А.А.Кудрявцев

СОСТАВЛЕНИЕ ХИМИЧЕСКИХ УРАВНЕНИЙ

Книга посвящена осмысленному составлению химических уравнений. Описаны реакции, протекающие в растворах электролитов, обстоятельно даны качественная и количественная характеристики окислительно-восстановительных процессов, ионно-электронные представления о течении химических реакций. Приводятся современные сведения о строении атома и ядра. Очень большое место отводится решению задач и ответам.

ОГЛАВЛЕНИЕ

Предисловие к четвертому изданию 3
Введение 5

Часть I

Реакции обмена в растворах электролитов

I. Реакции в растворах электролитов 15
1. Реакции, протекающие с, образованием газов 24
2. Реакции, протекающие с образованием осадков 25
3. Реакции, протекающие с образованием слабых электролитов 27
4. Реакции, протекающие с образованием комплексных ионов 36
II. Составление уравнений реакций, протекающих в растворах электролитов 51

Часть II

Окислительно-восстановительные реакции

I. Качественная характеристика окислительно-восстановительных реакций 58
Окисление и восстановление. Связь с периодическим законом Д. И. Менделеева 58
Восстановители и окислители 84
Классификация реакций окисления—восстановления 96
II. Составление уравнений реакций окисления—восстановления 104
Составление уравнений простейших реакций 104
Составление уравнений сложных реакций 106
Составление уравнений реакций диспропорционирования 135
Составление уравнений реакций внутримолекулярного окисления—восстановления 135
Составление уравнений реакций с участием воды 135
Составление уравнений реакций окисления металлов растворами кислот и щелочей 137
III. Количественная характеристика окислительно-восстановительных реакций 146
Электродные потенциалы — мера окислительно-восстановительной способности веществ 146
Окислительно-восстановительные потенциалы 150
Пользование таблицей окислительно-восстановительных потенциалов и выводы из нее 163

Термодинамическое определение направления химических реакций 167

Часть III

Ядерные реакции

Краткие сведения о строении атома и ядра 180
Строение атома 180
Строение ядра 214

Часть IV

Упражнения по составлению химических уравнений

Водород, кислород, перекись водорода 239
Щелочные металлы 241
Медь, серебро, золото 242
Бериллий, магний и щелочноземельные металлы 246
Цинк, кадмий, ртуть. 248
Бор, алюминий и элементы подгруппы скандия 251
Углерод, кремний, олово, свинец и элементы подгруппы титана 253
Азот, фосфор, мышьяк, сурьма, висмут и элементы подгруппы ванадия 259
Сера, селен, теллур, полоний'. 268
Хром, молибден, вольфрам 274
Галогены 276
Марганец 278
Железо, кобальт, никель и платиновые металлы 281
Лантаноиды 283
Актиноиды 285
Дополнительные (смешанные) упражнения 289

Часть V

Решения задач на составление уравнений

I. Реакции обмена в растворах электролитов 293
II. Окислительно-восстановительные реакции 300
III. Упражнения по составлению химических уравнений 302
Ответы 306
I. Реакции обмена в растворах электролитов 306
II. Окислительно-восстановительные реакции 306
III. Ядерные реакции 311
IV. Упражнения по составлению химических уравнений 312
Приложения 319

ПРЕДИСЛОВИЕ К ЧЕТВЕРТОМУ ИЗДАНИЮ

Современные представления о строении вещества дают возможность проникнуть в сущность химических процессов, вскрыть механизм реакций, выяснить влияние различных условий, предсказать возможный характер химических процессов и сознательно управлять ими. Изучение химических процессов требует сознательного использования химического языка: умения составлять химические уравнения, понимать их и производить по ним расчеты.

Задача данного пособия — закрепить основные теоретические положения неорганической химии и научить студентов использовать химические уравнения для осмысленного восприятия важнейших химических процессов.

В пособии рассматриваются обменные, окислительно-восстановительные и ядерные реакции.

Окислительно-восстановительные реакции имеют большое теоретическое и практическое значение. Студенты обычно затрудняются при составлении уравнений этих реакций. Однако в учебной литературе этому вопросу уделяется мало внимания, поэтому он излагается в нашем пособии более подробно.

В настоящем пособии подобраны наиболее типичные химические реакции. Каждый раздел начинается краткой теоретической частью, в которой описываются сущность химических процессов и методика составления соответствующих уравнений. Для особенно сложных реакций приводятся примеры составления химических уравнений.

Важную часть пособия составляет материал для самостоятельных упражнений. При выполнении этих упражнений требуется не только составить химическое уравнение, но и знать условия, в которых протекает данный химический процесс. Реакция среды, концентрация реагирующих веществ, температура, давление, отсутствие или присутствие веществ, мешающих или способствующих протеканию химических реакций, — это важнейшие условия, определяющие самое существо химических реакций.

Для понимания составляемых уравнений реакций большую помощь может оказать учебник по неорганической химии.

В четвертом издании настоящего пособия переработаны параграфы первой части «Реакции, протекающие с образованием слабых электролитов» и «Реакции, протекающие с образованием комплексных ионов». Во второй части пособия более подробно рассмотрены качественные и количественные характеристики окислительно-восстановительных реакций. В третьей части рассматриваются *s*-, *p*-, *d*- и *f*-элементы. Существенно переработан параграф «Трансурановые элементы».

Автор приносит глубокую благодарность коллективам кафедр общей и неорганической химии Московского химико-технологического института им. Д. И. Менделеева и Казанского химико-технологического института им. С. М. Кирова, профессорам М. Х. Карапетьянцу, Г. С. Воздвиженскому, М. А. Менковскому, Г. П. Лучинскому, К. В. Астахову, Н. С. Тихонову, С. Д. Бескову, доцентам О. К. Добролюбскому, С. И. Дракину, А. Ф. Маслову за ценные критические замечания, Л. М. Монтвиловой за помощь в подготовке к изданию книги. Автор особо признателен доценту З. Е. Гольбрайху за тщательное рецензирование книги.

Понятно, что и в четвертом издании могут встретиться недочеты. Все указания и замечания, способствующие дальнейшему улучшению книги, будут с благодарностью приняты во внимание.

ВВЕДЕНИЕ

Научиться составлять химические уравнения — не значит запомнить или заучить две, три, пять или более сотен или тысяч реакций: такой подход означал бы отказ от сознательного изучения явлений.

Овладеть предметом — это значит изучить свойства элементов периодической системы Д. И. Менделеева и различных классов химических соединений, их характерные особенности, усвоить основные законы превращения веществ и, основываясь на этом, осмысленно составлять уравнения химических реакций.

При составлении химических уравнений нельзя произвольно (наугад) группировать атомы (ионы) в молекулах. Нельзя, написав формулы молекул в левой части уравнения, по своему желанию группировать их в правой части уравнения в любые какие угодно новые молекулы.

На первых этапах развития химии определить, какие вещества образуются в процессе реакции, можно было только постановкой эксперимента и анализом полученных продуктов. Впоследствии, по мере развития науки, стало возможным, базируясь на уже установленных характерных свойствах различных типов соединений, предсказывать результат реакции. Ход многих реакций можно предвидеть, зная химические свойства вступающих в реакцию веществ и входящих в их состав элементов. В тех случаях, когда аналогичные реакции уже изучены, можно также заранее определить продукты реакции.

Так, при взаимодействии кислоты со щелочью всегда получается вода и соль:

$$Ba(OH)_2 + 2HCl = 2H_2O + BaCl_2$$

При действии сильной кислоты на соль слабой кислоты, как правило, образуется слабая кислота и соль сильной кислоты, например:

$$2CH_3COONa + H_2SO_4 = 2CH_3COOH + Na_2SO_4$$

При взаимодействии металлов, стоящих в ряду напряжений выше водорода, с разбавленными соляной или серной кислотами

всегда получаются газообразный водород и соответствующая соль:

$$Fe + 2HCl = \uparrow H_2 + FeCl_2$$

Следовательно, для сознательного составления уравнений реакций требуется знание соответствующих теоретических положений и правил. Хорошее знание теоретического материала позволит относительно быстро и правильно уяснить, какими химическими свойствами обладают вступающие в реакцию атомы, молекулы и ионы, а следовательно, и определить, к какому типу относится та или иная реакция.

Из многообразия химических реакций обычно выделяют два типа:

1. Реакции, протекающие без изменения степени окисления реагирующих веществ. Это могут быть:

а) реакции обмена, например:

$$2AgNO_3 + K_2CrO_4 = \downarrow Ag_2CrO_4 + 2KNO_3$$

б) некоторые реакции соединения, разложения (и др.):

$$NaOH + CO_2 = NaHCO_3; \quad MgCO_3 = MgO + CO_2$$

2. Реакции, сопровождающиеся изменением степени окисления реагирующих веществ. К ним относятся:

а) реакции замещения, например:

$$Sn + H_2SeO_{4разб} = H_2 + SnSeO_4$$

б) реакции соединения, разложения (и др.):

$$Os + 4F_2 = OsF_8; \quad NH_4NO_2 = N_2 + 2H_2O$$

С точки зрения химической кинетики, изучающей механизм реакций, различают химические реакции гомогенные и гетерогенные.

Гомогенные реакции — это реакции, протекающие в однородной среде, например в смеси реагирующих газов или в растворе. Эти реакции наиболее характерны для жидкой и газообразной сред. Например, в жидкой среде:

$$KOH + HCl = H_2O + KCl$$

в газообразной среде:

$$N_2 + 3H_2 = 2NH_3$$

Гетерогенные реакции — это реакции, протекающие в неоднородной среде, на поверхности соприкосновения реагирующих веществ, находящихся в разных фазах (например, в твердой и газообразной, в жидкой и газообразной, в твердой и жидкой, в двух жидких, в двух твердых). Например, в реакции

$$CaCO_3 = CaO + CO_2$$

присутствуют три фазы — две твердые ($CaCO_3$ и CaO) и одна газообразная (CO_2); в реакции

$$FeO + CO \rightleftharpoons Fe + CO_2$$

присутствуют три фазы — две твердые (FeO и Fe) и одна газообразная (CO и CO_2); в реакции

$$Zn + H_2SO_4 = H_2 + ZnSO_4$$

имеются три фазы — твердая (Zn), жидкая (раствор $ZnSO_4$) и газообразная (H_2).

Гомогенные и гетерогенные реакции могут быть простыми и сложными.

Если в системе протекает только одна реакция и притом практически необратимо, то она называется простой. Простые реакции, в зависимости от того, сколько молекул (ионов или свободных радикалов) вступает во взаимодействие и претерпевает превращение в каждом отдельном акте, подразделяют на мономолекулярные, бимолекулярные и тримолекулярные.

Мономолекулярными (одномолекулярными) называются такие реакции, в элементарном акте которых участвует лишь одна молекула (один вид молекул) исходного вещества, например разложение молекул иода в газообразном состоянии

$$I_2 \rightleftarrows 2I$$

или азометана

$$CH_3N = NCH_3 \rightarrow N_2 + C_2H_6$$

изомеризация *цис*-стильбена в *транс*-стильбен

$$\begin{matrix} HCC_6H_5 & & C_6H_5CH \\ \| & = & \| \\ HCC_6H_5 & & HCC_2H_5 \end{matrix}$$

Бимолекулярными (димолекулярными) являются простые реакции, состоящие из одной стадии, в каждом элементарном акте которых участвуют две частицы (молекулы, ионы или свободные радикалы), например:

$$H_2 + I_2 = 2HI$$

$$CH_3COOCH_3 + NaOH = CH_3COONa + CH_3OH$$

К *тримолекулярным* относятся химические реакции, в элементарном акте которых участвуют одновременно три молекулы, например:

$$2NO + H_2 = N_2O + H_2O$$

Если в системе одновременно протекает несколько химических реакций, то такие реакции называются сложными. Сложные реакции бывают параллельные, последовательные (консекутивные), сопряженные и др.

Параллельными называются такие реакции, в которых исходные вещества реагируют одновременно в двух или более различных направлениях. Из них протекает главным образом та реакция, которая требует наименьшей энергии активации (см. стр. 12). Примеры параллельных реакций: хлорат калия при медленном нагревании разлагается двояким образом

$$6KClO_3 \begin{cases} \longrightarrow 2KCl + 3O_2 \\ \longrightarrow 3KClO_4 + KCl \end{cases}$$

Между бензолом и хлором могут протекать две реакции

1) $C_6H_6 + Cl_2 = C_6H_5Cl + HCl$

2) $C_6H_6 + 3Cl_2 = C_6H_6Cl_6$

в зависимости от условий проведения процесса. Параллельные реакции в химии широко распространены.

Последовательными (консекутивными) называются реакции, в которых превращение исходных веществ в конечные продукты проходит в несколько последовательных стадий с образованием промежуточных продуктов. Общая схема последовательной реакции может быть записана так:

$$A \xrightarrow{K_1} B \xrightarrow{K_2} C$$

Вещество А превращается в вещество В, а вещество В (промежуточный продукт) в свою очередь испытывает превращение и дает вещество С; K_1 и K_2 — константы скоростей двух стадий превращения.

Последовательность реакций может состоять из большего числа стадий. Многие обычные химические реакции в действительности являются суммой ряда последовательных реакций.

Из общей схемы видно, что превращение вещества А в С через промежуточный продукт В протекает в две реакции:

1) $A \longrightarrow B$; 2) $B \longrightarrow C$

При этом, если скорости этих реакций разные, то скорость превращения А в С будет практически равна скорости более медленной реакции. Примером таких реакций является процесс омыления диэтилоксалата едким натром; этот процесс протекает последовательно в две стадии:

1) $\begin{matrix} COOC_2H_5 \\ | \\ COOC_2H_5 \end{matrix} + NaOH = \begin{matrix} COOC_2H_5 \\ | \\ COONa \end{matrix} + C_2H_5OH$

2) $\begin{matrix} COOC_2H_5 \\ | \\ COONa \end{matrix} + NaOH = \begin{matrix} COONa \\ | \\ COONa \end{matrix} + C_2H_5OH$

Сопряженными реакциями называются такие две реакции, протекающие в одной среде, из которых одна зависит в своем течении от другой.

Это совместные реакции вида: 1) $A + B \rightarrow M$ и 2) $A + C \rightarrow N$, из которых одна, например вторая, протекает лишь в присутствии первой (т. е. идет при условии, если взяты вещества A, B и C). Если вторая реакция индуцируется первой, то вещество A (участвующее в обеих реакциях) называется актором, B — индуктором и C — акцептором.

Возможно взаимное сопряжение, при котором обе реакции ускоряются, и отрицательное сопряжение, при котором сопряженные реакции тормозят друг друга.

Примером сопряженных реакций может служить окисление сульфата железа (II) $FeSO_4$ и иодоводорода HI перекисью водорода H_2O_2. $FeSO_4$ окисляется перекисью водорода независимо от присутствия HI, но иодоводород не окисляется перекисью водорода без $FeSO_4$. Другой пример. Раствор индиго кислородом не окисляется (не обесцвечивается), но если к нему добавить бензальдегид, то последний окисляется кислородом в бензойную кислоту, а индиго — в изатин, и раствор при этом обесцвечивается.

В химической кинетике классифицируют химические реакции также в зависимости от того, какие частицы (молекулы, ионы, атомы и свободные радикалы) принимают участие в элементарном акте реакции. Различают три основных типа реакций: 1) молекулярные, или простые (протекающие между насыщенными молекулами), 2) цепные, или радикальные (с промежуточным образованием свободных радикалов или атомов), 3) ионные (протекающие с участием ионов).

Любая химическая реакция сопровождается выделением или поглощением некоторого количества тепла — так называемым *тепловым* эффектом реакции. Химические уравнения, в которых указаны не только исходные вещества и продукты их превращений, но также и тепловые эффекты реакций, носят название *термохимических*. Например,

$$C + O_2 = CO_2 + 394{,}8 \text{ } кдж/моль \text{ } (94{,}3 \text{ } ккал/моль)$$

$$C_2H_4 + 3O_2 = 2CO_2 + 2H_2O + 1413 \text{ } кдж/моль \text{ } (337{,}2 \text{ } ккал/моль)$$

$$PbS + 2O_2 = PbSO_4 + 820{,}19 \text{ } кдж/моль \text{ } (195{,}9 \text{ } ккал/моль)$$

$$C + 2S = CS_2 - 87{,}9 \text{ } кдж/моль \text{ } (-21{,}0 \text{ } ккал/моль)$$

Термохимическое уравнение отражает:

1) качественные изменения, происходящие в процессе реакции (исходные вещества и продукты их взаимодействия);

2) количественные отношения между начальными и конечными продуктами реакции (коэффициенты уравнения);

3) энергетические изменения, имевшие место в ходе процесса (поглощение или выделение тепла, света и т. д.).

О том, имела ли место та или иная реакция, можно судить по изменению цвета; по образованию или растворению осадка; по выделению или поглощению газа; по появлению, изменению или исчезновению запаха; по выделению или поглощению энергии в виде тепла и света и т. д.

Следует помнить, что та или иная химическая реакция может протекать только при определенных условиях. Такими условиями чаще всего являются: реакция среды, концентрация участвующих веществ, температура, давление, катализатор, отсутствие или присутствие веществ, мешающих или способствующих протеканию данной реакции.

Надо иметь в виду, что химические уравнения нередко отражают только исходные и конечные продукты реакций, хотя на самом деле реакции протекают более сложно, с образованием промежуточных продуктов и в несколько стадий.

В нашем пособии наряду с обычными химическими реакциями, зависящими главным образом от структуры электронных оболочек реагирующих атомов, приводятся и ядерные реакции, связанные с превращением одних элементов в другие (т. е. с перестройкой атомных ядер).

Ионы. Ионы — это электрически заряженные частицы, образующиеся при отдаче или приобретении электронов атомами или группами атомов.

В зависимости от количества избыточных или недостающих электронов ионы могут быть одно-, двух-, трех- и многозарядными.

Ионы, являясь химически активными частицами, вступают во взаимодействие с атомами, молекулами и между собой, причем эти реакции нередко являются начальными или промежуточными стадиями многих химических процессов.

Ионы могут получаться и существовать в веществах, находящихся в любых агрегатных состояниях.

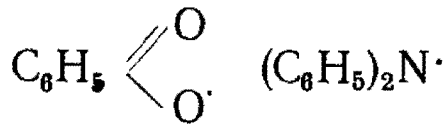
Заряды ионов обозначаются числом, показывающим количество зарядов, и знаками плюс (катионы) или минус (анионы) справа от химических символов или формул ионов вверху. Например, K^+, Ca^{2+}, Al^{3+}, Cl^-, SO_4^{2-}, PO_4^{3-}.

Принимая во внимание, что ионы в растворах образуют сольваты, правильнее писать формулы ионов таким образом: в водной среде $[Cr(H_2O)_6]^{3+}$ вместо Cr^{3+}; в среде аммиака $[Cu(NH_3)_4]^{2+}$ вместо Cu^{2+}; в среде безводной серной кислоты $[Mg(H_2SO_4)_3]^{2+}$ вместо Mg^{2+} и т. д. Однако обычно для простоты пользуются упрощенными формулами, хотя они не отражают истинного состояния раствора, так как между ионами растворенного вещества и растворителем происходит взаимодействие.

Сложные кислородсодержащие ионы NO_3^-, SO_4^{2-}, CrO_4^{2-}, MnO_4^- и др. реагируют как целые частицы, не распадающиеся на элементарные ионы. Это объясняется тем, что связь между атомами, образующими сложные ионы, неионогенная (ковалентная).

Заряд ионов обозначается арабскими цифрами со знаком плюс или минус после цифры, а степень окисления в соединениях — арабскими цифрами со знаком плюс или минус перед цифрой. При этом цифра со знаком (плюс или минус) ставится над символом элемента. Например, $H\overset{+5}{N}O_2$, $K\overset{+5}{Cl}O_3$, $K_2\overset{+6}{Cr}O_4$, $K\overset{+7}{Mn}O_4$.

Свободные радикалы. Свободными или химическими радикалами называют частицы, обладающие свободными (ненасыщенными) валентностями, т. е. непарными электронами на внешнем энергетическом уровне. Благодаря наличию свободной валентности свободные радикалы характеризуются высокой реакциоиной способностью и играют большую роль в химических процессах, так как многие реакции не протекают без их участия. Свободные радикалы могут быть получены из молекул органических соединений в результате отщепления от них отдельных атомов или групп. В радикалах атомы углерода, кислорода или других элементов находятся в необычном валентном состоянии. Например, $CH_3^{\cdot}$, $CH_3CH_2^{\cdot}$,



Радикалы, как правило, обладают большой свободной энергией и не могут существовать длительное время. Известны и относительно устойчивые, или стабильиые, радикалы. Так, например, при нагревании тетраметилсвинец обратимо распадается на свинец и радикал метил:

$$Pb(CH_3)_4 \rightleftarrows Pb + 4CH_3^{\cdot}$$

Спектроскопическим и масс-спектрометрическим методами в различных реакциях обнаружены такие свободные радикалы, как $CN^{\cdot}$, $NH_2^{\cdot}$, $PH_2^{\cdot}$, $C_6H_5S^{\cdot}$ и др.

Помимо реакционной активности значение свободных радикалов состоит также и в том, что при взаимодействии радикала с насыщенной молекулой в каждом акте реакции радикала с молекулой появляется новый радикал, продолжающий процесс. Так, например, при взаимодействии хлора с водородом атомы хлора, реагируя с молекулами водорода, порождают атомы водорода $Cl + H_2 = HCl + H^{\cdot}$, а атомы водорода с молекулами хлора снова образуют атомы хлора $H^{\cdot} + Cl_2 = HCl + Cl^{\cdot}$. Таким образом возникает цепная реакция, в результате которой происходит непрерывная регенерация активных атомов $Cl^{\cdot}$ и $H^{\cdot}$.

Для создания активных центров реакции свободных радикалов нередко используют катализаторы, молекулы которых, взаимодействуя с молекулами исходных веществ или распадаясь, дают свободные радикалы. Так, например, легкость распада молекул перекиси бензоила $(C_6H_5COO)_2 \rightarrow C_6H_5COO^{\cdot} + C_6H_5^{\cdot} + CO_2$ используют для возбуждения цепной реакции полимеризации.

Энергия активации. Чтобы произошла химическая реакция между частицами (атомами, молекулами, ионами), необходимо их столкновение. Но не каждое столкновение частиц приводит к взаимодействию. Оно имеет место лишь в случае, когда частицы сближаются на такое расстояние, при котором происходит перекрывание их электронных облаков, а следовательно, и перераспределение электронной плотности; при этом одни связи разрушаются, а другие образуются.

При образовании химической связи электронная структура получившихся частиц принимает такую конфигурацию, которая отвечает наибольшей энергии связи. Это может произойти при условии преодоления сил отталкивания (или так называемого «энергетического барьера») между реагирующими частицами. Силы отталкивания могут быть преодолены частицами, обладающими повышенным запасом энергии. Такие реакционноспособные частицы, обладающие определенным избытком энергии (по сравнению со средней величиной энергии всех частиц, характерной для данной температуры), называются активными. Такими молекулами могут быть: наиболее «быстрые», т. е. обладающие в момент столкновения большой кинетической энергией, возбужденные — у которых некоторые электроны находятся на более высоком энергетическом уровне (а не на нормальном); молекулы, внутреннее строение которых (например, расстояние между атомными ядрами) отличается от наиболее устойчивого состояния. Эти частицы обладают большой кинетической энергией, увеличенным расстоянием между атомными ядрами и др.

Наименьшая энергия активирования исходных частиц, необходимая для того, чтобы могла произойти реакция, называется *энергией активации*. Она является основным фактором, определяющим скорость той или иной реакции, а именно: чем больше энергия активации, тем медленнее протекает реакция, и наоборот, чем меньше энергия активации, тем быстрее при данной температуре будет протекать процесс.

При столкновении частиц вначале они могут сблизиться настолько, что на короткое время их связи делокализуются (смещаются) и возникает так называемое переходное состояние. Затем происходит новая локализация связей и образование новых частиц.

