разбавлении его водой получают серную кислоту необходимой концентрации.

Процесс получения азотной кислоты можно разбить на три стадии, каждая из которых является окислительно-восстановительной реакцией:

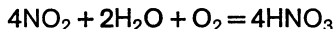
окисление аммиака на платиновом катализаторе:



окисление оксида азота (II) NO_2 кислородом воздуха:



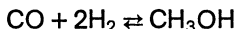
поглощение оксида азота (IV) NO_2 водой в присутствии избытка кислорода:



Окислительно-восстановительные процессы являются основой и ряда производств органической химии.

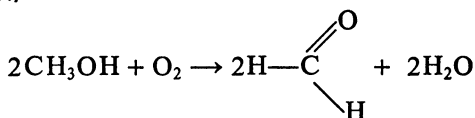
В промышленных условиях путем сжигания углеводородов (природных газов, метана, ацетилена, скипидара и др.) при ограниченном доступе воздуха или путем их термического разложения получают сажу. Она применяется как наполнитель в производстве резины, для изготовления черных красок и кремов для обуви.

При окислении метана, содержащегося в природных газах или образующегося при коксовании каменных углей и переработке нефти, получают формальдегид CH_2O и метанол CH_3OH . Современный способ получения метанола — каталитический синтез из оксида углерода (II) и водорода:



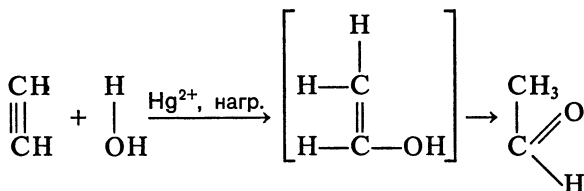
Процесс ведут при температуре 300—400 °С, давлении 25—50 МПа с катализатором из смеси оксидов цинка и хрома ($\text{ZnO} + \text{Cr}_2\text{O}_3$).

Таким способом в настоящее время получают более 90% этого продукта. Метанол разлагается с образованием формальдегида и водорода. Водород же окисляется кислородом воздуха, образуя воду:



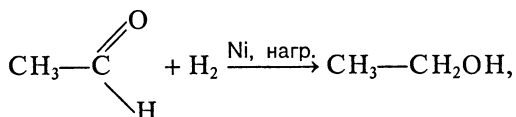
Поэтому получается раствор формальдегида в воде — формалин.

Уксусный или ацетальдегид получают присоединением воды к ацетилену в присутствии солей ртути:

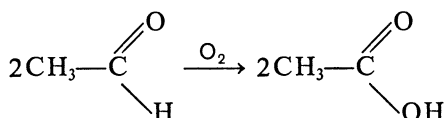


Промежуточным продуктом реакции является непредельный (виниловый) спирт. Спирты, у которых группа OH находится при атоме углерода с двойной связью, неустойчивы, водород гидроксильной группы переходит к соседнему атому углерода, в результате чего образуется устойчивое соединение — альдегид. Эта реакция открыта М. Г. Кучеровым в 1881 г.

Из ацетальдегида при восстановлении его получают этанол:



а при окислении кислородом в присутствии катализаторов — уксусную кислоту:



И тот и другой продукт имеет большое народнохозяйственное значение.

§ 25. В ОСНОВЕ МЕТАЛЛУРГИИ

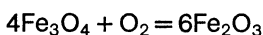
Трудно переоценить значение металлов для народного хозяйства, а получение металлов из руд также основано на окислительно-восстановительных реакциях.

Обычно руды состоят из кислородных или сернистых соединений, из которых предстоит восстановить металл в свободном состоянии.

Один из самых распространенных в природе металлов — железо. Для получения его из руд применяют восстановление оксидов с помощью оксида углерода (II) CO и кокса при высоких температурах (рис. 12). Metallургические процессы, проводимые с применением высоких температур, называются пирометаллургическими. Получается не чистое железо, а сплав его с углеродом и другими примесями (кремнием, марганцем, серой, фосфором) — чугун.

Производительность доменных печей может быть повышена, если применять рудное сырье в форме *окатышей*. Из рудного концентрата с помощью связующего материала (бентонита)

получают шарики диаметром несколько больше 1 см. Сырые окатыши подвергают обжигу при 1200—1350 °С. При этом происходит упрочнение их. Магнетит (Fe_3O_4) окисляется до гематита (Fe_2O_3):



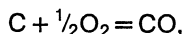
Между зернами магнетита образуются перемычки из гематита, которые связывают зерна в прочный монолит.

Для получения стали из чугуна необходимо окислить содержащийся в нем лишний углерод. Это производили в мартеновских печах. Последние требуют подвода теплоты извне, выделяющейся за счет сжигания топлива.

В настоящее время в СССР чаще применяются кислородно-конверторные установки, производительность которых в 6—7 раз выше, чем мартеновских печей.

Прирост производства стали во всех странах в настоящее время происходит главным образом в результате ввода в строй новых кислородно-конверторных цехов. Кислород в таких установках продувается под давлением в жидкий чугун, и обогрева не требуется, так как температура развивается до 2000 °С за счет самой реакции.

В конверторы загружают чугун, флюсы (известняк, известь, боксит, плавиковый шпат), охладители (железная руда, окалина), раскислители. Кроме основного процесса окисления углерода:



происходит окисление примесей. Они окисляются как газообразным, так и растворенным в металле кислородом. На границе металл — шлак сначала окисляется железо в шлаке:

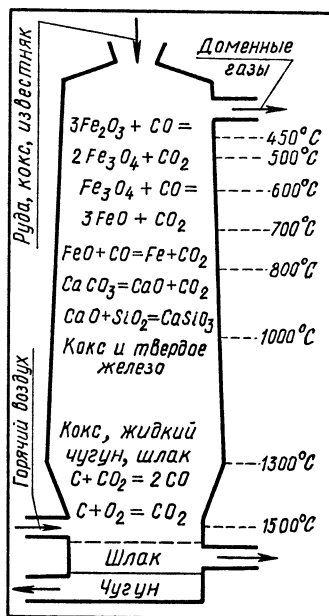
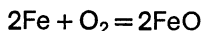
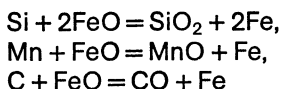


Рис. 12. Химизм доменного процесса.

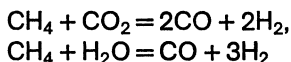
Образующийся оксид железа (II) FeO расходуется на окисление примесей:



Новейшим направлением в производстве стали является прямое восстановление железной руды газом-восстановителем. При этом исключается доменный процесс и применение кокса — наиболее дефицитного материала. Один из таких способов применяется на Старо-Оскольском металлургическом комбинате.

Окатыши, получаемые на комбинате, подвергаются восстановлению водородом. Водород получают конверсией природного газа.

Процесс конверсии также окислительно-восстановительный (он используется для синтеза органических продуктов и получения газов-восстановителей) и заключается в разложении углеводородов на водород и углерод с последующим окислением углерода до CO с помощью оксида углерода (IV) и водяных паров:

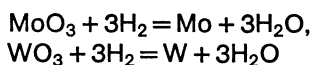


Восстановление (металлизация) окатышей протекает 8—12 ч, из них 4—6 ч при температуре 760 °С в зоне восстановления и 40 °С на выходе из печи. Суточная производительность печи 5—9 т/м³, т. е. в 2—4 раза выше, чем при доменной плавке.

Металлизированные окатыши содержат до 90% железа. Из них в электродуговых печах выплавляют высококачественные или легированные стали. При большой степени металлизации до 96—97% железа получается продукт, называемый *губчатым железом*, который хранят в бункере, заполненном инертным газом, и подают в порошковую металлургию.

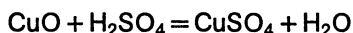
Преимуществом прямого восстановления железной руды является высокая чистота металла, который не загрязняется серой из золы кокса и другими примесями, сопровождающими доменный процесс. Уменьшается выброс в атмосферу вредных газов.

Некоторые металлы (молибден, вольфрам) также восстанавливают из оксидов водородом:

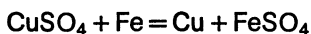


В практике часто применяют восстановление металлов из их соединений другими металлами. В качестве восстановителей применяют алюминий, магний, кальций, натрий, а также кремний. Металлотермией получают те металлы (и их сплавы), которые при восстановлении их оксидов углем образуют карбиды. Это марганец, хром, молибден, вольфрам и др.

Гидрометаллургия охватывает способы получения металлов из растворов их солей. При этом металл, входящий в состав руды, сначала переводят в раствор с помощью подходящих реагентов, а затем извлекают его из этого раствора. Например, при обработке разбавленной серной кислотой медной руды, содержащей оксид меди, медь переходит в раствор в виде сульфата:



Затем медь извлекают из раствора либо электролизом, либо вытеснением с помощью железа:



Современная металлургия получает более 75 металлов и многочисленные сплавы на их основе.

Металлы и сплавы подвергаются коррозии. Под коррозией понимают разрушение металла под воздействием окружающей среды. Различают два вида коррозии: *химическую* и *электрохимическую*.

Химическая коррозия обусловливается взаимодействием металла с сухими газами или жидкостями, не проводящими электрический ток. Большой вред приносит газовая коррозия, т. е. окисление металлов кислородом воздуха. При повышенных температурах скорость окисления многих металлов сильно возрастает. Так, на железе уже при 250–300 °С появляется видимая пленка оксидов. При 600 °С и выше поверхность металла покрывается слоем окалины, состоящей из оксидов железа различной степени окисления: FeO, Fe₃O₄, Fe₂O₃. Окалина не защищает железо от дальнейшего окисления, так как содержит трещины и поры, которые не могут препятствовать проникновению кислорода к металлу. Поэтому при нагревании железа свыше 800 °С скорость окисления его очень быстро растет.

У некоторых металлов соприкосновение с кислородом воздуха сильно замедляет процесс коррозии. Это происходит

потому, что на поверхности металла образуется защитная оксидная пленка, которая препятствует проникновению к металлу как газов, так и жидкостей. Такой металл делается химически неактивным.

Электрохимическая коррозия — разрушение металла при контакте двух разнородных металлов в присутствии воды или другого электролита. В качестве примера можно привести коррозию железа в контакте с медью в растворе электролита соляной кислоты (при высокой концентрации ионов H^+).

При этом возникает гальванический элемент (рис. 13). Более активный металл — железо окисляется и переходит в раствор в виде ионов Fe^{2+} . Ионы же H^+ движутся к меди (катоде), где, принимая электроны, разряжаются:

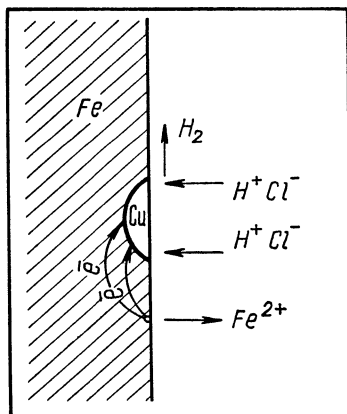
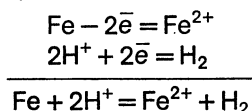
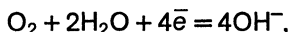


Рис. 13. Схема электрохимической коррозии.

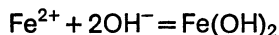


На катодах вместо разряда ионов H^+ (в нейтральных и щелочных растворах) протекает процесс восстановления кислорода, растворенного в электролите:

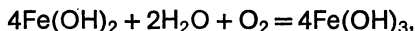


т. е. связывание электронов на катоде осуществляется молекулами кислорода — *кислородная деполяризация катода*.

