ЛЕКЦИЯ 6

СОВРЕМЕННЫЕ ПРЕДСТАВЛЕНИЯ О КИСЛОТАХ И ОСНОВАНИЯХ

Кислотно-основные равновесия. Окислительно-восстановительные реакции. Электрохимические процессы. Скорость химических реакций, химическое равновесие, принцип Ле-Шателье.

1. Теории кислот и оснований
2. Кислотно-основное равновесие. Типы протолитических реакций.
3. Степень окисления. Окислительно-восстановительные свойства веществ
4. Типы реакций окисления-восстановления и составление уравнений ОВР
5. Основные понятия электрохимии. Гальванический элемент, его ЭДС. Электролиз
6. Коррозия металлов
7. Скорость химической реакции. Факторы, влияющие на скорость химической реакции
8. Химическое равновесие.
9. Принцип Ле Шателье. Факторы, влияющие на смещение химического равновесия

Теории кислот и оснований

Теория электролитической диссоциации (1884 г. Сванте Аррениус)

Широкий круг химических реакций протекает в водной среде после переведения исходных веществ в растворенное состояние. Основные классы неорганических соединений - кислоты, основания, соли - зачастую представляют собой вещества с ионной или ковалентной сильно полярной связями. Согласно теории электролитической диссоциации, базирующейся на коллигативных свойствах растворов, при растворении подобных веществ под действием полярных молекул воды происходит распад на ионы. Их водные растворы проводят электрический ток и являются проводниками второго рода. В отличие от электронной проводимости в металлах (проводников первого рода) переносчиками зарядов в растворе являются положительно и отрицательно заряженные ионы.

Вещества, водные растворы которых проводят электрический ток, называются электролитами.

В свете теории электролитической диссоциации реакции между электролитами в растворе есть реакции между ионами. При этом:

Кислота-это электролит, который в водном растворе диссоциирует с образованием в качестве катиона только катиона гидроксония H_3O^+.

Основание-это электролит, который в водном растворе диссоциирует с образованием в качестве аниона только аниона гидроксила OH^-.

Обменная реакция между электролитами протекает в направлении уменьшения количества ионов в растворе, что возможно в следующих случаях:

1. Часть ионов удаляется из раствора в виде осадка или газа.

2. Продукт реакции является более слабым электролитом, чем электролиты - реагенты.

3. Образуются малодиссоциированные сложные ионы - гидроанионы слабых кислот (HCO_3^-, HPO_4^{2-}), гидроксокатионы слабых оснований и амфотерных гидроксидов ($FeOH^+$, $Al(OH)_2^+$), комплексные ионы ($[Fe(CN)_6]^{3-}$, $[Zn(OH)_4]^{2-}$).

Если малорастворимые вещества имеются и среди продуктов, и среди реагентов, то реакция идет в направлении образования наименее растворимых соединений.

Для реакций между электролитами записывают ионно-молекулярные уравнения, в которых указывается преимущественная форма нахождения вещества в реакционной среде: сильные электролиты - в виде ионов, а слабые электролиты, газообразные и малорастворимые вещества - в молекулярном виде.

Реакция нейтрализации -реакция между кислотой и основанием, ведущая к связыванию ионов гидроксония и гидроксила с образованием малодиссоциированного соединения - воды: $H_3O^+ + OH^- = 2H_2O$

В общем виде реакцию нейтрализации отражает уравнение:

$mMe^{n+}(OH)n + nHmAm - \rightarrow Mem^{n+}An^{m-} + mnH_2O$

При избытке двух - и многокислотных оснований образуются малодиссоциированные гидроксоионы: $Me^{n+}(OH)n + H^+ = Me(OH)n_{-1}^+ + H_2O$

Если гидроксид амфотерен, то он вступает в реакцию нейтрализации и с основанием, и с кислотой.

Различают *сильные* электролиты, молекулы которых при растворении полностью диссоциируют на ионы, и *слабые,* обладающие частичной диссоциацией.

Количественной оценкой силы электролита служат степень и константа диссоциации.

Степень диссоциации (α)-это отношение числа молекул распавшихся на ионы к начальному числу молекул.

Степень диссоциации зависит от концентрации раствора и увеличивается по мере его разбавления.

Константа диссоциации слабого электролита не зависит от концентрации раствора и связана со степенью диссоциации *законом разбавления* (1888 г. Фридрих Вильгельм Оствальд): $K=\alpha^2c/1-\alpha$

Протолитическая теория (1923 г. Бренстеда и Лоури)

Ограниченность теории электролитической диссоциации заключается в том, что вода - важнейший растворитель, но далеко не единственный. В 1905 году Е. Франклином была обнаружена глубокая аналогия между растворением электролитов в воде и жидком аммиаке (-35°С).

$2H_2O \leftrightarrow H_3O^+ + OH^-$	$2NH_3 \leftrightarrow NH_4^+ + NH_2^-$

Ион гидроксония	Гидроксил ион	Ион аммония	Амид ион

Реакция нейтрализации:

$HCl + KOH = KCl + H_2O$ $HCl + KNH_2 = KCl + NH_3$

$H^+ + OH^- = H_2O$ $H^+ + NH_2^- = NH_3$

Кроме этого теория электролитической диссоциации не могла объяснить наличие основных свойств у некоторых веществ, не содержащих гидроксильных групп OH^-например, NH_3, $N(C_2H_5)_3$ и др.

Вполне закономерно было появление более универсальной теории кислот и оснований, которая была основана на представлении о переносе протона:

Кислота-вещество, состоящее из молекул или ионов, являющихся донорами протонов.

Основание-вещество, состоящее из молекул или ионов, являющихся акцепторами протонов.

Реакция нейтрализации-реакция, ведущая к образованию равновесной смеси сопряженных пар, состоящих из двух кислот и двух оснований:

Кислота 1 + Основание 2 ↔ Основание 1 + Кислота 2

|____H^+_____|↑ ↑ |_____H^+_____|

В рамках протолитической теории вода является амфолитом, так как способна выполнять функции и кислоты и основания:

$H_2O \leftrightarrow H^+ + OH^-$ вода - донор протона, то есть кислота.

к ↑_____↑ о

$H_2O + H^+ \leftrightarrow H_3O^+$ вода – акцептор протона, то есть основание.

о ↑_____↑к

Внешне простые, «нехимические» процессы растворения многих веществ в воде фактически оказались реакциями кислотно-основного характера с большим положительным тепловым эффектом.

Протолитическая теория рассматривает практически любую кислоту или основание как амфотерный растворитель в зависимости от сродства к протону. Таким образом, вещество становится кислотой или основанием в зависимости от партнера по реакции.

Ряд сродства к протону таков: NH_3 $-N_2H_4-H_2O-HCN-H_2S-CH_3COOH-H_3PO_4-HF-HNO_3-HCl-H_2SO_4-HBr-HClO_4$

Каждое правее стоящее вещество является более сильной кислотой, чем предыдущее.

Электронная теория (1938 г. Г. Н. Льюис)

Возникает вполне закономерный вопрос: могут ли вещества обладать кислотными или основными свойствами, если в их составе нет атома водорода, способного к протонизации?

Утвердительный ответ дала новая теория кислот и оснований, созданная американцем Г. Льюисом.

Кислота-это вещество, обладающее неподеленной электронной парой, донируя которую, оно может образовывать ковалентную связь с каким - либо атомом, молекулой или ионом, т. е. донор электронной пары.

Основание-вещество, обладающее свободной квантовой ячейкой, способное принимать неподеленную пару электронов, т. е. - акцептор электронной пары.

С позиции теории Льюиса протон может рассматриваться как Льюисова кислота, так как он способен акцептировать электронную пару. Кроме того, все катионы могут рассматриваться в качестве Льюисовых кислот, а все анионы в качестве Льюисовых оснований.

Теория автопротолиза или сольвосистем (1939 г. Кэди, Элсей, Франклин, М. Усанович, А. Шатенштейн, Н. Измайлов)

Еще более широко трактует понятия «кислота» и «основание» теория сольвоситем:

Кислота-растворимое вещество, способное или при диссоциации, или при реакции с растворителем образовывать ион ***лиония.***

Основание-растворимое вещество, способное или при диссоциации, или при реакции с растворителем образовывать ион ***лиата.***

Ионы лиония и лиата – продукты автоионизации – самопроизвольного процесса, при котором две молекулы растворителя образуют катион и анион.