Если из вступающих в реакцию частиц одна — молекула, а вторая — одновалентный атом или радикал, то для преодоления сил отталкивания требуется небольшая энергия активации. Поэтому молекула может реагировать с атомом или радикалом при сравнительно невысоких температурах. Напротив, если сталкиваются две молекулы, у которых спины электронов скомпенсированы (т. е. они прочны), то для преодоления сил отталкивания и проведения реакции необходима значительно бóльшая активация. Разумеется, при этом процессе потребуется и более высокая температура.

Реакции с энергиями активации 41,86 *кдж/кмоль* (10 *ккал/моль*) при обычных температурах протекают, как правило, неизмеримо быстро, а при энергиях активации более 125,60 *кдж/кмоль* (30 *ккал/моль*), наоборот, — неизмеримо медленно.

В процессе химической реакции вступающие во взаимодействие реагенты претерпевают энергетические изменения. В процессе превращения начальных реагентов в продукты (бимолекулярной) реакции, энергия всей системы возрастает, проходит через максимум — «энергетический» или «потенциальный барьер», соответствующий переходному состоянию (его называют активированным комплексом), после чего система быстро теряет энергию и образуются конечные продукты реакции.

Переходным состоянием, или активированным комплексом, называется такая конфигурация атомов (и связь), возникающая в ходе элементарного акта реакции, которая отвечает максимальному значению потенциальной энергии реагирующей системы*.

В зависимости от силы взаимодействия реагирующих частиц переходное состояние может изменяться в двух направлениях. Если энергия столкновения вступающих в реакцию компонентов слишком мала, то образующееся вещество в переходном состоянии распадается на исходные вещества; если же столкновение достаточно сильно, то в переходном состоянии возникают новые связи и образуются новые вещества.

Скорость протекания реакции зависит от разницы между энергией переходного состояния и той, которую имели исходные реагенты. Если эта разница мала, то за определенный отрезок времени через переходное состояние пройдет большое число частиц (молекул) и, следовательно, скорость реакции будет высокой; напротив, если разница велика, то за тот же отрезок времени активационный барьер преодолеет незначительное число реагирующих частиц и реакция, если и будет протекать, то медленно.

Всякое воздействие на реакцию, снижающее энергию активации, соответственно увеличивает число активных молекул и повышает ее скорость.

Важнейшими факторами, определяющими скорость химической реакции (как будет показано ниже), являются: концентрация реагирующих веществ, температура, катализатор и для газовых реакций — давление.

Теплота реакции зависит от разности энергий исходных веществ и конечных продуктов реакции. Если внутренняя энергия начальной системы больше внутренней энергии конечной системы, то разность энергии выделяется в виде тепла. Реакции, протекающие с выделением тепла, называются *экзотермическими*.

---

* См. М. И. Темкин. Краткая химическая энциклопедия, т. 2. Изд-во «Советская энциклопедия», М., 1965, стр. 565.

Если внутренняя энергия начальной системы меньше конечной, то для протекания реакции требуется приток энергии извне (сопровождается поглощением теплоты). Реакции, протекающие с поглощением тепла, называются *эндотермическими*.

Экзотермические реакции, начавшись, протекают самопроизвольно, а эндотермические требуют непрерывного поступления энергии.

Часть I

РЕАКЦИИ ОБМЕНА В РАСТВОРАХ ЭЛЕКТРОЛИТОВ

I. РЕАКЦИИ В РАСТВОРАХ ЭЛЕКТРОЛИТОВ

Обычно электролитами называют вещества, проводящие в водном растворе электрический ток (многие соли, кислоты, основания), в противоположность неэлектролитам, не проводящим в растворе электрического тока (большинство органических соединений: сахар, спирты, глюкоза и др.).

Для объяснения свойств водных растворов электролитов Аррениус (1887 г.) предложил теорию, сущность которой сводится к следующим основным положениям:

1. Молекулы всех веществ, проводящих в водном растворе электрический ток, при растворении в воде в той или иной степени диссоциируют на ионы. Например:

$$Cu(NO_3)_2 \rightleftarrows Cu^{2+} + 2NO_3^-$$

$$H_2SO_4 \rightleftarrows H^+ + HSO_4^-$$

$$HSO_4^- \rightleftarrows H^+ + SO_4^{2-}$$

$$Ba(OH)_2 \rightleftarrows Ba(OH)^+ + OH^-$$

$$Ba(OH)^+ \rightleftarrows Ba^{2+} + OH^-$$

2. Образующиеся при электролитической диссоциации ионы в отличие от нейтральных атомов и молекул имеют электрический заряд и поэтому обладают совершенно иными свойствами. Так, например, атомарный водород является энергичным восстановителем, в то время как ион водорода обладает окислительными свойствами. Поваренная соль, содержащая ион хлора, употребляется в пищу, тогда как свободный хлор (0,01% и выше) отравляет организм человека.

3. При пропускании электрического тока через раствор электролита положительно заряженные ионы направляются к отрицательному электроду (катоду), отрицательные ионы — к положительному электроду (аноду). Ионы, передвигающиеся к катоду, получили название катионов; ионы, передвигающиеся к аноду — анионов.

Положительно заряженные ионы получают электроны от катода, а отрицательно заряженные ионы отдают свои электроны аноду.

Теория Аррениуса не учитывала взаимодействие растворенного вещества с растворителем. На основе синтеза представлений Аррениуса и гидратной теории Д. И. Менделеева И. А. Каблуков (1891 г.) создал более точную теорию, согласно которой электролитическая диссоциация веществ на ионы сопровождается сольватацией ионов, т. е. взаимодействием последних с молекулами среды. Если средой является вода, то этот процесс называют гидратацией. Так, например, ион водорода H^+ в водном растворе соединяется с молекулой воды, образуя сложный ион гидроксония: $H^+ + H_2O = H_3O^+$. Катион бериллия Be^{2+} образует тетрагидрат $[Be(H_2O)_4]^{2+}$, ион Al^{3+} — гексагидрат $[Al(H_2O)_6]^{3+}$.

Количественной характеристикой равновесного состояния водного раствора электролита является степень диссоциации (α), т. е. отношение количества молекул, распавшихся на ионы, к общему количеству растворенных молекул. Так, для электролита, у которого половина всех молекул в растворе распалась на ионы, $\alpha = 0{,}5$. Эту величину часто умножают на 100 и таким образом выражают диссоциированную часть молекул в процентах от их общего числа. Так, например, если из каждых 100 молекул, растворенных в воде, 80 диссоциировано на ионы, то степень диссоциации равна $80:100 = 0{,}8$, или же $0{,}8 \cdot 100 = 80\%$.

Таким образом, α показывает, какая часть растворенных молекул распалась на ионы. Степень электролитической диссоциации зависит от природы растворенного вещества, растворителя, концентрации и температуры раствора.

При разбавлении раствора степень электролитической диссоциации увеличивается.

По величине степени диссоциации электролиты делятся на сильные, средние и слабые.

Таблица 1

Степень электролитической диссоциации (α) в 0,1 н. растворах*

Сильные электролиты ($\alpha > 30\%$)	α, %	Средние электролиты ($\alpha = 2 \div 30\%$)	α, %	Слабые электролиты ($\alpha < 2\%$)	α, %
				NH_4OH	1,4
HNO_3	93	H_3PO_4	29	CH_3COOH	1,36
HCl	92	H_2SO_3	20	H_2CO_3	0,17
H_2SO_4	60	HF	8	H_2S	0,07
KOH	95	—	—	HCN	0,01
$NaOH$	93	—	—	H_3BO_3	0,01
$Ba(OH)_2$	77	—	—	H_2O	$2 \cdot 10^{-7}$
Соли					
типа M^+A^-	80—90	—	—	—	—
» $M^{2+}A_2^-$		—	—	—	—
» $M_2^+A^{2-}$	70—80				
» $M^{2+}A^{2-}$	35—45	—	—	—	—

* Для сильных электролитов указана так называемая кажущаяся степень электролитической диссоциации.

При смешении растворов сильных электролитов их ионы вступают в реакцию. В результате различных на первый взгляд реакций нередко образуются одни и те же вещества. Возьмем, например, реакции:

$$AgNO_3 + KCl = \downarrow AgCl + KNO_3$$

$$2CH_3COOAg + CaCl_2 = \downarrow 2AgCl + Ca(CH_3COO)_2$$

$$AgF + NaCl = \downarrow AgCl + NaF$$

Во всех этих реакциях происходит образование белого, практически нерастворимого в воде осадка хлористого серебра AgCl.

С точки зрения теории электролитической диссоциации в водных растворах протекают реакции не между самими электролитами, а между образованными ими ионами. Так, в приведенных выше реакциях растворы солей серебра, наряду с другими ионами, содержали ионы серебра Ag^+, а растворы хлоридов — ионы хлора Cl^-. Ионы серебра и хлора, взаимодействуя между собой, во всех случаях дают осадок хлористого серебра. На основе этой реакции можно при помощи ионов серебра открыть присутствие в растворе ионов хлора, и, наоборот, при помощи ионов хлора открыть ионы серебра. Если же хлор входит в состав других ионов или недиссоциированных молекул, то с помощью ионов серебра открыть его присутствие невозможно. Например, в реакции между нитратом серебра $AgNO_3$ и бертолетовой солью $KClO_3$ осадка хлорида серебра не образуется. Объясняется это тем, что бертолетова соль в растворе не образует ионов хлора, а диссоциирует следующим образом:

$$KClO_3 \rightleftarrows K^+ + ClO_3^-$$

При реакциях между ионами в растворах электролитов возможны следующие случаи: 1) образующиеся вещества — сильные электролиты, хорошо растворимые в воде и полностью диссоциирующие на ионы; 2) одно из образующихся веществ — газ, осадок, слабый электролит (растворимый в воде) или комплексный ион.

Рассмотрим конкретные примеры.

1. Реакция между растворами нитрата калия и хлорида натрия (сильные электролиты) в молекулярной форме выразится уравнением:

$$KNO_3 + NaCl \rightleftarrows KCl + NaNO_3$$

Так как все участвующие в этой реакции соли являются сильными электролитами, то в ионном виде уравнение данной реакции можно записать так:

$$K^+ + NO_3^- + Na^+ + Cl^- \rightleftarrows K^+ + Cl^- + Na^+ + NO_3^-$$

Как показывает это уравнение, в растворе до и после смешения солей находятся только ионы:

$$K^+,\ Na^+,\ NO_3^-,\ Cl^-$$

При сливании растворов KNO_3 и NaCl не образуется ни нерастворимых соединений, ни слабодиссоциирующих веществ, ни газов. Следовательно, в данном случае не происходит и реакции.

2. Образующиеся в результате реакции газ, осадок, слабый электролит или комплексный ион уходят из сферы реакции. Например, при взаимодействии кристаллического NaCl и концентрированной H_2SO_4 практически можно (при нагревании) сдвинуть равновесие вправо, так как хлороводород — газообразное вещество, которое улетучивается из сферы реакции:

$$2NaCl + H_2SO_4 \rightleftarrows \uparrow 2HCl + Na_2SO_4$$

Из сферы реакции

$$BaCl_2 + H_2SO_4 \rightleftarrows \downarrow BaSO_4 + 2HCl$$

сульфат бария удаляется в виде осадка. Здесь равновесие практически сдвинуто вправо ввиду малой растворимости $BaSO_4$. В ионно-молекулярном виде уравнение этой реакции записывается следующим образом:

$$Ba^{2+} + 2Cl^- + 2H^+ + SO_4^{2-} \rightleftarrows \downarrow BaSO_4 + 2H^+ + 2Cl^-$$

Концентрации ионов водорода и хлора в процессе реакции остаются неизменными, поэтому из уравнения реакции их можно исключить. Тогда уравнение примет следующий вид:

$$Ba^{2+} + SO_4^{2-} \rightleftarrows \downarrow BaSO_4$$

Это последнее и представляет собой ионное уравнение образования осадка.

В качестве примера реакции с образованием слабо диссоциирующего вещества можно привести нейтрализацию сильной кислоты сильным основанием:

$$HCl + KOH \rightleftarrows H_2O + KCl$$
$$H^+ + Cl^- + K^+ + OH^- \rightleftarrows H_2O + K^+ + Cl^-$$
$$H^+ + OH^- \rightleftarrows H_2O$$

Реакцией с образованием комплексного иона, например, является получение гексациано-(II) феррата калия (желтой кровяной соли)

$$Fe^{2+} + 2CN^- + 4K^+ + 4CN^- \rightleftarrows 4K^+ + [Fe(CN)_6]^{4-}$$

В обменных реакциях приходится встречаться и с такими процессами, при которых труднорастворимые соединения находятся как среди исходных, так и конечных продуктов реакции:

$$\downarrow CaCO_3 + K_2SO_4 \rightleftarrows \downarrow CaSO_4 + K_2CO_3$$
$$\downarrow BaCO_3 + K_2SO_4 \rightleftarrows \downarrow BaSO_4 + K_2CO_3$$

В подобных реакциях равновесие смещается в сторону образования того вещества, которое менее растворимо. В первой реакции рав-

новесие смещено справа налево, так как растворимость $CaCO_3$ намного меньше, чем $CaSO_4$ (см. приложение 4 в конце книги). Во второй реакции, наоборот, равновесие смещено слева направо, ибо $BaCO_3$ более растворим, чем $BaSO_4$.

При написании уравнений реакций, протекающих между ионами в растворах электролитов, руководствуются правилом:

Реакции между ионами в растворах электролитов идут практически до конца в сторону образования газов, осадков, слабых электролитов или комплексных ионов — вообще в сторону образования продуктов, уходящих из сферы реакции.

Иными словами, равновесие реакции смещается в сторону образования веществ с меньшей концентрацией ионов в растворе.

Реакции, которые протекают одновременно в противоположных направлениях, называются *обратимыми.*

Такие реакции обозначаются противоположно направленными стрелками.

Реакцию, протекающую слева направо, называют прямой, а противоположную — обратной.

Такое состояние системы, при котором скорости прямой и обратной реакций равны, называется *химическим равновесием.*

Химическое равновесие является динамическим равновесием и обусловливается не тем, что процесс прекращается, а равенством скоростей двух противоположных процессов; число образующихся в единицу времени молекул при этом равно числу распадающихся. По достижении химического равновесия состав системы не изменяется.

Обратимая реакция, протекающая в растворе электролита, может быть выражена общим уравнением:

$$A + B \rightleftarrows C + D$$

где A и B — исходные вещества, C и D — образующиеся вещества.

Обозначим молярные концентрации вещества A, B, C и D через C_A, C_B, C_C, C_D; скорость прямой реакции через v_1, скорость обратной реакции — через v_2. Тогда скорость прямой реакции (v_1) будет пропорциональна произведению концентраций реагирующих веществ: $v_1 = K_1 C_A C_B$, где K — коэффициент пропорциональности, или так называемая константа скорости реакции, зависящая от природы взаимодействующих веществ и от условий реакции (температуры, давления и катализатора). Скорость обратной реакции (v_2) взаимодействия C и D с образованием A и B выразится уравнением: $v_2 = K_2 C_C C_D$, где K_2 — также коэффициент пропорциональности.

Скорость реакции пропорциональна произведению концентрации реагирующих веществ. Поскольку концентрации вещества A и B в начале реакции максимальны, максимальна и скорость прямой реакции (v_1). По мере взаимодействия между A и B (и образования веществ C и D) концентрации вещества A и B постепенно уменьшаются, а вместе с тем уменьшается и скорость прямой реакции.

Напротив, скорость обратной реакции (v_2) вначале равна нулю и увеличивается с возрастанием концентраций веществ C и D, получающихся в результате реакции между A и B. Таким образом, в обратимом химическом процессе скорость прямой реакции постепенно уменьшается, а обратной — возрастает.

Уменьшение скорости прямой реакции (v_1) и увеличение обратной (v_2) приводят к установлению в системе динамического равновесия. При равновесии скорости обеих реакций равны, т. е. $v_1 = v_2$, а следовательно,

$$K_1 C_A C_B = K_2 C_C C_D$$

или

$$\frac{C_C C_D}{C_A C_B} = \frac{K_1}{K_2}.$$

Так как K_1 и K_2 — постоянные величины, то их отношение является также величиной постоянной. Обозначив ее буквой $K\left(\frac{K_1}{K_2} = K\right)$, получим

$$\frac{C_C C_D}{C_A C_B} = K.$$

Это уравнение в математической форме выражает закон действия масс, который в наиболее общей форме можно формулировать следующим образом.

При обратимых реакциях равновесие наступает тогда, когда отношение произведения равновесных концентраций образующихся веществ к произведению концентраций веществ, вступающих в реакцию, становится равным некоторой постоянной для данной химической реакции величине K, называемой константой химического равновесия.

Величина K меняется с температурой и давлением, а от концентрации реагирующих веществ не зависит.

Сущность константы химического равновесия состоит в том, что если изменить концентрацию одного из компонентов, участвующих в равновесии, то, в свою очередь, концентрации всех других компонентов изменятся таким образом, что K останется постоянной, т. е. сохранит свое прежнее значение.

Для обратимой реакции, в которой вещества участвуют в количестве не одной, а нескольких грамм-молекул, например $mA + nB = pC + qD$, где m, n, p, q — число грамм-молекул веществ A, B, C и D, участвующих в реакции, уравнение равновесия принимает вид:

$$K = \frac{C_C^p C_D^q}{C_A^m C_B^n}.$$

Закон действия масс имеет важное значение в химии. Однако он строго соблюдается только для неэлектролитов и слабых электролитов в разбавленных растворах. Сильные электролиты и слабые

электролиты в концентрированных растворах закону действия масс не подчиняются.

Величина константы электролитической диссоциации сильных электролитов не остается постоянной для разных концентраций. Так, например, для 3,2, 0,1 и 0,01 н. растворов хлористого калия (при 18°) константы электролитической диссоциации соответственно равны 4,31; 3,52; 2,34; 0,536; 0,152.

Напротив, константы электролитической диссоциации слабых электролитов, в пределах погрешностей опыта, постоянны, т. е. не зависят от концентрации раствора. Например, константа диссоциации уксусной кислоты ($HC_2H_3O_2$) для 1, 0,1, 0,01 н. растворов равна $1{,}82 \cdot 10^{-5}$. Следовательно, относительные количества компонентов в равновесной системе сильного электролита меняются в зависимости от концентрации раствора не так, как это должно было бы быть по закону действия масс.

В настоящее время считают, что все сильные электролиты, независимо от концентрации их растворов, диссоциированы практически нацело. Кажущимся противоречием этому положению является то, что степень электропроводности растворов сильных электролитов на практике оказывается меньше той, которая должна быть в случае полной электролитической диссоциации данного электролита. Это, однако, объясняется тем, что в растворах сильных электролитов, несмотря на их почти полную диссоциацию, с увеличением концентрации раствора расстояние между ионами уменьшается, а потому электростатическое притяжение между разноименно заряженными ионами возрастает. Вследствие этого с увеличением концентрации подвижность ионов, а следовательно, и электропроводность сильных электролитов уменьшается. В силу электростатического притяжения между заряженными ионами вокруг каждого из них группируются ионы с противоположным знаком, образуя так называемую ионную атмосферу, или ионное облако. Так, например, в растворе хлористого натрия вокруг ионов натрия создается ионная атмосфера из ионов хлора, а вокруг хлора группируются ионы натрия. Чем больше концентрация вещества в растворе, тем плотнее ионная атмосфера и тем медленнее движение ионов. Наоборот, в разбавленных растворах расстояния между противоположно заряженными ионами настолько велики и притяжение между ними так мало, что практически сводятся к нулю; поэтому электропроводность сильных электролитов при разбавлении растворов повышается.

Таким образом, чем электролит меньше диссоциирован и раствор больше разбавлен, тем меньше межионное электрическое влияние, а следовательно, и меньше отклонений от закона действия масс; наоборот, чем более раствор концентрирован, тем сильнее межионное влияние и тем больше отклонений от закона действия масс.

Действующая, активная концентрация, или, как ее обыкновенно именуют, *активность*, как правило, не равна обычной концентрации, представляющей собой простое отношение количества взятого вещества к объему, в котором оно находится. Хотя это расхождение в большинстве случаев и не очень значительно, однако в строгих и точных количественных расчетах принято пользоваться не концентрациями, а активностями. Их подробное рассмотрение см. в курсе физической химии. Здесь мы ограничимся лишь общим фундаментальным соотношением, относящимся к данной области химии, согласно которому активность (a) равна молярной концентрации (c), умноженной на коэффициент активности (f):

$$a = cf.$$

Коэффициент активности показывает, насколько поведение ионов в растворе при данной концентрации отклоняется от их поведения при бесконечном разбавлении.

Коэффициент активности меньше единицы, но при бесконечном разбавлении раствора, когда силы притяжения между ионами приближаются к нулю, концентрация и активность равны друг другу: $a = c$. В этом случае коэффициент активности равен единице.

Коэффициент активности может быть определен различными методами (из измерений электродвижущих сил, температур кипения и замерзания растворов, понижения упругости пара и др.). Его величина зависит от концентрации раствора, его общего состава, температуры, давления и т. д.

Величину коэффициентов активности отдельных ионов нельзя определить, так как получаются результаты для вещества в целом. Однако для очень разбавленных растворов значения коэффициентов активности отдельных ионов можно вычислить теоретически по приближенному уравнению (Дебая и Гюккеля):

$$\lg f = -0{,}52 Z^2 \sqrt{\mu} / (1 + \sqrt{\mu}),$$

где Z — заряд иона, а μ — ионная сила раствора.

Из отдельных значений коэффициентов активности получить средний коэффициент активности сильного электролита типа M_xA_y можно при помощи уравнения

$$f = (f_M^x f_A^y)^{\frac{1}{x+y}},$$

где M и A означают соответственно катион и анион, x и y — число катионов и анионов, образующихся при диссоциации одной молекулы.

Понятие ионной силы введено для характеристики зависимости активности иона от концентрации всех находящихся в растворе электролитов.

Формула для вычисления ионной силы имеет вид:

$$\mu = \frac{1}{2} (Z_1^2 c_1 + Z_2^2 c_2 + Z_3^2 c_3 + \ldots + Z_n^2 c_n)$$

или

$$\mu = \frac{1}{2} \sum Z_1^2 c_1,$$

где μ — ионная сила, Z — заряд иона и c — концентрация ионов, *г-ион/л*.

В качестве примера рассмотрим, чему равна ионная сила 0,03 *М* раствора $BaCl_2$

$$\mu = \frac{1}{2} (2^2 \cdot 0{,}03 + 1^2 \cdot 0{,}06) = \frac{1}{2} (0{,}12 + 0{,}06) = 0{,}09.$$

С увеличением концентрации раствора при полной диссоциации молекул число ионов растет, а следовательно, увеличивается ионная сила раствора и уменьшается активность ионов.

Если в водных растворах электролитов ионная сила $\mu < 10^{-4}$, коэффициент активности ионов очень близок к единице.

Приведем пример вычисления активности ионов. Пусть надо вычислить активность ионов Na^+ и Cl^- в 0,01 *М* растворе NaCl.

Находим ионную силу раствора:

$$\mu = \frac{1}{2} (1^2 \cdot 0{,}01 + 1^2 \cdot 0{,}01) = 0{,}01.$$

Средний коэффициент активности, соответствующий найденной ионной силе, в данном случае равен 0,89.

Активность ионов Na^+ и Cl^- равна:

$$a_{Na^+} \approx a_{Cl^-} = 0{,}01 \cdot 0{,}89 = 8{,}9 \cdot 10^{-3} \text{ г-ион/л}.$$

Пользуясь законом действия масс, можно управлять химическим равновесием, смещая его в нужном направлении. Например,

при обратимой реакции взаимодействия между растворами хлорного железа $FeCl_3$ и роданистого калия KCNS можно сместить равновесие в сторону образования интенсивно красного роданового железа $Fe(CNS)_3$ и бесцветного хлористого калия KCl:

$$FeCl_3 + 3KCNS \rightleftarrows Fe(CNS)_3 + 3KCl$$

Уравнение константы равновесия этой реакции имеет вид:

$$\frac{[Fe(CNS)_3]\,[KCl]^3}{[FeCl_3]\,[KCNS]^3} = K.$$

Смещение химического равновесия можно наблюдать по изменению интенсивности окраски раствора $Fe(CNS)_3$.