В этом случае образовавшиеся ионы OH^- соединяются с перешедшими в раствор ионами Fe^{2+} :



Гидроксид железа (II) в присутствии воды и кислорода воздуха переходит в гидроксид железа (III):



который частично отщепляет воду; образующееся соединение по составу отвечает бурой ржавчине:



«Жизнь вулкана» сопровождается окислительно-восстановительными процессами. Например, в районах действия вулканов и на дне кратерных озер можно наблюдать отложения самородной серы, которая образуется в результате следующих процессов:

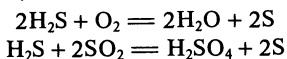
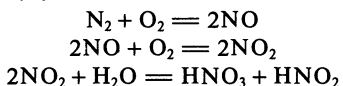


Рис. 1. Окислительно-восстановительные реакции в природе

Во время грозových разрядов происходит связывание атмосферного азота:



Образовавшиеся кислоты попадают с атмосферными осадками в почву, где и превращаются в нитраты и нитриты. Таким путем в почву попадает от 4 до 15 кг азота на гектар в год.



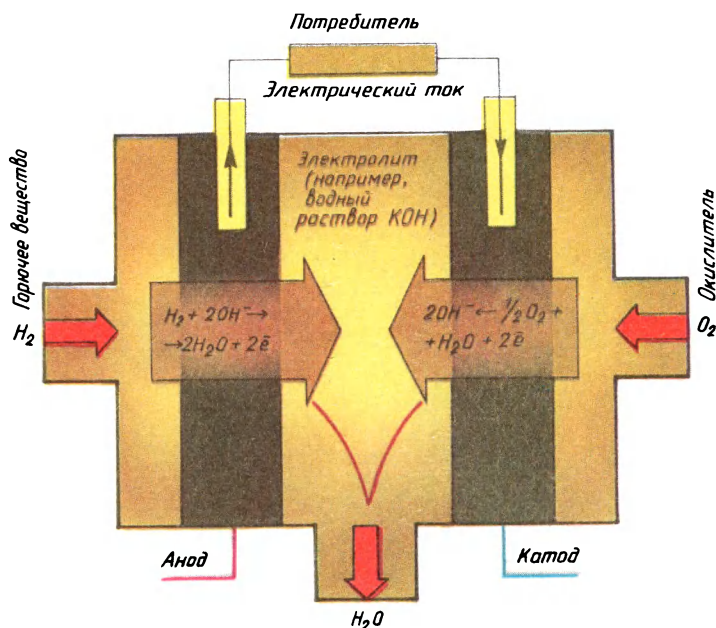
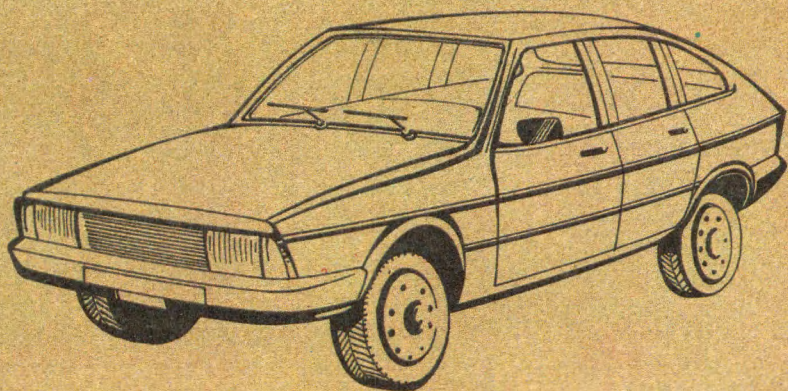
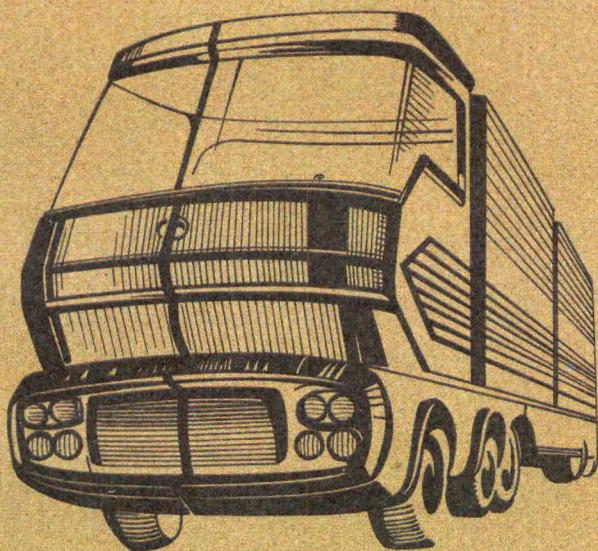
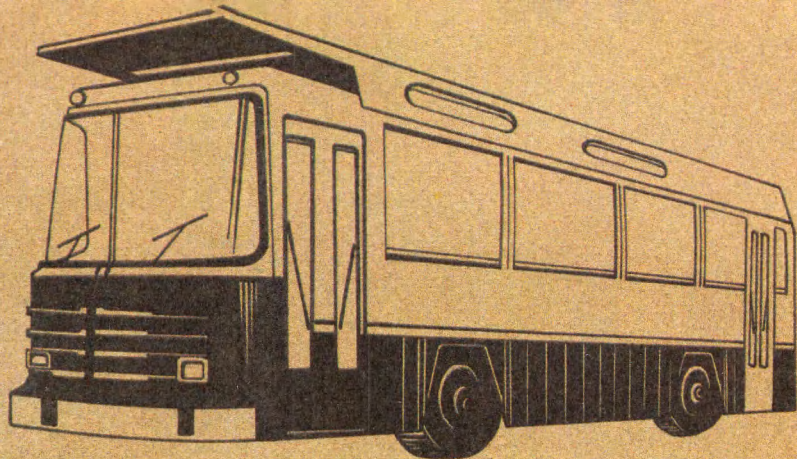


Рис. II. Водородно-кислородный топливный элемент

Топливо — водород окисляется на аноде, отдавая электроны. Окислитель — кислород на катоде принимает их и восстанавливается. Между анодом и катодом возникает разность потенциалов. Топливный элемент дает напряжение до 0,9 В. Подобный агрегат может служить источником воды и энергии в космических кораблях, двигателях автомобилей, подводных лодках.



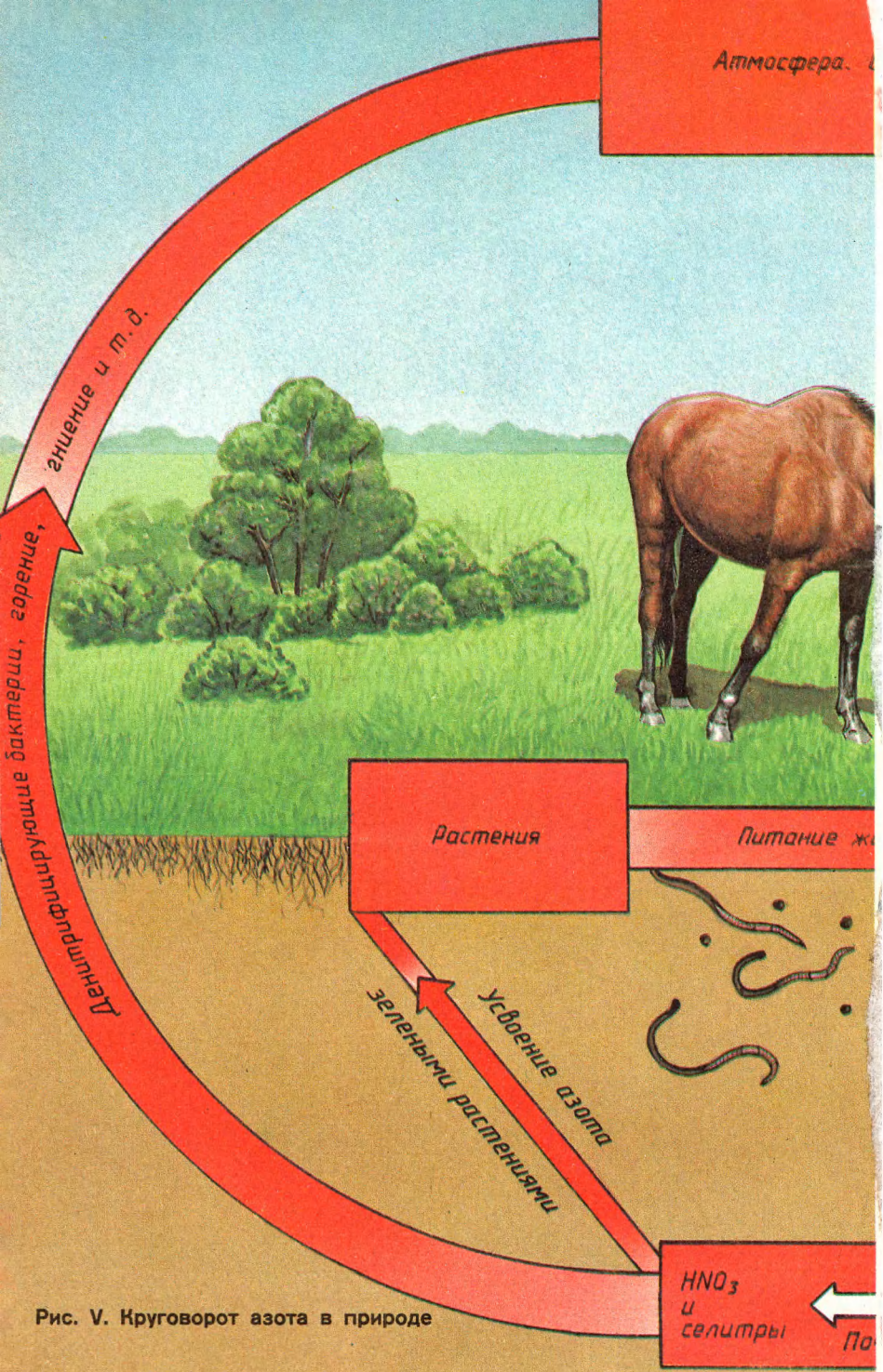


Рис. V. Круговорот азота в природе

свободный азот



животных

Животные

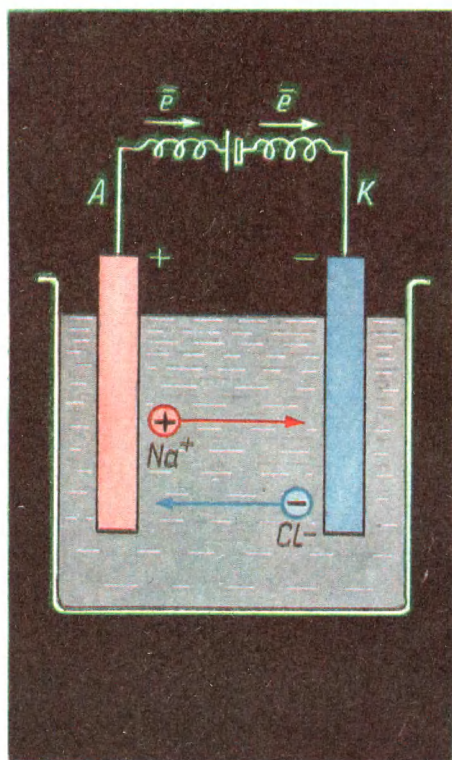
Гниение

Жизнедеятельность животных

NH_3
и соли
аммония

Электрические разряды. Кудрявковские

бактерии



**Рис. III. Схема электролиза
расплава хлорида натрия**

1 — слой ртути, служащий катодом; 2 — электролит (раствор NaCl); 3 — бак из шифера; 4 — графитовый анод; 5 — анодная шина; 6 — раствор NaOH, собирающийся в среднем отсеке; 7 — шиферная перегородка; 8 — качающийся механизм.