Опорная таблица для определения кислот и оснований с позиций разных теорий

Теория	Кислота	Основание	Реакция нейтрализации
Электролитической диссоциации	$HA=H^++A^-$ $HA+H_2O=H_3O^++A^-$ Диссоциирует в водном растворе с образованием катиона гидроксония H_3O^+	$KOH=K^++OH^-$ Диссоциирует в водном растворе с образованием аниона гидроксила OH^-	$H_3O^+ + OH^- = 2H_2O$
Протолитическая	Донор протона $HCl \leftrightarrow H^+ + Cl^-$ $H_2O \leftrightarrow H^+ + OH^-$	Акцептор протона $NH_3 + H^+ \leftrightarrow NH_4^+$ $H_2O + H^+ \leftrightarrow H_3O^+$	Образование сопряженных пар «кислота-основание» $HCl + H_2O \leftrightarrow Cl^- + H_3O^+$ к.1 о.2 о.1 к.2
Электронная	Акцептор неподеленной электронной пары, обладает свободной орбиталью.	Донор неподеленной электронной пары.	$H_3N: + H^+ + Cl^- \leftrightarrow NH_4^+Cl^-$
Автопротолиза или сольвосистем	Соединение, диссоциирующее с образованием катиона, соответствующего катиону растворителя, - иона лиония.	Соединение, диссоциирующее с образованием аниона, соответствующего аниону растворителя, - иона лиата.	$H_3O^+ + OH^- \leftrightarrow H_2O$ $NH_4^+ + NH_2^- \leftrightarrow 2NH_3$
Усановича	Вещество, способное отдавать катион, соединяющееся с анионом или электроном или нейтрализующее основание с образованием соли	Вещество, способное отдавать анион или электрон, соединяющееся с катионом, нейтрализующее кислоты с образованием соли	Этому определению отвечают любые реакции, в том числе и окислительно-восстановительные. Право на существование теории

Кислотно-основное равновесие. Типы протолитических реакций.

Согласно ионной теории *кислоты* **-** соединения, которые при электролитической диссоциации в водном растворе образуют ионы водорода H^+: $HAn \leftrightarrow H^+ + An^-$

*Основания***-**соединения, которые при электролитической диссоциации в водном растворе образуют ионы гидроксила OH^-: $KtOH \leftrightarrow Kt^+ + OH^-$

Рассматривая кислотно-основные равновесия в водных растворах в дальнейшем, будем считать их приближающимися к идеальным растворам, т.е. активностью ионов пренебрегаем (а → С).

Тогда в соответствии с законом действующих масс:

$K(HA)=[H^+][An^-]/[HAn]$ $K(KtOH)=[Kt^+][OH^-]/[KtOH]$

Типы протолитической реакции:

1. *Реакция нейтрализации.* Кислота и щелочь в растворе обмениваются ионами и нейтрализуют друг друга. $NaOH + HCl \rightarrow NaCl + H_2O$

2. *Реакция гидролиза.* $Na_2CO_3 \leftrightarrow 2Na^+ + CO_3^{2-}$

$CO_3^{2-} + HOH \leftrightarrow HCO_3^- + OH^-$

С точки зрения кислотно-основных свойств растворители можно разделить на три группы:

1. *Апротонные* растворители, не обладающие ни кислотными, ни основными свойствами - например, углеводороды и их галогенопроизводные: бензол, гексан, хлороформ.

2. *Протофильные* растворители, обладающие только основными свойствами: кетоны (ацетон), простые эфиры (диоксан, диэтиловый эфир), третичные амины (пиридин).

3. *Амфипротные* растворители, обладающие как кислотными, так и основными свойствами: вода, спирты, карбоновые кислоты, первичные и вторичные амины.

Диссоциация слабых кислот. $CH_3COOH \leftrightarrow CH3COO^- + H^+$

Ka - константа равновесия, называемая ***константой кислотности***

Диссоциация слабых оснований $NH_4OH \leftrightarrow NH_4^+ + OH^-$

Kb-константа равновесия, называемая ***константой основности***

Чем больше Ka и Kb, тем сильнее диссоциируют кислоты и основания в водных растворах.

Важная роль растворителя в кислотно-основных реакциях ярко проявляется в *нивелирующем и дифференцирующем эффектах.*

В области высоких ($K_a > 1$) и очень низких ($K_a < 10^{-14}$) значений констант кислотности величина pH практически не зависит от pK_a (константа ионизации). Аналогичные явления

наблюдаются и для водных растворов оснований, а также для растворов кислот и оснований в любом другом амфипротном растворителе. Подобная независимость кислотно-основных свойств от констант кислотности (основности) называется ***нивелирующий эффектом растворителя.***

При переходе от более к менее основному растворителю происходит обратное явление: сильные кислоты могут стать слабыми. Например, в воде HC1 и $HClO_4$ -различающимися по своим кислотно-основным свойствам. Этот эффект называется ***дифференцирующим эффектом растворителя***. Дифференцирующий эффект проявляется и для оснований - при переходе от более к менее кислотному растворителю (например, от воды - к пиридину).

Как видно, в кислотно-основных равновесиях растворитель играет не меньшую роль, чем природа кислот и оснований. С точки зрения равновесия из многочисленных свойств растворителей имеет значение донорно-акцепторное сродство к протону и диэлектрическая проницаемость.

Степень окисления. Окислительно-восстановительные свойства веществ

Понятие *степени окисления* введено для характеристики состояния элементов в соединениях. Под степенью окисления понимается *условный заряд атома в соединении, вычисленный исходя из предположения, что соединение состоит из ионов*.

Для молекул с ковалентным типом связи условно считают, что электронные пары, связывающие данный атом с другим атомом, полностью смещены к более электроотрицательному атому.

Данное понятие введено в неорганическую химию для характеристики атома в молекуле.

Количественно степень окисления атомов характеризуется числом электронов, смещенных от данного атома (или присоединенных к атому). Отсюда следует, что степень окисления может быть положительная (если связующее электронное облако смещено, оттянуто от данного атома); отрицательная (связующее электронное облако смешено к данному атому) и нулевая (связующее электронное облако равномерно распределено между атомами).

Степень окисления обозначается арабской цифрой со знаком плюс при смещении электронов от данного атома к другому атому и цифрой со знаком минус при смещении электронов в обратном направлении.

В соответствии с правилами номенклатуры степень окисления атомов указывается над символом элемента соответствующей арабской цифрой, перед которой ставится знак « + » или «-».

Степень окисления указывает состояние окисления атома и представляет собой всего лишь удобную форму для учета переноса электронов: ее не следует рассматривать ни как эф-

фективный заряд атома в молекуле (например, в молекуле LiF эффективные заряды Li и F равны соответственно + 0,89 и -0,89, тогда как степени окисления +1 и -1), ни как валентность элемента (например, в соединениях CH_4, CH_3OH, HCOOH, CO_2 валентность углерода равна 4, а степени окисления соответственно равны -4, -2, +2, +4). Численные значения валентности и степени окисления могут совпадать по абсолютной величине лишь при образовании соединений с ионной структурой.

При определении степени окисления используют следующие правила:

Атомы элементов, находящихся в свободном состоянии или в виде молекул простых веществ, имеют степень окисления, равную нулю, например Fe, Cu, H_2, N_2 и т.п.

Степень окисления элемента в виде одноатомного иона в соединении, имеющем ионное строение, равна заряду данного иона,

например, $Na^{+1}Cl^{-1}$, $Cu^{+2}S^{-2}$, $Al^{+3}F_3^{-1}$.

Водород в большинстве соединений имеет степень окисления +1, за исключением гидридов металлов (NaH, LiH), в которых степень окисления водорода равна -1.

Наиболее распространенная степень окисления кислорода в соединениях -2 , за исключением пероксидов (Na_2O_2, H_2O_2), в которых степень окисления кислорода равна –1 и F_2O, в котором степень окисления кислорода равна +2.

Для элементов с непостоянной степенью окисления ее значение можно рассчитать, зная формулу соединения и учитывая, что алгебраическая сумма степеней окисления всех элементов в нейтральной молекуле равна нулю. В сложном ионе эта сумма равна заряду иона. Например, степень окисления атома хлора в молекуле $HClO_4$, вычисленная исходя из суммарного заряда молекулы [1 + x + 4(-2)] = 0, где x – степень окисления атома хлора), равна +7. Степень окисления атома серы в ионе $(SO_4)^{2-}$ [x + 4(-2) = -2] равна +6.

Любая окислительно-восстановительная реакция состоит из процессов окисления и восстановления. *Окисление - это процесс отдачи электронов атомом, ионом или молекулой реагента.* Степень окисления при этом повышается.

Вещества, которые отдают свои электроны в процессе реакции и при этом окисляются, *называют восстановителями.*

Восстановление - это процесс принятия электронов атомом, ионом или молекулой реагента. Степень окисления при этом уменьшается.

Вещества, которые принимают электроны и при этом восстанавливаются, *называют окислителями.*

В периодической системе элементов Менделеева в пределах периодов с увеличением заряда ядра от щелочного металла к благородным газам восстановительные свойства умень-

шаются и увеличиваются окислительные свойства. Объясняется это уменьшением радиусов атомов, увеличением сродства к электрону и увеличением электроотрицательности.

Реакции окисления-восстановления всегда протекают как единый процесс, называемый *окислительно-восстановительной реакцией.* Например, при взаимодействии металлического цинка с ионами меди *восстановитель* (Zn) отдает свои электроны *окислителю* – ионам меди (Cu^{2+}): $Zn + Cu^{2+} \leftrightarrow Zn^{2+} + Cu$

Медь выделяется на поверхности цинка, а ионы цинка переходят в раствор.