Увеличение концентраций $FeCl_3$ и KCNS означает увеличение знаменателя, и чтобы K осталась постоянной, должен увеличиться числитель; при этом произойдет смещение равновесия слева направо, что можно заметить по усилению интенсивности окраски раствора $Fe(CNS)_3$. Наоборот, при увеличении концентрации KCl (числитель) для сохранения постоянства K должен увеличиться знаменатель, и в результате реакция пойдет справа налево. Вследствие уменьшения концентрации $Fe(CNS)_3$ интенсивно красный цвет раствора будет бледнеть или совершенно исчезнет*. Таким образом, для смещения равновесия любой обратимой реакции слева направо надо увеличить концентрацию одного или нескольких веществ, стоящих слева от знака обратимости, или уменьшить концентрацию одного из веществ правой части уравнения.

Общую формулировку влияния температуры, давления и концентрации на равновесную систему дает принцип Ле Шателье:

Если на равновесную систему оказывать какое-либо воздействие извне, то внутри системы возникают процессы, которые противодействуют внешнему воздействию.

Из уравнения

$$3H_2 + N_2 \rightleftarrows 2NH_3 + 92{,}4\ кдж/моль\ (22{,}08\ ккал/моль)$$

видно, что соединение водорода с азотом сопровождается выделением, а распад аммиака на водород и азот — поглощением тепла. В этом случае сообщение тепла извне сдвигает равновесие влево, т. е. благоприятствует эндотермической реакции. Наоборот, охлаждение системы способствует более полному образованию аммиака, т. е. экзотермической реакции.

Для всякой равновесной системы при нагревании равновесие смещается в сторону эндотермической реакции, при охлаждении — в сторону экзотермической.

---

* Исследование А. К. Бабко показало, что окраска возникает за счет образования ионов $FeSCN^{2+}$ и $Fe(SCN)_2^+$. Поэтому приведенное нами объяснение следует рассматривать лишь как схему, не вполне отражающую истинное состояние рассматриваемого вопроса.

В рассматриваемой системе взаимодействуют (левая часть уравнения) 4 объема газа, образуется же только (правая часть уравнения) 2 объема газа. При увеличении давления равновесие сместится в сторону образования аммиака, при уменьшении давления — в сторону его распада.

При увеличении концентрации одного из участвующих в равновесной системе веществ равновесие смещается в сторону реакции, ведущей к уменьшению концентрации того же вещества. Напротив, уменьшение концентрации одного из участвующих в равновесии веществ вызывает смещение равновесия в сторону образования этого вещества. Так, например, в реакции

$$CO_2 + H_2 \rightleftarrows CO + H_2O$$

при увеличении концентрации CO_2 равновесие смещается вправо — в сторону образования CO и H_2O, вследствие чего общая концентрация CO_2 понизится; при уменьшении же концентрации CO_2 равновесие сдвигается влево, в сторону образования CO_2.

Если химическое равновесие обратимой реакции сильно смещается в одну сторону, то она при данных условиях представляется нам необратимой, т. е. протекающей в одном направлении.

Вообще же при общем рассмотрении этого вопроса следует иметь в виду, что подавляющее большинство химических реакций являются обратимыми, но их равновесие часто настолько сильно сдвинуто в одну сторону, что практически мы их обратимость не замечаем до тех пор, пока не изменим условия. Однако имеются и необратимые реакции, идущие до конца, когда из образовавшихся продуктов невозможно при возвращении к прежним условиям получить исходное вещество, невозможно заставить реакцию идти в обратном направлении. Примером необратимой реакции является реакция разложения при нагревании бертолетовой соли:

$$2KClO_3 = \uparrow 3O_2 + 2KCl$$

Из O_2 и KCl вновь получить $KClO_3$ нельзя.

1. Реакции, протекающие с образованием газов

Нередко реакции между ионами практически идут до конца за счет образования газов, уходящих из сферы реакции.

В результате ионных реакций могут образоваться следующие газы: H_2S, H_2Se, H_2Te, NH_3, PH_3, AsH_3, CH_4, SiH_4, NO, NO_2, CO, CO_2, SO_2, HF, HCl и др.

Примерами реакций с получением газов могут быть следующие:

$$2K^+ + S^{2-} + 2H^+ + 2Cl^- = \uparrow H_2S + 2K^+ + 2Cl^-$$

$$Mg^2 + 2Cl^- + 2H^+ + SO_4^{2-} = \uparrow 2HCl + Mg^{2+} + SO_4^{2-}$$

Если исходное вещество труднорастворимо в воде, то его формула записывается не в ионной, а в молекулярной форме, например:

$$FeSe + 2H^+ + SO_4^{2-} = \uparrow H_2Se + Fe^{2+} + SO_4^{2-}$$

$$Ca_2Si + 4H^+ + 4Cl^- = \uparrow SiH_4 + 2Ca^{2+} + 4Cl^-$$

2. Реакции, протекающие с образованием осадков

В ионных реакциях очень часто сдвигается равновесие в результате образования осадка.

Осадок получается, например, в следующих реакциях:

$$Pb^{2+} + 2NO_3^- + 2K^+ + SO_4^{2-} =$$

$$= \downarrow PbSO_4 + 2K^+ + 2NO_3^-$$

$$Cd^{2+} + 2Cl^- + 2K^+ + 2OH^- = \downarrow Cd(OH)_2 + 2K^+ + 2Cl^-$$

$$Zn^{2+} + SO_4^{2-} + 2NH_4^+ + S^{2-} = \downarrow ZnS + 2NH_4^+ + SO_4^{2-}$$

Равновесие «осадок—раствор» для труднорастворимых соединений характеризуется произведением растворимости, представляющим собой произведение концентраций (точнее, активностей) ионов труднорастворимой соли в ее насыщенном растворе. Например, в насыщенном растворе AgCl существует равновесие:

$$\underset{\text{кристалл}}{AgCl} \rightleftarrows \underset{\text{ионы}}{Ag^+ + Cl^-}$$

Применяя к этому равновесию закон действия масс, можно написать:

$$\frac{[Ag^+]\,[Cl^-]}{[AgCl]} = K, \quad \text{или} \quad [Ag^+]\,[Cl^-] = K\,[AgCl]$$

В насыщенном растворе концентрация растворенного хлористого серебра постоянна. Поэтому

$$[Ag^+]\,[Cl^-] = K\,[AgCl] = \text{const}.$$

Произведение концентраций ионов малорастворимого (труднорастворимого) электролита в его насыщенном растворе $[Ag^+]\,[Cl^-]$ называют произведением растворимости и обозначают буквами ПР:

$$[Ag^+]\,[Cl^-] = ПР_{AgCl}$$

Физический смысл приведенного выше уравнения заключается в следующем: при установившемся равновесии в насыщенном растворе труднорастворимого электролита произведение концентраций его ионов есть величина постоянная при данной температуре и давлении (независимо от изменений концентраций отдельных ионов).

В насыщенном растворе произведение концентраций ионов электролита характеризует его способность к растворению. Действительно, из вышесказанного вытекает, что растворимость соли,

состоящей из двух ионов, равна квадратному корню из произведения растворимости, т. е. если мы обозначим, например, концентрацию ионов Ag^+ и Cl^- через x, то $ПР = x \cdot x = x^2$, откуда $x = \sqrt{ПР}$.

Зная величину произведений растворимости того или иного электролита, можно вычислить его растворимость в *моль* и в *г/л* (и наоборот, зная растворимость электролита, можно вычислить произведение растворимости).

Числовые значения произведений растворимости и труднорастворимых солей весьма различны. Так, для AgCl

$$ПР = [Ag^+][Cl^-] = 1{,}56 \cdot 10^{-10},$$ а для $$CuS\ ПР = [Cu^{2+}][S^{2-}] = 3{,}2 \cdot 10^{-38}.$$

В тех случаях, когда молекула электролита содержит несколько одинаковых ионов, концентрации их при вычислении ПР возводятся в степень, величина которой соответствует числу одинаковых ионов. Например:

$$ПР_{Ca_3(PO_4)_2} = [Ca^{2+}]^3 [PO_4^{3-}]^2.$$

В более общей форме это выражается так:

$$ПР = [K]^n [A]^m,$$

где [K] и [A] — концентрации катиона и аниона, n и m — коэффициенты в стехиометрическом уравнении реакции.

Произведение растворимости позволяет решать многие вопросы, связанные с образованием или растворением осадков при химических реакциях в зависимости от тех или иных условий. Если, например, к насыщенному раствору AgCl добавить небольшое количество раствора другого вещества с одноименным ионом (NaCl или HCl), то концентрация этого иона (в данном случае иона хлора) в растворе повысится, а чтобы ПР осталось неизменным, концентрация ионов Ag^+ уменьшится, т. е. пойдет реакция $Ag^+ + Cl^- = \downarrow AgCl$ и будет идти до тех пор, пока не восстановится $ПР = 1{,}56 \cdot 10^{-10}$.

Чтобы осадить возможно полнее ионы хлора, нужно прибавить избыток ионов серебра.

Таким образом, растворимость труднорастворимого электролита от введения в раствор одноименных ионов уменьшается.

Если для данного раствора хлористого серебра произведение концентраций ионов становится больше произведения растворимости, т. е. $[Ag^+][Cl^-] > ПР$ (например, $1{,}56 \cdot 10^{-8}$), то образуется осадок. Напротив, если произведение концентраций ионов данного электролита становится меньше произведения растворимости, т. е. $[Ag^+][Cl^-] < ПР$ (например, $1{,}56 \cdot 10^{-12}$), то осадок растворяется.

Таким образом, константа произведения растворимости дает возможность ие только объяснить, но и предвидеть реакции образования и растворения осадков.

Пользуясь таблицей растворимости солей и оснований в воде (приложение 3), а также величинами растворимости и произведений

растворимости (приложение 4), можно предсказать образование труднорастворимых осадков и легкорастворимых веществ. Так, например, в реакции

$$CaCl_2 + Na_2CO_3 = \downarrow CaCO_3 + 2NaCl$$

из двух получающихся веществ труднорастворим $CaCO_3$ (его растворимость равна 0,00013 *моль/л*, или $1{,}3 \cdot 10^{-4}$). Напротив, NaCl легкорастворим (его растворимость в *моль/л* равна 5,8 *моль/л*). Следовательно, в этой реакции выпадет в осадок $CaCO_3$, который в $\frac{5{,}8}{0{,}00013} = 44\,615$ раз менее растворим, чем NaCl. Более подробно об образовании и растворении осадков см. стр. 293.

3. Реакции, протекающие с образованием слабых электролитов

Сдвиг равновесия реакции часто обусловливается образованием слабых электролитов воды, слабых кислот и оснований, кислотных осадков многоосновных кислородных кислот, содержащих ион H^+, и т. д.

К слабым электролитам относятся, например: H_2O, HCN, CH_3COOH, H_2SiO_3, H_3BO_3, H_2CO_3, NH_4OH и др.

Электролитическая диссоциация воды. Вода очень незначительно диссоциирует по уравнению

$$H_2O \rightleftarrows H^+ + OH^-$$

Образующийся ион водорода H^+ (протон) имеет малый диаметр и отличается большой подвижностью при химических реакциях. С молекулой воды он взаимодействует, образуя ион гидроксония

$$H^+ + H_2O \rightleftarrows H_3O^+$$

Константа равновесия этой реакции очень велика:

$$\frac{[H_3O^+]}{[H^+]\,[H_2O]} = K = 10^{146}.$$

Вещества, содержащие ион гидроксония, могут быть выделены в кристаллическом состоянии*. Так, например, рентгеноструктурным методом исследования гидрата хлорной кислоты $HClO_4 \cdot H_2O$ было доказано, что это вещество является перхлоратом гидроксония $[H_3O]^+[ClO_4]^-$. Таким образом, точнее электролитическая диссоциация воды может быть выражена уравнением

$$2H_2O \rightleftarrows H_3O^+ + OH^-$$

Однако для удобства пользуются простейшим уравнением диссоциации воды.

---

* См. С. И. Дракин. Современная теория кислот и осиований. МХТИ им. Д. И. Менделеева, М., 1964.

Концентрацию ионов H^+ и OH^- в чистой воде можно вычислить по величине электропроводности.

Применяя закон действия масс к диссоциации воды, мы можем написать:

$$\frac{[H^+]\cdot[OH^-]}{[H_2O]} = K \quad \text{или} \quad H^+\cdot OH^- = K\,[H_2O]$$

Обозначая $K\,[H_2O]$ через $K_в$, получим:

$$[H^+]\,[OH^-] = K_в$$

Константа $K_в$ показывает, чему равно (при неизменной температуре) произведение концентраций ионов водорода и гидроксида в воде, и называется ионным произведением воды.

Численное значение $K_в$ нетрудно получить, так как константа диссоциации воды K равна $1{,}86\cdot10^{-16}$, концентрация же практически недиссоциированных молекул воды $[H_2O]$ есть величина постоянная, равная общему числу грамм-молекул воды в литре, а именно 1000:18 = 55,56.

Отсюда

$$K_в = [H^+]\,[OH^-] = 1{,}86\cdot10^{-16}\cdot55{,}56 \approx 1\cdot10^{-14}$$

при обыкновенной температуре.

При диссоциации воды из одной диссоциирующей молекулы возникает по одному иону водорода и одному гидроксид-иону, поэтому концентрации ионов H^+ и OH^- в *г-ион/л* равны между собой, т. е.

$$[H^+] = [OH^-] \quad \text{и} \quad [H^+]^2 = 1\cdot10^{-14}, \quad \text{откуда}$$

$$[H^+] = \sqrt{1\cdot10^{-14}} = 1\cdot10^{-7}\ \textit{г-ион/л},$$

$$[OH^-]^2 = 1\cdot10^{-14}, \quad [OH^-] = \sqrt{1\cdot10^{-14}} = 1\cdot10^{-7}\ \textit{г-ион/л}.$$

Следовательно, если в растворах концентрации ионов водорода и гидроксид-ионов равны каждая 10^{-7} *моль/л*, то такие растворы называются нейтральными. Очевидно, что в кислых растворах больше концентрация ионов водорода, а в щелочных — концентрация гидроксид-ионов.

Прибавление кислоты к воде увеличивает концентрацию ионов водорода, в связи с чем концентрация гидроксид-ионов убывает, и наоборот. Но произведение концентраций $[H^+]$ $[OH^-]$ всегда сохраняется постоянным, равным $1\cdot10^{-14}$.

Если мы, например, к воде добавим столько кислоты, чтобы концентрация ионов водорода повысилась до $1\cdot10^{-2}$, то концентрация гидроксид-ионов понизится до величины:

$$[OH^-] = \frac{1\cdot10^{-14}}{1\cdot10^{-2}} = 1\cdot10^{-12}.$$

Напротив, если мы прибавим к воде щелочь и тем самым повысим концентрацию гидроксид-ионов, например, до значения $1 \cdot 10^{-3}$, то концентрация ионов водорода станет равна:

$$[H^+] = \frac{1 \cdot 10^{-14}}{1 \cdot 10^{-3}} = 1 \cdot 10^{-11}.$$

Ионное произведение воды позволяет для любого водного раствора при известной концентрации ионов водорода $[H^+]$ найти концентрацию гидроксид-ионов $[OH^-]$, и наоборот.

Так, например, если нам известно, что в 0,1 н. растворе HCH_3COO концентрация ионов водорода равна $1{,}4 \cdot 10^{-3}$ *г-ион/л*, то концентрацию гидроксид-ионов легко найти из соотношения:

$$[OH^-] = \frac{1 \cdot 10^{-14}}{1{,}4 \cdot 10^{-3}} = 7{,}1 \cdot 10^{-12} \text{ } г\text{-}ион/л.$$

Следовательно, пользуясь ионным произведением воды, можно любую реакцию среды (как кислую, так и щелочную) выразить на основе концентрации ионов водорода:

Нейтральный раствор $[H^+] = 1 \cdot 10^{-7}$.

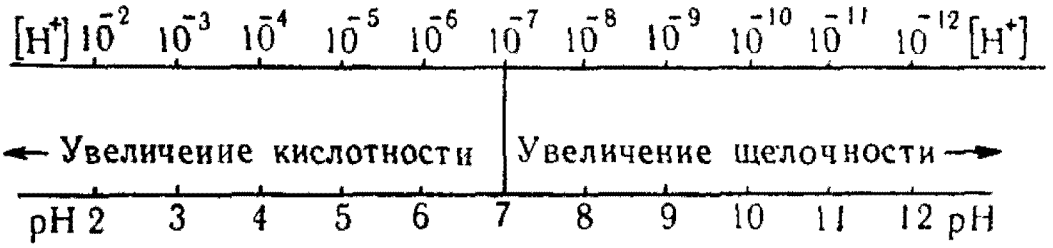
Кислый раствор $[H^+] > 1 \cdot 10^{-7}$ (т. е. $1 \cdot 10^{-6}$, $1 \cdot 10^{-5}$, $1 \cdot 10^{-4}$ и т. д.).

Щелочной раствор $[H^+] < 1 \cdot 10^{-7}$ (т. е. $1 \cdot 10^{-8}$, $1 \cdot 10^{-9}$, $1 \cdot 10^{-10}$ и т. д.).

В настоящее время вместо самих величин концентраций ионов водорода пользуются их логарифмами с обратным знаком и эту величину называют водородным показателем (pH). Он определяется соотношением: $pH = -\lg [H^+]$ или, если $[H^+]$ обозначена через C_H, $pH = -\lg C_H$. Например, если $[H^+] = 1 \cdot 10^{-3}$, то $pH = 3$; если $[H^+] = 1 \cdot 10^{-12}$, то $pH = 12$ и т. д.

Реакцию раствора можно определить так: $pH = 7$ — реакция нейтральная, $pH < 7$ (например, 6, 5, 4 и т. д.) — реакция кислая, $pH > 7$ (например, 8, 9, 10 и т. д.) — реакция щелочная.

Ниже приводится схема изменения $[H^+]$ и pH в зависимости от реакции среды:



Существуют различные методы измерения pH. Качественно реакцию среды в том или ином растворе определяют при помощи специальных реактивов, называемых индикаторами, которые меняют цвет в зависимости от концентрации ионов $[H^+]$ и $[OH^-]$. Индикаторы — сложные органические вещества со свойствами слабой кислоты или слабого основания.

Индикатор характеризуется интервалом перехода (или областью перехода), под которым понимают величину предельной концентрации ионов водорода, при которой наступает изменение окраски раствора. Так, например, у лакмуса изменение красной окраски в синюю происходит в интервале pH от 5,0 до 8,0.

Наиболее известными индикаторами являются лакмус, метиловый оранжевый и фенолфталеин. Их цвета в зависимости от реакции среды меняются следующим образом:

pH	0 1 2 3	4 5 6	8 9 10	11 12 13 14
реакция раствора	сильно кислая	слабо кислая	слабо щелочная	сильно щелочная

pH	5,0		8,0
лакмус	красный	фиолетовый	синий
pH	3,1		4,4
метиловый	красный	оранжевый	желтый
pH	8,2		10,0
фенолфталеин	бесцветный	розовый	малиновый

Реакции получения слабых электролитов. Слабые электролиты могут быть получены, например, в результате реакций:

1) между кислотами и основаниями (нейтрализация):

$$2K^+ + 2OH^- + 2H^+ + SO_4^{2-} = 2H_2O + 2K^+ + SO_4^{2-}$$

$$Ca^{2+} + 2OH^- + 2H^+ + 2NO_3^- = 2H_2O + Ca^{2+} + 2NO_3^-$$

2) вытеснения слабых кислот из их солей сильными кислотами:

$$K^+ + CN^- + H^+ + Cl^- = HCN + K^+ + Cl^-$$

$$2Na^+ + SiO_3^{2-} + 2H^+ + SO_4^{2-} = H_2SiO_3 + 2Na^+ + SO_4^{2-}$$

3) вытеснения слабых оснований из их солей сильными основаниями:

$$2NH_4^+ + 2Cl^- + Ca^{2+} + 2OH^- = 2NH_4OH + Ca^{2+} + 2Cl^-$$

$$Be^{2+} + SO_4^{2-} + 2K^+ + 2OH^- = Be(OH)_2 + 2K^+ + SO_4^{2-}$$

(к слабым основаниям относятся: NH_4OH, $Be(OH)_2$, $Al(OH)_3$ и все гидроокиси тяжелых металлов);

4) перехода средних солей в кислые:

$$MgCO_3 + H_2O + CO_2 = Mg^{2+} + 2HCO_3^-$$

5) гидролиза.

Гидролизом называется реакция обменного разложения между различными веществами и водой.

Гидролиз является частным случаем сольволиза, т. е. реакции обменного разложения растворенного вещества с растворителем. Процессу гидролиза подвергаются различные вещества: соли, галогенангидриды, углеводы, белки и т. д.

Под гидролизом солей понимается всякая реакция между ионами соли и ионами воды. Это процесс химического взаимодействия ионов соли с ионами воды с образованием кислот (или кислой соли) и основания (или основной соли).

Гидролиз солей обусловлен взаимной электролитической диссоциацией солей и воды и образующихся в результате гидролиза кислот, оснований и солей. Гидролиз протекает с образованием малодиссоциированных, летучих или труднорастворимых веществ.

В процессе гидролиза один или оба иона весьма незначительно диссоциирующей воды связываются ионами подвергающейся гидролизу соли, вследствие чего все новые и новые молекулы воды вовлекаются в реакцию.

Рассмотрим следующие случаи гидролиза солей:

1. Соли, образованные катионами сильных оснований и анионами сильных кислот (например: KNO_3, $NaCl$, Na_2SO_4 и др.), гидролизу не подвергаются и их растворы имеют нейтральную реакцию. При растворении, например, KNO_3 в H_2O равновесие диссоциации воды существенно не сдвигается, так как ионы K^+ и NO_3^- с ионами H^+ и OH^- не образуют недиссоциированных или слабодиссоциированных в воде продуктов. Поскольку в системе

$$\underbrace{KNO_3 + H_2O}_{1} \rightleftarrows \underbrace{K^+ + NO_3^- + H_2O}_{2} \rightleftarrows \underbrace{K^+ + NO_3^- + H^+ + OH^-}_{3}$$

KOH и HNO_3 не образуются (они полностью диссоциируют), равновесие практически нацело сдвинуто в сторону состояния, обозначенного нами 2, т. е. в сторону образования слабодиссоциированного соединения — воды. Гидролиза соли KNO_3 не происходит, и в растворе не обнаруживается избытка ни ионов водорода H^+, ни гидроксид-ионов OH^-; раствор нейтрален.