Раствор NaCl налит в бак 3 из шифера. Он приводится в качательное движение устройством 8. Бак разделен на три отсека двумя шиферными перегородками 7 (диафрагмами), не достигающими до его дна. На дне бака находится слой ртути 1, служащий катодом. Графитовые аноды 4 помещают в двух крайних отсеках. При пропускании тока на анодах

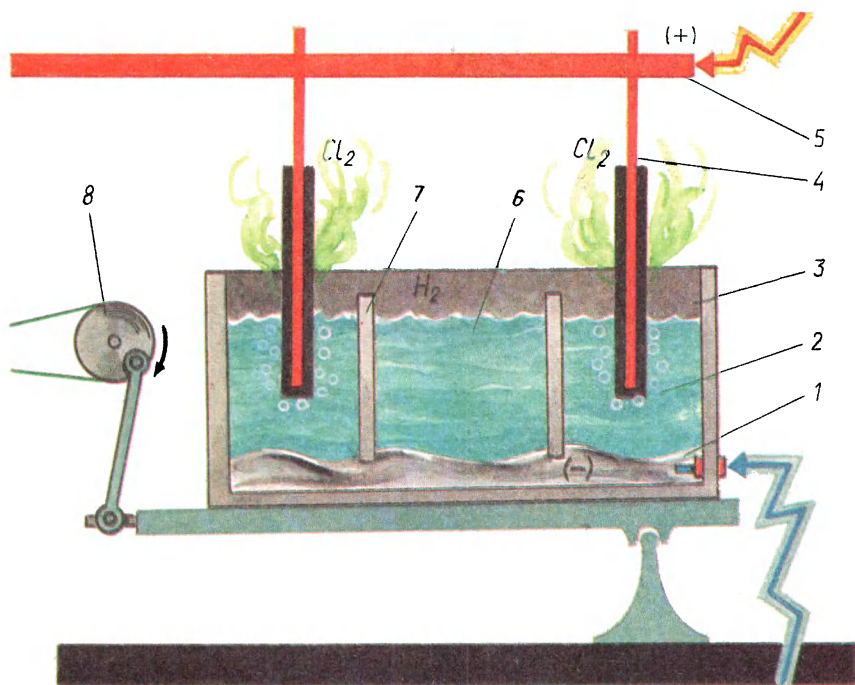
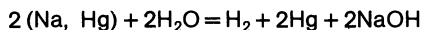
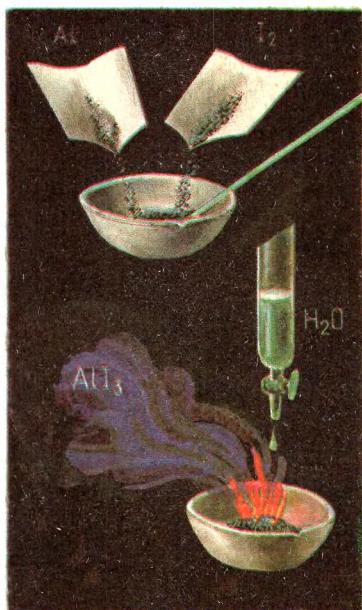


Рис. IV. Схема электролизера для электролиза раствора хлорида натрия

выделяется хлор, по реакции $2\text{Cl}^- - 2\bar{e} = \text{Cl}_2$. Его отводят по трубам (на рисунке они не показаны). На катоде образуется амальгама натрия, которая разлагается водой с выделением едкого натра и водорода:



Во время электролиза бак медленно покачивается, благодаря чему амальгама все время перемещается по дну ванны. Раствор едкого натра, собирающийся в среднем отсеке, содержит неразложившийся хлорид натрия. Для его удаления раствор упаривают, причем почти весь NaCl выпадает в осадок, который отфильтровывают. Раствор едкого натра выпаривают либо до содержания 50% NaOH, либо досуха. Сухой остаток плавят в котлах из щелочеупорного чугуна (содержащего около 0,5% Ni). Твердый технический едкий натр содержит 92—95% NaOH (остальное — примеси Na_2CO_3 и NaCl).



Взаимодействие алюминия с иодом

Алюминий с иодом бурно реагируют, если добавить к смеси из порошков алюминия и иода 2—3 капли воды (катализатор). В результате окислительно-восстановительной реакции

$$2\text{Al}^0 + 3\text{I}_2^0 = 2\text{AlI}_3^{+3-1}$$

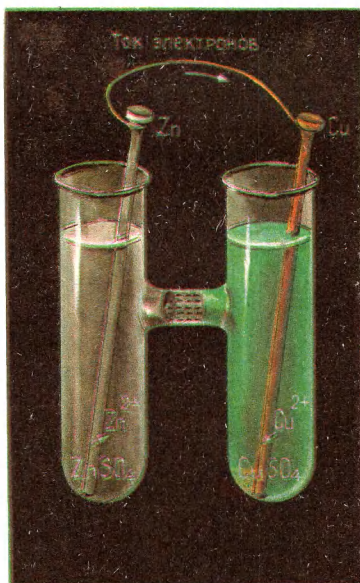
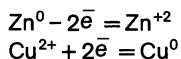
образуется иодид алюминия. При этом смесь сильно разогревается и пары иода возгоняются, образуя большое облако фиолетового цвета.

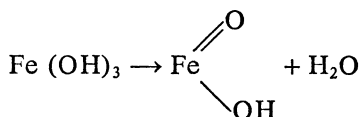
Рис. VII. Окислительно-восстановительные реакции в лаборатории

Гальванический элемент

До изобретения динамомашины гальванические элементы были единственными источниками электрического тока, использовавшимися в лабораториях.

В левом колене H-образного сосуда находится цинковый стержень, погруженный в раствор ZnSO_4 , а в правом колене — медный стержень, погруженный в раствор CuSO_4 . В средней части сосуда имеется пористая перегородка, препятствующая перемешиванию растворов CuSO_4 и ZnSO_4 . Стержни соединены проводником. В результате окислительно-восстановительных процессов:





Какой процесс будет протекать, зависит от условий: в кислой среде обычно выделяется водород, в нейтральной среде (при коррозии стали, железа) происходит кислородная деполяризация катода и водород не выделяется. Электрохимическую коррозию вызывают главным образом загрязнения, примеси, содержащиеся в металле, неоднородность химического состава и структуры, а также неоднородность его поверхности. Согласно теории электрохимической коррозии, при соприкосновении металла с электролитом (электролитом может быть влага, адсорбируемая из воздуха) на его поверхности возникает множество микрогальванических элементов. При этом анодами являются частицы металла, имеющие более отрицательный потенциал, катодами — загрязнения, примеси. Совершенно чистые металлы коррозии практически не подвергаются.

На скорость коррозии влияет и характер раствора электролита. Чем выше его кислотность, а также чем больше содержание в нем окислителей, тем быстрее протекает коррозия. Значительно возрастает коррозия с повышением температуры.

Коррозия металлов протекает непрерывно и причиняет огромные убытки. Подсчитано, что прямые потери железа от коррозии составляют около 10% от ежегодной выплавки. В результате коррозии металлические изделия теряют свои ценные технические свойства. Поэтому имеют очень большое значение меры борьбы с коррозией металлов. Они весьма разнообразны, но многие из них также имеют в своей основе окислительно-восстановительные процессы.

Оксидирование — создание на поверхности металла искусственной защитной пленки. При химическом способе детали погружают в концентрированный раствор щелочи, содержащий окислители: нитрат или нитрит натрия или оба вместе, и нагревают до 135—145 °С. Получаемая пленка на металле состоит из оксидов железа черного цвета. Поэтому операцию оксидирования стальной называют *воронением*. Оксидную пленку можно получить также в растворе щелочи под током на аноде. В тех случаях, когда защищаемая конструкция (подземный трубопровод, корпус судна) находится в среде электролита (морская вода, подземные воды, почвенные воды и т. д.), применяют протекторную защиту.

Сущность ее заключается в том, что конструкцию соединяют с протектором — металлом, имеющим более отрицательный потенциал, чем потенциал защищаемого металла. В качестве протектора используют цинк, сплавы на основе магния и т. п. В процессе коррозии протектор служит анодом и разрушается, тем самым предохраняя от разрушения конструкцию.

Принципиально на том же основана электрозащита. Конструкция, находящаяся в среде электролита, также соединяется с другим металлом, но через внешний источник тока. При этом защищаемую конструкцию присоединяют к катоду, а металл — к аноду источника тока. В этом случае не имеет значения, выше или ниже электродный потенциал защищающего металла, чем у металла конструкции, так как электроны отнимаются от анода источником тока, анод (защищающий металл) разрушается и таким образом предохраняется от разрушения конструкция.

§ 26. ЗА СЧЕТ ЭНЕРГИИ РЕАКЦИЙ

Химические процессы часто осуществляются в целях получения и использования энергии. Смесь паров бензина с воздухом поступает в двигатель внутреннего сгорания, сжимается поршнем и зажигается от запальной свечи (искры). Образующиеся в результате окисления топлива газы двигают поршень.

За счет огромного количества энергии, выделяемой при сжигании топлива, развивают сверхзвуковую скорость ракеты и поднимаются в воздух тяжелые летательные аппараты, мчатся автомобили. И главное требование, предъявляемое к топливу, — это выделять при сгорании максимальное количество теплоты.

Современное жидкое ракетное топливо — две жидкости, два компонента, содержащиеся в отдельных баках, смешивающиеся в камере сгорания. Одна жидкость — окислитель, вторая — восстановитель, т. е. горючее, причем окислителя расходуется в несколько раз больше. Жидкости должны быть подобраны таким образом, чтобы реакция окисления горючего развивала достаточную тягу и вместе с тем отвечала условиям эксплуатации. Несмотря на то что было предложено много различных комбинаций, широкое практическое применение получили окислители: жидкий кислород, азотная кислота и растворы оксидов азота в азотной кислоте. В качестве горючего применяют различные жидкие углеводороды — керосин и азотоводороды, — гидразин и диметилгидразин, бороводороды, жидкий водород. Двигатели

немецких ракет «Фау-2» работали на жидком кислороде и этиловом спирте. С помощью сжигания такого топлива запускаются в космос искусственные спутники Земли, космические корабли и автоматические межпланетные станции для изучения Венеры, Марса и других планет, Луны. Ученые многих стран в десятках лабораторий мира ведут исследования различных видов топлива и предлагают новые сильные окислители.

Конечно, сильнейший окислитель — фтор. С тех пор как научились его сжимать и перевозить, увеличилась его роль как окислителя горючего. Так, за последние 15 лет в США его производство стало быстро развиваться. Однако фтор имеет существенные недостатки — высокую реакционную способность, низкую температуру кипения и очень большую токсичность: фтор поражает дыхательные пути и вызывает тяжелые ожоги на коже. Поэтому фтор как окислитель может эксплуатироваться только в смеси с жидким кислородом (до 30% фтора). Жидкий фтор для жидкостных ракетных двигателей впервые предложен в 1932 г. Ф. А. Цандером (СССР), а смеси жидких кислорода и фтора — В. П. Глушковым в 1933 г.

В качестве горючего исследуется применение легких металлов: лития, бериллия, алюминия и др.

Важной проблемой современной энергетики является повышение эффективности использования природного топлива. Один из путей решения этой проблемы — создание топливных элементов.

В топливном элементе химическая энергия реакции горения (окисления) топлива непосредственно превращается в электрическую энергию. В нем отсутствует термодинамически невыгодная стадия превращения тепловой энергии в механическую, которая всегда связана с большими потерями полезной энергии. Поэтому коэффициент полезного действия топливного элемента намного превышает коэффициент полезного действия тепловых машин.

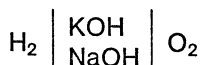
Итак, топливный элемент — это электрохимический источник электрического тока (гальванический элемент), в котором в качестве активного материала отрицательного электрода (анода) используется, например, водород, а в качестве активного материала положительного полюса (катода) кислород или другой окислитель. Это элемент непрерывного действия, так как реагирующие вещества непрерывно подводятся к электродам.

Из этого определения следует, что топливный элемент имеет сходство как с гальваническим элементом, так и с тепловыми

машинами. Как правило, в топливных элементах используется жидкое или газообразное топливо. Твердое топливо (уголь, кокс, торф и т. д.) мало реакционноспособно, оно может быть окислено лишь при температуре более 1000 °С. Твёрдотопливные элементы находятся лишь в стадии разработки.