Окислительно-восстановительные свойства элементов связаны со строением их атомов и определяются положением в периодической системе Д.И. Менделеева. Восстановительная способность элемента обусловлена слабой связью валентных электронов с ядром. Атомы металлов, содержащие на внешнем энергетическом уровне небольшое число электронов склонны к их отдаче, т.е. легко окисляются, играя роль восстановителей. Самые сильные восстановители - наиболее активные металлы.

Критерием окислительно-восстановительной активности элементов может служить величина их *относительной электроотрицательности*: чем она выше, тем сильнее выражена окислительная способность элемента, и чем ниже, тем ярче проявляется его восстановительная активность. Атомы неметаллов (например, F, O) обладают высоким значением сродства к электрону и относительной электроотрицательности, они легко принимают электроны, т.е. являются окислителями.

Окислительно-восстановительные свойства элемента зависят от степени его окисления. У одного и того же элемента различают *низшую, высшую и промежуточные степени окисления.*

В качестве примера рассмотрим серу S и ее соединения H_2S, SO_2 и SO_3. Связь между электронной структурой атома серы и его окислительно-восстановительными свойствами в этих соединениях наглядно представлена в таблице 1.

В молекуле H_2S атом серы имеет устойчивую октетную конфигурацию внешнего энергетического уровня $3s^2 3p^6$ и поэтому не может больше присоединять электроны, но может их отдавать.

Состояние атома, в котором он не может больше принимать электроны, *называется низшей степенью окисления.* В низшей степени окисления атом теряет окислительную способность и может быть только восстановителем.

Состояние атома, в котором он отдал все валентные электроны, *называется высшей степенью окисления.* Атом, находящийся в высшей степени окисления, может быть только окислителем.

Атом элемента, имеющий промежуточную степень окисления, может проявлять как окислительные, так и восстановительные свойства, что определяется его ролью в конкретной реакции.

Так, например роль сульфит - аниона SO_3^{-2}в следующих реакциях различна:

$5Na_2SO_3 + 2KMnO_4 + 3H_2SO_4 \rightarrow 2MnSO_4 + 5Na_2SO_4 + K_2SO_4 + 3H_2O$ (1)

$H_2SO_3 + 2H_2S \rightarrow 3S + 3H_2O$ (2)

В реакции (1) сульфит-анион SO_3^{2-}в присутствии сильного окислителя $KMnO_4$ играет роль восстановителя; в реакции (2) сульфит-анион SO_3^{2-} окислитель, так как H_2S может проявлять только восстановительные свойства.

Таким образом, среди сложных веществ *восстановителями* могут быть:

1. Простые вещества, атомы которых обладают низкими значениями энергии ионизации и электроотрицательности (в частности, металлы).

2. Сложные вещества, содержащие атомы в низших степенях окисления:

$H\overset{-1}{Cl}$, $H_2\overset{-2}{S}$, $\overset{-3}{N}H_3$

3. Сложные вещества, содержащие атомы в промежуточных степенях окисления: $Na_2\overset{+4}{S}O_3$, $\overset{+2}{Fe}Cl_2$, $\overset{+2}{Sn}(NO_3)_2$.

Окислителями могут быть:

1. Простые вещества, атомы которых обладают высокими значениями сродства к электрону и электроотрицательности - неметаллы.

2. Сложные вещества, содержащие атомы в высших степенях окисления:

$K\overset{+7}{Mn}O_4$, $K_2\overset{+6}{Cr_2}O_7$, $H\overset{+7}{Cl}O_4$.

3. Сложные вещества, содержащие атомы в промежуточных степенях окисления: $Na_2\overset{+4}{S}O_3$, $\overset{+4}{Mn}O_2$, $\overset{+2}{Mn}SO_4$.

Типы реакций окисления-восстановления и составление уравнений ОВР

1. **Межмолекулярные** реакции. Данные реакции протекают с изменением степени окисления атомов, входящих в состав различных молекул. Все рассмотренные выше реакции относятся к этому типу.

2. **Внутримолекулярные** реакции. К этому типу реакций относятся такие реакции окисления-восстановления, которые осуществляются между атомами, входящими в состав одной молекулы.

$(NH_4)_2Cr_2O_7 \rightarrow N_2 + Cr_2O_3 + 4H_2O$

$2\overset{-3}{N} \rightarrow N_2 + 6e^-$

$2\overset{+6}{Cr} + 6e^- \rightarrow 2\overset{+3}{Cr}$

3. **Самоокисление - самовосстановление**, или *реакции диспропорционирования.*

В окислительно-восстановительных реакциях этого вида принимают участие атомы одного и того же элемента. Такие реакции возможны в тех случаях, когда в состав сложного вещества входит атом, находящийся в промежуточной степени окисления. В этом случае одна молекула выполняет роль окислителя, а другая - роль восстановителя:

$4\ KCl^{+5}O_3 \rightarrow\ KCl^{-1}_{(восст.)} + 3\ K\underline{Cl}^{+7}O_{4(окис.)}$

$Cl^{+5} \rightarrow Cl^{+7} + 2e^-$

$Cl^{+5} + 6e^- \rightarrow Cl^{-1}$

Составление уравнений окислительно-восстановительных реакций - задача более сложная, чем в случае реакций обмена. Это связано с тем, что в ходе окислительно-восстановительного процесса изменяются степени окисления атомов, входящих в состав реагирующих веществ.

Для записи уравнения любой реакции, прежде всего, необходимо знать формулы исходных веществ и продуктов реакции.

Предложено несколько методов составления окислительно-восстановительных реакций:

- *метод электронно-ионного баланса* основан составлении ионных уравнений для процесса окисления и процесса восстановления, составлении электронно-ионных уравнений с последующим суммированием двух уравнений, записанных для процессов - молекулярное уравнение. Метод электронно-ионного баланса используется в основном для подбора стехиометрических коэффициентов в уравнениях окислительно-восстановительных реакций, протекающих в водных растворах. Этот метод имеет то преимущество, что при его применении необязательно знать степени окисления атомов, участвующих в реакции ионов.

- *метод электронного баланса* применим для составления уравнений окислительно-восстановительных процессов, протекающих как в растворах и расплавах, так и в твердых и газообразных системах. Данный метод основан на сравнении степеней окисления атомов в исходных и конечных веществах и последующем составлении схемы электронного баланса.

Коэффициенты подбирают методом электронного баланса с помощью электронных уравнений, учитывая правила сохранения числа атомов каждого элемента в реакции и сохранения заряда.

Число одноименных атомов в левой и правой частях уравнения должно быть одинаковое.

Число электронов, отданных восстановителем, равно числу электронов, принятых окислителем.

Рассмотрим пример составления окислительно-восстановительной реакции между перманганатом калия ($KMnO_4$) и сульфидом калия (K_2S) в кислой среде:

$K_2S + KMnO_4 + H_2SO_4 \rightarrow K_2SO_4 + MnSO_4 + S + H_2O$

Подбор и расстановка коэффициентов.

1. Определяем степени окисления элементов в исходных веществах и продуктах реакции:

$K_2^{+1}S^{-2}+K^{+1}Mn^{+7}O_4^{-2}+H_2^{+1}S^{+6}O_4^{-2}{}_{(среда)} \rightarrow Mn^{+2}S^{+6}O_4^{-2} + S^0 + K_2^{+1}S^{+6}O_4^{-2}+ H_2^{+1}O^{-2}$

В данной реакции изменяются степени окисления атомов серы от –2 до 0 и марганца от +7 до +2.

2. Выбираем восстановитель и окислитель:

Так как в данной реакции степень окисления серы повышается, а марганца понижается, то K_2S - восстановитель, а $KMnO_4$- окислитель.

3. Определяем число электронов, отдаваемых восстановителем и принимаемых окислителем, и записываем схему перехода электронов, состоящую из уравнений процессов окисления и восстановления:

$3.S^{-2}+ 2e^- \rightarrow S^0$ (процесс окисления)

$2Mn^{+7} + 5e^- \rightarrow Mn^{+2}$ (процесс восстановления)

$5S^{-2}+ 2Mn^{+7} \leftrightarrow 5S^o+ 2Mn^{+2}$

Стехиометрические коэффициенты определяем методом электронного баланса с помощью электронных уравнений. Общее число электронов, отданных восстановителем, равно числу электронов, присоединяемых окислителем. Наименьшее общее кратное для отданных (2) и принятых электронов (5) равно 10. Для восстановителя и продукта его окисления получаем коэффициент 5, для окислителя и продукта его восстановления - 2. Коэффициенты перед веществами, атомы которых не изменяют свою степень окисления, находим методом подбора.