2. Соли, образованные катионами сильных оснований и анионами слабых кислот (например, CH_3COONa, K_2CO_3, K_2S и др.), хорошо гидролизуются, так как в число продуктов гидролиза входит малодиссоциированная слабая кислота. Вследствие того что при этом связываются ионы водорода, в растворе оказываются избыточные гидроксид-ионы, которые и придают ему щелочную реакцию. Например:

$$CH_3COONa + H_2O \rightleftarrows CH_3COOH + NaOH$$

в ионной форме:

$$CH_3COO^- + H_2O \rightleftarrows CH_3COOH + OH^-$$

или

$$K_2S + H_2O \rightleftarrows KHS + KOH$$

в ионной форме:

$$S^{2-} + H_2O \rightleftarrows HS^- + OH^-$$

или

$$Mg(CN)_2 + H_2O \rightleftarrows HCN + Mg(OH)CN$$

в ионной форме: $CN^- + H_2O \rightleftarrows HCN + OH^-$

3. Соли, образованные катионами слабого основания и анионами сильной кислоты (например: $CuCl_2$, $AlCl_3$, $Al_2(SO_4)_3$ и др.), тоже хорошо гидролизуются, и полученный раствор обладает кислой реакцией. Например:

$$(NH_4)NO_3 + H_2O \rightleftarrows NH_4OH + HNO_3$$

или в ионной форме:

$$NH_4^+ + H_2O \rightleftarrows NH_4OH + H^+$$

$$(NH_4)_2SO_4 + H_2O \rightleftarrows NH_4HSO_4 + NH_4OH$$

или в ионной форме:

$$NH_4^+ + H_2O \rightleftarrows NH_4OH + H^+$$

$$Cr_2(SO_4)_3 + 2H_2O \rightleftarrows 2Cr(OH)SO_4 + H_2SO_4$$

или в ионной форме:

$$2Cr^{3+} + 2H_2O \rightleftarrows 2Cr(OH)^{2+} + 2H^+$$

4. Соли, образованные катионами слабого основания и анионами слабой кислоты (например: Al_2S_3, $Al(C_2H_3O_2)_3$, $Fe(C_2H_3O_2)_3$ и др., легче других подвергаются гидролизу, так как их ионы связывают одновременно оба иона воды, сдвигая равновесие диссоциации воды и образуя слабые электролиты. Эти соли в результате гидролиза образуют, с одной стороны, слабую кислоту, а с другой — или слабое основание, или основную соль. Например:

$$Al_2S_3 + 6H_2O \rightleftarrows 3H_2S + 2Al(OH)_3$$

в ионной форме:

$$2Al^{3+} + 3S^{2-} + 6H_2O \rightleftarrows 3H_2S + 2Al(OH)_3$$

или

$$CH_3COONH_4 + H_2O \rightleftarrows NH_4OH + CH_3COOH$$

в ионной форме:

$$NH_4^+ + CH_3COO^- + H_2O \rightleftarrows NH_4OH + CH_3COOH$$

Если гидролизуется соль многоосновной кислоты или многоатомного основания, то в результате гидролиза образуются кислая соль и основание или основная соль и кислота. Например:

$$K_2CO_3 + H_2O \rightleftarrows KHCO_3 + KOH$$

$$CuCl_2 + H_2O \rightleftarrows CuOHCl + HCl$$

Соли слабых многовалентных оснований подвергаются ступенчатому гидролизу:

$$FeCl_3 + H_2O \rightleftarrows Fe(OH)Cl_2 + HCl$$

$$Fe(OH)Cl_2 + H_2O \rightleftarrows Fe(OH)_2Cl + HCl$$

$$Fe(OH)_2Cl + H_2O \rightleftarrows Fe(OH)_3 + HCl$$

Гидролиз галогенангидридов (PCl_3, PCl_5, PBr_3, SO_2Cl_2 и др.) часто практически идет до конца с образованием двух кислот: галогеноводородной и кислородсодержащей. Например, трехбромистый фосфор и хлористый сульфурил гидролизуются следующим образом:

$$PBr_3 + 3H_2O \rightarrow 3HBr + H_3PO_3$$

$$SO_2Cl_2 + 2H_2O \rightarrow 2HCl + H_2SO_4$$

Гидролиз полисахаридов протекает с образованием более простых углеводородов (моносахаридов), например:

$$C_{12}H_{22}O_{11} + H_2O \rightleftarrows 2C_6H_{12}O_6$$

Реакция уксусноэтилового эфира $CH_3COOC_2H_5$ с водой протекает с образованием уксусной кислоты и этилового спирта:

$$CH_3COOC_2H_5 + H_2O \rightleftarrows CH_3COOH + C_2H_5OH$$

В зависимости от гидролизующейся соли раствор приобретает щелочную или кислую реакцию (табл. 2).

Таблица 2

Характер среды в растворе в зависимости от гидролизующейся соли

Тип соли	Химическая формула соли	Подвергается ли гидролизу	Реакция раствора соли	Значение pH раствора
Сильное основание — сильная кислота	$NaCl$, $NaNO_3$, $BaCl_2$, $KClO_4$ и др.	нет	нейтральная	7
Сильное основание — слабая кислота	$NaCN$, K_2S, K_2CO_3 и др.	да	щелочная	>7
Слабое основание — сильная кислота	$AlCl_3$, NH_4Cl $CuCl_2$ и др.	да	кислая	<7
Слабое основание — слабая кислота	Al_2S_3, $(NH_4)_2S$ $Fe(CH_3COO)_3$ и др.	да, в сильной степени	близка к нейтральной	~ 7

Степень гидролиза той или иной соли, т. е. отношение числа гидролизованных молекул к общему числу растворенных молекул (выражаемое обычно в процентах), зависит от химической природы образующихся при гидролизе кислоты и основания.

Степень гидролиза в большинстве случаев невелика. Так, например, в 0,01 н. растворе NH_4Cl она составляет при 25° около 0,01%; иначе говоря, из каждых десяти тысяч гидролизуется только одна молекула.

Степень гидролиза тем больше, чем слабее кислота или основание. Так, например, однонормальные растворы приведенных ниже солей гидролизованы следующим образом:

$NaC_2H_3O_2$ на 0,008%; KCN на 1,2%;
$Na_2B_4O_7$ на 0,5%; Na_2CO_3 на 2,9%.

В табл. 3 показана степень гидролиза и pH 0,1 *M* растворов некоторых солей*.

Таблица 3

pH и степень гидролиза (*h*) некоторых солей

Формула соли	*h*, %	pH	Ионное уравнение реакции гидролиза
NH_4Cl	0,007	5,3	$NH_4^+ + H_2O \rightleftharpoons NH_4OH + H^+$
CH_3COONH_4	0,5	7,0	$CH_3COO^- + NH_4^+ + H_2O \rightleftharpoons CH_3COOH + NH_4OH$
$NaHCO_3$	0,05	8,3	$HCO_3^- + H_2O \rightleftharpoons H_2CO_3 + OH^-$
CH_3COONa	0,007	8,8	$CH_3COO^- + H_2O \rightleftharpoons CH_3COOH + OH^-$
K_2SO_3	0,13	10,2	$SO_3^{2-} + H_2O \rightleftharpoons HSO_3^- + OH^-$ $HSO_3^- + H_2O \rightleftharpoons H_2SO_3 + OH^-$
KCN	1,2	11,1	$CN^- + H_2O \rightleftharpoons HCN + OH^-$
Na_2CO_3	4,8	11,4	$CO_3^{2-} + H_2O \rightleftharpoons HCO_3^- + OH^-$ $HCO_3^- + H_2O \rightleftharpoons H_2CO_3 + OH^-$
Na_3PO_4	34,0	12,5	$PO_4^{3-} + H_2O \rightleftharpoons HPO_4^{2-} + OH^-$ $HPO_4^{2-} + H_2O \rightleftharpoons H_2PO_4^- + OH^-$
Na_2S	99,0	13,0	$S^{2-} + H_2O \rightleftharpoons HS^- + OH^-$ $HS^- + H_2O \rightleftharpoons H_2S + OH^-$

В том случае, когда соль образована слабой кислотой и слабым основанием, гидролиз протекает практически нацело. Поскольку гидролиз — процесс обратимый, то он зависит от всех тех факторов, которые влияют на равновесие реакций. Следовательно, если процесс гидролиза желательно сместить, например, в сторону более

---

* См. Б. П. Н а д е и н с к и й. Обменные реакции в растворах электролитов. Изд-во «Советская наука», М., 1955.

полного разложения соли, то следует добавить воды и повысить температуру, что увеличивает степень диссоциации воды и образование малодиссоциированных молекул кислоты или основания. Напротив, если нужно, чтобы гидролиз протекал как можно меньше, к раствору добавляют кислоты или щелочи, в зависимости от того, с какой солью имеют дело.

Амфотерные электролиты. Наряду с кислотными и основными гидроокисями существуют и такие, которые в водных растворах диссоциируют по двум направлениям, отщепляя и ионы водорода, и гидроксид-ионы по схеме:

$$R^+ + OH^- \rightleftarrows ROH \rightleftarrows H^+ + RO^-$$

Такие гидроокиси могут реагировать как с кислотами (подобно основаниям), так и со щелочами (подобно кислотам), образуя в обоих случаях воду и соли.

Гидроокиси, обладающие подобными двойственными свойствами, называются *амфотерными*. К ним относятся: $Zn(OH)_2$, $Al(OH)_3$, $Ga(OH)_3$, $Cr(OH)_3$, $Pb(OH)_2$, $Sn(OH)_2$, $Sb(OH)_3$ и др.

Гидроокись галлия близка к идеальной амфотерности: ее константы диссоциации

$$H_3GaO_3 \quad K_2=4{,}8\cdot 10^{-11}, \quad K_3=2\cdot 10^{-12};$$

$$Ga(OH)_3 \quad K_2=1{,}6\cdot 10^{-11}, \quad K_3=4\cdot 10^{-12}.$$

Рассмотрим как пример взаимодействия амфотерной гидроокиси $Sn(OH)_2$ с кислотой и щелочью:

$$Sn(OH)_2 + H_2SO_4 = 2H_2O + SnSO_4$$

$$Sn(OH)_2 + 2KOH = K_2[Sn(OH)_4]$$

Характер той или иной гидроокиси устанавливают либо с помощью индикаторов (если данная гидроокись растворима в воде), либо по ее отношению к типичным щелочам и кислотам.

В реакциях между ионами в растворах электролитов нередко образуются одновременно и слабые электролиты (малодиссоциированные вещества), и осадки (труднорастворимые вещества). При этом равновесие реакции сдвигается больше, чем при наличии одного из этих факторов.

Однако бывает и так, что в ионных реакциях происходит образование слабого электролита при одном направлении процесса и образование осадка — при обратном. В таких случаях доминирует процесс, идущий в сторону образования того вещества, при котором полнее связывается тот или иной ион. Это зависит, с одной стороны, от степени диссоциации слабого электролита, а с другой — от растворимости осадка. Преобладать может либо первый, либо второй процесс.

4. Реакции, протекающие с образованием комплексных ионов

Реакции между ионами в растворах электролитов практически идут до конца также в сторону образования комплексных ионов, например следующих: $[Ag(NH_3)_2]^+$, $[Cu(NH_3)_4]^{2+}$, $[Co(NO_2)_6]^{3-}$, $[PtCl_6]^{2-}$, $[HgI_4]^{2-}$, $[Fe(CN)_6]^{3-}$, $[Fe(CN)_6]^{4-}$ и др.

В ионных реакциях комплексные ионы, переходя из одних соединений в другие, не меняют своего состава:

$$Pb(NO_3)_2 + 2[Ag(NH_3)_2]Cl = \downarrow PbCl_2 + 2[Ag(NH_3)_2]NO_3$$

$$3Cu(NO_3)_2 + 2K_3[Fe(CN)_6] = \downarrow Cu_3[Fe(CN)_6]_2 + 6KNO_3$$

$$2ZnSO_4 + K_4[Fe(CN)_6] = \downarrow Zn_2[Fe(CN)_6] + 2K_2SO_4$$

Комплексные ионы иногда получаются в тех случаях, когда в реакции выпадающий вначале осадок затем, при приливании избытка реактива, растворяется. Так, например, при прибавлении к раствору $HgCl_2$ по каплям разбавленного раствора KI образуется осадок HgI_2 (оранжево-красного цвета):

$$HgCl_2 + 2K^+ + 2I^- = \downarrow HgI_2 + 2K^+ + 2Cl^-$$

Двуиодистая ртуть в растворе все же, хотя и незначительно, диссоциирует по уравнению

$$HgI_2 \rightleftarrows Hg^{2+} + 2I^-$$

Эти ионы могут быть обнаружены. Если же к раствору с осадком прилить избыток иодистого калия, то осадок растворится, и мы получим новые, практически недиссоциированные ионы $[HgI_4]^{2-}$, обладающие иными свойствами:

$$HgI_2 + 2K^+ + 2I^- = 2K^+ + [HgI_4]^{2-}$$

С образованием комплексных ионов протекают многие реакции:

$$Fe^{3+} + 3CN^- + 3K^+ + 3CN^- = 3K^+ + [Fe(CN)_6]^{3-}$$

$$Co^{2+} + 2Cl^- + 4K^+ + 4CNS^- = 2K^+ + [Co(CNS)_4]^{2-} + 2K^+ + 2Cl^-$$

$$Zn^{2+} + SO_4^{2-} + 4NH_3 = [Zn(NH_3)_4]^{2+} + SO_4^{2-}$$

$$AgCN + K^+ + CN^- = K^+ + [Ag(CN)_2]^-$$

Строение комплексных соединений *. В комплексных соединениях, согласно координационной теории Вернера (1893), различают «центральный атом», или ион-комплексообразователь, вокруг которого располагаются молекулы или ионы.

Число, показывающее, сколько молекул или ионов присоединяет (координирует) вокруг себя центральный ион, называется *координационным числом*.

---

* См. А. А. Гринберг. Введение в химию комплексных соединений. Изд-во «Химия», 1966.

Для большинства ионов наиболее типичны координационные числа 4 и 6, реже 3 и 2. Предполагают существование комплексных соединений с координационным числом 5 и 7.

Получены соединения с координационным числом выше 6, например $K_4[Mo(CN)_8]$, $[Ba(NH_3)_8]Cl_2$, $K_9[Bi(SCN)_{12}]$.

Ионы металлов характеризуются одни постоянным, а другие переменным координационным числом (табл. 4).

Таблица 4

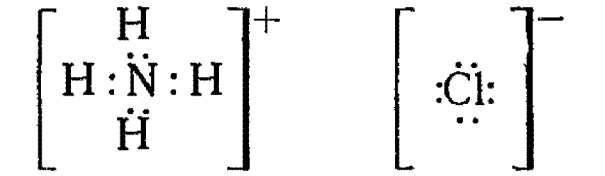
Ионы металлов (комплексообразователи), характеризующиеся постоянным и переменным координационным числом

Ион	Координационное число	Ион	Координационное число	Ион	Координационное число
Al^{3+}	6	Cu^{+}	2	Ni^{2+}	4 и 6
Zn^{2+}	4 и 6	Cu^{2+}	4 и 6	Ni^{3+}	6
Cd^{2+}	4 и 6	Au^{+}	2	Co^{2+}	4 и 6
Hg^{2+}	4	Au^{3+}	4	Co^{3+}	6
Pb^{2+}	4	Pt^{2+}	4	Fe^{2+}	6
Sn^{4+}	6	Pt^{4+}	6	Fe^{3+}	6
Ag^{+}	2	Mn^{2+}	6	Cr^{3+}	6

Молекулы и ионы или группы их, которые располагаются вокруг центрального иона, называются *лигандами.*

Лигандами могут быть отрицательно заряженные ионы: CN^-, CNS^-, NO_2^-, Cl^-, Br^-, I^-, OH^-, CO_3^{2-}, S^{2-}, SO_3^{2-}, $S_2O_3^{2-}$ и др., дипольные молекулы NH_3, H_2O, NO и др., органические соединения C_2H_5OH, $C_2H_5NH_2$, C_6H_5N и др.

Центральный ион с расположенными вокруг него лигандами образует так называемую *внутреннюю координационную сферу* соединения. Остальные ионы находятся на более далеком расстоянии от центрального иона и составляют *внешнюю координационную сферу.* При написании формулы для разделения сфер внутренняя сфера вместе с комплексообразователем заключается в квадратные скобки. Так, например, строение молекулы соли NH_4Cl может быть изображено следующей схемой:



(внутренняя сфера) (внешняя сфера)

Так как при растворении комплексного соединения в воде ионы, находящиеся во внешней сфере, отщепляются и становятся свободными, связь их с центральным ионом называется ионогенной. А ионы или молекулы, расположенные во внутренней сфере, связаны с центральным ионом и образуют комплекс.

Комплексные соединения получаются при условии, что взаимодействующие между собой молекулярные соединения содержат типичные комплексообразователи и лиганды. Между ними происходит электростатическое притяжение и поляризация ионов, и при более тесном сближении возникает добавочная, так называемая координационная, или донорно-акцепторная, связь.

В огромном большинстве случаев комплексные соединения образуются при взаимодействии веществ в водных растворах. Получаются они и при других условиях. Так, например, безводный $CaCl_2$, непосредственно соединяясь с аммиаком, переходит в $[Ca(NH_3)_8]Cl_2$.

Какие из ионов комплексного соединения находятся во внутренней и какие во внешней сфере, определяют, изучая свойства соединения. Возьмем, например, комплексные соединения $PtCl_4 \cdot 6NH_3$ и $PtCl_4 \cdot 2NH_3$. Первое из этих соединений — электролит. При взаимодействии с $AgNO_3$ весь содержащийся в нем хлор осаждается в виде AgCl. Ионы хлора в растворе легко отщепляются, значит, они находятся во внешней сфере соединения, во внутренней же сфере находятся молекулы аммиака.

Следовательно, эта соль имеет строение $[Pt(NH_3)_6]Cl_4$.

Комплексное соединение $PtCl_4 \cdot 2NH_3$ — неэлектролит. Раствор этой соли не проводит тока и не дает осадка с $AgNO_3$. Здесь все ионы хлора вместе с двумя молекулами NH_3 находятся во внутренней сфере. Следовательно, строение этого вещества $[Pt(NH_3)_2Cl_4]$.

Возможность возникновения комплекса с тем или иным координационным числом зависит в основном от объемов комплексообразователя и лигандов, их зарядов и поляризационных взаимодействий между ними. Чем больше объем комплексообразователя и меньше объем лигандов, тем больше лигандов может разместиться вокруг центрального иона, и наоборот.

Так, например, вокруг комплексообразователя Al^{3+} может разместиться шесть обладающих небольшим размером лигандов F^-, в результате чего образуется комплекс с координационным числом шесть $M_3[AlF_6]$, тогда как для более объемистых ионов Cl^-, Br^- и I^- характерен другой тип соединения, а именно $M[AlF_4]$. Радиус иона B^{3+} меньше, чем иона Al^{3+}, поэтому B^{3+} координирует только четыре иона F^-, образуя соединение типа $M[BF_4]$.

Следовательно, чем больше величина отношения радиуса иона-комплексообразователя к радиусу отрицательного иона, тем больше координационное число.

Зависимость координационного числа от величин радиусов комплексообразователя и лигандов показана в табл. 5.

Важным фактором, влияющим на координационное число, является также заряд комплексообразователя и лигандов. Увеличение заряда комплексообразователя и уменьшение заряда лигандов способствуют увеличению координационного числа. Так, для ионов Cu^+ и Au^+ характерно координационное число 2, а для Cu^{2+} и Au^{3+} — число 4.

Таблица 5

Влияние величины радиусов иона-комплексообразователя и лигандов на значение координационного числа *

Отношение радиусов иона-комплексообразователя и лигандов	Число лигандов	Расположение лигандов вокруг иона-комплексообразователя
Менее 0,15	2	по прямой
0,15—0,22	3	в углах правильного треугольника
0,22—0,41	4	в углах тетраэдра (реже квадрата)
0,41—0,73	6	в углах октаэдра
0,73—1,00	8	в углах куба

* См. В. А. Солохин. Комплексные соединения. Под ред. проф. М. Х. Карапетьянца, МХТИ им. Д. И. Менделеева, М., 1963.

При увеличении зарядов лигандов их взаимное расталкивание сильнее, чем притяжение к центральному иону, поэтому координационное число с повышением заряда лигандов уменьшается.

Существенную роль при комплексообразовании играет также и поляризационное взаимодействие между ионом-комплексообразователем и лигандами. Последнее способствует закреплению лигандов вокруг центрального иона.

Во внешнем поле ионы подвергаются деформации: кроме того, каждый ион в свою очередь создает электрическое поле и тем самым оказывает поляризующее действие на другие частицы. Чем больше энергия поляризации, тем сильнее связан центральный ион с лигандами.

Если в реакцию вступает неполярная молекула (с симметричным расположением зарядов), то, попадая в электрическое поле другой молекулы, она может стать полярной, вследствие чего между молекулами возникнут силы притяжения, а следовательно, произойдет образование комплексного соединения. Разумеется, чем больше взаимная поляризация центрального иона и координированной группы, тем прочнее будет координационная связь.

Ионы галогенов по отношению к комплексообразователю с резко выраженным поляризующим действием располагаются в следующей последовательности:

$$F^- < Cl^- < Br^- < I^-$$

Образование соединения KI_3 по уравнению

$$KI + I_2 = K[I_3]$$

объясняется тем, что ион I^- поляризует молекулу I_2, вследствие чего и образуется комплекс.

При образовании комплексных соединений наиболее вероятными из всех возможных реакций являются (по Косселю) те, в результате которых происходит наибольшее выделение энергии.

Для однозарядных лигандов наибольшее количество энергии выделяется при координационных числах, приведенных в табл.6.

Таблица 6

Координационные числа некоторых ионов металлов *

Заряд центрального иона	Вычисленное количество лигандов	Наблюдаемое координационное число	Примеры
2	4	4 и 6	$K_2[PtCl_4]$
3	4	4 и 6	$K_3[Co(NO_2)_6]$
4	6	6	$K_2[PtCl_6]$

* В. А. Головня и И. А. Федоров. Основные понятия химии комплексных соединений. Изд-во АН СССР, М., 1961.

В случае, когда лигандами являются нейтральные молекулы, образующиеся комплексы сохраняют тот же заряд, который был у комплексообразователя. Заряд комплексного иона равен алгебраической сумме зарядов комплексообразователя и лигандов. Так, например, заряд иона $[Fe(CN)_6]^{4-}$ равен $\overset{+}{2} + \overset{-}{6} = \overset{-}{4}$, в соединении $[Co(NH_3)_6]Cl_3$ комплексный ион имеет заряд $\overset{+}{3} + \overset{0}{6} = \overset{+}{3}$. Наряду с однородными комплексами, у которых все лиганды одинаковы, например $[Cu(NH_3)_4]Cl_2$, имеется большое число неоднородных комплексов, у которых во внутренней сфере два и более различных лигандов (например, $[Pt(NH_3)_4(OH_2)Cl_2]$.

О природе сил, обусловливающих комплексообразование. В начале XX в. для объяснения образования соединений были предложены две теории: теория электровалентной, или гетерополярной, связи (Коссель, 1916 г.) и теория ковалентной, или гомеополярной, связи (Льюис, 1916 г.). С точки зрения электростатической теории Косселя связь между комплексообразователем и лигандами осуществляется за счет электростатического (кулоновского) притяжения частиц и их взаимной поляризации.

Так, например, в реакции $PtCl_4 + 2KCl = K_2[PtCl_6]$ в молекуле $PtCl_4$ ион Pt^{4+} способен, сталкиваясь в насыщенном растворе с ионами Cl^-, притянуть не только 4 иона Cl^-, но и другие ионы, находящиеся поблизости от него. Однако удержать он сможет лишь ограниченное число их, ибо ограничено число мест, которые могут занять ионы Cl^- вблизи от иона Pt^{4+}. С другой стороны, каждый приближающийся к иону Pt^{4+} ион Cl^- испытывает в то же время отталкивание со стороны уже связанных с платиной ионов хлора вследствие наличия у них зарядов одинакового знака. Если сила

притяжения комплексообразователя (иона Pt^{4+}) больше силы отталкивания, то происходит притяжение новых ионов хлора. Но в конце концов силы отталкивания превысят силы притяжения и присоединение ионов Cl^- прекратится. Это наступает, когда к иону Pt^{4+} присоединится шесть ионов Cl^-, т. е. когда образуется комплексный ион $[PtCl_6]^{2-}$. Благодаря присоединению к нему двух ионов K^+, располагающихся во внешней сфере, получается комплексная соль $K_2[PtCl_6]$.

Таким образом, при образовании простых бинарных соединений химическая связь осуществляется за счет перехода электронов от одних атомов к другим, вследствие чего образуются разноименные ионы, которые затем и стягиваются. При образовании же комплексных соединений никакого перехода электронов нет — здесь участвуют готовые ионы или полярные молекулы.

С точки зрения теории, намеченной Льюисом и развитой Сиджвиком (1927 г.), образование комплексных соединений происходит за счет донорно-акцепторной, или координативной, связи.

Согласно этой теории атомы, обладающие свободными электронными парами, стремятся использовать их для связи с другими частицами. Атомы же, не обладающие законченной электронной конфигурацией, стремятся пополнить свои внешние электронные слои путем присоединения к чужим (готовым) электронным парам.