Из жидкого топлива наиболее перспективными являются метиловый и этиловый спирты, формальдегид, гидразин; из газообразных — водород (в сжиженном состоянии), оксид углерода (II), пары бензина, этилен, бутан, пропан и другие газообразные углеводороды, горючие газы (водяной, генераторный, доменный). В качестве окислителя применяют воздух или кислород (в сжиженном состоянии) и реже хлор, бром. Электролиты могут быть также разными. Это могут быть водные растворы щелочей или кислот, расплавленные карбонаты или гидроксиды металлов, наконец, тугоплавкие твердые электролиты (например, $ZrO_2 + CaO$).

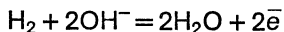
Водородно-кислородный топливный элемент наиболее часто применяется на практике. Устройство элемента чрезвычайно простое. В герметически закрытом сосуде установлены два пористых металлических (чаще всего никелевых) электрода, разделенные слоем раствора гидроксида калия или натрия (рис. II, цв.) или пористой перегородкой. В прибор подаются газообразные водород и кислород. Схему элемента со щелочными электролитами можно записать следующим образом:



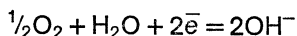
Элемент работает при 50—70 °С, при атмосферном давлении.

На электродах протекают реакции:

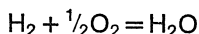
на аноде — окисление водорода:



на катоде — восстановление (ионизация) кислорода:



Суммарное уравнение реакции:



Вода образуется на отрицательном топливном электроде.

Электрохимические реакции протекают очень медленно, так как они происходят на твердой поверхности. Для создания большей поверхности электродов их делают двухслойными с порами

разного размера. Толстый слой электрода с более крупными порами (до 30 мкм) обращен к газу и заполняется им, тонкий слой с мелкими порами (до 15 мкм) — в сторону электролита, он пропитывается электролитом. Для ускорения окислительно-восстановительных реакций в рабочий слой электрода вводят катализатор: обычно для водородного электрода — специально обработанный никель, для кислородного — серебро.

Кроме пористых никелевых электродов, иногда используют угольные электроды с катализатором (каталитическим покрытием) для водорода — металлами платиновой группы (особенно палладием). Для кислорода применяют смешанные катализаторы из кобальта и алюминия или железа, марганца и серебра.

Коэффициент полезного действия топливных элементов составляет 50—80%, в них нет движущихся частей, их конструкция проста и отличается постоянной готовностью к работе, они дают высокую мощность на единицу объема и массы, работают бесшумно и без выделения вредных выхлопных газов и копоти. Все это делает возможным и целесообразным использование топливных элементов в различных областях.

Для космических аппаратов и приборов необходимы именно такие источники энергии, а тем более незаменимыми будут они при длительных полетах.

В 1965—1966 гг. водородно-кислородные топливные элементы работали на кораблях «Джемини» в американских орбитальных космических полетах, а также их устанавливали на космических кораблях «Аполлон» в полетах на Луну. При этом масса топливного элемента, обеспечивающая 11-дневную работу этого корабля составляла около 250 кг. Если же применять обычный химический источник тока, а не топливный элемент, то его масса составила бы несколько тонн.

В качестве «побочного продукта» при работе топливных элементов образуется вода, которая похожа на дистиллированную и пригодна для питья.

§ 27. ...И В БЫТУ

Окислительно-восстановительные реакции сопровождают многие процессы, осуществляемые в легкой промышленности и в различных сферах быта: горение газа в газовой плите, приготовление пищи, стирка, чистка предметов домашнего обихода, изготовление обуви, парфюмерных и текстильных изделий и т. п.

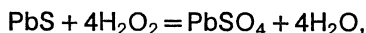
Зажигаем ли мы спичку, горят ли в праздничном небе причудливые фейерверки (происходит воспламенение и взрыв смесей хлоратов—солей хлорноватой кислоты HClO_3 —с горючими веществами, например с серой. Это обусловлено выделением кислорода ($2\text{KClO}_3 = 2\text{KCl} + 3\text{O}_2$) и окислением горючих веществ)—все это окислительно-восстановительные процессы.

Постановление ЦК КПСС и Совета Министров СССР «О комплексной программе химизации народного хозяйства СССР на период до 2000 года» предусматривает расширение ассортимента моющих, отбеливающих, чистящих, дезинфицирующих средств.

Для целей отбеливания и дезинфекции пользуются окислительными свойствами таких наиболее известных средств, как пероксида водорода, перманганата калия, хлора и хлорной или белильной извести.

Если требуется окислить с поверхности изделия какое-либо легко разрушающееся вещество, применяют пероксид водорода. Он является сильным окислителем, так как выделяется атомарный кислород: $\text{H}_2\text{O}_2 = \text{H}_2\text{O} + \text{O}$.

Разбавленные растворы пероксида водорода используют для полоскания горла и промывания ран, он служит для отбеливания шелка, перьев, рога, мехов и других подобных предметов. С его помощью реставрируют старинные картины, которые в свое время художники писали, используя в качестве белой краски свинцовые белила (PbCO_3). Со временем при действии содержащихся в воздухе следов сероводорода картины темнели, так как свинцовые белила превращались в черный сульфид свинца. Промывая пероксидом водорода старые картины, сульфид переводят в белый сульфат:



и потемневшие картины обновляются—становятся вновь яркими.

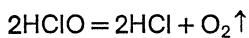
Ввиду безвредности для организма пероксид водорода применяют в пищевой промышленности для отбеливания шоколада, рубцов и оболочек в производстве сосисок. Вместо пероксида водорода удобнее применять перборат натрия ($\text{NaBO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}_2$ или $\text{NaBO}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$), прежде всего потому, что он в твердом виде, действует мягче и время беления менее продолжительно. Это более дешевый продукт, пригодный для отбеливания шерсти, льна, хлопка и шерстяных тканей, входит в состав зубных паст.

В медицине его применяют для гигиены полости рта, для лечения некоторых сыпей, септических ран, для пропитки хирургических перевязочных материалов.

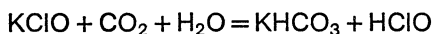
Дезинфицирующее действие перманганата калия также основано на его окислительных свойствах. Он легко окисляет многие органические соединения, соли железа (II) превращает в соли железа (III). Перманганат калия применяется как в лаборатории, так и в производстве. В химических лабораториях иногда им пользуются для получения кислорода нагреванием сухого порошка:



Хлор как сильный окислитель используют для стерилизации чистой воды и обеззараживания сточных вод. Хлор разрушает многие краски, на чем основано его применение при белинии бумаги и тканей. Отбеливающие свойства хлора объясняются образованием хлорноватистой кислоты (HClO) при его взаимодействии с влагой, а совершенно сухой хлор не белит. Хлорноватистая кислота в растворе постепенно разлагается с выделением кислорода:

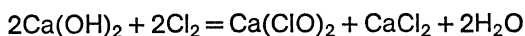


Раствор, содержащий смесь солей хлорноватистой и соляной кислот, носит название жавелевой воды. Ее давно применяли в домашнем быту для отбели и удаления пятен с белья при стирке. Даже существовало выражение: «Положить на жавель». Здесь тоже проявляется отбеливающее действие хлорноватистой кислоты, образующейся под действием углекислого газа воздуха:



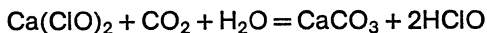
В настоящее время для отбеливания белья применяют многие порошки, действие которых также основано на окислительных свойствах составляющих их веществ.

Хлорную или белильную известь получают в результате реакции:



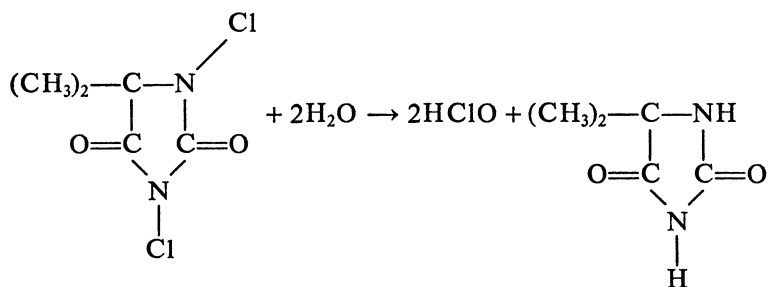
Это один из самых распространенных окислителей как в быту, так и в производственных масштабах; ее применяют для отбели различных¹ предметов (унитазов, раковин), для дезинфекции

выгребных ям, сточных канав и т. п. Ее действие тоже связано с образованием хлорноватистой кислоты:



Из других гипохлоритов наибольшее значение имеют гипохлориты натрия и лития. Гипохлорит натрия во всем мире применяется для дезинфекции оборудования молочных и пищевых комбинатов, а гипохлорит лития — средство, применяемое в быту и промышленности для отбеливания. В гранулированном виде он стабилен, легко растворяется в воде, безвреден для тканей.

Из органических средств можно назвать дихлордиметилгидантоин — стабильный белый порошок, выделяющий в теплой воде хлорноватистую кислоту:



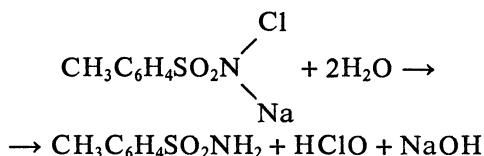
Его применяют разнообразно: как отбеливающее средство, для общей дезинфекции, стерилизации, как абразивные санитарные средства (мелкие твердые порошки с пемзой и другими подобными материалами) для мытья и стерилизации бутылок. Другая группа органических веществ, выделяющих хлорноватистую кислоту, — хлоризоцианураты, например трихлоризоциануровая кислота. Домашние сухие отбеливающие порошки содержат эти вещества с различными добавками (триполифосфат натрия, сульфат натрия и др.). Эти вещества обладают бактерицидным действием и пригодны также для чистки раковин и мытья посуды.

Мы бы никогда не имели одежды из красивых цветных тканей с разнообразными яркими рисунками, если бы текстильщики перед крашением и печатанием рисунков предварительно не подготовили бы волокно с помощью окислителей.

Остановимся на этом подробнее. Для придания механической прочности на волокна наносят пленкообразующие вещества.

Это различные крахмалы, эфиры целлюлозы, поливиниловый спирт. Они образуют пленку на поверхности пряжи и таким образом склеивают отдельные волокна, а затем эти вещества должны быть удалены.

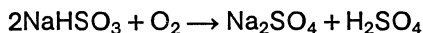
Подбирают соответствующие химикаты, которые окисляют крахмал, не затрагивая целлюлозу волокон. В качестве окислителей используют гипохлорит натрия (NaClO), выделяющие его вещества, бромит натрия (NaBrO_2) и пероксиды — лучше всего пероксид водорода. Эту операцию можно проводить с ароматическим хлорамином Т, при гидролизе которого выделяется хлорноватистая кислота:



Образующаяся хлорноватистая кислота и окисляет крахмал.

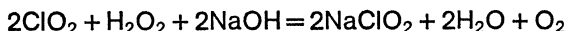
В последнее время находит применение бромит натрия, который окисляет вторичные гидроксогруппы глюкозных остатков крахмала до альдегидных, тем самым делает крахмал растворимым в горячих щелочных растворах.