4. Записываем уравнение реакции с учетом найденных коэффициентов:

$2KMnO_4 + 5K_2S + 8H_2SO_4 \rightarrow 2MnSO_4 + 5S + 6K_2SO_4+ 8H_2O$

Правильность подобранных коэффициентов определяем балансом кислорода в обеих частях уравнения (8 + 32 = 8 + 24 + 8). Число атомов кислорода в левой и правой частях уравнения одинаковое, поэтому данное уравнение является окончательным.

В зависимости от pH среды меняется характер протекания окислительно-восстановительного процеса между одними и теми же регентами. Например, взаимодействие восстановителя сульфита натрия (Na_2SO_3) с окислителем перманганатом калия ($KMnO_4$) в кислотной (pH < 7), нейтральной (pH = 7) и щелочной (pH >7) среде приводит к образованию различных продуктов:

$$Na_2SO_3 + K\underline{MnO_4} \xrightarrow[H_2O]{H_2SO_4} Na_2SO_4 + \underline{Mn}SO_4 + K_2SO_4 \ (pH<7)$$

$Na_2SO_3 + K\underline{MnO_4} \rightarrow Na_2SO_4 + \underline{MnO_2} + KOH$ (pH =7)

KOH

$Na_2SO_3 + K\underline{MnO_4} \rightarrow Na_2SO_4 + K_2\underline{MnO_4} + H_2O$ (pH >7)

Получение различных продуктов объясняется различным поляризующим действием протона (H^+), полярных молекул воды и гидроксид-аниона (OH^-). Максимальное поляризующее действие оказывает протон: внедряясь в анион MnO_4^- ослабляет связь между марганцем и кислородом, усиливая действие восстановителя, при этом степень окисления марганца изменяется в большей степени от +7 до +2.

Поляризующее влияние диполей воды слабее, чем у протона, а гидроксид-анионы, имея большой радиус иона и малый заряд, практически не оказывают поляризующего действия.

Влияние pH среды оказывает влияние и на направление окислительно-восстановительной реакции. Так реакция: $3J_2 + 3H_2O \leftrightarrow 6H^+ + JO_3^- + 5J^-$

в зависимости от характера среды может протекать как в прямом, так и в обратном направлении. Прибавление к раствору кислоты (понижение pH) вызывает увеличение концентрации ионов H^+и в соответствии с принципом Ле Шателье смещает равновесие в сторону обратной реакции. Прибавление раствора щелочи (повышение pH) смешает равновесие в направлении прямой реакции.

Процессы электрохимии. Гальванический элемент, его ЭДС. Электролиз

Процессы взаимного превращения электрической формы энергии в химическую называются *электрохимическими процессами.*

К ним относятся:

- *Гальванический элемент* - взаимное превращение энергии из химической в электрическую.

- *Электролиз* - взаимное превращение энергии из электрической в химическую.

- *Электродный потенциал (φ)* - скачок потенциалов, возникающий на границе раздела металл - раствор за счет процессов растворения-осаждения металла. Me^0(в р-ре) ⇆ $Me^{n+} + n\bar{e}$ (на металле), где- [φ], В. Электродный потенциал зависит: *от природы металла; от концентрации раствора; от температуры.*

- *Стандартный электродный потенциал (φ°-(Me^{n+}/Me))* - потенциал, измеренный при стандартных условиях Т=298 К и [Me^{n+}] =1 моль/л, относительно стандартного водородного электрода.

Электрохимический ряд напряжения металлов (Н.Н. Бекетов):

Li, K, Ba, Na, Mg, Al, Ti, Mn, Zn, Cr, Fe,Cd, Co, Ni, Sn, Pb, H, Bi, Cu, Ag, Hg, Pt. Au

Слева направо усиливаются окислительные свойства Me^+, а справа налево усиливаются восстановительные свойства Me^+.

В 1800 г. был создан электрохимический генератор Вольта - «Вольтов столб». Генератор Вольта в дальнейшем был усовершенствован и получил название гальванического элемента.

Гальваническим элементом называется прибор, в котором химическая энергия окислительно-восстановительной реакции превращается в электрическую.

Электрический ток в гальваническом элементе возникает за счёт окислительно-восстановительной реакции, протекающей так, что окислительный и восстановительный процессы оказываются пространственно разделёнными: на положительном электроде происходит процесс восстановления, на отрицательном - процесс окисления.

Необходимое условие работы гальванического элемента - разность потенциалов электродов, которая называется *электродвижущей силой гальванического элемента (ЭДС).*

Рассмотрим медно-цинковый гальванический элемент. Он состоит из медной и цинковой пластинок, погруженных соответственно в 1М растворы $ZnSO_4$ и $CuSO_4$. Цинк является более активным металлом: он расположен в ряду напряжений выше меди, имеет более отрицательную величину E^0. Следовательно, пластинка цинка зарядится более отрицательно, т.к. цинк будет растворяться и переходить в раствор в виде ионов. На цинковой пластинке идет процесс окисления, который можно выразить электронным уравнением: $Zn^0 – 2e \rightarrow Zn^{2+}$

Электрод, на котором протекает процесс окисления, ***называется анодом.***

На меди, которая имеет более положительную величину E^0и поэтому зарядится положительно, пойдет процесс восстановления ионов меди: $Cu^{2+} - 2e \rightarrow Cu^0$

Электрод, на котором протекает процесс восстановления, ***называется катодом.***

Суммируя эти уравнения, получаем ионное уравнение окислительно-восстановительного процесса, протекающего в гальваническом элементе:

$Zn^0 + Cu^{2+} = Zn^{2+} + Cu^0$

Если соединить медный и цинковый электроды проводником, то в гальваническом элементе возникает направленное (от цинка к меди) движение электронов, то есть электрический ток.

При работе гальванического элемента в сосуде с $ZnSO_4$ возникает недостаток ионов SO_4^{2-} (за счет перехода Zn^{2+}в раствор), а в сосуде с $CuSO_4$ - их избыток (т.к. часть Cu^{2+} ушла из раствора). В результате раствор $ZnSO_4$ заряжается положительно, а раствор $CuSO_4$ - отрицательно. Это препятствует работе гальванического элемента. Для восстановления электронейтральности растворов их соединяют электролитическим ключом с раствором K_2SO_4, по которому свободно перемещаются ионы SO_4^{2-}.

Для простоты гальванический элемент схематически записывают следующим образом:
(-) Zn / Zn SO_4// Cu SO_4/ Cu (+)

При действии гальванических элементов на электродах возникают электрические потенциалы. Величина этих потенциалов характеризует химическую активность металлов. Измерить непосредственно величину электродного потенциала на границе металл - раствор не представляется возможным.

Для характеристики химической активности металлов вместо отдельных электродных потенциалов измеряют разность потенциалов в гальваническом элементе, образованном электродом, состоящим из изучаемого металла, опущенного в раствор его соли, и стандартным электродом, потенциал которого условно принимается равным нулю.

Примером такого электрода служит платиновая пластина, опущенная в раствор кислоты, через который пропускается газообразный водород. Молекулярный водород, проходя через жидкость, частично растворяется и подходит к поверхности платины. На поверхности металла происходит его адсорбция, сопровождающаяся распадом молекул на атомы.

Адсорбированные атомы водорода (Надс) ионизируются, а ионы водорода из раствора, находящиеся вблизи электрода, принимают электроны и переходят в адсорбированное состояние: $Надс- \rightarrow H^+$; $H^+ + \rightarrow Надс$

Таким образом, равновесие в водородном электроде выражается уравнением:

$2H^+ + 2 \leftrightarrow H_2$

Величина электродного потенциала зависит не только от природы металла, но и от концентрации его ионов в растворе.

В электрохимической практике используются так называемые стандартные электроды. Так, в стандартном водородном электроде концентрация ионов водорода в растворе должна равняться 1 моль/л, а давление газообразного водорода -101 325 Па.

Если расположить металлы в ряд по убывающим отрицательным нормальным потенциалам, то получим ряд стандартных электродных потенциалов металлов.

В этот ряд включен и водород, потенциал которого принимается равным нулю.

Ряд стандартных электродных потенциалов металлов дает много важных указаний относительно химического поведения металлов:

1. Каждый из металлов «вытесняет» все следующие за ним металлы из растворов их солей, т.е. восстанавливает ионы последующих металлов в электронейтральные атомы, отдавая электроны и сам превращаясь в ионы.

2. Только металлы, стоящие в ряду напряжений до водорода, могут вытеснять водород из растворов кислот.

3. Чем выше в ряду напряжений стоит металл, т.е. чем отрицательнее его потенциал, тем легче он отдает электроны (окисляется) и тем труднее его ионы присоединяют обратно электроны (восстанавливаются).

В ряду напряжений восстановительная способность металлов увеличивается снизу вверх, а окислительная способность ионов металлов увеличивается сверху вниз.

Вычисление электродных потенциалов при различных концентрациях ионов металлов в растворе производится по уравнению Нернста, которое в упрощенном виде при температуре 25^0 С имеет вид:

$E = E^0 + \lg C_{Me^{n+}}$,

где E^0 -стандартный электродный потенциал, n-количество отданных электронов.