Атом или ион, предоставляющий (отдающий) для образования химической связи свою неподеленную электронную пару, называется *донором*, а атом, имеющий свободную орбиталь (энергетическую ячейку) и использующий эту пару, — *акцептором*. Для сравнения процессов образования обычной ковалентной и донорно-акцепторной (или координативной) связи рассмотрим следующие схемы:

$$A^{\cdot} + B^{\cdot} = \underset{\text{обычная ковалентная связь}}{A:B} \qquad \underset{\text{донор}}{A:} + \underset{\text{акцептор}}{B} = \underset{\text{донорно-акцепторная связь}}{A:B}$$

В структурных формулах соединения донорно-акцепторной связи часто обозначают не чертой (как обычную связь), а стрелкой (или пунктиром), направленной от донора к акцептору:

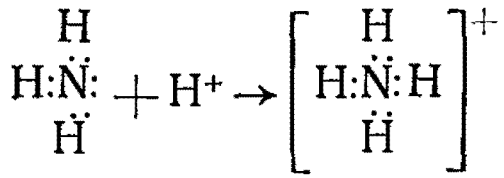
$$A: + B = A \rightarrow B$$

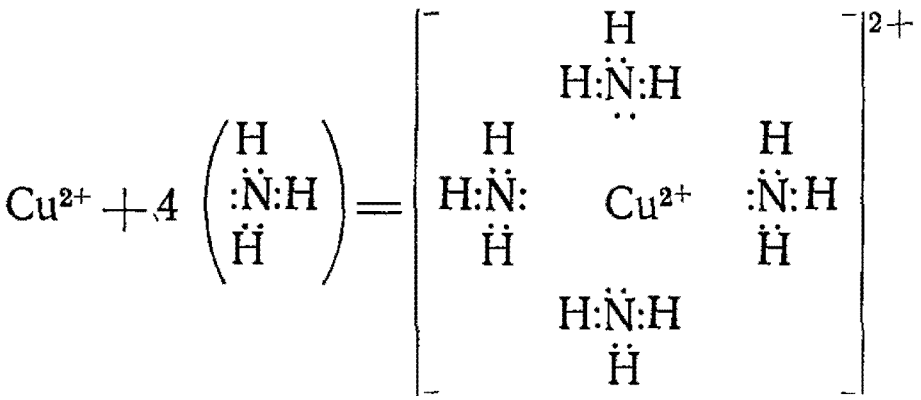
Образование молекулы фтора можно изобразить схемой

По Гейтлеру и Лондону, химическая связь образуется благодаря движению в поле двух ядер (в нашем случае фтора) пары электронов с противоположной ориентацией спинов (по одному электрону от взаимодействующих атомов), что приводит к увеличению электрон-

ной плотности в пространстве между атомами по сравнению с электронной плотностью свободных атомов и, следовательно, к выигрышу энергии.

Если спины электронов двух атомов параллельны, возникает отталкивание и связь не образуется. Рассмотрим схемы образования комплексных ионов NH_4^+ и $[Cu(NH_3)_4]^{2+}$:





Молекулы аммиака имеют одну неподеленную пару электронов — они являются донорами, а ионы H^+ и Cu^{2+} — акцепторами. Следовательно, в комплексных соединениях акцептором является комплексообразователь, так как он имеет незаполненные орбиты, а донорами являются лиганды, у которых имеются неподеленные электронные пары.

Какой же вид связи преобладает при образовании комплексных соединений? Очевидно, здесь имеют место в той или иной степени различные виды связи. Так, между комплексным ионом (катионом или анионом) и ионом, расположенным во внешней сфере, вероятно, осуществляется главным образом ионная связь. Строго говоря, связь бывает чисто ионной очень редко, обычно же осуществляются связи, которые могут лишь приближенно считаться ионными.

Связь центрального иона с лигандами является преимущественно донорно-акцепторной (полуполярной или семиполярной), т. е. представляет собой как бы комбинацию ковалентной и ионной связи. Таким образом, координативная связь (как и другие типы связи) содержит элементы гетеро- и гомеополярной связи.

В настоящее время существуют три основные теории, рассматривающие комплексные соединения: метод валентных связей, теория кристаллического поля и метод молекулярных орбиталей*.

Устойчивость комплексов. У различных комплексных соединений степень распада при диссоциации комплексных ионов различна.

---

* См.: М. Х. Карапетьянц, С. И. Дракин. Строение вещества. Изд-во «Высшая школа», М., 1967; Дж. Спайс. Химическая связь и строение. Изд-во «Мир», М., 1966.

Степень распада того или иного комплексного иона может быть выражена через константу равновесия (электролитическая диссоциация этих ионов подчиняется также закону действия масс), которую называют константой нестойкости (или распада) комплекса и обозначают $K_н$. Чем больше $K_н$, тем комплексное соединение менее устойчиво.

Комплексное соединение $[Ag(NH_3)_2]Cl$ диссоциирует с образованием комплексного катиона $[Ag(NH_3)_2]^+$ и аниона Cl^- по схеме

$$[Ag(NH_3)_2]Cl \rightleftarrows [Ag(NH_3)_2]^+ + Cl^-$$

В свою очередь $[Ag(NH_3)_2]^+$ диссоциирует, но в незначительной степени на Ag^+ и $2NH_3$, т. е.

$$K_н = \frac{[Ag^+]\,[NH_3]^2}{[Ag(NH_3)_2^+]} = 9{,}3 \cdot 10^{-8}.$$

Константа распада для комплекса $K[Ag(CN)_2]$ выражается следующим образом:

$$K[Ag(CN)_2] \rightleftarrows K^+ + [Ag(CN)_2]^-$$

$$[Ag(CN)_2]^- \rightleftarrows Ag^+ + 2CN^-$$

$$K_н = \frac{[Ag^+]\,[CN^-]^2}{[Ag(CN)_2^-]} = 8 \cdot 10^{-22}.$$

Константа нестойкости комплексного иона $[Fe(CN)_6]^{3-}$

$$K_н = \frac{[Fe^{3+}]\,[CN^-]^6}{[Fe(CN)_6^{3-}]} = 1 \cdot 10^{31}.$$

Из сопоставления констант нестойкости комплексных ионов видно, что аммиакат серебра — менее прочный комплекс, чем цианид серебра, или тем более железа, так как при диссоциации первого в раствор переходит больше свободных ионов, чем второго или третьего; последний является самым устойчивым из них (табл.7).

Таблица 7

Константы нестойкости некоторых комплексных ионов

Ион	$K_н$	Ион	$K_н$
$[AgCl_2]^-$	$1{,}7 \cdot 10^{-5}$	$[Fe(CN)_6]^{3-}$	$1 \cdot 10^{-31}$
$[Ag(NH_3)_2]^+$	$9{,}3 \cdot 10^{-8}$	$[Fe(SCN)_5]^+$	$4{,}4 \cdot 10^{-4}$
$[Ag(S_2O_3)_2]^{3-}$	$1{,}0 \cdot 10^{-13}$	$[HgI_4]^{2-}$	$5{,}0 \cdot 10^{-31}$
$[Ag(CN)_2]^-$	$8 \cdot 10^{-22}$	$[Hg(CN)_4]^{2-}$	$4{,}0 \cdot 10^{-42}$
$[Cd(NH_3)_4]^{2+}$	$1{,}0 \cdot 10^{-7}$	$[Ni(NH_3)_6]^{2+}$	$1{,}8 \cdot 10^{-9}$
$[Cd(CN_4)]^{2-}$	$1{,}4 \cdot 10^{-17}$	$[Ni(CN)_4]^{2-}$	$5{,}0 \cdot 10^{-16}$
$[Co(CN)_4]^{2+}$	$7{,}8 \cdot 10^{-6}$	$[Zn(NH_3)_4]^{2+}$	$3{,}5 \cdot 10^{-10}$
$[Co(NH_3)_6]^{3+}$	$6{,}2 \cdot 10^{-36}$	$[Zn(CN)_4]^{2-}$	$2{,}0 \cdot 10^{-17}$
$[Co(SCN)_4]^{2-}$	$1{,}0 \cdot 10^{-3}$	$[Cu(CN)_4]^{3-}$	$5 \cdot 10^{-31}$
$[CuCl_4]^{2-}$	$2{,}4 \cdot 10^{-6}$	$[Fe(CN)_6]^{4-}$	$1 \cdot 10^{-24}$
$[Cu(NH_3)_4]^{2+}$	$2{,}1 \cdot 10^{-13}$		

Разрушение комплекса может произойти при понижении концентрации одного из компонентов, входящих в состав комплексного иона, если, например, в раствор введено вещество, с которым лиганды комплексного иона связываются более прочно, чем они были связаны с комплексообразователем.

Так, в реакции

$$[Ag(NH_3)_2]Cl + 2HNO_3 = 2NH_4NO_3 + \downarrow AgCl$$

ионы водорода кислоты, соединяясь с молекулами аммиака, образуют прочный ион аммония NH_4^+, поэтому равновесие $[Ag(NH_3)_2]^+ \rightleftarrows Ag^+ + 2NH_3$ будет смещаться вправо, концентрация аммиака будет убывать, а концентрация ионов серебра, наоборот, возрастать. И так как в растворе имеются ионы хлора, то произведение концентраций свободных ионов Ag^+ и Cl^- превысит $ПР_{AgCl}$, поэтому произойдет выпадение осадка хлористого серебра и комплексный ион разрушится.

Приведем другой пример. Если к каждому из растворов солей $NiSO_4$ и $[Ni(NH_3)_6]SO_4$ добавим KOH, то в первом образуется осадок $Ni(OH)_2$, а во втором осадка не образуется. Это объясняется тем, что при прибавлении к электролиту $NiSO_4$ едкого кали произведение концентрации ионов $[Ni^{2+}]\,[OH^-]^2$ превысило величину произведения растворимости $ПР_{Ni(OH)_2}$, а потому и выпал осадок $Ni(OH)_2$. Напротив, комплексное соединение $[Ni(NH_3)_6]SO_4$ диссоциирует главным образом на комплексный ион $[Ni(NH_3)_6]^{2+}$ и SO_4^{2-}; только в весьма малой степени комплексный ион $[Ni(NH_3)_6]^{2+}$ диссоциирует на ионы Ni^{2+} и молекулы NH_3. Концентрация Ni^{2+} (во втором случае) недостаточна для того, чтобы $[Ni^{2+}]\,[OH^-]^2$ стало больше $ПР_{Ni(OH)_2}$, поэтому осадок и не образуется.

Если же к вышеуказанным растворам $NiSO_4$ и $[Ni(NH_3)_6]SO_4$ прибавить сернистого аммония, то в обоих растворах выпадает черный осадок сульфида никеля NiS.

Происходит это потому, что NiS гораздо менее растворим ($ПР_{NiS} = 1{,}4 \cdot 10^{-24}$), чем $Ni(OH)_2$ ($ПР_{Ni(OH)_2} = 1{,}6 \cdot 10^{-14}$).

Следовательно, концентрация ионов Ni^{2+} даже в растворе комплексной соли достаточна для достижения величины произведения растворимости сульфида никеля.

Ионы серы связывают ионы никеля Ni^{2+}, концентрация последних в равновесной системе

$$[Ni(NH_3)_6]^{2+} \rightleftarrows Ni^{2+} + 6NH_3$$

понижается, равновесие смещается в сторону диссоциации комплексного иона, что и ведет к его разрушению.

Разрушение комплекса может произойти также в результате окислительно-восстановительных реакций.

При этом образуются или более простые вещества, или другие комплексы.

Например:

$$2K_2[Ni(CN)_4] + Br_2 + 6KOH = 2Ni(OH)_3 + 8KCN + 2KBr$$
$$Zn + 2K[Au(CN)_2] = 2Au + K_2[Zn(CN)_4]$$

Для окончательного решения вопроса о направлении реакции необходимо произвести соответствующий количественный расчет с учетом концентраций реагирующих веществ и других условий реакций.

Классификация комплексных соединений. Большинство исследователей, исходя из характера окружающих центральный ион лигандов, подразделяют комплексные соединения на следующие группы: аммиакаты и аминаты; гидраты; ацидосоединения; полигалогениды; полисоединения; циклические соединения.

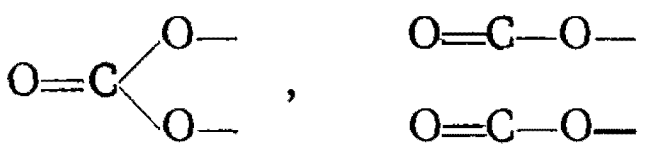
1. Если во внутренней сфере комплексного соединения лигандами являются полярные молекулы аммиака (или различные амины), то такие соединения называются *аммиакатами* (или *аминатами*). Связь с центральным ионом-комплексообразователем у этих лигандов осуществляется через азот.

В комплексе молекула NH_3 занимает одно координационное место, а число лигандов зависит от центрального иона. В некоторых аммиакатах оно доходит до 8, например $[Ca(NH_3)_8]Cl_2$. Молекулы гидроксиламина также занимают одно координационное место, например $[Ni(NH_2OH)_6]SO_4$. Молекулы гидразина могут занимать одно и два координационных места: $[Pt(NH_3)_2(N_2H_4)_2]Cl_2$, $[Ni(N_2H_4)_3]SO_4$.

2. Комплексные соединения, содержащие нейтральные молекулы воды как во внутренней сфере (аквасоединения), так и во внешней (кристаллогидраты), называются *гидратами*. Например $[Fe(H_2O)_6]Cl_3$, $[Cu(H_2O)_4]SO_4 \cdot H_2O$.

3. Комплексные соединения, в которых центральный ион координирует вокруг себя отрицательно заряженные кислотные остатки, являются *ацидокомплексами*. Например $K_3[Co(NO_2)_6]$, $Na[AgCl_2]$, $(NH_4)_2[Ca(SO_4)_2]$.

Лиганды SO_3^{2-}, SO_4^{2-}, CO_3^{2-} и др. могут занимать два координационных места. Количество координационных мест, которое может занимать тот или иной лиганд (заместитель) около центрального иона, называется его координационной емкостью. Например

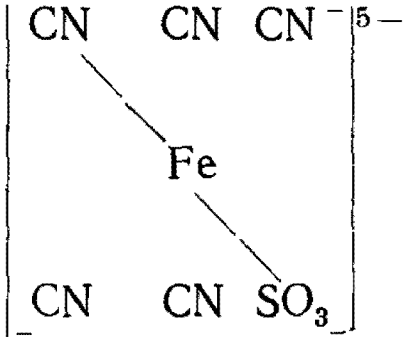


и др.

могут занимать в комплексном соединении два координационных места.

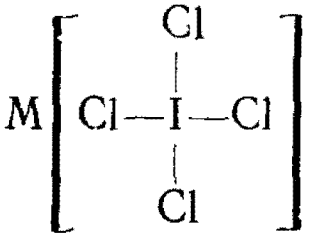
Известны ацидокомплексы смешанного типа, например $Na_2[Fe(CN)_5NO]$, $Na_5[Fe(CN)_5SO_3]$.

Структурная формула последнего аниона такова:



4. *Полигалогениды* образуются при взаимодействии ионов галогенов с элементарными молекулами галогенов. Получены гомогенные полигалогениды: KI_3, KI_7, CsI_5 и др. и гетерогалогениды $KICl_2$, $KIBr_2$ и др., содержащие атомы разных галогенов.

Для комплексного соединения $MICl_4$ предложена следующая структурная формула:



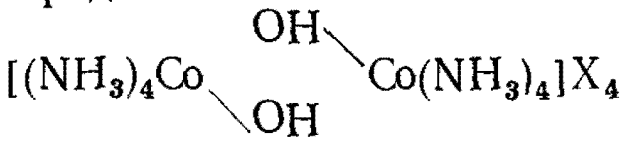
Центральным атомом здесь является не ион металла, а иод.

5. *Полисоединения* содержат в составе своего аниона больше чем одну молекулу ангидрида.

Различают *изополисоединения*, в состав комплексного аниона которых входят ангидриды одного типа, например $K_2Cr_2O_7$, и *гетерополисоединения*, в анионе которых содержатся ангидриды различных кислот, например: $K_8[Si(W_2O_7)_6]14H_2O$; $H_7[P(Mo_2O_7)_6]$; $K_4[SiW_{12}O_{40}]$.

6. Некоторые лиганды, как, например, оксалат-ион, сульфат-ион, этилендиамин и др., в комплексных соединениях занимают два координационных места. В комплексе при этом образуются циклы, отсюда и их название *циклические соединения*. При плоскостной структуре может быть один или два цикла, а при октаэдрической — один, два или три.

К циклическим соединениям относятся и внутрикомплексные соединения. Известны комплексные соединения, молекулы которых содержат несколько комплексообразующих центральных атомов, соединенных посредством различных лигандов. Такие соединения называются многоядерными. Примером может быть соль октамминдиолодикобальтихлорид:



В этой соли центральные ионы кобальта связаны двумя OH-группами (так называемыми «оловыми»), откуда и название соли.

При реакции гексамминтриолдикобальтихлорида с соляной кислотой разрушается «оловая» связь и получаются две соли:

$$[(NH_3)_3Co\begin{matrix}OH\\ \diagdown\\ OH\end{matrix}\diagup\begin{matrix}OH\\ \diagup\\ OH\end{matrix}Co(NH_3)_3]X_3 + 3HCl =$$

$$= [Co(NH_3)_3Cl_3] + [Co(NH_3)_3(H_2O)_3]Cl_3$$

В настоящее время растворение амфотерных гидроокисей в растворах щелочей также рассматривается как процесс комплексообразования, в котором центральный ион координирует вокруг себя гидроксид-ионы. Такие комплексные соединения получили названия гидроксосолей, например $Na_2[Sn(OH)_4]$ — тетрагидроксо-(II)станнат натрия. По происхождению комплексные электролиты можно разделить на две группы *:

а) комплексные соли, образованные по типу присоединения, например $2KCl + PtCl_4 = K_2[PtCl_6]$ — гексахлоро-(IV)платинат калия;

б) комплексные соли, образованные по типу внедрения, например $NiSO_4 + 6NH_3 = [Ni(NH_3)_6]SO_4$ — сульфат гексаамминникеля (II).

Для комплексных соединений известны следующие виды изомерии: гидратная, ионизационная, координационная, *цис — транс*- и зеркальная **.

Объяснение различных случаев изомерии дает теория химического строения, созданная А. М. Бутлеровым (1861 г.), согласно которой «химическая натура сложной частицы определяется натурой элементарных составных частей, количеством их и химическим строением».

Некоторые особенности комплексных соединений. В качестве комплексообразователей чаще всего выступают атомы *d*-элемеитов.

Согласио миогим даиным, особениости физико-химических свойств иеорганических комплексов связаиы именно с наличием незаполненной *d*-оболочки. Например, комплексы большинства *d*-элементов интенсивно окрашены, тогда как комплексные соединения Zn^{2+}, Cd^{2+} и др., у которых *d*-оболочка полностью заполнена электронами, являются бесцветными.

Многие физико-химические свойства связаны с реакционной способностью внутренней сферы. Центральный ион комплексного соединения мало уязвим при химических воздействиях, вследствие чего многие даже чувствительные реакции, открывающие тот или иной элемент в обычных соедииениях первого порядка, оказываются неиадежными, когда элемент связан в комплекс.

Не только цеитральиый ион, но и лиганды до известной степеии не проявляют свойственных им качеств и не всегда вступают в реакцию с такими реактивами, с которыми они в обычных условиях реагируют легко. Так, иапример, $AgNO_3$ количественно не осаждает хлор из комплексного иона $[PtCl_4]^{2-}$.

---

* См. А. Г. Кульман. Общая химия. Сельхозиздат, М., 1961.

** См. А. М. Бутлеров. Избранные работы по органической химии. М. — Л., 1951; Я. И. Михайленко. Курс общей неорганической химии, под ред. С. В. Кафтанова, А. П. Крешкова, В. И. Семишина. Изд-во «Высшая школа», 1966.

Особенностью комплексных соединений является их интенсивная окраска. Цвет комплексов меняется в широких пределах, захватывая все области видимого спектра. Они в редких случаях бесцветны.

Комплексные соединения могут быть парамагнитными и диамагнитными. Так, например, комплекс $[CoF_6]^{3-}$ является парамагнитным, а $[Co(NH_3)_6]^{3+}$ — диамагнитным.

Характерна также стереохимия комплексов.

Характер протекания реакций в комплексных соединениях часто отличается от реакций соединений первого порядка.

Например, водные растворы KCl и NH_3 не вступают в реакцию, тогда как при взаимодействии $K_2[PtCl_4]$ с избытком аммиака образуется новое соединение:

$$K_2[PtCl_4] + 4NH_3 = [Pt(NH_3)_4]Cl_2 + 2KCl$$

Специфичность протекания этих реакций потребовала и специальных исследований, которые привели к соответствующим выводам и обобщениям, сформулированным в виде правил и закономерностей *.

Номенклатура комплексных соединений. Для составления названия комплексного соединения необходимо прежде всего установить, входит ли в него комплексный катион или комплексный анион.

Название соединения, содержащего комплексный катион, начинается с названия лигандов — ионов внутренней сферы с суффиксом *о* (например, F^- — фторо, Cl^- — хлоро, Br^- — бромо, I^- — иодо, O^{2-} — оксо, NO_2^- — нитрито (и нитро), NO_3^- — нитрато, CN^- — циано, CNS^- — родано, NH_2^- — амидо, OH^- — гидроксо, SO_3^{2-} — сульфито, SO_4^{2-} — сульфато, $S_2O_3^{2-}$ — тиосульфато, CO_3^{2-} — карбонато, PO_4^{3-} — фосфато и др.). Если этих лигандов больше чем один, то их названию предшествует соответствующее греческое числительное: 2 — ди, 3 — три, 4 — тетра, 5 — пента, 6 — гекса, 7 — гепта, 8 — окта, 9 — нона, 10 — дека, 11 — ундека, 12 — додека.

После названия лигандов — ионов следует название лигандов — нейтральных молекул. При этом NH_3 называют аммин (органические амины — амино), NO — нитрозил, H_2O — аква.

Если этих лигандов во внутренней сфере более одного, то их названию также предшествует греческое числительное (ди, три, тетра и т. д.). Затем следует название центрального иона комплексообразователя, которое производят от латинского названия элемента с различными окончаниями в зависимости от валентности центрального иона:

валентность иона	1	2	3	4	5	6	7	8
окончание	*а*	*о*	*и*	*е*	*ан*	*он*	*ин*	*ен*

Например, Ag^+ — аргента, Fe^{2+} — ферро, Fe^{3+} — ферри, Pt^{4+} — плате, Sb^{5+} — стибан и т. д.

В последнюю очередь называют ионы внешней сферы.

---

* В. А. Головня и И. А. Федоров. Основные понятия химии комплексных соединений. Изд-во АН СССР, М., 1961.

Приведем примеры:

$[Ag(NH_3)_2]Cl$ — диамминаргентахлорид
$[Co(NH_3)_4CO_3]Cl$ — карбонатотетрамминкобальтихлорид
$[Pt(NH_3)_5Cl]Cl_3$ — хлоропентамминплатехлорид

В соединениях, содержащих комплексный анион, сначала также называют лиганды — ионы с окончанием *о*, и, если надо, с греческими названиями соответствующих чисел, затем лиганды — нейтральные молекулы (аммин, аква и др.) с указанием числа их греческими числительными, после чего центральный ион комплексообразователь с окончанием, характеризующим его валентность, и с прибавлением суффикса *ат*. Вторым словом называют катион, образующий внешнюю сферу, в родительном падеже.

Примеры:

$Na[Ag(CN)_2]$ — дицианоаргентаат натрия
$K_4[Fe(CN)_6]$ — гексацианоферроат калия
$K[AuCl_4]$ — тетрахлороауриат калия.

При названии комплексного соединения — неэлектролита валентность центрального иона не отмечается.

Примеры:

$[Co(NH_3)_3(NO_2)_3]$ — тринитротриамминкобальт
$[Pt(NH_3)_2Cl_4]$ — тетрахлородиамминплатина

Если соединение образовано комплексным катионом и анионом, сначала называется анион, а потом катион (без учета валентности последнего).

В настоящее время, кроме рассмотренной номенклатуры (Вернера), пользуются также Международной номенклатурой и проектом Номенклатурной комиссии АН СССР и рекомендацией Научно-методического совета по химии МВ и ССО СССР и РСФСР, отличие которых состоит главным образом в том, что валентность центрального иона обозначается римской цифрой в скобках, а не суффиксом.