Нерастворимые примеси в волокнах (белковые вещества, лигнин, пигменты и особенно воскообразные вещества) удаляют варкой в щелочи. Но здесь возникает опасность окисления самой целлюлозы волокон растворенным в жидкости кислородом, поэтому прибегают к действию восстановителей (антиоксидантов), таких, как гидросульфит натрия, который связывает кислород:

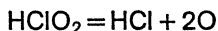


И наконец, требуется удалить окрашенные примеси, придать волокнам белизну. Для этого подходят окислители: хлорит натрия NaClO_2 , гипохлорит натрия NaClO и пероксид водорода. Самый сильный окислитель из всех применяемых — гипохлорит натрия, который используется лишь в щелочной среде, иначе он окислит сами волокна. Хлорит натрия — окислитель мягкого действия. Волокна мало повреждаются, что дает преимущество хлориту натрия перед гипохлоритом натрия и пероксидом водорода. Обычно хлорит натрия получают электролизом раствора хлорида натрия при высоких температурах и последующим восстановле-

нием образующегося хлората натрия NaClO_3 . В СССР осваивается технология получения его из оксида хлора (IV) и пероксида водорода:



Хлорит при гидролизе образует малоустойчивую хлористую кислоту, которая разлагается с выделением атомарного кислорода:

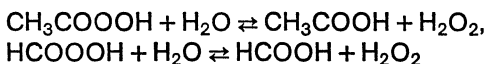


Он-то и оказывает отбеливающее действие.

Оксид хлора (IV) ClO_2 , будучи сильно эндотермическим и весьма неустойчивым соединением, тоже в некоторых случаях находит применение для беления. Но его применение ограничено из-за взрывоопасности.

Из всех предложенных пероксидных соединений (Na_2O_2 , NaBO_3) пока практическое применение нашел пероксид водорода. В настоящее время 80—90% всех тканей в мире отбеливается пероксидом водорода.

В результате различных исследований были получены гидроперекисные органические кислоты — надуксусная и надмуравьиная. Их получают взаимодействием уксусной и муравьиной кислот с пероксидом водорода. Они легко гидролизуются:



и благодаря этому практически применяются для обработки синтетических волокон и смешанных тканей, например очень распространенных в настоящее время тканей из синтетических (полиэфирных, полиакрилонитрильных и др.) с хлопковым волокном.

С еще более разнообразными, сложными и необходимыми окислительно-восстановительными реакциями мы встречаемся на каждом шагу при изготовлении и эксплуатации других различных бытовых предметов в других производствах.

§ 28. КРУГОВОРОТ ЭЛЕМЕНТОВ В ПРИРОДЕ

До сих пор рассматривались примеры окислительно-восстановительных процессов, связанных с деятельностью человека. В природе окислительно-восстановительные реакции чрезвычайно распространены (см. рис. I, цв.).

Весь окружающий нас мир можно рассматривать как гигантскую химическую лабораторию, в которой каждую секунду протекают химические реакции в основном окислительно-восстановительные.

Начнем с азота. Он содержится в организмах животных и растений в виде органических соединений: белки, нуклеиновые кислоты, некоторые гормоны и витамины, краситель крови, хлорофилл и алкалоиды растений.

Каким же образом попадает азот в живые организмы? В природе азот находится как в свободном, так и в связанном состоянии. Общее содержание азота в земной коре определяется примерно в 0,04% от массы всех химических элементов. Наибольшая часть содержится в атмосфере: 75,5% по массе, или 78,10% по объему. Зная общую поверхность Земли и величину атмосферного давления, подсчитали общую массу азота воздуха. Она примерно равна $4 \cdot 10^{15}$ т. Над каждым квадратным километром земной поверхности находится около 8 млн. т азота.

Несмотря на неисчерпаемые ресурсы азота в атмосфере, растения часто испытывают недостаток в азотистой пище.

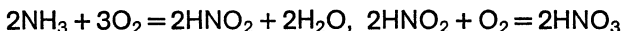
Растения получают из почвы связанный азот в виде аммонийных солей и солей азотной кислоты. При этом интенсивно протекают процессы окисления и восстановления.

В животном организме также устанавливается азотистое динамическое равновесие, при котором организм получает белок с пищей и отдает его путем выделений.

Связанный азот возвращается в почву. Под воздействием почвенных бактерий отбросы и остатки животных и растений «гниют». Так, например, азотное производное угольной кислоты — мочевины $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$ — содержится в моче, которая разлагается:



Образующийся аммиак под воздействием нитрифицирующих бактерий частично подвергается окислению:



Получающаяся азотная кислота взаимодействует с имеющимися в почве карбонатами, например:



Было замечено, что в местах гниения навоза появляются боль-

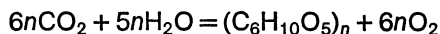
шие количества нитратов (селитры). Нитраты вновь усваиваются растениями, белки растений — животными, продукты распада белков тех и других вновь возвращаются в почву. Так замыкается малый круг превращений азота из неорганических соединений в органические.

Кроме малого, в природе существует большой круг превращений свободного азота в связанный — фиксация и обратно, связанного азота в свободный — дефиксация (рис. III). Одним источником фиксации служат бактерии, а другим — гроззовые разряды (см. рис. I, цв.).

В природе протекают процессы, ведущие к большим потерям связанного азота. Частично связанный азот дефиксируется до элементарного при распаде белковых веществ. При плохой аэрации почвы (малом доступе кислорода) большую часть связанного азота переводят в свободный азот денитрифицирующие бактерии.

Углерод является главной составной частью животного и растительного мира. В атмосфере углерод содержится в виде оксида углерода CO_2 в незначительных концентрациях (около 0,03% по объему).

Оксид углерода (IV) образуется при сгорании органических веществ, при гниении, а также при дыхании. Но существует процесс, при котором из оксида углерода (IV) вновь образуются органические вещества, — это фотосинтез. Солнечные лучи поглощаются в клетках листьев хлорофиллом. Суммарно процесс фотосинтеза можно выразить уравнением:

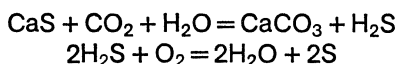


Ежегодно растения извлекают из атмосферы около 17 млрд. т углерода. Одновременно с поглощением оксида углерода (IV) в атмосферу выделяется кислород. В растениях синтезируются углеводы — глюкоза, крахмал, клетчатка и другие вещества, которые служат пищей человеку и животным. При дыхании людей и животных, горении и гниении органических веществ оксид углерода (IV) вновь поступает в атмосферу. Так выглядит круговорот углерода в природе.

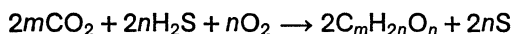
Частично углерод выводится из круговорота: остатки растений и животных частью превращаются в торф, ископаемые угли, нефть и т. п., также некоторая часть оксида углерода (IV) реагирует с различными горными породами и при этом образуются карбонаты и гидрокарбонаты разных металлов. По данным геохи-

мии, в результате отложения каменных углей и известняков огромные количества углерода были выведены из атмосферы земного шара на протяжении его истории.

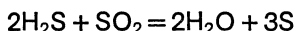
Не менее интересен круговорот серы: с одной стороны, сера — неотъемлемая составная часть многих минералов и руд, с другой, — входя в состав белков, сера является одним из необходимых элементов живых существ. Круговорот ее также имеет в своей основе окислительно-восстановительные процессы. При взаимодействии с воздухом и водой сульфиды постоянно превращаются в сероводород, который окисляется:



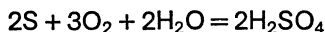
Окисление сероводорода протекает в еще большей степени при помощи серобактерий. Образующаяся сера откладывается в телах этих бактерий, до 95% их массы. Некоторые виды серобактерий синтезируют органические вещества, используя сероводород. Суммарный процесс может быть представлен схемой:



При извержениях вулканов (рис. 1, цв.) вместе с сероводородом одновременно выделяется оксид серы (IV). Между ними протекает окислительно-восстановительная реакция:



Если сероводород присутствует в больших количествах, то кислород воздуха расходуется на его окисление и выделяющаяся сера образует залежи. Сера постепенно окисляется кислородом воздуха:



Серная кислота, взаимодействуя с различными солями почвы и воды, переводит их в сульфаты:



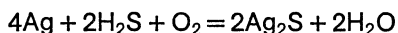
Так образуются различные минералы, содержащие серу. Процесс восстановления сульфатов в сероводород протекает в меньшей степени. Залежи сульфатов в результате геологических смещений могут попасть в более глубокие слои земли, где при повышенной температуре реагируют с органическими веществами:



При этом сероводород выходит на поверхность земли либо в виде газа, либо в растворенном виде в воде — сероводородные источники.

Другой путь восстановления сульфатов заключается в том, что растения вводят серу в состав белков. Белки в свою очередь частично усваиваются животными. После гибели растений и животных их белковые вещества разлагаются с выделением сероводорода.

Газообразными выбросами промышленных предприятий в атмосферу наносится ущерб здоровью людей, теряется дорогое сырье, разрушаются материалы. Так, сероводород в присутствии влаги и кислорода воздуха образует на поверхности серебра и меди слои сульфидов:



Именно из этих металлов чаще всего изготавливают электрические контакты. Образующиеся сульфидные слои препятствуют процессу включения. В век развития электронной вычислительной техники это наносит ощутимый вред.

Окислительно-восстановительные реакции играют большую роль в биохимических процессах (рис. V и VI, цв.): дыхании, обмене веществ, нервной деятельности человека и животных. Проявление различных жизненных функций организма связано с затратой энергии, которую наш организм получает из пищи в результате окислительно-восстановительных реакций.

Окислительно-восстановительные реакции характеризуют химические свойства многих веществ, которые можно подтвердить экспериментом в химической лаборатории (рис. VII, цв.).

Глава VIII

ПОДУМАЙТЕ И РЕШИТЕ¹

1. Пользуясь величинами относительной электроотрицательности (см. табл. 1), определите тип химической связи в следующих соединениях: а) фосфине PH_3 ; б) хлориде калия KCl ; в) фтороводороде HF .

¹ При количественных расчетах можно пользоваться округленными значениями относительных атомных масс химических элементов (табл. 8).

**Таблица 8. Округленные значения относительных
атомных масс некоторых химических элементов**

Химический элемент	Символ	A_r	Химический элемент	Символ	A_r
Азот	N	14	Медь	Cu	64
Алюминий	Al	27	Молибден	Mo	96
Аргон	Ar	40	Мышьяк	As	75
Барий	Ba	137	Натрий	Na	23
Бериллий	Be	9	Неон	Ne	20
Бор	B	11	Никель	Ni	59
Бром	Br	80	Ниобий	Nb	93
Ванадий	V	51	Олово	Sn	119
Висмут	В	209	Платина	Pt	195
Водород	H	1	Ртуть	Hg	201
Вольфрам	W	184	Рубидий	Rb	85,5
Галлий	Ga	70	Свинец	Pb	207
Гафний	Hf	178,5	Селен	Se	79
Гелий	He	4	Сера	S	32
Германий	Ge	73	Серебро	Ag	108
Железо	Fe	56	Скандий	Sc	45
Золото	Au	197	Стронций	Sr	88
Индий	In	115	Сурьма	Sb	122
Иод	I	127	Таллий	Tl	204
Иттрий	Y	89	Тантал	Ta	181
Кадмий	Cd	112	Теллур	Te	128
Калий	K	39	Титан	Ti	48
Кальций	Ca	40	Углерод	C	12
Кислород	O	16	Уран	U	238
Кобальт	Co	59	Фосфор	P	31
Кремний	Si	28	Фтор	F	19
Криптон	Kr	84	Хлор	Cl	35,5
Ксенон	Xe	131	Хром	Cr	52
Лантан	La	139	Цезий	Cs	133
Литий	Li	7	Цинк	Zn	65
Магний	Mg	24	Цирконий	Zr	91
Марганец	Mn	55			

2. Укажите направление смещения (перехода) общих электронных пар в соединениях: а) гидриде кальция CaH_2 ; б) сероводороде H_2S ; в) арсине AsH_3 ; г) хлориде брома (I) BrCl ; д) фториде иода (V) IF_5 .

3. Дайте рациональные названия соединениям, формулы которых: а) CCl_4 ; б) IC ; в) IBr ; г) Br_3N ; д) Li_3N ; е) PN .

4. Чему равна валентность азота в соединениях: а) гидразине N_2H_4 ; б) гидроксоамине NH_2OH ; в) ионе аммония NH_4^+ ?