Электродвижущая сила гальванического элемента равна разности потенциалов катода и анода: Э.Д.С. = $E_K - E_A$

Пример 1. Рассчитать Э.Д.С. гальванического элемента Якоби – Даниэля.

$EZn^{2+}/Zn^0 = -0.76$ В

$ECu^{2+}/Cu^0 = 0.34$ В

$ECu^{2+}/Cu^0 - EZn^{2+}/Zn^0$

$E = 0.34 - (-0.76) = 1.1$ В.

Электролиз - это химические процессы, протекающие при пропускании постоянного тока через расплав или раствор электролита. Расплавы и растворы солей, кислот и щелочей являются проводниками второго рода. Электролиз проводят в устройствах, которые называют электролизерами (электролитической ячейкой или электролитической ванной). В электролит помещают два электрода, которые соединены металлическими проводниками с полюсами внешнего источника тока. При пропускании тока положительные ионы электролита (катионы) перемещаются к катоду, а отрицательные (анионы) - к аноду. При электролизе (в отличие от гальванических элементов) катод заряжен отрицательно, а анод - положительно, а суть процессов аналогична процессам, протекающим в гальванических элементах, т.е. на катоде протекают процессы восстановления, а на аноде - процессы окисления. Например, при электролизе расплава $MgCl_2$ у катода катионы Mg^{2+}, принимая электроны, восстанавливаются, а на аноде анионы Cl^- отдают свои электроны, т.е. окисляются: $Mg^{2+} + 2e^- = Mg$; $2Cl^- - 2e^- = Cl_2$

Различают инертные электроды, т.е. не изменяющиеся в процессе электролиза (платина, графит, прессованный уголь и некоторые металлы), и активные - это растворимые или склонные к пассивации металлические аноды.

На окислительно-восстановительные процессы, протекающие при электролизе, влияют различные факторы:

- природа электролита и растворителя;
- материал электродов;
- режим электролиза (напряжение, сила тока, температура).

Различают 2 типа электролиза: электролиз расплава и электролиз растворов электролитов.

Электролиз расплавов оксидов

На катоде идет восстановление катионов металла: $Me^{n+} + n\bar{e} = Me^0$, т.е. на катоде выделяется металл.

На аноде окисляется кислород: $O^{-2} - 2\bar{e} = O_2$

Например, электролиз расплава оксида калия: $2K_2O = 4K + O_2$

При изучении алюминия, способов получения металлов, надо знать электролиз оксида алюминия. Металлический алюминий получают электролизом раствора глинозема Al_2O_3 в расплавленном криолите Na_2AlF_6 при 960–970°С.

Электролиз Al_2O_3 можно представить следующей схемой: в расплаве оксид алюминия диссоциирует: $Al_2O_3 = Al^{3+} + AlO_3^{3-}$,

на катоде восстанавливаются ионы Al^{3+} : $Al^{3+} + 3\bar{e}$ Al^0 ,

на аноде окисляются ионы AlO_3^{3-}: $4AlO_3^{3-} - 12\bar{e}$ $2Al_2O_3 + 3O_2$.

Суммарное уравнение процесса: $2Al_2O_3$ $4Al + 3O_2$.

Жидкий алюминий собирается на дне электролизера.

Электролиз расплавов оснований

На катоде традиционно восстанавливается металл: $Me^{n+} + n\bar{e} = Me^0$

На аноде будет окисляться кислород в составе гидроксид-группы:

$4OH^- - 4\bar{e} = 2H_2O + O_2$

Электролиз расплавов солей

1. Электролиз расплава бескислородной соли: На катоде всегда восстанавливается металл: $Me^n + n\bar{e} = Me^0$

На аноде окисляется бескислородный анион: $A^{n-} - n\bar{e} = A^0$

Например: Электролиз расплава NaCl: $2NaCl = 2Na + Cl_2$

2. Электролиз расплава кислородсодержащей соли (элемент аниона находится не в высшей степени окисления): На катоде всегда восстанавливается металл: $Me^{n+} + n\bar{e} = Me^0$

На аноде будет окисляться элемент аниона: $SO_3^{2-} - 2\bar{e} = SO_3^0$

Например, электролиз расплава сульфита натрия: $Na_2SO_3 = 2Na + SO_3$

Сера S в сульфите имеет степень окисления +4, при электролизе она окисляется до +6 (SO_3).

3. Электролиз расплава кислородсодержащей соли (элемент аниона в высшей степени окисления):

На катоде всегда восстанавливается металл: $Me^{n+} + n\bar{e} = Me^0$

На аноде: т.к. элемент уже в высшей степени окисления, то окисляться будет кислород, например: $2CO_3^{-2} - 4\bar{e} = 2CO_2 + O_2$

Например, электролиз расплава карбоната натрия:

$$2Na_2CO_3 = 4Na + 2CO_2 + O_2$$

Важно понимать, что эти реакции не идут сами по себе. Их протекание возможно только при действии электрического тока.

Электролиз растворов

На катоде могут протекать следующие реакции восстановления.

Восстанавливается вода: $2H_2O+2\bar{e}=H_2\uparrow+2OH^-$; M^{n+} не восстанавливается

Восстанавливаются катионы металла и вода: $M^{n+}+n\bar{e}=M^0$

$2H_2O+2\bar{e}=H_2\uparrow+2OH^-$

Восстанавливаются катионы металла: $M^{n+}+ n\bar{e}=M^0$

а) при электролизе растворов солей, содержащих ионы, расположенные в ряду напряжений после водорода, происходит выделение металлов на катоде: (-) $Cu^{2+}+ 2\bar{e} \rightarrow Cu$

б) при электролизе растворов солей, содержащих катионы, расположенные между алюминием и водородом, на катоде могут протекать конкурирующие процессы как восстановления катионов, так и выделения водорода:

(-) $Zn^{2+}+ 2\bar{e} \rightarrow Zn$;

(-) $2H_2O + 2\bar{e} \rightarrow H_2\uparrow + 2OH^-$

в) если растворы солей содержат катионы, находящиеся в ряду напряжения до алюминия, то в водном растворе такие ионы восстановленными быть не могут, на катоде выделяется водород: (-) $2H_2O + 2\bar{e} \rightarrow H_2\uparrow + 2OH^-$.

Процесс на аноде зависит от материала анода и от природы аниона. На аноде протекают реакции окисления.

Коррозия металлов

Коррозия - это процесс разрушения металлов и металлических конструкций под воздействием различных факторов окружающей среды - кислорода, влаги, вредных примесей в воздухе.

Коррозионная стойкость металла зависит от его природы, характера среды и температуры.

Благородные металлы не подвергаются коррозии из-за химической инертности.

Металлы Al, Ti, Zn, Cr, Ni имеют плотные газонепроницаемые оксидные плёнки, которые препятствуют коррозии.

Металлы с рыхлой оксидной плёнкой - Fe, Cu и другие - коррозионно неустойчивы. Особенно сильно ржавеет железо.

Различают химическую и электрохимическую коррозию.

Химическая коррозия - взаимодействие металлов с сухими газами или жидкостями, не проводящими электрический ток (керосин, бензин и др.).

Химической коррозии подвергаются металлы при термической обработке, детали двигателей внутреннего сгорания, арматура печей, бензобаки, нефтепроводы, нефтехимическое оборудование и др.

Химическая коррозия сопровождается химическими реакциями, её также называют газовой.

$3Fe + 2O_2 = Fe_3O_4$

При химической коррозии также возможны процессы:

$Fe + 2HCl \rightarrow FeCl_2 + H_2$

$2Fe + 3Cl_2 \rightarrow 2FeCl_3$

Большинство чистых металлов устойчиво к воздействию окружающей среды и практически не подвергается коррозии. Однако, как правило, металлы неоднородны и содержат различные примеси, в результате чего на поверхности металла возникает множество гальванических элементов, и окисление металла становится возможным.

Электрохимическая коррозия - это процесс разрушения металла, который находится в контакте с другим металлом в присутствии электролита. Как правило, электрохимическая коррозия протекает в присутствии воды и кислорода, либо в растворах электролитов.

Электрохимической коррозии подвергаются подводные части судов, паровые котлы, проложенные в земле трубопроводы.

В таких растворах на поверхности металла возникают процессы переноса электронов от металла к окислителю, которым является либо кислород, либо кислота, содержащаяся в растворе.

При этом электродами являются сам металл (например, железо) и содержащиеся в нем примеси (обычно менее активные металлы, например, олово).