Названия соединений, содержащих комплексные катионы с положительно заряженными центральными атомами и обычными анионами, составляются из аниона в именительном падеже и катиона в родительном падеже. При этом первым называется анион, а вторым катион. Часть формулы, обозначающая весь комплексный катион с положительным центральным атомом и лигандами, заключается в квадратные скобки. После скобки пишутся символы аниона.

Названия комплексных катионов с положительно заряженным центральным атомом составляются из обозначений лигандов и русских названий элементов, после которых в случае необходимости в скобках указывается степень их окисления римской цифрой.

Названия соединений, содержащих комплексные анионы, составляются из названий катиона и аниона. При этом название аниона (является групповым) ставится в именительном падеже, а кати-

она — в родительном. В формулах вначале пишутся символы элементов катиона, а затем аниона. Комплексный анион заключается в квадратные скобки, в которых вначале пишется символ центрального атома, затем символы лигандов.

Названия комплексных анионов составляются из корня, префиксов и суффикса *ат*. Корнем является корень латинского названия центрального атома, перед которым (если необходимо) указывается степень его окисления римской цифрой в скобках. Префиксами указываются наличие и число лигандов. Число лигандов обозначают греческими числительными, которые ставят перед обозначением лигандов. После названия лигандов следует степень окисления центрального атома, затем его латинское название с окончанием *ат*; последним называется катион.

В табл. 7 приведены названия некоторых соединений, содержащих комплексные катионы и анионы.

Таблица 8

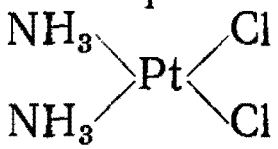
Названия некоторых комплексных соединений

Формула соединения	Название соединения	
	по номенклатуре Вернера	по проекту номенклатурной комиссии АН СССР
$[Cu(NH_3)_4]SO_4$	тетрамминокупросульфат	сульфат тетрамминмеди (II)
$[Co(NH_3)_6]Cl_3$	гексамминокобальтихлорид	хлорид гексамминкобальта (III)
$[Co(NH_3)_5Cl]Cl_2$	хлоропентамминокобальтихлорид	хлорид пентамминхлорокобальта (III)
$[Co(NH_3)_5H_2O]Cl_3$	аквапентамминокобальтихлорид	хлорид пентамминаквакобальта (III)
$[Pt(OH)_2(NH_3)_4]Cl_2$	тетрамминдигидроксоплатохлорид	хлорид тетрамминдигидроксоплатины (IV)
$[Cr(H_2O)_6]Cl_3$	гексаквахромихлорид	хлорид гексаквахрома (III)
$K_3[Fe(CN)_6]$	гексацианоферриат калия	гексациано-(III) феррат калия
$H_4[Fe(CN)_6]$	гексацианоферроат водорода	гексациано-(II) феррат водорода
$Na_3[Co(NO_2)_6]$	гексанитритокобальтиат натрия	гексанитрито-(III) кобальтат натрия
$K_2[PtCl_6]$	гексахлороплатеат калия	гексахлоро-(IV) платинат калия
$K_2[Pt(NO_2)_2Cl_2]$	динитродихлороплатоат калия	динитродихлоро-(II) платинат калия
$K[Co(NH_3)_2(NO_2)_4]$	тетранитритодиамминокобальтиат калия	диамминтетранитро-(III) кобальтат калия
$[Pt(NH_3)_2Cl_4]$	тетрахлородиамминоплатина	диамминтетрахлороплатина
$[Pt(NH_3)_2Br_4]$	тетрабромодиамминоплатина	диамминтетрабромоплатина
$[Pt(NH_3)_4][PtCl_4]$	тетрахлороплатоат тетрамминоплатины	тетрахлоро-(II) платинат тетрамминплатины (II)
$K_2[Sn(OH)_4]$	тетрагидроксостанноат калия	тетрагидроксо-(II) станнат калия

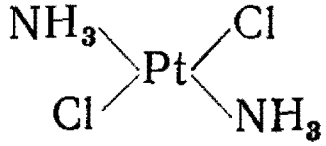
Наряду с приведенными выше названиями комплексных соединений применяют и другие. Так, например,

$K_4[Fe(CN)_6]$	гексацианоферроат калия, желтая кровяная соль, ферроцианид калия, железистосинеродистый калий
$K_3[Fe(CN)_6]$	гексацианоферриат калия, красная кровяная соль, феррицианид калия, железосинеродистый калий
$Fe_4[Fe(CN)_6]_3$	гексацианоферроат железа, берлинская лазурь
$Fe_3[Fe(CN)_6]_2$	гексацианоферриат железа, турнбулева синь

Для обозначения геометрических изомеров комплексных соединений применяются частицы *цис-* и *транс-*. Так, например, изомер



называется *цис*-дихлородиамминплатина, а изомер



транс-дихлородиамминплатина.

II. СОСТАВЛЕНИЕ УРАВНЕНИЙ РЕАКЦИЙ, ПРОТЕКАЮЩИХ В РАСТВОРАХ ЭЛЕКТРОЛИТОВ

Химические реакции могут быть выражены уравнениями разных типов: молекулярными

$$CdSO_4 + Na_2S = \downarrow CdS + Na_2SO_4$$

ионно-молекулярными

$$Cd^{2+} + SO_4^{2-} + 2Na^+ + S^2 = \downarrow CdS + 2Na^+ + SO_4^{2-}$$

ионными

$$Cd^{2+} + S^{2-} = \downarrow CdS$$

В последнем случае указываются только ионы, непосредственно вступающие в реакцию.

Составляют уравнения реакций в такой последовательности.

Сначала записывают левую часть уравнения в молекулярной или ионной форме, соединив формулы реагирующих веществ знаком плюс

$$CaCl_2 + Na_3PO_4 \rightarrow$$

или

$$Ca^{2+} + 2Cl^- + 3Na^+ + PO_4^{3-} \rightarrow$$

Затем, пользуясь сведениями, изложенными ранее, и зная химические свойства реагирующих веществ, записывают формулы образующихся продуктов и соединяют их знаком плюс (пока не обращая внимания на коэффициенты):

$$CaCl_2 + Na_3PO_4 \rightarrow \downarrow Ca_3(PO_4)_2 + NaCl$$

или

$$Ca^{2+} + 2Cl^- + 3Na^+ + PO_4^{3-} \rightarrow \downarrow Ca_3(PO_4)_2 + Na^+ + Cl$$

Направляющей реакцией, которая смещает равновесие, в данном случае является образование осадка $Ca_3(PO_4)_2$, так как соединение $Ca_3(PO_4)_2$ является малорастворимым. Его растворимость в воде равна $6{,}4 \cdot 10^{-4}$ *моль/л*.

Напротив, NaCl хорошо растворяется в воде, его растворимость 5,8 *моль/л*.

Поэтому в данной реакции из находящихся в растворе ионов Ca^{2+} и PO_4^{3-} образуется осадок $\downarrow Ca_3(PO_4)_2$, который в $\frac{5{,}8}{6{,}4 \cdot 10^{-4}} = 9062{,}5$ раз менее растворим, чем NaCl.

Затем подбирают соответствующие коэффициенты перед формулами, чтобы число атомов каждого элемента в обеих частях уравнения было равным

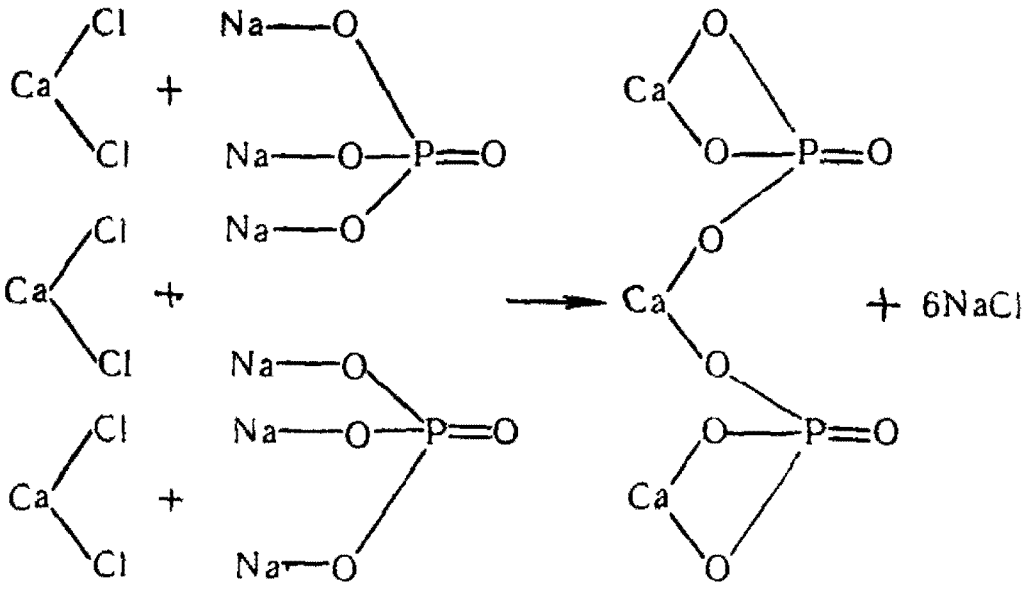
$$3CaCl_2 + 2Na_3PO_4 = \downarrow Ca_3(PO_4)_2 + 6NaCl$$

или

$$3Ca^{2+} + 6Cl^- + 6Na^+ + 2PO_4^{3-} = \downarrow Ca_3(PO_4)_2 + 6Na^+ + 6Cl^-$$

Конечно, нет необходимости переписывать каждое уравнение по нескольку раз, как это сделано нами для наглядности. Все вышеуказанные операции следует производить с одним и тем же уравнением.

Уравнение этой же реакции можно записать в виде структурных формул



Составление уравнений реакций получения кислот, оснований и солей. Кислоты могут быть получены:

1. Действием кислоты (обычно серной) на соль

$$2NaNO_3 + H_2SO_4 = 2HNO_3 + Na_2SO_4$$

2. Взаимодействием оксидов неметаллов и высших оксидов некоторых металлов с водой

$$P_2O_3 + 3H_2O = 2H_3PO_3$$

$$Mn_2O_7 + H_2O = 2HMnO_4$$

3. Взаимодействием галогенангидридов с водой

$$PCl_5 + 4H_2O = H_3PO_4 + 5HCl$$

4. Окислением кислотообразующих веществ в водном растворе

$$3P + 5HNO_3 + 2H_2O = 3H_3PO_4 + 5NO$$

5. Электролизом водных растворов солей кислородных кислот при соответствующих условиях.

6. Взаимодействием некоторых неметаллов с водородом и растворением полученного продукта в воде, например, при соединении хлора с водородом получается газообразный хлороводород, который при растворении в воде образует соляную кислоту.

Для ряда кислот имеются свои особые способы получения.

Основания могут быть получены:

1. Электролизом водных растворов солей щелочных и щелочноземельных металлов, например: KCl, NaCl, $BaCl_2$.

2. Действием щелочей на растворимые соли соответствующих металлов

$$FeCl_3 + 3NaOH = Fe(OH)_3 + 3NaCl$$

3. Взаимодействием оксидов активных металлов с водой

$$BaO + H_2O = Ba(OH)_2$$

4. Действием наиболее активных металлов на воду

$$2Na + 2H_2O = H_2 + 2NaOH$$

Соли могут быть получены:

1. Действием металла на кислоту

$$Zn + H_2SO_4 = H_2 + ZnSO_4$$

2. Взаимодействием кислоты с основанием

$$HNO_3 + KOH = H_2O + KNO_3$$

3. Действием кислоты на оксид металла

$$CuO + H_2SO_4 = H_2O + CuSO_4$$

4. Взаимодействием двух солей (реакция ионного обмена)

$$BaCl_2 + Na_2CO_3 = BaCO_3 + 2NaCl$$

5. Действием кислоты на соль

$$CaCO_3 + 2HCl = H_2O + CO_2 + CaCl_2$$

6. Непосредственным соединением металла с неметаллом

$$Fe + S = FeS$$

7. Соединением оксида металла с оксидом неметалла

$$CaO + SO_3 = CaSO_4$$

8. Действием оксида неметалла на основание

$$Ca(OH)_2 + CO_2 = H_2O + CaCO_3$$

9. Взаимодействием металла с солью другого металла

$$Fe + CuSO_4 = Cu + FeSO_4$$

В некоторых случаях образуются кислые или основные соли.

Кислые соли получаются:

1. При неполном замещении иона водорода в многоосновной кислоте (избыток кислоты)

$$Ba(OH)_2 + 2H_3PO_4 = 2H_2O + Ba(H_2PO_4)_2$$

2. Действием многоосновной кислоты на среднюю соль

$$K_2SO_4 + H_2SO_4 = 2KHSO_4$$

Основные соли получаются:

1. При неполной нейтрализации основания кислотой (недостаток кислоты)

$$Fe(OH)_3 + HCl = H_2O + Fe(OH)_2Cl$$

2. При взаимодействии средней соли с основанием

$$Bi(NO_3)_3 + 2KOH = Bi(OH)_2NO_3 + 2KNO_3$$

Кислые и основные соли могут образоваться также при гидролизе средних солей.

Разумеется, здесь приведены только основные случаи химических реакций получения кислот, оснований и солей.

Упражнения

Реакции, протекающие с образованием газов

1. Написать в молекулярной и ионной форме уравнения реакций:
1) * сульфида железа (II) с соляной кислотой;
2) сульфида сурьмы (III) с соляной кислотой;
3) силицида магния с серной кислотой;
4) фосфида кальция с азотной кислотой;
5) карбида кальция с водой;
6) нитрида магния с водой;
7) арсенида цинка с соляной кислотой;
8) карбида алюминия с водой,
9) карбоната калия с соляной кислотой;
10) сульфата аммония с едким кали;
11) карбоната кальция с азотной кислотой.

Реакции, протекающие с образованием и растворением осадков

При составлении уравнений реакций с образованием осадков необходимо руководствоваться данными о растворимости солей (приложения 3 и 4).

2. Написать в молекулярной и ионной форме уравнения реакций:
1) хлорида железа (III) с фосфатом натрия;
2) хлорида бария с хроматом калия;

---

* Звездочкой обозначены упражнения, к которым даны решения в конце книги.

3) сульфата железа (II) с едким кали;
4) хлорида стронция с серной кислотой;
5) нитрата кобальта (II) с гидроокисью бария;
6) бромида марганца (II) с сульфидом аммония;
7) нитрата свинца с сероводородом;
8) сульфата натрия с нитратом серебра;
9) хлорида титана (IV) с нитратом серебра;
10) хлорида висмута (III) с сероводородом;
11) сульфида натрия с сульфатом никеля;
12) нитрата свинца с хлоридом натрия;
13) хлорида алюминия с сульфатом серебра;
14) фосфата натрия с сульфатом алюминия;
15) хлорида железа (II) с фосфатом кальция.

3. Написать ионные уравнения образования нерастворимых солей, которые могут получиться при взаимодействии растворов солей, взятых попарно: KCl, Na_3PO_4, $(NH_4)_2S$, $CuSO_4$, $Ba(NO_3)_2$, $AgNO_3$.

4. Выразить ионными уравнениями реакции:

$$2BiCl_3 + 3H_2S \rightarrow \downarrow Bi_2S_3 + 6HCl$$

$$AlCl_3 + Na_2HPO_4 + NH_4OH \rightarrow \downarrow AlPO_4 + 2NaCl + NH_4Cl + H_2O$$

5. Закончить уравнения следующих реакций:

$$Cr^{3+} + Ba(OH)_2 \rightarrow \downarrow Cr(OH)_3 + Ba^{2+}$$

$$Co^{2+} + H_2S \rightarrow \downarrow CoS$$

6.** Объяснить, при какнх условиях происходит образование и растворение осадков.

7. На основании значеннй величин произведеиия растворимости объяснить, почему в разбавленной соляной кнслоте ZnS растворяется, а HgS не растворяется.

Реакции, протекающие с образованием слабых электролитов

8. Написать в молекулярной и ионной форме уравнения реакций (в растворах) между следующими веществами:
1)* фосфорной кислотой и гидроксидом кальция;
2) гидросульфатом натрия и едким натром;
3) сернистой кислотой и едким кали;
4) гидро-арсенитом натрия (однозамещенным) и едким кали;
5) гидрокарбонатом кальция и гидроксидом кальция;
6) гидроксидом алюминия и серной кислотой;
7) силицидом натрия и соляной кислотой;
8) гидрокарбонатом кальция и бромистоводородной кислотой;
9) уксуснокислой основной солью алюминия и уксусной кислотой;
10) сернокислой основной солью хрома и серной кислотой;
11) цианидом натрия и серной кислотой;
12) оксалатом калия и азотной кислотой;
13) хлоридом аммония и гидроксидом лития;
14) гидроксидом кальция и диоксидом углерода.

9. Составить уравнеиия, в которых равновесие смещается в сторону образования следующих слабых электролитов: HCN, H_2SiO_3, H_3BO_3.

10.** Написать уравнения реакций гидролиза и указать реакцию среды в растворе каждой соли:

1) сульфида рубидня; 2) ортофосфата натрия; 3) сульфата меди; 4) нитрата алюминия; 5) нитрата цинка; 6) хлорнда магния; 7) сульфида хрома; 8) оксалата железа.

** Двумя звездочками при номере обозначены упражнения, к которым даны ответы в конце книги (ч. V).

11. Объяснить, какая соль более полно гидролизуется:

1) $(NH_4)_2CO_3$ или NH_4Cl
2) K_2S или Al_2S_3

12. Какие факторы влияют на смещеиие равновесия при гидролизе той или иной соли?

13. Найти вещества, при взаимодействии водных растворов которых реакции между ними могли бы быть выражены следующими ионными уравнениями:

1) $C_2H_3O_2^- + H^+ = HC_2H_3O_2$
2) $H^+ + OH^- = H_2O$
3) $NH_4^+ + OH^- = NH_3 + H_2O$

14. Закончить следующие уравнения:

1) $CN^- + HCl = HCN + Cl^-$
2) $Be(OH)_2 + 2H^+ = 2H_2O + Be^{2+}$

15. Имея в виду возможность гидролиза получаемых продуктов, закончить уравнения:

1) $Al_2(SO_4)_3 + K_2S \rightarrow$
2) $FeCl_3 + (NH_4)_2S \rightarrow$
3) $K_2CO_3 + Fe_2(SO_4)_3 \rightarrow$

16. С помощью каких реакций с кислотами или основаниями нижеперечисленные осиовные и кислые соли могут быть переведены в средние?

1) $MgOCl_2$
2) $Cu_2(OH)_2CO_3$
3) $BiONO_3$
4) Na_2HPO_4
5) $Cr_2(OH)_4SO_4$
6) NaH_2AsO_4
7) $Fe(OH)(C_2H_3O_2)_2$
8) $Ca(H_2PO_4)_2$

17. Написать уравнения реакций нейтрализации соответствующих оснований кислотами с получением следующих солей:

1) фосфата кальция;
2) нитрата алюминия;
3) арсената кальция;
4) сульфата цинка;
5) карбоиата калия.

18. Написать уравиения реакций неполной нейтрализацин оснований кислотами (образуются кислые соли):

1) $Ca(OH)_2 + H_3PO_4 \rightarrow$
2) $NaOH + H_3PO_4 \rightarrow$
3) $KOH + H_2SO_4 \rightarrow$
4) $NaOH + H_2CO_3 \rightarrow$

19. Написать уравнения реакций образования основных солей:

1) $Bi(OH)_3 + HNO_3 \rightarrow$
2) $Bi(NO_3)_3 + NaOH \rightarrow$
3) $Fe(OH)_3 + HCl \rightarrow$
4) $Mg(OH)_2 + HCl \rightarrow$

20. Закончить уравиения реакций образования средних, кислых и основных солей между следующнми кислотами и основаниями:

1) $Mg(OH)_2 + H_3PO_4 \rightarrow Mg_3(PO_4)_2$
2) $Cr(OH)_3 + H_2SO_4 \rightarrow CrH(SO_4)_2$
3) $Zn(OH)_2 + H_3AsO_4 \rightarrow Zn_2(OH)AsO_4$
4) $Mg(OH)_2 + H_4SiO_4 \rightarrow Mg_3(OH)_2SiO_4$
5) $Ca(OH)_2 + H_2CO_3 \rightarrow Ca(HCO_3)_2$

21. Написать в молекулярной и ионной форме уравнения реакций:
1) роданида кобальта (II) с роданидом аммония $[Co(CNS)_4]^{2-}$;
2) цианида калия с цианидом никеля, $[Ni(CN)_4]^{2-}$;
3) хлорида меди (II) с гидроксидом аммония, $[Cu(NH_3)_4]^{2+}$;
4) сульфата кадмия с аммиаком, $[Cd(NH_3)_4]^{2+}$;
5) иодида серебра с тиосульфатом натрия, $[Ag(S_2O_3)_2]^{3-}$;
6) хлорида кадмия с цианидом калия, $[Cd(CN)_4]^{2-}$.

22. Зная, что комплексообразователями являются ионы Ag^+, Co^{3+}, Cr^{3+}, Pt^{4+}, определить заряд следующих комплексных ионов:

$$[Ag(CN)_2],\ [Co(CN)_6],\ [Cr(NH_3)_5Cl],\ [PtCl_6]$$

23. Определить заряд комплексообразователя в следующих соединениях:

1) $[NH_4]Br$
2) $[Cu(NH_3)_4]SO_4$
3) $K_2[PtCl_6]$

24. Определить координационное число и заряд комплексообразователя в следующих соединениях:

1) $[Ag(NH_3)_2]NO_3$
2) $[Pt(NH_3)_4]Cl_2$
3) $K_4[Mo(CN)_7]$
4) $K_3[TaCl_8]$
5) $K_5[ZrF_9]$

25. Написать структурные формулы:
1) аммиаката;
2) кристаллогидрата;
3) карбоиила;
4) полигалогенида;
5) полисульфида.

26. Написать следующие формулы в виде комплексных соединений:

1) $2KCl \cdot PtCl_4$
2) $CrCl_3 \cdot 6H_2O$
3) $Co(CN)_3 \cdot 3KCN$
4) $CuSO_4 \cdot 5H_2O$

27. Написать уравнения диссоциации на ионы следующих солей:

1) $KMgCl_3$
2) $Na_3[Ag(S_2O_3)_2]$
3) $K_2[Cd(CN)_4]$
4) $Na_3[Co(NO_2)_6]$
5) $[Cr(H_2O)_4Cl_2]Cl$

28. Объяснить, почему раствор комплексной соли $K_2[Cd(CN)_4]$ с сероводородом образует осадок, а со щелочью не образует.

29. Написать выражения для констант нестойкости следующих ионов:

1) $[Fe(CN)_6]^{3-}$
2) $[Cr(NH_3)_6]^{3+}$
3) $[Ag(S_2O_3)_2]^{3-}$

30. В чем заключается изомерия комплексных соединений **.
1) гидратиая;
2) ионизационная;
3) координациоиная;
4) *цис — транс*;
5) зеркальная.

---

* В скобках указаны комплексные ионы, в сторону образования которых смещаются равновесия реакций.

** См. Б. В. Некрасов. Курс общей химии. Госхимиздат, 1962, стр. 807—811.

Часть II

ОКИСЛИТЕЛЬНО-ВОССТАНОВИТЕЛЬНЫЕ РЕАКЦИИ

I. КАЧЕСТВЕННАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА ОКИСЛИТЕЛЬНО-ВОССТАНОВИТЕЛЬНЫХ РЕАКЦИЙ

Окисление и восстановление. Связь с периодическим законом Д. И. Менделеева

Окислительно-восстановительные процессы принадлежат к числу наиболее распространенных химических реакций и имеют огромное значение в теории и практике.

Окисление — восстановление — один из важнейших процессов природы. Дыхание, усвоение углекислого газа растениями с выделением кислорода, обмен веществ и ряд биологических процессов в основе своей являются окислительно-восстановительными реакциями.

Сжигание топлива в топках паровых котлов и двигателях внутреннего сгорания, электролитическое осаждение металлов, процессы, происходящие в гальванических элементах и аккумуляторах, включают реакции окисления — восстановления.

Получение простых веществ, например железа, хрома, марганца, никеля, кобальта, вольфрама, меди, серебра, цинка, серы, хлора, иода и т. д., и ценных химических продуктов, например аммиака, щелочей, сернистого газа, азотной, серной и других кислот, основано на окислительно-восстановительных реакциях.