5. Определите степень окисления урана в следующих его соединениях: а) UO_2 ; б) U_3O_8 ; в) U_2O_5 ; г) UO ; д) K_2UO_4 ; е) MgU_2O_7 .

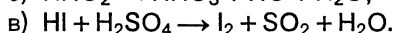
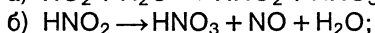
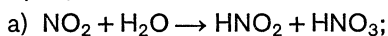
6. Вычислите степень окисления подчеркнутых элементов в формулах веществ: а) $\underline{\text{U}}\text{H}_3$; б) $\text{Li}\underline{\text{B}}\text{H}_4$; в) $\underline{\text{Zn}}\text{O}$; г) $\text{Na}_2\underline{\text{O}}_2$; д) $\text{Na}_2\underline{\text{Mn}}\text{O}_4$.

7. Чему равна степень окисления углерода: а) в щавелевой кислоте $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$; б) в роданиде натрия NaSCN ?

8. С учетом степени окисления хрома, серы и азота объясните, какое из соединений — дихромат калия $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, сероводород H_2S и азотистая кислота HNO_2 — проявляет свойства: а) только окислителя; б) только восстановителя; в) окислителя и восстановителя.

9. Какие из перечисленных ионов могут быть восстановителями: Fe^{2+} , Sn^{2+} , Pb^{4+} , Ti^{3+} , Ge^{4+} ?

10. Определите окислитель и восстановитель в следующих превращениях:

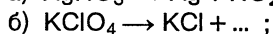


11. Какие вещества образуются при взаимодействии серы с концентрированным раствором гидроксида калия?

12. Объясните, какое вещество — оксид азота (II) NO или оксид азота (IV) NO_2 — будет образовываться при взаимодействии азотистой кислоты HNO_2 с иодоводородом HI .

13. Составьте методом полуреакций уравнение реакции взаимодействия меди с концентрированной азотной кислотой.

14. Закончите уравнение окислительно-восстановительных реакций:



15. Подберите коэффициенты в уравнениях следующих окислительно-восстановительных реакций:

- а) $\text{CH}_3\text{CHO} + \text{Cu}(\text{OH})_2 \rightarrow \text{CH}_3\text{COOH} + \text{Cu}_2\text{O} + \text{H}_2\text{O}$;
- б) $\text{C}_2\text{H}_2 + \text{KMnO}_4 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{HOOC}-\text{COOH} + \text{MnO}_2 + \text{KOH}$;
- в) $\text{H}_2\text{O}_2 + \text{PbO}_2 + \text{CH}_3\text{COOH} \rightarrow \text{O}_2 + \text{Pb}(\text{CH}_3\text{COO})_2 + \text{H}_2\text{O}$.

16. С помощью метода полуреакций составьте ионные уравнения реакций:

- а) $\text{Fe}^{2+} + \text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} + \text{H}^+ \rightarrow \text{Fe}^{3+} + \text{Cr}^{3+} + \text{H}_2\text{O}$;
- б) $\text{Cl}^- + \text{ClO}_3^- + \text{H}^+ \rightarrow \text{Cl}_2 + \text{H}_2\text{O}$;
- в) $\text{Sn}^{2+} + \text{MnO}_4^- + \text{H}^+ \rightarrow \text{Sn}^{4+} + \text{Mn}^{2+} + \text{H}_2\text{O}$.

17. Используя степени окисления, напишите суммарные уравнения реакций и покажите направление перехода электронов:

- а) $\text{Zn} + \text{HNO}_3 \rightarrow \text{Zn}(\text{NO}_3)_2 + \text{NH}_4\text{NO}_3 + \text{H}_2\text{O}$;
- б) $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \rightarrow \text{Co}_2\text{O}_3 + \text{NO}_2 + \text{O}_2$;
- в) $\text{HBr} + \text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow \text{Br}_2 + \text{SO}_2 + \text{H}_2\text{O}$.

18. Подберите коэффициенты и укажите восстановитель и окислитель в следующих схемах:

- а) $\text{SO}_2 + \text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 + \text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow \text{K}_2\text{SO}_4 + \text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3 + \text{H}_2\text{O}$;
- б) $\text{Cu}_2\text{S} + \text{HNO}_3 \rightarrow \text{Cu}(\text{NO}_3)_2 + \text{H}_2\text{SO}_4 + \text{NO} + \text{H}_2\text{O}$;
- в) $\text{Na}_2\text{SO}_3 + \text{KIO}_3 + \text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow \text{Na}_2\text{SO}_4 + \text{I}_2 + \text{K}_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{O}$.

19. Пользуясь таблицей 3, допишите уравнения реакций и подберите коэффициенты:

- а) $\text{H}_2\text{S} + \text{H}_2\text{SO}_3 \rightarrow$
- б) $\text{SO}_2 + \text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow$
- в) $\text{KI} + \text{KNO}_2 + \text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow$
- г) $\text{HCl} + \text{HNO}_3 \rightarrow$
- д) $\text{H}_2\text{S} + \text{KMnO}_4 + \text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow$
разбавл.
- е) $\text{KBr} + \text{MnO}_2 + \text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow$
- ж) $\text{MnSO}_4 + \text{KClO}_3 + \text{KOH} \rightarrow$
- з) $\text{KBr} + \text{KMnO}_4 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow$
- и) $\text{HCl} + \text{HClO}_3 \rightarrow$

20. Пользуясь методом полуреакций, составьте ионные уравнения реакций, идущих по схемам:

- а) $\text{Mn}^{2+} + \text{PbO}_2 + \text{H}^+ \rightarrow \text{MnO}_4^- + \text{Pb}^{2+} + \text{H}_2\text{O}$;
- б) $\text{As}_2\text{S}_3 + \text{H}_2\text{O}_2 \rightarrow \text{AsO}_4^{3-} + \text{SO}_4^{2-} + \text{H}^+ + \text{H}_2\text{O}$;
- в) $\text{SO}_3^{2-} + \text{ClO}_3^- \rightarrow \text{SO}_4^{2-} + \text{Cl}^-$.

21. Подберите коэффициенты в следующих схемах:

- а) $\text{Ag} + \text{HNO}_3 \rightarrow \text{AgNO}_3 + \text{NO}_2 + \text{H}_2\text{O}$;

- б) $\text{Al} + \text{KNO}_2 + \text{KOH} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{K}[\text{Al}(\text{OH})_4] + \text{NH}_3$;
в) $\text{MnSO}_4 + \text{KMnO}_4 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{MnO}_2 + \text{K}_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{SO}_4$.

22. Составьте уравнения реакций в молекулярной и ионной формах:

- а) $\text{NO}_2^- + \text{ClO}_3^- \rightarrow \text{NO}_3^- + \text{Cl}^-$;
б) $\text{MnO}_4^{2-} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{MnO}_4^- + \text{MnO}_2 + \text{OH}^-$;
в) $\text{C}_2\text{O}_4^{2-} + \text{MnO}_2 + \text{H}^+ \rightarrow \text{CO}_2 + \text{Mn}^{2+} + \text{H}_2\text{O}$.

23. В какой среде — кислой, нейтральной или щелочной — расходуется наименьшее количество окислителя — перманганата калия KMnO_4 ?

24. Сколько литров оксида углерода (IV) при 27°C и 750 мм рт. ст. получится при взаимодействии в серноокислом растворе 79 г перманганата калия KMnO_4 с оксалатом натрия $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$?

25. Какой объем раствора дихромата калия, содержащего 14 г $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ в 1 л, необходим для окисления 2 л 0,1 М раствора сероводорода в присутствии разбавленной серной кислоты?

26. Методом электронного баланса составьте уравнение реакции, лежащей в основе горения термитной смеси $\text{Al} + \text{Fe}_3\text{O}_4$.

27. Сколько молей атомов и эквивалентов содержится в 81 г алюминия?

28. 2 г магния вытесняют 0,164 г водорода, 17,7 г серебра и 10,5 г меди из соединений этих элементов. Найдите эквивалентные массы этих металлов.

29. Чему равен эквивалент металла и его оксида, если известно, что 1,216 г металла вытесняют из кислоты 1,12 л водорода, измеренного при нормальных условиях?

30. Сколько 0,02 н. раствора перманганата калия KMnO_4 потребуется на титрование 20 мл 0,05 н. раствора сульфата железа (II) FeSO_4 ?

31. Вычислите эквивалентные массы фосфорной и угольной кислот в реакциях:

- а) $\text{H}_3\text{PO}_4 + \text{Ca}(\text{OH})_2 \rightarrow \text{CaHPO}_4 + 2\text{H}_2\text{O}$;
б) $2\text{H}_2\text{CO}_3 + \text{Ca}(\text{OH})_2 \rightarrow \text{Ca}(\text{HCO}_3)_2 + 2\text{H}_2\text{O}$.

32. Вычислите эквивалентную массу оксида свинца (IV) PbO_2 в реакциях:

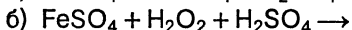
- а) $4\text{HCl} + \text{PbO}_2 \rightarrow \text{Cl}_2 + \text{PbCl}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$;
б) $\text{C} + \text{PbO}_2 \rightarrow \text{CO}_2 + \text{Pb}$.

33. Чему равны эквивалентные массы кислот и оснований в следующих реакциях:

- а) $\text{H}_2\text{SO}_4 + \text{Ba}(\text{OH})_2 \rightarrow \text{BaSO}_4 + 2\text{H}_2\text{O}$;
б) $3\text{HCl} + \text{Al}(\text{OH})_3 \rightarrow \text{AlCl}_3 + 3\text{H}_2\text{O}$?

34. Определите эквивалентные массы KClO_4 , если это вещество в процессе реакции восстанавливается: а) до KCl ; б) до Cl_2 .

35. Закончите уравнения реакций и определите эквивалентные массы окислителей KMnO_4 и H_2O_2 в следующих схемах:



36. Используя метод полуреакций, составьте уравнение реакции между хромитом калия KCrO_2 и бромом в щелочном растворе и определите эквивалентные массы окислителя и восстановителя.

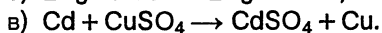
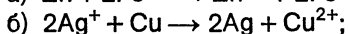
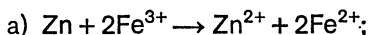
37. К азотнокислому раствору, содержащему 0,02 моль Mn^{2+} прибавлено 0,87 г сурика Pb_3O_4 . Определите, какое вещество и какой массы осталось после реакции.

38. Сколько алюминия потребуется, чтобы восстановить в щелочной среде ионы NO_3^- , содержащиеся в 5 мл 2 н. раствора нитрата калия KNO_3 , до аммиака?

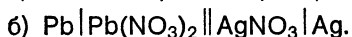
39. Какую массу сульфата железа (II) FeSO_4 можно окислить в присутствии серной кислоты с помощью 200 мл 0,25 н. раствора дихромата калия $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$?

40. Определите массовую долю железа в железной проволоке, если после растворения 0,28 г ее в серной кислоте без доступа воздуха на титрование полученного раствора израсходовано 49,7 мл 0,1 н. раствора перманганата калия KMnO_4 ?

41. Составьте схемы гальванических элементов, в которых протекают реакции:



42. Напишите электродные и суммарные уравнения реакций, протекающих в гальванических элементах:



43. Рассчитайте, будет ли протекать реакция при погружении пластинки железа в 1 М раствор сульфата ртути (II).

44. Какой из галогенов — хлор, бром или йод — можно применять для окисления манганата до перманганата? Напишите уравнение реакции.

45. Составьте схему гальванического элемента, с помощью которого можно опытным путем определить величину стандартного электродного потенциала цинка.