В таком загрязнённом металле идёт перенос электронов от железа к олову, при этом железо (анод) растворяется, т.е. подвергается коррозии:

$Fe - 2e = Fe^{2+}$

На поверхности олова (катод) идёт процесс восстановления водорода из воды или растворённого кислорода:

$2H^+ + 2e \rightarrow H_2$

$O_2 + 2H_2O + 4e^- \rightarrow 4OH^-$

Например, при контакте железа с оловом в растворе соляной кислоты происходят процессы:

Анод: $Fe - 2e \rightarrow Fe^{2+}$

Катод: $2H^+ + 2e \rightarrow H_2$

Суммарная реакция: $Fe + 2H^+ \rightarrow H_2 + Fe^{2+}$

Если реакция проходит в атмосферных условиях в воде, в ней участвует кислород и происходят процессы:

Анод: $Fe - 2e \rightarrow Fe^{2+}$

Катод: $O_2 + 2H_2O + 4e \rightarrow 4OH^-$

Суммарная реакция:

$Fe^{2+} + 2OH^- \rightarrow Fe(OH)_2$

$4Fe(OH)_2 + O_2 + 2H_2O \rightarrow 4Fe(OH)_3$

При этом образуется ржавчина.

Способы защиты металлов от коррозии:

1. Создание защитных покрытий:

- неметаллических (краски, эмали, лаки);

- химических - искусственно создаваемых на поверхности металла плёнок - оксидных, нитридных, фосфатных и др.

2. Электрохимические методы защиты:

- протекторная - создание контакта защищаемого металла с более активным металлом, который подвергается разрушению в первую очередь. Например, на кровельное железо, которым покрывают крыши зданий, наносят тонкий слой цинка (цинкуют). Цинк как металл более активный, чем железо, окисляется первым. Оцинкованное железо не ржавеет до тех пор, пока весь цинк не окислится. Для защиты трубопроводов и днищ судов более активный металл, например магний, соединяют с металлом защищаемой конструкции. Магний в этом случае играет роль протектора. Растворённый в воде кислород в первую очередь реагирует с магнием, а железо, соединённое с ним проводником тока, не подвергается окислению;

- катодная - подсоединение металлоконструкции к катоду внешнего источника тока, что препятствует анодному разрушению металла.

3. Обработка электролита или среды, в которой находится металлоконструкция:

- добавка ингибиторов в электролит, в котором находится металлоконструкция;

- деарэрация среды (удаление растворённого кислорода).

4. Использование коррозионностойких материалов (нержавеющих сталей, содержащих специальные добавки). Этот метод защиты от коррозии считается самым надёжным.

Скорость химической реакции. Факторы, влияющие на скорость химической реакции

Исследование закономерностей протекания химических реакций во времени составляет содержание химической кинетики. *Под кинетикой* в широком смысле слова понимают учение о

скоростях различных процессов - химических реакций, растворения, кристаллизации, парообразования и т.д. Химическая кинетика связана и с изучением механизма реакций.

Скоростью химической реакции называется количество вещества, вступающего в реакцию или образующегося при реакции за единицу времени в единице объема системы.

Скорость реакции количественно характеризует быстроту протекания химической реакции.

Если химические реакции происходят в однородной среде, например, в растворе или в газовой фазе, то взаимодействие реагирующих веществ происходит во всем объеме. Такие реакции, как вы знаете, *называют гомогенными.*

Скорость гомогенной реакции (υ гомог.) определяется как изменение количества вещества в единицу времени в единице объёма:

$$\upsilon \ (гомог.) = \Delta n / V \cdot \Delta t,$$

где Δ *n* - изменение числа молей одного вещества (чаще всего исходного, но может быть и продукта реакции); Δ *t* - интервал времени (с, мин.); *V* - объем газа или раствора (л).

Поскольку отношение количества вещества к объёму представляет собой молярную концентрацию С, то скорость химической реакции определяется изменением молярной концентрации одного из реагирующих веществ в единицу времени:

$$\upsilon \ (гомог.) \pm C_2 - C_1 / t_2 - t_1 = \pm \Delta C / \Delta t ,$$

где C_1 и C_2 - молярные концентрации веществ в моменты времени t_1 и t_2 соответственно. Знак (+) используют в том случае, если скорость определяется по продукту реакции (его концентрация в процессе реакции увеличивается), знак (-) - по исходному веществу (его концентрация в процессе реакции уменьшается). Если в реакции участвует несколько веществ, то скорость можно выражать через концентрацию любого из них, так как концентрации остальных веществ связаны с ней стехиометрическими соотношениями.

Разницу между тем, что было и тем, что стало, часто обозначают буквой греческого алфавита Δ (дельта) Следовательно, только что приведенное определение математически можно выразить так:

$$\upsilon = \Delta C / \Delta t ,$$

где υ - скорость реакции, ΔC - изменение концентрации (в моль/л), а Δt - интервал времени, в течение которого это изменение произошло (сек).

Следовательно, скорость реакции выражают в *моль/л·с.*

Таким образом, скорость гомогенной реакции определяется как изменение концентрации одного из веществ в единицу времени, если объём системы не меняется.

Если реакция идет между веществами, находящимися в разных агрегатных состояниях (например, между твёрдым веществом и газом или жидкостью), или между веществами, неспособными образовывать гомогенную среду (например, между несмешивающимися жидкостями), столкновение частиц происходит только на границе раздела фаз (на поверхности соприкосновения веществ). Такие реакции *называют гетерогенными.*

Скорость гетерогенной реакции определяется как изменение количества вещества в единицу времени на единице поверхности:

$$\upsilon = \Delta v / (S \cdot \Delta t),$$

где S - площадь поверхности соприкосновения веществ ($м^2$, $см^2$).

Согласно теории столкновений, химические реакции происходят при столкновении молекул реагирующих веществ. Поэтому скорость реакции зависит от числа столкновений и, кроме того, определяется вероятностью того, что столкновения приведут к превращению. Число столкновений определяется концентрациями реагирующих веществ, а вероятность реакции - энергией сталкивающихся молекул.

Скорость реакции не является постоянной величиной. Можно указать лишь некоторую среднюю скорость данной реакции в определённом интервале времени.

Скорость гетерогенных реакций, зависит при прочих равных условиях, от площади поверхности соприкосновения реагирующих веществ. Известно, что растертый в порошок мел гораздо быстрее растворяется в соляной кислоте, чем равный по массе кусочек мела.

Увеличение скорости реакции объясняется, в первую очередь, увеличением поверхности соприкосновения исходных веществ, а также рядом других причин, например, разрушением структуры правильной кристаллической решетки. Это приводит к тому, что частицы на поверхности образующихся микрокристаллов значительно реакционноспособнее, чем те же частицы на гладкой поверхности.

Чтобы управлять химическими процессами, важно знать, от каких факторов зависит скорость химических реакций.

Скорость химической реакции зависит от многих факторов. На скорость химических реакций влияют: природа и концентрация реагирующих веществ, давление (в реакциях с участием газов), температура, действие катализаторов, степень измельчения (в реакциях с участием твёрдых веществ), потенциал электродов (в электрохимических реакциях) и др.

1. Природа реагирующих веществ

Например, чем более активен металл, тем он быстрее окисляется (взаимодействует с кислородом воздуха) и более бурно взаимодействует с водой. Так, калий может самовоспламеняться на воздухе, в то время как цинк при нормальных условиях окисляется чрезвычайно медленно. Калий реагирует с водой бурно даже при нормальных условиях (со взрывом), а

цинк необходимо для этого нагреть. Аналогично, с соляной кислотой металлы реагируют с различными скоростями: чем активнее металл, тем выше скорость реакции.

Реакции протекают в направлении разрушения менее прочных связей и образования веществ с более прочными связями. Поэтому знание типа химических связей и строения молекул реагирующих веществ необходимо для того, чтобы предсказать, с какой скоростью будет протекать реакция. Например, для разрыва связей в молекулах с ковалентными неполярными связями и требуются высокие энергии, и скорость взаимодействия между этими веществами мала. Для разрыва связей в сильнополярных молекулах и требуется меньше энергии, и скорость реакции с их участием значительно выше.

2. Концентрация реагентов

Согласно теории столкновений, столкновения молекул реагирующих веществ с увеличением концентрации происходят чаще, поэтому скорость реакции возрастает. Чем выше концентрация реагентов, тем выше скорость реакции. Например, горение веществ в кислороде протекает быстрее, чем на воздухе, так как воздух содержит не , 100, а 21 % кислорода по объёму.

Количественная зависимость скорости реакции от концентрации реагирующих веществ описывается законом действующих масс, открытым в 1864 -1867 годах *К. Гульдбергом и П. Вааге (Норвегия).*

Закон действующих масс - основной закон химической кинетики. Согласно этому закону, скорость реакции в каждый момент времени при постоянной температуре пропорциональна произведению концентраций реагирующих веществ в некоторых степенях.

Для реакции $A + B = AB$ этот закон выражается так:

$$\upsilon_1 = k_1 \cdot C[A] \cdot C[B]$$

Для реакции $2A + B = D$ этот закон выражается так:

$$\upsilon_2 = k_2 \cdot C[A]^2 \cdot C[B],$$

где k_1 и k_2 - коэффициенты пропорциональности, называемые константами скорости реакции, $C[A]$, $C[B]$ - концентрации веществ А и В (моль/л).