Производство строительных материалов, пластических масс, удобрений, медикаментов и т. д. было бы невозможно без использования окислительно-восстановительных процессов.

На процессах окисления — восстановления в аналитической химии основаны методы объемного анализа: перманганатометрия, иодометрия, броматометрия и другие, играющие важную роль при контролировании производственных процессов и выполнении научных исследований.

Человечество давно пользовалось окислительно-восстановительными реакциями, вначале не понимая их сущности. Лишь в XVII—XVIII вв. были сделаны попытки как-то обобщить полученные

результаты и создать теорию окислительно-восстановительных процессов.

Первой получившей широкое распространение теорией явилась выдвинутая в 1723 г. Шталем теория флогистона (от греческого слова флогистос, что значит горючий). Согласно этой теории, все тела, способные гореть, содержат особое вещество — флогистон, который из них удаляется при горении. Так, например, согласно теории Шталя, при накаливании железа на воздухе флогистон удаляется, а металл превращается в «землистое вещество» — окалину. Добавляя к окисленному веществу (окалине) флогистон, содержащийся в богатом им материале, например угле, можно получить чистый металл.

К концу XVIII в. получила завершение кислородная теория, согласно которой окисление — это процесс соединения вещества с кислородом:

$$2Cu + O_2 = 2CuO$$

восстановление — отнятие от него кислорода:

$$CuO + H_2 = Cu + H_2O$$

Однако с развитием науки накопилось много фактов, которые не могли быть объяснены с точки зрения кислородной теории: огромное число окислительно-восстановительных процессов, протекающих при электролизе, соединение металлов с хлором, бромом, серой и подобными им элементами, восстановление металлов из их бескислородных соединений, например:

$$Mg + CuCl_2 = Cu + MgCl_2$$

и др.

Наконец, к концу XIX и началу XX в. на смену кислородной теории пришла более совершенная — электронная теория окислительно-восстановительных процессов. Разработкой и распространением электронной теории окисления — восстановления у нас успешно занимались Л. В. Писаржевский, Я. И. Михайленко, А. М. Беркенгейм и др.

Современная теория окисления — восстановления основана на следующих основных положениях:

Окисление — это процесс отдачи электронов атомом, молекулой или ионом. Если атом отдает свои электроны, то он приобретает положительный заряд, например

$$Ca - 2e^- \rightarrow Ca^{2+}$$

Если отрицательно заряженный ион, например S^{2-}, отдает 2 электрона, то он становится нейтральным атомом:

$$S^{2-} - 2e^- \rightarrow S$$

Если положительно заряженный ион отдает электроны, то величина его заряда увеличивается соответственно числу отдаваемых электронов:

$$Sn^{2+} - 2e^- \rightarrow Sn^{4+}$$

Восстановление — это процесс присоединения электронов атомом, молекулой или ионом. Если атом присоединяет электроны, то он превращается в отрицательно заряженный ион:

$$S + 2e^- \rightarrow S^{2-}$$

Если положительно заряженный ион принимает электроны, то величина его заряда уменьшается, например

$$Fe^{3+} + e^- \rightarrow Fe^{2+}$$

или он переходит в нейтральный атом:

$$Fe^{3+} + 3e^- \rightarrow Fe$$

Окислителем является атом, молекула или ион, принимающий электроны.

Восстановителем является атом, молекула или ион, отдающий электроны.

Следует помнить, что рассмотрение окисления — восстановления как процесса отдачи и принятия электронов одних атомов или ионов другим (ионная связь) не всегда отражает истинное положение, так как в большинстве случаев происходит не перенос электронов, а только смещение электронного облака связи от одного атома или иона к другому (ковалентная связь).

Поэтому правильнее говорить об изменении электронной плотности у восстановителя и окислителя.

В окислительно-восстановительных реакциях электронная плотность при восстановлении увеличивается, а при окислении уменьшается.

Таким образом, сущность окислительно-восстановительной реакции состоит в уменьшении электронной плотности (обеднении электронами) восстановителя и увеличении электронной плотности (обогащении электронами) окислителя.

Перераспределение электронной плотности (перестройка электронных орбиталей и изменение электронного состояния участвующих веществ) приводит к образованию новых веществ с присущим им строением и химическими свойствами.

Для составления уравнений окислительно-восстановительных реакций не имеет существенного значения, какая связь при этом образуется — ионная или ковалентная. Поэтому для простоты говорят о присоединении или отдаче электронов независимо от типа связи.

Окислитель во время реакции восстанавливается, а воестановитель окисляется. Окисление невозможно без одновременно про-

текающего восстановления, и наоборот: восстановление одного вещества невозможно без одновременного окисления другого. Поэтому каждая реакция, сопровождающаяся перемещением электронов, является единством двух противоположных процессов — окисления и восстановления. Такие реакции в настоящее время принято называть окислительно-восстановительными.

Чтобы составить уравнение окислительно-восстановительной реакции, необходимо знать, от каких из участвующих в реакции атомов, молекул или ионов и к каким атомам, молекулам или ионам переходят электроны и в каком количестве. Это можно установить, руководствуясь периодическим законом Д. И. Менделеева, зная строение атомов и молекул и величины ионизационных и окислительно-восстановительных потенциалов (приложения 5 и 6), сродства к электрону и электроотрицательности.

Переход нейтральных атомов в ионное состояние. При химических реакциях атомное ядро остается без изменения. Химические свойства атомов связаны со структурой их электронных орбиталей. При этом решающую роль играют электроны, находящиеся на внешнем электронном уровне атома. Влияние на свойства атомов (и ионов) электронов второго и третьего снаружи уровней сказывается значительно слабее.

Как известно, электронная оболочка атома состоит из нескольких энергетических уровней (их обозначают буквами K, L, M, N, O, P и Q). Максимальное число возможных электронов на энергетическом уровне определяется формулой:

$$N = 2n^2,$$

где N — максимальное число электронов на данном уровне, n — номер уровня.

Так, первый, ближайший к ядру, уровень K ($n = 1$) может содержать не более 2 электронов, второй уровень L ($n = 2$) не более 8, третий уровень M ($n = 3$) не более 18, четвертый уровень N ($n = 4$) не более 32 и т. д. Больше 32 электронов ни на одном из уровней не содержится. Число электронов на внешнем уровне не может превышать 8, а на предпоследнем 18.

Изучение атомных спектров показало, что электроны на одном энергетическом уровне находятся в разных энергетических состояниях с близким, но отличающимся запасом энергии. Таким образом, каждый энергетический уровень подразделяется на несколько квантовых подуровней энергии, причем число подуровней в каждом уровне равно номеру уровня, т. е. на 1-м уровне (2 электрона) только 1 подуровень (*s*-подуровень); на 2-м уровне (8 электронов) 2 подуровня: *s*-подуровень — 2 электрона и *p*-подуровень — 6 электронов; на 3-м уровне (18 электронов) 3 подуровня: *s*-подуровень — 2 электрона, *p*-подуровень — 6 электронов и *d*-подуровень — 10 электронов; на 4-м уровне (32 электрона) 4 подуровня: *s*-подуровень — 2 электрона, *p*-подуровень — 6 электронов, *d*-подуровень — 10 электронов и *f*-подуровень — 14 электронов.

Все элементы периодической системы Д. И. Менделеева в зависимости от того, на каком подуровне появляется очередной электрон каждого последующего элемента, делятся на *s*-, *p*-, *d*- и *f*-элементы.

В атомах *s*-элементов пополняется электронами подуровень *s* внешнего уровня. К *s*-элементам относятся элементы главных подгрупп I и II групп периодической системы, а также водород и гелий.

В атомах *p*-элементов пополняется электронами подуровень *p* внешнего уровня. К ним относятся элементы главных подгрупп III—VII, а также инертные элементы, кроме гелия.

У *d*-элементов происходит пополнение электронами *d*-подуровня, соседнего с внешним уровнем. К ним относятся элементы побочных подгрупп. На внешнем уровне *d*-элементов находится 2 электрона или реже 1 (у палладия оба внешних электрона находятся на *d*-подуровне).

У *f*-элементов пополняются электроиами *f*-подуровень четвертого уровня у лантанондов и пятого у актиноидов (т. е. третьего снаружи энергетического уровня). К нним относятся лантаноиды и актиноиды. На внешнем уровне у нних имеется 2 электрона, а на предпоследнем 8 или реже 9 электронов.

Так как химические свойства элементов зависят главным образом от самых внешних уровней, то измененне числа электронов на 3-м снаружн уровне проявляется очень слабо и все *f*-элементы по химическим свойствам похожи друг на друга.

Электроны внешнего энергетического уровня (а иногда 2-го и 3-го, считая снаружи) являются валентными. Валентные электроны наиболее удалены от ядра, наименее прочно связаны с ним, легче всего подвергаются внешним воздействиям.

Состав внешнего энергетического уровня атомов элементов периодической системы с возрастанием порядкового номера изменяется периодически. В зависимости от этого и химические свойства элементов изменяются периодически. У элементов, атомы которых имеют сходные структуры и одинаковое число электронов на внешнем уровне, химические свойства оказываются сходными, хотя общее число электронов и заряд ядра у них различны.

Все элементы периодической системы по химическому поведению и физическим свойствам можно разделить на металлы, неметаллы и инертные элементы (благородные газы).

Металлы, как правило, имеют на наружном энергетическом уровне 1, 2 или 3 электрона *.

В периодической таблице элементов к *металлам* относятся все элементы I, II, III групп, элементы IV группы кроме C и Si, V группы кроме N, P, As, побочные группы VI и VII, VIII группа, а также лантаноиды и актиноиды, т. е. в периодической системе подавляющее большинство— 82 элемента — металлы. Металлы в реакциях окисления — восстановления проявляют восстановительные свойства, отдавая свои электроны, переходят в положительно заряженные ионы. Отрицательно заряженных ионов они практически не образуют.

Атомы *неметаллов* на внешнем энергетическом уровне имеют 7, 6, 5, и 4 электрона.

К ним относятся: элементы IV основной подгруппы — углерод и кремний, V основной подгруппы — азот, фосфор и мышьяк, VI — основной подгруппы — O, S, Se, Te, VII основной подгруппы — F, Cl, Br, I, At. К неметаллам относятся, как указано выше, H и B.

Неметаллы в реакциях в зависимости от условий могут принимать электроны (до октета), т. е. выступать в качестве окислителей,

---

* Исключение составляют неметаллы водород и бор, ннертный газ — гелий, а также металлы Ge, Sn, Pb, Sb, Bi, Po, которые на наружном уровне имеют 4, 5 и 6 электронов.

и отдавать электроны, т. е. быть восстановителями. Неметаллов в периодической таблице всего 16.

Инертные элементы (благородные газы) — это 6 элементов периодической системы: He, Ne, Ar, Kr, Xe, Rn. Для них характерна устойчивость внешних энергетических уровней (у He на внешнем уровне 2 электрона, у остальных инертных элементов по 8), что обусловливает их химическую инертность. В обычных условиях атомы инертных элементов не принимают и не отдают электронов, т. е. не проявляют ни окислительных, ни восстановительных свойств.

В последнее время установлено, что и эти элементы образуют химические соединиения. Помимо кристаллогидратов, например $Ne \cdot 6H_2O$, $Ar \cdot 6H_2O$, получены $Ar \cdot 3C_6H_5OH$, $Rn \cdot 3Cl \cdot C_6H_4OH$, а также соединения Ar, Kr и Xe с хинолином.

В 1962 г. Бартлетт показал, что ксенон окисляется PtF_6, образуя соединение $Xe^+[PtF_6]^-$.

Другим исследователям прямым взаимодействием F_2 с Xe удалось получить XeF_6, XeF_4 и XeF_2.

Устаиовлено, что с фтором реагирует и радон.

В малых периодах периодической системы с возрастанием порядкового номера число электронов на внешнем уровне непрерывно увеличивается; в связи с этим металлические свойства — способность к отдаче внешних электронов — ослабляются, а неметаллические свойства — способность к принятию внешних электронов — увеличиваются.

Каждый период периодической системы (кроме первого) начинается с типичного металла и заканчивается благородным газом.

В больших периодах отдача и принятие электронов в общем происходит так же, как и в малых периодах, с той лишь разницей, что металлические свойства ослабевают гораздо медленнее, так как в них происходит пополнение электронами не последнего электронного слоя, а предпоследнего, у лантаноидов и актиноидов, расположенных в 6-м и 7-м периодах, даже третьего энергетического уровня, считая от внешнего. Поэтому в 4-м периоде все элементы первой половины периода имеют на внешнем уровне 2 (реже 1) электрона и характеризуются преобладанием металлических свойств.

У элементов второй половины 4-го периода (начиная с Cu и кончая Br) число электронов на внешнем уровне растет постепенно, как и в малых периодах, и, следовательно, металлические свойства постепенно ослабляются, неметаллические усиливаются.

В пределах главных подгрупп по мере увеличения порядкового номера элемента число электронных уровней у атомов возрастает, внешние электроны располагаются на сравнительно большем расстоянии от ядра, а потому способность их в реакциях переходить к другим атомам, как правило, усиливается; способность же присоединять к себе электроны других атомов ослабляется.

При столкновении или при сближении нейтральных атомов один атом принимает электроны, другой их отдает. Атом, отдающий электроны, может перейти в состояние положительно заряженного

иона; атом, принимающий электроны, — в состояние отрицательно заряженного иона. Например:

$$2Na + Cl_2 \rightarrow 2Na^+ + 2Cl^-$$

$$Ba + S \rightarrow Ba^{2+} + S^{2-}$$

$$2Al + 3Br_2 \rightarrow 2Al^{3+} + 6Br^-$$

Положительно заряженные ионы образуют атомы всех элементов, за исключением инертных элементов * и фтора.

Если на внешнем уровне атома имеется один электрон и атом относится к *s*-элементам, то он отдает, как правило, только один электрон и переходит в состояние однозарядного положительного иона. Так, щелочные металлы образуют только однозарядные ионы: Li^+, Na^+, K^+, Rb^+, Cs^+, Fr^+.

Если на внешнем уровне атома имеется два электрона и атом относится к *s*-элементам, то, как правило, он отдает сразу два электрона и образует двухзарядный положительный ион. Так, атомы II группы периодической системы элементов (четный ряд) образуют ионы Be^+, Mg^{2+}, Ca^{2+}, Sr^{2+}, Ba^{2+}, Ra^{2+},

Если внешний энергетический уровень атома состоит из трех, пяти или семи электронов и атом относится к *p*-элементам, то он может отдавать последовательно от 1 до 7 электронов.

Атомы, внешний уровень которых состоит из трех электронов, могут отдавать один, два и три электрона. Так, алюминий образует ион Al^{3+}, индий — ионы In^+, In^{2+}, In^{3+}, таллий — ионы Tl^+ и Tl^{3+}.

Атомы, внешний уровень которых состоит из пяти или семи электронов, как, например, азот и хлор, образуют несколько ионов **.

У атомов, внешний уровень которых состоит из четного числа (четырех, шести или восьми) электронов, электроны отрываются парами. Например, атом олова, внешний энергетический уровень которого состоит из четырех электронов, образует ионы Sn^{2+} и Sn^{4+}.

У *d*-элементов в первую очередь отрываются электроны внешнего уровня, затем электроны соседнего с внешним уровня, пока в нем не останется восемь электронов.

У *f*-элементов (лантаноиды и актиноиды) в первую очередь отрываются электроны внешнего уровня, затем соседнего с внешним и, наконец, третьего, считая от внешнего уровня. Лантаноиды, как правило, образуют трехзарядные ионы. Кроме того, Ce, Pr, Nd и Tb в некоторых соединениях образуют четырехзарядные ионы, а Sm, Eu и Gd — двухзарядные ионы.

Актиноиды в соединениях могут проявлять следующие валентности: Th — 3, 4; Pa — 3, 4, 5; U — 3, 4, 5, 6; Np — 3, 4, 5, 6; Pu —

* В определенных условиях инертные элементы также могут образовать положительно заряженные ионы.

** Элементарные ионы в свободном состоянии известны типов $Э^-$, $Э^{2-}$, $Э^+$, $Э^{2+}$, $Э^{3+}$, $Э^{4+}$. Например, в растворе мы имеем ионы NO_2^-, NO_3^-, SO_3^{2-}, SO_4^{2-}, CrO_4^{2-}, MnO_4^-, в не N^{3+}, N^{5+}, S^{4+}, S^{6+}, Cr^{6+}, Mn^{7+}.

3, 4, 5, 6; Am — 2, 3 (4), 5, 6; Cm — 3, 4; Bk — 3, 4; Cf — 3; Es — 3; Fm — 3; Md — 3.

Отрицательно заряженные ионы образуются за счет того, что атомам, внешний уровень которых состоит из пяти, шести и семи электронов (неметаллы), легче присоединить еще несколько электронов до восьми на внешнем уровне, чем отдать их. Например:

$$Na + F \rightarrow Na^+ + F^-$$
$$2K + Se \rightarrow 2K^+ + Se^{2-}$$
$$Sr + Cl_2 \rightarrow Sr^{2+} + 2Cl^-$$

Атомы, внешний уровень которых содержит один, два и три электрона, отрицательно заряженных ионов не образуют *. Чтобы пополнить свой наружный слой до восьми, они должны притянуть пять, шесть и семь электронов, что, естественно, труднее, чем потерять один, два, три электрона.

Нетрудно установить, что

а) наиболее энергично притягивают электроны, при прочих равных условиях, те атомы, внешний уровень которых состоит из семи электронов, т. е. те атомы, которым до полного заполнения внешней электронной оболочки достаточно притянуть один избыточный электрон;

б) наименее энергично притягивают электроны те нейтральные атомы, внешний уровень которых состоит из четырех электронов, т. е. атомы, которым для образования октета необходимо еще четыре электрона;

в) чем больше радиус атома, тем избыточные электроны удерживаются слабее.

Следует еще раз подчеркнуть, что положительно заряженные ионы образуют металлы; отрицательно заряженные ионы образуют неметаллы; атомы инертных газов в обычных условиях ни положи-

Таблица 9

Изменение числа электронов на внешнем уровне атомов в процессе реакций окисления — восстановления

Элемент	Порядковый номер	Строение электронной оболочки атома	Ион	Строение электронной оболочки иона
Na	11	2:8:1	Na^+	2:8
Mg	12	2:8:2	Mg^{2+}	2:8
Al	13	2:8:3	Al^{3+}	2:8
Si	14	2:8:4		
P	15	2:8:5		
S	16	2:8:6	S^{2-}	2:8:8
Cl	17	2:8:7	Cl^-	2:8:8
Ar	18	2:8:8		

* Исключенне составляют водород и бор, которые образуют отрицательно заряженные ноны.

тельно, ни отрицательно заряженных ионов не образуют (табл. 9, 10).

Таблица 10

Окислительно-восстановительная способность атомов и ионов

Атом или ион	Строение электронной оболочки	Максимальное число	
		отдаваемых электронов	приобретаемых электронов
Na	2:8:1	1	0
Na^+	2:8	0	1
Mg	2:8:2	2	0
Mg^{2+}	2:8	0	2
Al	2:8:3	3	0
Al^{3+}	2:8	0	3

Энергия ионизации и сродство к электрону. В химических реакциях поведение атомов и ионов в значительной мере зависит от того, насколько прочно у них электроны удерживаются на своих уровнях. Электроны связаны с ядром энергией, величина которой зависит от того, на каком уровне расположены электроны. Чем выше уровень, на котором находится электрон, тем меньше энергия связи.

Чтобы оторвать электрон от ядра, нужно затратить энергию, превышающую энергию связи. Мерой энергии электронов в различных атомах может служить *энергия ионизации (потенциал ионизации)*, т. е. то количество энергии, которое необходимо затратить, чтобы оторвать электрон от атома и удалить его из сферы влияния положительно заряженного ядра. Величины потенциалов ионизации определены различными методами и приведены в приложении 5.

Потенциалы ионизации выражают в электронвольтах (*эв*) или в *кдж/г-атом*. Различают потенциалы ионизации первого электрона (I_1) (т.е. количество энергии, необходимое для отрыва от атома первого электрона), второго электрона (I_2) (т. е. количество энергии, необходимое для отрыва электрона от одновалентного положительного иона), третьего электрона (I_3) и т. д.

Потенциал ионизации зависит в основном от величины заряда ядра и радиуса атома. Чем больше радиус атома, тем слабее притягивается электрон к ядру, а следовательно, и меньше энергии необходимо затратить на отрыв электрона и превращение атома в положительный ион. Потенциалы ионизации для элементов второго периода приведены в табл. 11.

Из таблицы видно, что наиболее трудно первый электрон отрывается от атома инертного элемента, имеющего стабильные, законченные энергетические уровни. Второй электрон труднее всего оторвать от атомов элементов I группы, третий — от атомов элементов II группы, так как в этих случаях отрываемый электрон принадлежит к законченному энергетическому уровню. Наоборот, очень легко отрывается первый электрон от атомов щелочных металлов, у которых он является единственным валентным электроном, дающим начало новому электронному слою.

Таблица 11

Потенциалы ионизации I_1 и радиусы атомов элементов второго периода

Элемент	Li	Be	B	C	N	O	F	Ne
Радиус атома, Å	1,55	1,13	0,91	0,77	0,71	0,66	0,64	1,60
Энергия ионизации, *эв*	5,39	9,32	8,29	11,26	14,53	13,61	17,41	21,56

Если у атомов легче всего отрывается первый электрон, то для каждого следующего электрона энергия ионизации растет, так как свободный заряд иона, притягивающего электроны, при этом увеличивается. Поэтому всегда $I_1 < I_2 < I_3 < I_4$ и т. д.

В периодах, как правило, ионизационный потенциал увеличивается слева направо, при этом восстановительные свойства элементов (атомов) уменьшаются, а окислительные возрастают.

В пределах одной и той же главной подгруппы (как правило) электрон связан тем слабее, чем больше порядковый номер элемента. Это видно из энергий ионизации щелочных металлов (табл. 12).

Таблица 12

Потенциалы ионизации I_1 щелочных металлов

Элемент	Li	Na	K	Rb	Cs	Fr
Радиус атома, Å	1,55	1,89	2,36	2,48	2,68	2,80
Энергия ионизации, *эв*	5,39	5,14	4,34	4,17	3,89	—

Величина энергии ионизации зависит не только от заряда ядра и радиуса атома, но и от воздействия, вызванного волновыми свойствами электронов. Так, энергия ионизации элементов в побочных подгруппах периодической системы меняется незакономерно и с ростом заряда она обычно не уменьшается, как в главных подгруппах, а растет.

Различное изменение потенциалов ионизации главных и побочных подгрупп можно объяснить следующим образом.

У атомов элементов главных подгрупп по мере увеличения порядкового номера увеличивается радиус атома, т. е. расстояние отрываемых электронов от ядра, а следовательно, ослабляется связь этих электронов с ядром и поэтому уменьшаются потенциалы ионизации.

Кроме того, у *s*- и *p*-элементов на предпоследнем уровне находится 8 (s^2p^6) или 18 ($s^2p^6d^{10}$) электронов, которые сильно экранируют заряд ядра. В этом случае величины потенциалов ионизации обусловливаются состоянием внешних электронов.

У атомов побочных подгрупп (*d*-элементов) наблюдается более сложная зависимость, вследствие того, что у них на последнем уровне находится, как правило, 2 (реже 1) электрона, а соседний с наружным уровень (так называемый *d*-подуровень) является незавершенным, что сказывается (хотя и непоследовательно) на увеличении потенциалов ионизации сверху вниз, так как *d*-электроны слабее экранируют заряд ядра.

В побочных подгруппах при переходе от одного элемента к другому (в порядке увеличения заряда ядра) потенциалы ионизации относительно мало изменяются, так как радиусы их атомов сравнительно медленно уменьшаются.

Наряду с энергией ионизации характерным свойством атома является *сродство к электрону* — величина энергии, выделяемая (или поглощаемая) при соединении атома с электроном, т. е. энергия реакции:

$$E + e^- = E^-,$$

где E — атом, e — электрон; E^- — отрицательный ион.