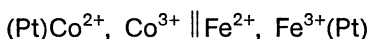
46. Рассчитайте ЭДС и укажите направление движения электронов следующих комбинаций стандартных электродов:

а) $\text{Mg}^{2+}|\text{Mg}$ и $\text{Zn}^{2+}|\text{Zn}$;

б) $\text{Zn}^{2+}|\text{Zn}$ и $\text{Pb}^{2+}|\text{Pb}$;

в) $\text{Pb}^{2+}|\text{Pb}$ и $\text{Ag}^{+}|\text{Ag}$.

47. Определите стандартную величину электродвижущей силы для элемента, состоящего из двух окислительно-восстановительных электродов:



48. Составьте схемы двух гальванических элементов: а) в одном никель служит катодом; б) в другом — анодом.

49. Подтвердите расчетом, будет ли металлический никель растворяться: а) в 2М растворе серной кислоты; б) в растворе сульфата калия с той же активностью ионов.

50. Вычислите э. д. с. для гальванического элемента с электродами из никеля и меди, погруженными в растворы их солей стандартной концентрации.

51. Какое вещество является лучшим окислителем в кислой среде: перманганат калия KMnO_4 или оксид свинца (IV) PbO_2 ?

52. Определите, пользуясь таблицами 4 и 5, будет ли медь окисляться азотной кислотой.

53. Рассчитайте э. д. с. окислительно-восстановительной цепи из стандартных электродов при 25 °С:



54. Определите возможность протекания в водных растворах реакций между следующими веществами:

а) HCl и KMnO_4 ;

б) FeCl_2 и Cl_2 ;

в) SnCl_4 и FeCl_3 .

55. Пользуясь таблицей 4, подтвердите расчетом, почему цинк вытесняет кадмий из его растворов.

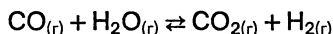
56. Напишите выражение для константы равновесия следующих обратимых реакций:

- а) $\text{CO}_2 + \text{H}_2 \rightleftharpoons \text{CO} + \text{H}_2\text{O}_{(г)}$;
- б) $\text{CH}_4 + \text{CO}_2 \rightleftharpoons 2\text{CO} + 2\text{H}_2$;
- в) $\text{N}_2 + \text{O}_2 \rightleftharpoons 2\text{NO}$.

57. Как смещается равновесие при повышении давления следующих обратимых реакций:

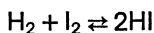
- а) $2\text{CO} + \text{O}_2 \rightleftharpoons 2\text{CO}_2$;
- б) $\text{N}_2 + \text{O}_2 \rightleftharpoons 2\text{NO}_{(г)}$;
- в) $4\text{HCl}_{(г)} + \text{O}_{2(г)} \rightleftharpoons 2\text{H}_2\text{O}_{(г)} + 2\text{Cl}_{2(г)}$?

58. Константа равновесия реакции



при 1080 К равна 1. Определите состав равновесной смеси, получающейся из 2 моль оксида углерода (II) CO и 3 моль воды.

59. Реакция образования иодоводорода протекает по уравнению:

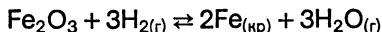


Исходная концентрация водорода равна 1 моль/л, иода — 0,6 моль/л. Рассчитайте: а) концентрации всех трех веществ в момент равновесия, если при некоторой температуре в реакцию вступило 50% (0,5 моль) водорода; б) чему равна константа равновесия.

60. Пользуясь таблицей 7, определите стандартное изменение энтропии (ΔS^0) при 298 К для следующих реакций:

- а) $\text{MgO}_{(кр)} + \text{H}_{2(г)} \rightarrow \text{H}_2\text{O}_{(ж)} + \text{Mg}_{(кр)}$;
- б) $\text{FeO}_{(кр)} + \text{CO}_{(г)} \rightarrow \text{Fe}_{(кр)} + \text{CO}_{2(г)}$;
- в) $2\text{SO}_{2(г)} + \text{O}_{2(г)} \rightarrow 2\text{SO}_{3(г)}$.

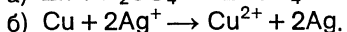
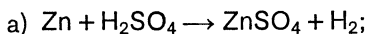
61. Пользуясь таблицей 7, рассчитайте изменение энергии Гиббса (ΔG) и определите, в каком направлении при температуре 25 °С протекает реакция:



62. По значениям изменения энергии Гиббса определите, возможны ли следующие реакции при 25 °С:

- а) $2\text{H}_2\text{S}_{(г)} + \text{O}_{2(г)} \rightarrow 2\text{H}_2\text{O}_{(ж)} + 2\text{S}_{(кр)}$;
- б) $\text{FeS}_{(кр)} + \text{H}_2\text{O}_{(г)} \rightarrow \text{FeO}_{(кр)} + \text{H}_2\text{S}_{(г)}$;
- в) $2\text{H}_2\text{O}_{(г)} \rightarrow 2\text{H}_{2(г)} + \text{O}_{2(г)}$.

63. Пользуясь таблицей 7, рассчитайте при температуре 298 К изменение энергии Гиббса для следующих реакций:



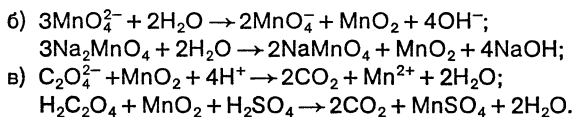
64. Водный раствор сульфата меди подвергался электролизу с инертными электродами. Напишите уравнения реакций: а) протекающих на электродах; б) суммарное уравнение электролиза.

65. Через последовательно соединенные электролитические ванны с платиновыми электродами пропусклся ток. В первую ванну налита подкисленная вода, во вторую — раствор нитрата серебра и в третью — раствор хлорида меди (II). Какие продукты выделились на электродах во всех трех ваннах и в каких количествах, если известно, что в первой ванне выделился на катоде 1 мг водорода?

ОТВЕТЫ

1. а) Ковалентная неполярная; б) ионная; в) ковалентная полярная.
2. К более электроотрицательным элементам: а) Н; б) S; в) Н; г) Cl; д) F.
3. а) Хлорид углерода (IV); б) карбид иода (I); в) бромид иода (I); г) нитрид брома (I); д) нитрид лития; е) нитрид фосфора (III).
4. а) 3; б) 3; в) 4.
5. а) +4; б) +16/3; в) +5; г) +2; д) +6; е) +6.
6. а) +3; б) +3; в) +2; г) -1; д) +6.
7. а) +3; б) +4.
8. а) $K_2Cr_2O_7$, $n_{Cr}=+6$ (максимальная), окислитель; б) H_2S , $n_S=-2$ (минимальная), восстановитель; в) HNO_2 , $n_N=+3$ (промежуточная), окислитель и восстановитель.
9. Восстановители Fe^{2+} , Sn^{2+} , Ti^{3+} .
10. а) Окислитель и восстановитель NO_2 ; б) окислитель и восстановитель HNO_2 ; в) окислитель H_2SO_4 , восстановитель HI.
11. $3S + 6KOH \rightarrow 2K_2S + K_2SO_3 + 3H_2O$.
12. NO.
13. $Cu + 4HNO_3 \rightarrow Cu(NO_3)_2 + 2NO_2 + 2H_2O$.

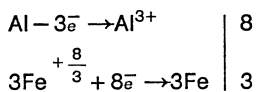
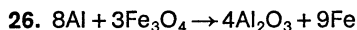
14. а) $2\text{AgNO}_3 \rightarrow 2\text{Ag} + 2\text{NO}_2 + \text{O}_2$;
 б) $\text{KClO}_4 \rightarrow \text{KCl} + 2\text{O}_2$;
 в) $\text{Na}_2\text{SO}_3 + 2\text{AgNO}_3 + 2\text{NaOH} \rightarrow \text{Na}_2\text{SO}_4 + 2\text{Ag} + 2\text{NaNO}_3 + \text{H}_2\text{O}$.
15. а) $\text{CH}_3\text{CHO} + 2\text{Cu}(\text{OH})_2 \rightarrow \text{CH}_3\text{COOH} + \text{Cu}_2\text{O} + 2\text{H}_2\text{O}$;
 б) $3\text{C}_2\text{H}_2 + 8\text{KMnO}_4 + 4\text{H}_2\text{O} \rightarrow 3\text{HOOC}-\text{COOH} + 8\text{MnO}_2 + 8\text{KOH}$;
 в) $\text{H}_2\text{O}_2 + \text{PbO}_2 + 2\text{CH}_3\text{COOH} \rightarrow \text{O}_2 + \text{Pb}(\text{CH}_3\text{COO})_2 + 2\text{H}_2\text{O}$.
16. а) $6\text{Fe}^{2+} + \text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} + 14\text{H}^+ \rightarrow 6\text{Fe}^{3+} + 2\text{Cr}^{3+} + 7\text{H}_2\text{O}$;
 б) $5\text{Cl}^- + \text{ClO}_3^- + 6\text{H}^+ \rightarrow 3\text{Cl}_2 + 3\text{H}_2\text{O}$;
 в) $5\text{Sn}^{2+} + 2\text{MnO}_4^- + 16\text{H}^+ \rightarrow 5\text{Sn}^{4+} + 2\text{Mn}^{2+} + 8\text{H}_2\text{O}$;
17. а) $4\text{Zn} + 10\text{HNO}_3 \rightarrow 4\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 + \text{NH}_4\text{NO}_3 + 3\text{H}_2\text{O}$. От Zn к N^{+5} ;
 б) $4\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \rightarrow 2\text{Co}_2\text{O}_3 + 8\text{NO}_2 + \text{O}_2$. От Co^{2+} и O^{-2} к N^{+5} ;
 в) $2\text{HBr} + \text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow \text{Br}_2 + \text{SO}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$. От Br^- к S^{+6} ;
18. а) $3\text{SO}_2 + \text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 + \text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow \text{K}_2\text{SO}_4 + \text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3 + \text{H}_2\text{O}$;
 восстановитель SO_2 ; окислитель $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$;
 б) $3\text{Cu}_2\text{S} + 22\text{HNO}_3 \rightarrow 6\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 + 3\text{H}_2\text{SO}_4 + 10\text{NO} + 8\text{H}_2\text{O}$; вос-
 становитель Cu_2S ; окислитель HNO_3 ;
 в) $5\text{Na}_2\text{SO}_3 + 2\text{KIO}_3 + \text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow 5\text{Na}_2\text{SO}_4 + \text{I}_2 + \text{K}_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{O}$; вос-
 становитель Na_2SO_3 ; окислитель KIO_3 .
19. а) $3\text{H}_2\text{S} + \text{H}_2\text{SO}_3 \rightarrow 4\text{S} + 3\text{H}_2\text{O}$;
 б) $\text{SO}_2 + \text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 + 2\text{H}_2\text{O} \rightarrow 2\text{H}_2\text{SO}_4 + 2\text{FeSO}_4$;
 в) $2\text{KI} + 2\text{KNO}_2 + 2\text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow \text{I}_2 + 2\text{NO} + 2\text{K}_2\text{SO}_4 + 2\text{H}_2\text{O}$;
 г) $6\text{HCl} + 2\text{HNO}_3 \rightarrow 3\text{Cl}_2 + 2\text{NO} + 4\text{H}_2\text{O}$;
 д) $5\text{H}_2\text{S} + 2\text{KMnO}_4 + 3\text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow 5\text{S} + 2\text{MnSO}_4 + \text{K}_2\text{SO}_4 + 8\text{H}_2\text{O}$;
 е) $2\text{KBr} + \text{MnO}_2 + 2\text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow \text{Br}_2 + \text{MnSO}_4 + \text{K}_2\text{SO}_4 + 2\text{H}_2\text{O}$;
 ж) $3\text{MnSO}_4 + 2\text{KClO}_3 + 12\text{KOH} \rightarrow 3\text{K}_2\text{MnO}_4 + 2\text{KCl} + 3\text{K}_2\text{SO}_4 + 6\text{H}_2\text{O}$;
 з) $6\text{KBr} + 2\text{KMnO}_4 + 4\text{H}_2\text{O} \rightarrow 3\text{Br}_2 + 2\text{MnO}_2 + 8\text{KOH}$;
 и) $5\text{HCl} + \text{HClO}_3 \rightarrow 3\text{Cl}_2 + 3\text{H}_2\text{O}$.
20. а) $2\text{Mn}^{2+} + 5\text{PbO}_2 + 4\text{H}^+ \rightarrow 2\text{MnO}_4^- + 5\text{Pb}^{2+} + 2\text{H}_2\text{O}$;
 б) $\text{As}_2\text{S}_3 + 14\text{H}_2\text{O}_2 \rightarrow 2\text{AsO}_4^{3-} + 3\text{SO}_4^{2-} + 12\text{H}^+ + 8\text{H}_2\text{O}$;
 в) $3\text{SO}_3^{2-} + \text{ClO}_3^- \rightarrow 3\text{SO}_4^{2-} + \text{Cl}^-$.
21. а) $\text{Ag} + 2\text{HNO}_3 \rightarrow \text{AgNO}_3 + \text{NO}_2 + \text{H}_2\text{O}$;
 б) $2\text{Al} + \text{KNO}_2 + \text{KOH} + 5\text{H}_2\text{O} \rightarrow 2\text{K}[\text{Al}(\text{OH})_4] + \text{NH}_3$;
 в) $3\text{MnSO}_4 + 2\text{KMnO}_4 + 2\text{H}_2\text{O} \rightarrow 5\text{MnO}_2 + \text{K}_2\text{SO}_4 + 2\text{H}_2\text{SO}_4$.
22. а) $3\text{NO}_2^- + \text{ClO}_3^- \rightarrow 3\text{NO}_3^- + \text{Cl}^-$;
 $3\text{KNO}_2 + \text{KClO}_3 \rightarrow 3\text{KNO}_3 + \text{KCl}$;