Так, для реакции:

$$aA + вB + \ldots продукты$$

скорость будет выражаться уравнением:

$$\upsilon = k \cdot C_A^x \cdot C_B^y \ldots,$$

где k - коэффициент, называемый *константой скорости*, x и y- *порядки реакции* по реагентам А и В. Сумма $x + y$ называется *суммарным (общим) порядком реакции* по реагентам А и В.

Константа реакции зависит от природы реагирующих веществ, температуры и катализатора, но не зависит от концентраций реагентов. Физический смысл константы скорости за-

ключается в том, что она равна скорости реакции при концентрациях реагирующих веществ, равных единице.

Это уравнение справедливо только для так называемых *элементарных реакций*, т. е. реакций, которые протекают в одну стадию, в результате которой образуются новые частицы продуктов или промежуточных соединений. Стоит отметить, что приведённые в кинетическом уравнении показатели степеней *x* и *y* определяют экспериментально и далеко не всегда она численно совпадают со стехиометрическими коэффициентами в уравнении реакции. Только в том случае, когда уравнение реакции соответствует элементарной стадии, значения показателей степеней соответственно равны стехиометрическим коэффициентам.

В зависимости от числа частиц, участвующих в элементарной реакции, различают *моно-*, *би-* и *три*молекулярные реакции.

В мономолекулярных реакциях участвует только одна молекула. К мономолекулярным реакциям относятся, например, элементарные реакции распада и изомеризации.

В бимолекулярных реакциях происходит столкновение двух частиц, при этом одна связь разрывается, а другая - образуется, например:

$$Cl\cdot + CH_4 \rightarrow CH_3\cdot + HCl$$

Среди элементарных реакций бимолекулярные реакции распространены наиболее часто.

В тримолекулярных реакциях одновременно сталкиваются три молекулы, например:

$$NO+O_2 \rightarrow 2NO_2$$

Большинство химических реакций состоит из нескольких стадий, т. е. являются сложными. Скорость сложной химической реакции, состоящей из нескольких стадий, определяется скоростью самой медленной из них, которая называется лимитирующей. По уравнению химической реакции нельзя определить, является реакция элементарной или сложной. Механизм реакции определяют экспериментально.

Для сложных реакций следует учитывать лимитирующую стадию, общий порядок реакции и порядок по каждому реагенту.

Для гетерогенных реакций концентрация твёрдой фазы в выражение скорости реакции не входит.

Важно отметить, что скорость реакции определяется свойствами только исходных веществ.

На скорость реакций, протекающих в газовой фазе, существенное влияние оказывает также давление. Согласно уравнению *Клайперона-Менделеева,*

$$p\cdot V=n\cdot R\cdot T$$

где p- давление в системе, атм; V- объем газа, л; n- количество вещества, моль; R- универсальная газовая постоянная, Джмоль; T - температура, К.

Проделав несколько математических операций:

$$p=n/V \cdot R \cdot T,$$

$$p=C \cdot R \cdot T,$$

$$C=p/R \cdot T,$$

убедимся, что давление газа прямо пропорционально его концентрации, то есть с увеличением давления растёт и концентрация газа. Следовательно, скорость реакций с участием газообразных веществ растёт с увеличением давления.

3. Степень измельчённости реагирующих веществ

Для гетерогенных реакций справедлива зависимость: чем больше степень измельчённости реагирующих веществ, тем скорость реакции выше. Добиться измельчения веществ можно растиранием в порошок твёрдых веществ или распылением жидкостей. Так, реакция соляной кислоты с мраморной крошкой протекает быстрее, чем с кусочком мрамора.

В отличие от гетерогенных реакций, гомогенные реакции между ионами в растворах электролитов протекают практически мгновенно.

4. Температура

Чем выше температура, тем реакция протекает быстрее. Например, оксид меди (II) очень медленно реагирует с разбавленной серной кислотой, а при нагревании скорость реакции заметно увеличивается, о чём свидетельствует растворение оксида меди (II) чёрного цвета в кислоте с образованием раствора голубого цвета.

Увеличение скорости реакции при повышении температуры объясняется тем, что происходит возрастание числа активных молекул, обладающих повышенной энергией и способных вступать в реакцию с разрывом и образованием химических связей.

Для приближённой оценки влияния изменения температуры реакции на скорость её протекания используют правило Вант-Гоффа.

Правило Вант-Гоффа: при повышении температуры на каждые скорость химической реакции возрастает в 2-4 раза:

$$v_2/v_1=\gamma^{(t2-t1)/10},$$

где v_2 и v_1 - скорость реакции при температуре t_2 и -t_1 соответственно,

γ *(гамма)* - температурный коэффициент реакции.

Зная γ, можно рассчитать, как изменится скорость реакции при изменении температуры от t_1 до t_2. Например, если $\gamma=3$, повышение температуры с 30 до 60 ^{0}С приведёт к повышению скорости реакции в

$$3^{(60-30)/10}=3^3=27 \text{ раз}$$

Правило Вант-Гоффа - эмпирическое и применимо только в узком интервале температур.

Влияние температуры на скорость реакции изучил шведский ученый Сванте Август Аррениус. Согласно *Аррениусу,* зависимость константы скорости реакции от температуры описывается следующим уравнением:

$$k(T)=A\cdot exp[-E_A/RT],$$

где R - универсальная газовая постоянная; A - предэкспоненциальный множитель, который не зависит от температуры, а определяется только видом реакции; E_A - энергия активации, которую можно охарактеризовать как некоторую пороговую энергию. Это означает, что если энергия сталкивающихся частиц меньше E_A, то при столкновении реакция не произойдет, если энергия превышает E_A, то реакция произойдет.

Таким образом, энергия активации E_A - это дополнительная энергия (к средней энергии E сталкивающихся частиц), которая необходима для того, чтобы столкновение привело к химической реакции. Энергия активации не зависит от температуры.

5. Катализатор

Скорость многих реакций может быть увеличена или уменьшена в присутствии специальных веществ - катализаторов и ингибиторов.

Катализатор - вещество, участвующее в реакции и изменяющее её скорость, но остающееся неизменным после того, как химическая реакция закончилась.

Например, если в раствор пероксида водорода поместить немного оксида марганца (IV) MnO_2, то моментально начинается бурная реакция с выделением кислорода:

$$2H_2O_2=2H_2O+O_2$$

Оксид марганца (IV) в реакции разложения пероксида водорода является катализатором.

Различают гомогенный и гетерогенный катализ. При гомогенном катализе реагенты и катализатор составляют одну фазу (находятся в одном агрегатном состоянии), при гетерогенном катализе - разные фазы (находятся в различных агрегатных состояниях). Разложение пероксида водорода в присутствии оксида марганца (IV) - пример гетерогенной каталитической реакции.

Механизм действия катализаторов очень сложен.

Катализ - отдельный раздел химии, которому посвящено очень много работ. Без каталитических процессов невозможно представить себе сегодняшнюю химическую промышленность.

Существуют также катализаторы белковой природы, играющие чрезвычайно важную роль в процессах жизнедеятельности всех живых организмов. Такие вещества называются *ферментами.*

В некоторых случаях скорость реакции, наоборот, необходимо уменьшить. Для этих целей используют ингибиторы.

Ингибиторы - вещества, позволяющие резко замедлить протекание нежелательных химических процессов (явление «отрицательного катализа»).

Например, скорость коррозии железа можно замедлить в присутствии уротропина или фосфорной кислоты, выполняющих роль ингибитора.

Для катализаторов характерна избирательность (селективность) действия. Это означает, что определённый катализатор, изменяя скорость одной реакции, совершенно не оказывает влияния на скорость какой-либо другой реакции.

Химическое равновесие

Существуют реакции, в которых исходные вещества не полностью превращаются в продукты реакции. При этом продукты реакции могут превращаться в исходные вещества, т. е. реакция протекает как в прямом, так и в обратном направлении.

Обратимые реакции **-** реакции, одновременно протекающие в двух противоположных направлениях.

При записи обратимых реакций вместо знака равенства используют противоположно направленные стрелки: ↔

Обратимые реакции очень распространены. К ним относятся диссоциация воды и слабых кислот, реакции водорода с азотом и иодом, окисление оксида серы (IV) до оксида серы(VI) кислородом, гидролиз некоторых солей, многие промышленно важные реакции:

$$SO_2+O_2\leftrightarrow SO_3$$

$$3H_2+N_2\leftrightarrow 2NH_3$$

$$H_2+I_2\leftrightarrow 2HI$$

$$Na_2CO_3+H_2O\leftrightarrow NaHCO_3+NaOH$$

С точки зрения эффективности проведения промышленного химического процесса, обратимость реакций является негативным фактором, так как выход продукта в таких реакциях не превышает 30 %.