23. В кислой, ибо $\mathcal{E}_{\text{KMnO}_4} = \frac{M}{5}$.

24. 62,4 л.

25. 1,33 л.



27. 3 и 9.

28. 12,2; 107,9; 64,0 (г/моль).

29. 12,16; 20,16 (г/моль).

30. 50 мл.

31. 49; 62 (г/моль).

32. а) 119,5; б) 59,8 (г/моль).

33. а) 49; 85,5; б) 36,5; 26 (г/моль).

34. а) 17,31; б) 19,78 (г/моль).

35. а) 31,61; б) 17 (г/моль).

36. 80; 17,3 (г/моль).

37. 0,25 г Pb_3O_4 .

38. 0,72 г.

39. 7,6 г.

40. 99,4%.

41. а) $\text{Zn}|\text{ZnCl}_2||\text{FeCl}_3, \text{FeCl}_2(\text{Pt})$;

б) $\text{Cu}|\text{Cu}(\text{NO}_3)_2||\text{AgNO}_3|\text{Ag}$;

в) $\text{Cd}|\text{CdSO}_4||\text{CuSO}_4|\text{Cu}$.

42. а) На аноде: $\text{Zn} - 2\bar{e} \rightarrow \text{Zn}^{2+}$

На катоде: $\text{Cd}^{2+} + 2\bar{e} \rightarrow \text{Cd}$

Суммарно: $\text{Zn} + \text{Cd}^{2+} \rightarrow \text{Zn}^{2+} + \text{Cd}$.

б) На аноде: $\text{Pb} - 2\bar{e} \rightarrow \text{Pb}^{2+}$

На катоде: $2\text{Ag}^+ + 2\bar{e} \rightarrow 2\text{Ag}$

Суммарно: $\text{Pb} + 2\text{Ag}^+ \rightarrow \text{Pb}^{2+} + 2\text{Ag}$.

43. Будет, ибо ЭДС = +1,23 В.

44. Хлор и бром.

45. $\text{Zn}|\text{ZnSO}_4||\text{H}_2\text{SO}_4, \text{H}_2(\text{Pt})$.

46. а) 0,607В, от магния к цинку;

б) 0,637В, от цинка к свинцу;

в) 0,925В, от свинца к серебру.

47. 1,41В.

48. а) Никель — катод: $\text{Cd}|\text{CdSO}_4||\text{NiSO}_4|\text{Ni}$;

б) никель — анод: $\text{Ni}|\text{NiSO}_4||\text{CuSO}_4|\text{Cu}$.

49. а) Будет, ЭДС реакции $\text{Ni} + 2\text{H}^+ \rightarrow \text{Ni}^{2+} + \text{H}_2$ равна +0,24В;

б) не будет, ЭДС реакции отрицательная.

50. 0,59В.

51. KMnO_4 в кислой среде более сильный окислитель, ибо стандартный окислительно-восстановительный потенциал его равен +1,51В, а потенциал PbO_2 имеет меньшую алгебраическую величину +1,455В.

52. Будет, ЭДС реакции равна +0,523В.

53. 0,621В.

54. а) Возможна, ЭДС равна 0,15В; б) возможна, ЭДС равна 0,529В;

в) невозможна, ЭДС отрицательная.

55. ЭДС реакции $\text{Zn} + \text{Cd}^{2+} = \text{Cd} + \text{Zn}^{2+}$ положительна и равна 0,36В.

56. а) $K = \frac{c_{\text{CO}} c_{\text{H}_2\text{O}}}{c_{\text{CO}_2} c_{\text{H}_2}}$; б) $K = \frac{c_{\text{CO}} c_{\text{H}_2}}{c_{\text{CH}_4} c_{\text{CO}_2}}$; в) $K = \frac{c_{\text{NO}}}{c_{\text{N}_2} c_{\text{O}_2}}$.

57. а) Вправо; б) давление влияния не оказывает; в) вправо.

58. $c_{\text{CO}_2} = 24\%$; $c_{\text{H}_2} = 24\%$; $c_{\text{CO}} = 16\%$; $c_{\text{H}_2\text{O}} = 36\%$.

59. а) $c_{\text{H}_2} = 0,5$; $c_{\text{I}_2} = 0,1$ и $c_{\text{HI}} = 1$ моль/л; б) $K = 20$.

60. а) $-55,03$; б) $-15,44$; в) $-188,77$ Дж/моль.

61. 53,7 кДж, справа налево.

62. а) Возможна, $\Delta G = -408,2$ кДж/моль; б) невозможна, $\Delta G = +50,89$ кДж/моль; в) невозможна, $\Delta G = +457,2$ кДж/моль.

63. а) Около -147 кДж/моль; около $-89,5$ кДж/моль.

64. а) Анод: $\text{H}_2\text{O} - 2\bar{e} = \frac{1}{2}\text{O}_2 + 2\text{H}^+$.
Катод: $\text{Cu}^{2+} + 2\bar{e} = \text{Cu}$;
б) $\text{Cu}^{2+} + \text{H}_2\text{O} = \text{Cu} + \frac{1}{2}\text{O}_2 + 2\text{H}^+$.

65. В первой ванне выделилось на катоде 1 мг водорода, на аноде 8 мг кислорода; во второй ванне — на катоде 108 мг серебра, а на аноде 8 мг кислорода; в третьей ванне — на катоде 31,8 мг меди, на аноде 35,5 мг хлора.

ОГЛАВЛЕНИЕ

Предисловие	3
Глава I. О трех понятиях в химии	
§ 1. Электроотрицательность	4
§ 2. Степень окисления	9
§ 3. Валентность	13
Глава II. Реакции окисления-восстановления	
§ 4. Окислительно-восстановительные реакции	17
§ 5. Восстановители и окислители	21
§ 6. Классификация окислительно-восстановительных реакций	26
Глава III. Методы составления уравнений окислительно-восстановительных реакций	
§ 7. Метод электронного баланса	30
§ 8. Метод полуреакций	39
§ 9. Влияние среды	43
Глава IV. Окислительно-восстановительные потенциалы	
§ 10. Гальванический элемент	51
§ 11. Стандартные электродные потенциалы металлов	54
§ 12. Окислительно-восстановительные потенциалы	60
§ 13. Направление реакций	64
Глава V. Управление реакциями	
§ 14. Химическое равновесие	67
§ 15. Беспорядок более вероятен	75
§ 16. Реакции возможные и невозможные	77
§ 17. ЭДС и энергия Гиббса	84

Глава VI. Электролиз как окислительно-восстановительный процесс

§ 18. Сущность электролиза	85
§ 19. Электролиз водных растворов	86
§ 20. Эквивалент элемента и соединения	91
§ 21. Эквивалент окислителя и восстановителя	93
§ 22. Количественные соотношения при электролизе	96
§ 23. Электролиз на практике	99

Глава VII. И в технике и в жизни...

§ 24. Окислительно-восстановительные реакции в промышленности	106
§ 25. В основе металлургии	108
§ 26. За счет энергии реакций	114
§ 27. ...И в быту	117
§ 28. Круговорот элементов в природе	122

Глава VIII. Подумайте и решите

О т в е т ы	135
-----------------------	-----

Учебное издание

**Хомченко Гавриил Платонович
Севастьянова Калерия Ивановна**

**ОКИСЛИТЕЛЬНО-ВОССТАНОВИТЕЛЬНЫЕ
РЕАКЦИИ**

Зав. редакцией *А. Н. Соколов*

Редактор *Т. В. Литвиненко*

Младший редактор *О. В. Агапова*

Художник *А. А. Бобрович*

Художественный редактор *В. А. Галкин*

Технический редактор *Е. С. Юрова*

Корректор *Л. Г. Новожилова*

**В издательстве «Просвещение»
из серии «Мир знаний»
выпущены в свет в 1987 и 1988 гг.
книги по химии**

Табер А. М. Нефть — прошлое, настоящее и будущее: Кн. для учащихся.— М.: Просвещение, 1987.— 8 л.

О свойствах, происхождении, способах добычи, переработки и использования одного из наиболее интересных полезных ископаемых — нефти повествуется в этой книге. Значительное внимание автор уделяет вопросам рациональной добычи, использования нефти, поискам перспективных заменителей нефтепродуктов в народном хозяйстве. В заключение дается обзор наиболее важных проблем, связанных с нефтью, рассматривается специфика работы геохимиков-нефтяников, нефтехимиков и других специалистов.

Мартыненко Б. В. Кислоты — основания: Кн. для учащихся.— М.: Просвещение, 1988.— 9 л.

Автор в увлекательной форме рассказывает о двух важнейших классах неорганических веществ — кислотах и основаниях.

В книге приводятся сведения об истории развития теории кислот и оснований, о применении их в различных областях хозяйственной деятельности человека, значении кислот и оснований в круговороте веществ в природе и в жизнедеятельности организмов. Книга содержит интересный фактический материал, опирающийся на ведущие современные химические теории.

Пособие предназначено учащимся старших классов и может быть использовано для подготовки сообщений на уроках, тематических вечеров и химических олимпиад по данным темам химии.

ИБ № 11065

Сдано в набор 13.04.87. Подписано к печати 08.08.88. Формат 84 × 108¹/₃₂. Бум. кн.-журн. отеч. Гарнит. Гротеск. Печать высокая. Усл. печ. л. 7,56 + 0,42 вкл. Усл. кр.-отт. 9,49. Уч.-изд. л. 7,21 + 0,52 вкл. Тираж 100 000 экз. Заказ № 1742. Цена 35 коп.

Ордена Трудового Красного Знамени издательство «Просвещение» Государственного комитета РСФСР по делам издательств, полиграфии и книжной торговли. 129846, Москва, 3-й проезд Марьиной рощи, 41.

Отпечатано с диапозитивов ордена Трудового Красного Знамени ПО «Детская книга» Росглавополиграфпрома Государственного комитета РСФСР по делам издательств, полиграфии и книжной торговли, на Ярославском полиграфкомбинате Союзполиграфпрома при Государственном комитете СССР по делам издательств, полиграфии и книжной торговли. 150014, Ярославль, ул. Свободы, 97.

35 коп.



ОЖИСЛЕНІЕ-ВОССТА- НОВІЕ-РЕАКЦІЯ