Понятие *«химическое равновесие»* относится к обратимым реакциям, т. е. реакциям, которые одновременно протекают в прямом и обратном направлении:

$$aA+bB\leftrightarrow cC+dD$$

В обратимых реакциях в начальный момент времени, когда концентрация исходных веществ велика, скорость прямой реакции максимальная. По мере уменьшения концентрации

исходных веществ она уменьшается. Скорость обратной реакции, наоборот, в начальный момент минимальна и увеличивается по мере накопления продуктов прямой реакции. Через некоторое время скорость прямой реакции становится равна скорости обратной реакции.

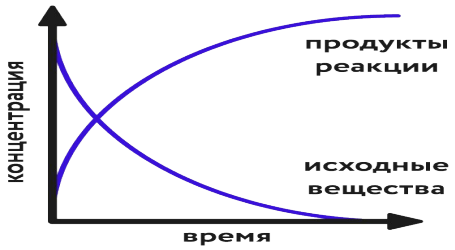


Рис. 1. *Зависимость концентрации продуктов и исходных веществ от времени*

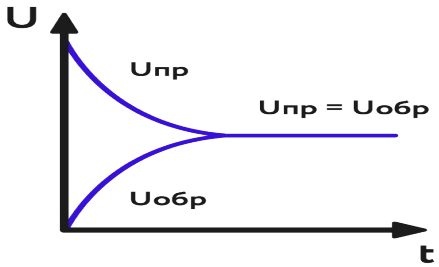


Рис. 2. *Зависимость скорости прямой и обратной реакции от времени*

Химическое равновесие-состояние обратимой реакции, при котором скорость прямой реакции равна скорости обратной реакции.

Химическое равновесие имеет *динамический* характер. Это означает, что в состоянии химического равновесия и прямая, и обратная реакции продолжают протекать, но так как их скорости равны, то концентрации всех веществ в реакционной системе не меняются. Эти концентрации называются *равновесными*.

Химическое равновесие устойчиво. Это означает, что система противодействует внешним воздействиям.

Изменение внешних условий может повлиять на скорость как прямой, так и обратной реакции, что приведет к смещению равновесия. В результате этого система перейдёт в новое равновесное состояние, в котором будет другое соотношение концентраций реагирующих

веществ и продуктов реакции.

Принцип Ле Шателье. Факторы, влияющие на смещение химического равновесия

Изменения, которые происходят в обратимой системе в результате внешних воздействий, определяются *принципом Ле Шателье:*

- если на систему, находящуюся в состоянии химического равновесия, оказать внешнее воздействие, то равновесие сместится в сторону той реакции (прямой или обратной) которая ослабит это внешнее воздействие.

Химическое равновесие может быть смещено за счёт изменения температуры, давления или концентраций веществ путём их удаления или добавления в систему.

1. Изменение температуры

Прямая и обратная реакция имеют одинаковые по величине, но противоположные по знаку тепловые эффекты.

Увеличение температуры смещает равновесие в сторону охлаждения, т. е. усиливает ту реакцию, при которой теплота поглощается. Если прямая реакция - *экзотермическая* (Q>0), то равновесие при нагревании смещается влево, а если прямая реакция - *эндотермическая* (Q<0), то вправо.

Уменьшение температуры смещает равновесие в сторону нагревания, т. е. усиливает экзотермическую реакцию.

Таким образом, *при повышении температуры равновесие сместится в сторону эндотермической реакции, при понижении температуры - в сторону экзотермической реакции.*

Например, в реакции:

$$3H_2+N_2 \leftrightarrow 2NH_3 +Q$$

понижение температуры приведёт к смещению равновесия в сторону прямой реакции, так как она является экзотермической. Повышение температуры будет способствовать протеканию обратной реакции, так как она является эндотермической.

2. Изменение давления в системе

Давление влияет только на обратимые газовые реакции, причём только на те из них, в которых происходит изменение общего числа молекул газа.

Увеличение давления смещает равновесие в сторону уменьшения общего числа молекул газообразных веществ, а уменьшение давления - в сторону увеличения числа молекул газообразных веществ.

Например, увеличение давления в реакции:

$$3H_2\,(г)+N_2\,(г) \leftrightarrow 2NH_3(г) \quad +Q$$
$$(3+1=4\ моль) \quad (2\ моль)$$

приведёт к смещению равновесия в сторону прямой реакции, так как в

результате её протекания общее количество молекул газа уменьшится. Уменьшение давления приведёт к смещению равновесия в сторону обратной реакции, т. е. в сторону образования исходных веществ, так как в результате протекания этой реакции общее количество молекул газа увеличивается.

Если реакция протекает без изменения числа молей газообразных веществ, то изменения давления не влияет на смещение равновесия.

Например, реакция:

$$N_2(г)+O_2(г) \leftrightarrow 2NO(г) \; -Q$$
$$(1+1=2 \text{ моль}) \; (2\text{моль})$$

протекает без изменения общего числа молекул газообразных веществ, поэтому повышение или уменьшение давления не будет приводить в смещению равновесия ни в сторону прямой, ни в сторону обратной реакции.

3. Концентрация веществ

Изменение концентрации веществ, участвующих в реакции (как исходных, так и продуктов) приводит к смещению равновесия.

Если в равновесную систему ввести какое-либо из участвующих в реакции веществ, то равновесие сместится в сторону той реакции, при протекании которой это вещество расходуется.

Если из равновесной системы вывести какое-либо из участвующих в реакции веществ, то равновесие сместится в сторону той реакции, при протекании которой это вещество образуется.

Таким образом, увеличение концентрации исходных веществ и удаление продуктов реакции приводит к смещению равновесия в сторону прямой реакции. Наоборот, уменьшение концентрации исходных веществ и введение в систему продуктов реакции приводит к смещению равновесия в сторону обратной реакции.

Например, если в реакции:

$$3H_2 + N_2 \leftrightarrow 2NH_3 \; + Q$$

увеличить концентрацию исходных веществ - водорода или азота, то равновесие сместится в сторону прямой реакции, т. е. в сторону образования аммиака. Если же увеличить концентрацию аммиака (например, не выводить его из сферы реакции), то это приведёт к смещению равновесия в сторону обратной реакции, т. е. в сторону образования исходных веществ — азота и водорода.

Уменьшение концентрации азота или водорода приведёт к смещению равновесия в сторону их образования, т. е. в сторону обратной реакции. Уменьшение концентрации аммиака (например, постоянное его удаление из сферы реакции) будет способствовать смещению

равновесия в сторону его образования, т. е. в сторону прямой реакции.

4. Катализатор

Введение катализатора не влияет на смещение химического равновесия, так как катализатор в одинаковой мере увеличивает скорость как прямой, так и обратной реакции. Катализатор лишь способствует приближению времени наступления равновесия.

Закономерности протекания химических реакций необходимо учитывать при разработке и проектировании промышленного производства химической продукции (аммиака, серной кислоты, минеральных удобрений и др.). Чтобы получить высокий выход продукта, следует обосновать оптимальные условия его получения. Для этого необходимо определить в том числе, при каких концентрациях веществ, температурах и давлениях выгоднее всего добиваться установления равновесия.

Принцип Ле Шателье универсален и применим не только к химическим, но и к другим процессам, например физическим процессам (плавление, кипение и т. д.).

Рекомендуемая литература:

1. Общая и неорганическая химия: учебник для вузов/ Э. Т. Оганесян, В. А. Попков, Л. И. Щербакова, А. К. Брель; под редакцией Э. Т. Оганесяна. - 2-е изд., перераб. и доп. - Москва: Издательство Юрайт, 2025. - 558 с. - (Высшее образование). - ISBN 978-5-534-16033-8. - Текст: электронный. - URL: https://urait.ru/bcode/560228.

2. Суворов, А. В. Общая и неорганическая химия. Вопросы и задачи: учебник для вузов/ А. В. Суворов, А. Б. Никольский. - 2-е изд., испр. и доп. - Москва: Издательство Юрайт, 2025. - 308 с. - (Высшее образование). - ISBN 978-5-534-07902-9. - Текст: электронный - URL: https://urait.ru/bcode/564488.

3. Никитина, Н. Г. Общая и неорганическая химия: теоретические основы: учебник и практикум для вузов/ Н. Г. Никитина, В. И. Гребенькова. - 2-е изд., перераб. и доп. - Москва: Издательство Юрайт, 2026. - 199 с. - (Высшее образование).- ISBN 978-5-534-19352-7. - Текст: электронный - URL: https://urait.ru/bcode/585652.

4. Росин, И. В. Химия: учебник и практикум для вузов/ И. В. Росин, Л. Д. Томина, С. Н. Соловьев. - Москва: Издательство Юрайт, 2026. - 328 с. - (Высшее образование). - ISBN 978-5-534-15973-8. - Текст: электронный - URL: https://urait.ru/bcode/583165.

5. Черникова, Н. Ю. Начала общей химии: учебник для вузов/ Н. Ю. Черникова, В. В. Самошин. - Санкт-Петербург: Лань, 2024. - 488 с. - ISBN 978-5-507-48676-2. - Текст: электронный. - URL: https://e.lanbook.com/book/394436.