При присоединении двух и более электронов к атому энергия отталкивания больше, чем энергия притяжения. Поэтому сродство атома к двум и более электронам всегда отрицательно.

Сродство к электрону выражают обычно в электронвольтах (*эв*) или *кдж/г-атом.*

В табл. 13 приведены величины сродства некоторых атомов и молекул к электрону.

Таблица 13

Сродство атомов и молекул к электрону

Атом	*E*, *эв*	Атом	*E*, *эв*	Молекула	*E*, *эв*
H	0,747	P	0,77	H_2	—0,72
Li	0,82	O	1,47	O_2	0,87
Na	0,47	$O + 2e^-$	—6,76	Cl_2	$\leqslant$1,70
Cu	2,4	S	2,33	CO_2	$\sim$3,8
Be	—0,19	$S + 2e^-$	—3,47	NO_2	1,62
Mg	—0,32	Se	1,7		
B	0,33	F	3,58		
Al	0,52	Cl	3,81		
C	1,24	Br	3,54		
Si	1,46	I	3,29		
N	0,05	He	0,19		
$N + 3e^-$	—23,7	Ne	0,57		

Из приведенных данных видно, что атомы галогенов, в особенности фтор и хлор, имеют большое сродство к электрону, т. е. они весьма энергично притягивают недостающие (до октета) электроны.

Наиболее легко присоединяют электроны те атомы, которые имеют на внешнем слое 7, 6, 5 или 4 электрона и достраивают орбиту до восьмиэлектронной, т. е. приобретают конфигурацию инертных

элементов. Наиболее легко отдают электроны те атомы, у которых на внешнем уровне имеется 1, 2, 3 электрона, и после этого остается также восьмиэлектронная оболочка.

Не следует, однако, считать, что атом тем легче присоединяет электроны, чем прочнее удерживает свои собственные электроны, т. е. что сродство к электрону тем больше, чем больше потенциал ионизации I_1. Такой зависимости нет, так как на соотношение величин сродства к электрону и потенциалов ионизации сильно влияет структура электронной оболочки атома. Это можно наблюдать у атомов инертных элементов, потенциал ионизации которых очень велик, так как их энергетические уровни очень устойчивы, однако по той же причине их сродство к электрону очень мало.

Сродство к электрону определяется положением элемента в периодической системе.

В периодах слева направо величины сродства к электрону возрастают, в подгруппах сверху вниз они, как правило, уменьшаются.

Таким образом, потенциал ионизации может служить мерой восстановительной активности элементов; чем меньше потенциал ионизации атома, тем более сильным восстановителем он является, и, наоборот, чем больше потенциал ионизации, тем слабее восстановительная активность атома.

Сродство к электрону служит мерой о к и с л и т е л ь н о й с п о с о б н о с т и атома: чем больше сродство атома к электрону, тем более сильным окислителем он является, так как наиболее легко присоединяет электрон.

Атомы металлов не принимают электроны; напротив, атомы неметаллов способны присоединить электроны. Причем, сродство к электрону у них тем больше, чем ближе к инертному элементу неметалл в периодической системе, т. е. в пределах периода неметаллические свойства усиливаются слева направо.

В реакциях окисления — восстановления отдача каким-либо атомом электрона, т. е. реакция окисления, обязательно должна сопровождаться присоединением электрона к какому-либо другому атому, т. е. реакцией восстановления. Иначе говоря, реакция окисления — восстановления протекает только в том случае, когда суммарный энергетический эффект является положительным, т. е. если в результате перехода электрона от одного атома к другому получится выигрыш энергии.

Разумеется, положительно заряженные ионы обладают сродством к электрону. При присоединении электрона к положительно заряженному иону выделяется энергия в количестве, равном потенциалу ионизации с обратным знаком. Отрицательно заряженные ионы, теряя электроны, приобретают энергию, равную по величине сродству к электрону.

Отсюда можно сделать следующий вывод: реакция может произойти лишь в том случае, если сродство к электрону окислителя больше, чем потенциал ионизации восстановителя.

Для оценки способности элементов к присоединению и отдаче электронов в химии введено понятие *электроотрицательности элемента* (X), под которой понимают сумму потенциала ионизации атома (I) и его сродства к электрону (E), т. е. $X = I + E$.

Ниже приведены величины электроотрицательностей некоторых элементов, причем электроотрицательность лития принята равной единице:

Li — 1	Be — 1,5	B — 2	H — 2,1
Na — 0,9	Mg — 1,2	Al — 1,5	C — 2,5
K — 0,8	Ca — 1	Sc — 1,3	Si — 1,8
Rb — 0,8	Sr — 1	Y — 1,3	Ge — 1,7
Cs — 0,7	Ba — 0,9		Sn — 1,7
			Pb — 1,6

N — 3	O — 3,5	F — 4
P — 2,1	S — 2,5	Cl — 3
As — 2	Se — 2,4	Br — 2,8
Sb — 1,8	Te — 2,1	I — 2,4

Из приведенных данных видно, что относительная электроотрицательность в периоде растет с увеличением номера элемента, в группе, наоборот, — уменьшается.

Чем больше величина электроотрицательности элемента, тем сильнее его окислительные (неметаллические) свойства, и, наоборот, элемент, имеющий наименьшее значение электроотрицательности, наиболее активно проявляет восстановительные свойства.

Пользуясь значениями электроотрицательности элементов, легко определить направление перехода электронов в реакциях, наприме р

$$H_2 + F_2 = 2HF \quad (2e^-)$$

$$2Na + H_2 = 2NaH \quad (2e^-)$$

$$2Al + 3S = Al_2S_3 \quad (6e^-)$$

В первой реакции электроотрицательность водорода 2,1, а фтора 4. Разница между этими величинами относительно велика (4 — 2,1 = = 1,9). Следовательно, при взаимодействии водорода с фтором переход электронов будет направлен от водорода к фтору, т. е. водород окисляется, а фтор восстанавливается.

Во второй реакции электроотрицательность натрия 0,9, а водорода 2,1; поэтому в данном случае водород выступает уже в роли окислителя, т. е. принимает электроны, а натрий, проявляя восстановительные свойства, — отдает их.

В третьей реакции электроны перемещаются от алюминия к сере, так как электроотрицательность алюминия меньше, чем серы.

Валентность и степень окисления. Валентностью элемента называется свойство (или способность) его атомов присоединять к себе (или замещать в молекулах сложных веществ) определенное число атомов другого элемента.

В соединениях с ионной связью валентность равна числу электронов, отданных или присоединенных атомом при превращении его в ион.

Валентность в ковалентных соединениях равна числу электронных пар, участвующих в образовании связи. Следовательно, валентность элемента определяется числом электронов, участвующих в образовании химических связей. Часто валентность элементов сравнивают с валентностью водорода, принятой за единицу. Например, в бромоводороде HBr бром одновалентен; в аммиаке NH_3 азот трехвалентен; в метане CH_4 углерод четырехвалентен. Нередко валентность элементов определяют и из их кислородных соединений. Например, в диоксиде кремния SiO_2 кремний четырехвалентен, в триоксиде хрома CrO_3 хром шестивалентен, в тетраоксиде рутения RuO_4 рутений восьмивалентен.

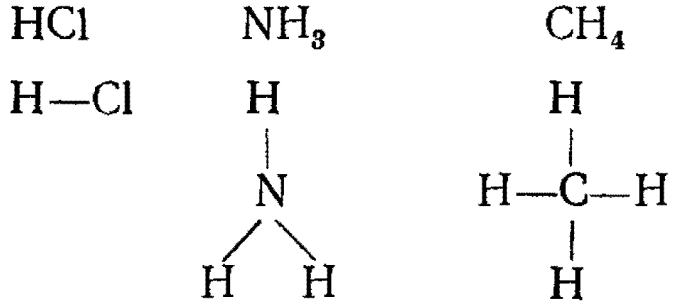
Валентность по водороду меняется от 1 до 4 (HF, SiH_4), а по кислороду от 1 до 8 (Na_2O, OsO_4). Между валентностью B, атомным весом A и эквивалентом $Э$ существует зависимость, выражаемая соотношением:

$$B = \frac{A}{Э}.$$

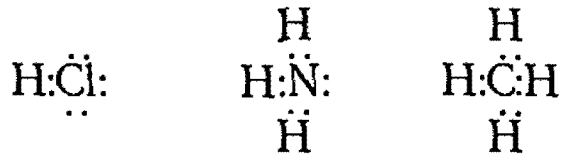
Валентность некоторых элементов — величина постоянная. Так, например, натрий во всех соединениях одновалентен, цинк — двухвалентен, лантан — трехвалентен и т. д. Для целого ряда элементов валентность изменяется в зависимости от условий протекания процесса. Например, олово может быть двух- и четырехвалентным, медь одно-, двух- и трехвалентной, сера двух-, четырех- и шестивалентной.

Нередко валентность для наглядности обозначают соответствующим числом черточек между символами элементов и пользуются структурными формулами. Число черточек равно числу единиц валентности. Атомы в молекуле связываются между собой так, что на определенное число единиц валентности одного элемента приходится такое же число единиц валентности другого элемента.

Приведем примеры структурных формул:

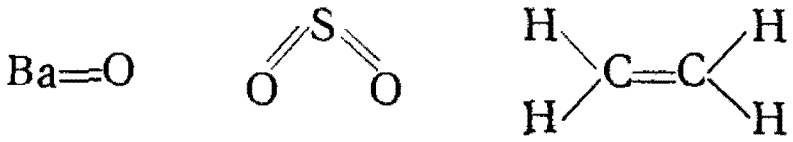


Эти формулы с точки зрения ковалентной связи можно представить и так:



Валентная черточка, принятая в обыкновенных структурных формулах, соответствует одной электронной паре ковалентной связи. Химическая связь между двумя атомами в молекуле, осуществляемая одной парой электронов, называется одинарной (или простой).

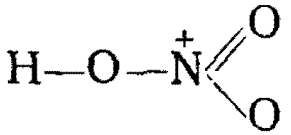
Структурные формулы окиси бария, двуокиси серы и этилена имеют вид:



Здесь связь Ba=O, O=S и C=C является двойной (бинарной).

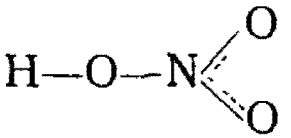
В цианистоводородной кислоте имеется одна тройная связь и одна одинарная, а в ацетилене — одна тройная и две одинарные:

Структурную формулу азотной кислоты изображают так:



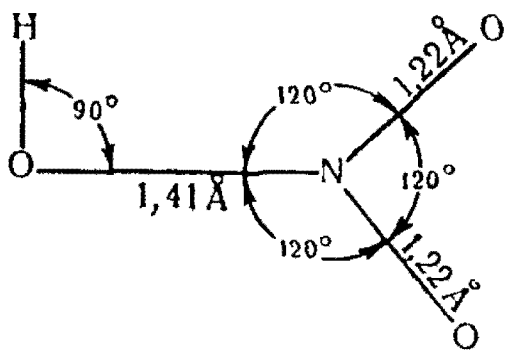
Вследствие перехода электрона от атома азота к атому кислорода у атома азота появляются четыре неспаренных электрона, способных образовать четыре химических связи.

В молекуле азотной кислоты атомы кислорода, связанные только с азотом, равноценны, поэтому и возможность перехода электронов к каждому из них одинакова. Отсюда более точно строение HNO_3 выражает следующая структурная формула:

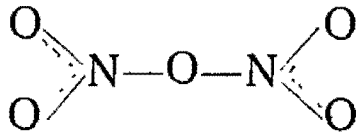


Из этой формулы видно, что четвертая связь разделена поровну между атомами кислорода.

Детальное изучение структуры молекулы HNO_3 показывает, что она имеет следующее строение:



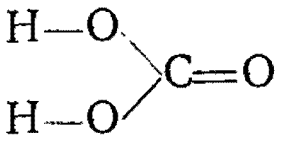
Электронное строение N_2O_5 аналогично HNO_3:



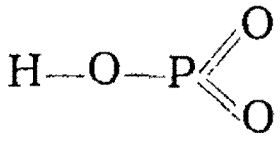
В соединениях, содержащих водород и кислород, атомы водорода, способные в реакциях замещаться на металл, как правило, связаны с центральным атомом не непосредственно, а через кислород. Вокруг центрального атома, обладающего высшей валентностью, пишут столько черточек, каково число, выражающее валентность, после чего через кислород присоединяют атомы водорода, а затем к свободным черточкам, если таковые окажутся, присоединяют атомы кислорода.

Приведем структурные формулы следующих кислот

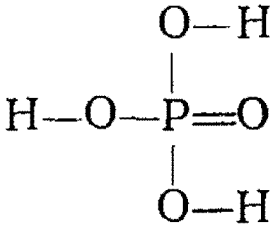
H_2CO_3



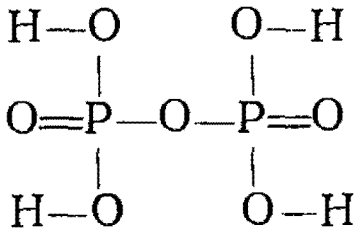
HPO_3



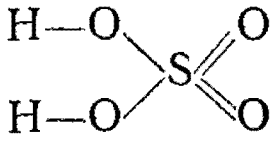
H_3PO_4



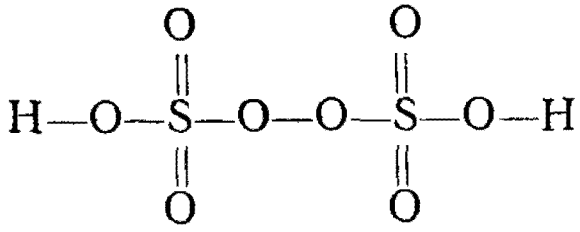
$H_4P_2O_7$



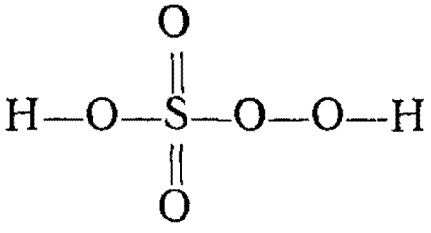
H_2SO_4



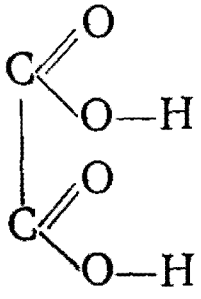
$H_2S_2O_8$



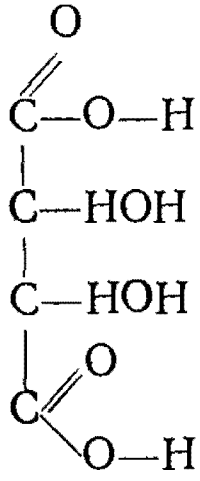
H_2SO_5



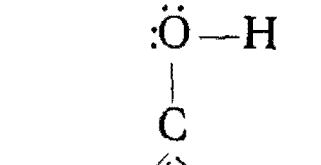
$H_2C_2O_4$



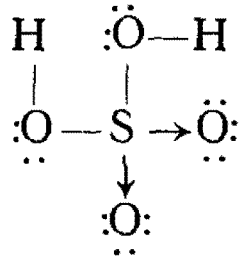
$H_2C_4H_4O_6$



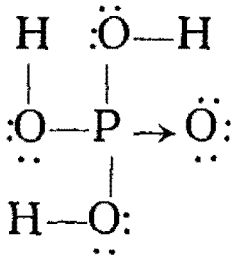
Электронное строение некоторых из этих кислот выразится формулами:



угольная кислота

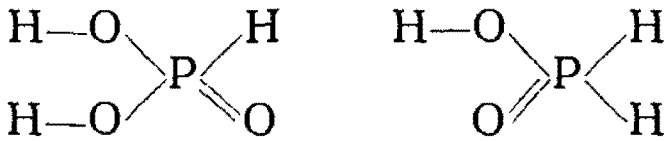


серная кислота



фосфорная ортокислота

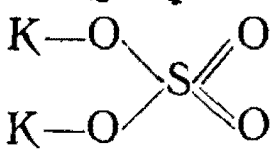
В таких кислотах, как, например, в фосфористой H_3PO_3, фосфорноватистой H_3PO_2 и некоторых других, часть атомов водорода связана непосредственно с центральным атомом:



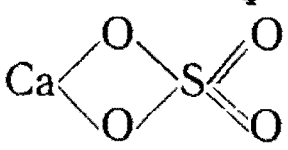
Эти атомы водорода в химических реакциях не замещаются атомами металлов. Этот пример показывает, какое большое значение имеют структурные формулы.

Приведем примеры структурных формул нормальных и кислых солей:

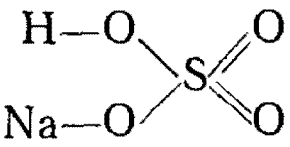
K_2SO_4



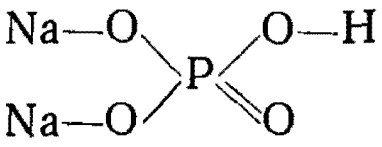
$CaSO_4$



$NaHSO_4$

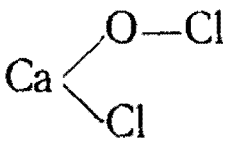


Na_2HPO_4

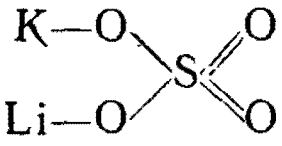


Структурные формулы двойных солей:

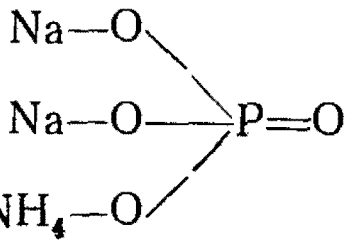
$CaOCl_2$



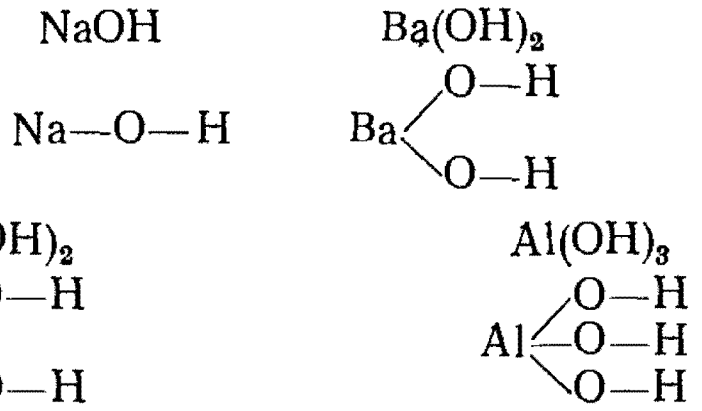
$KLiSO_4$



$Na_2NH_4PO_4$

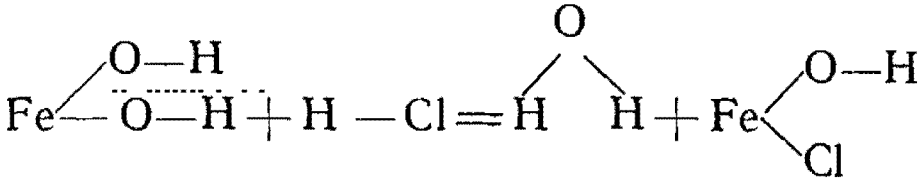


Структурные формулы щелочей и оснований имеют вид:

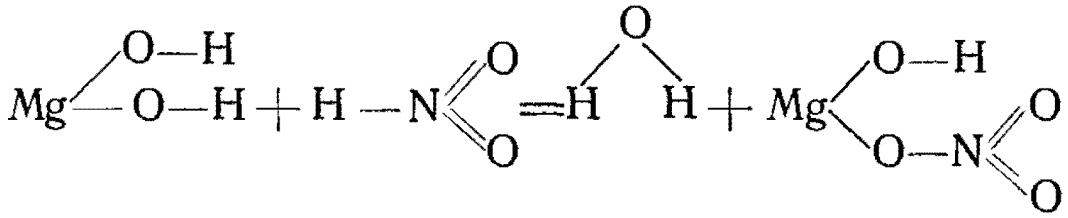


Структурные формулы основных солей, если они образованы при неполной нейтрализации гидроксидов (с валентностью от 2 и выше), можно составить, исходя из структурных формул исходных веществ

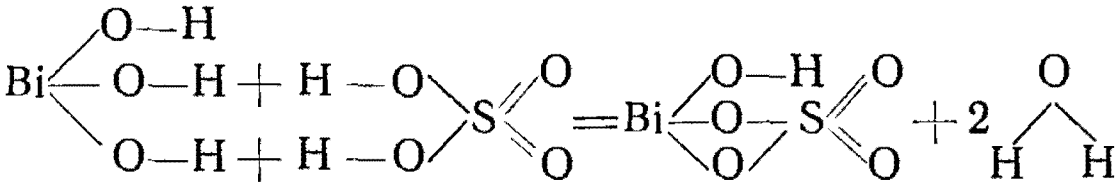
$$Fe(OH)_2 + HCl = H_2O + Fe(OH)Cl$$



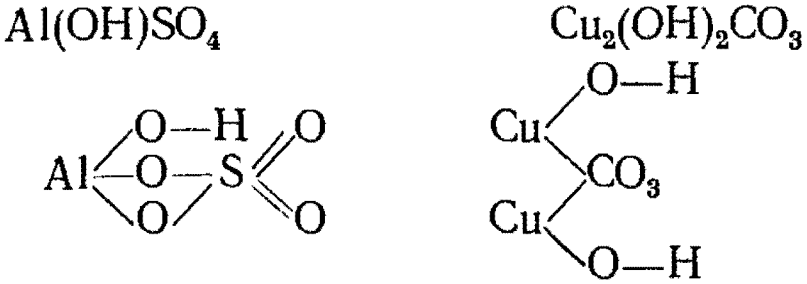
$$Mg(OH)_2 + HNO_3 = H_2O + Mg(OH)NO_3$$



$$Bi(OH)_3 + H_2SO_4 = 2H_2O + Bi(OH)SO_4$$



Структурные формулы основных солей:



Структурные формулы соединений дают более полное представление о рассматриваемых веществах, чем обычные, так как они показывают не только, из каких атомов состоит та или иная молекула, но и как эти атомы связаны между собой *.

Структуру веществ стало возможным изучить на основе теории химического строения веществ А. М. Бутлерова (1861).

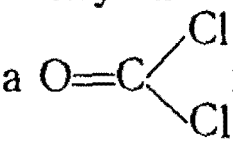
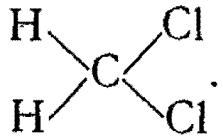
Основываясь на этой теории и периодическом законе Д. И. Менделеева, можно сказать, что химические свойства молекул, проявляющиеся при химических реакциях, определяются природой элементарных составных частей (атомов), количеством их и химическим строением, а также свойствами среды (природа растворителя, агрегатное состояние и др.) и внешними условиями.

Разумеется, молекулы разного состава и строения обладают различными химическими свойствами. Например, водород энергично взаимодействует с газообразным кислородом, тогда как хлороводород окисляется газообразным кислородом лишь при нагревании. Следует учитывать также и то, что на химические свойства молекул оказывает влияние порядок и последовательность соединения атомов между собой. Известны, например, два соединения, молекулы которых имеют химическую формулу C_2H_6O, но различную последовательность связей атомов: $CH_3 — CH_2 — OH$ и $CH_3 — O — CH_3$.

Первое вещество (этиловый спирт) легко реагирует с натрием

$$2CH_3—CH_2—OH + 2Na = H_2 + 2CH_3—CH_2—ONa$$

в то время как второе (диметиловый эфир) совсем не взаимодействует с ним. Объясняется это различным влиянием атомов, непосредственно соединенных с водородом: свойства атома водорода в этиловом спирте (в связи O — H) иные, чем в диметиловом эфире (в связи C — H).

Примером взаимного влияния несоединенных друг с другом атомов могут служить молекулы фосгена и дихлорметана. В молекуле фосгена  под влиянием кислорода (O) атомы хлора (Cl) замещаются значительно легче, чем в дихлорметане  .

Объясняется это также тем, что связи C — Cl в молекуле фосгена имеют иную прочность и характер, чем в молекуле дихлорметана.

Периодический закон Д. И. Менделеева и теория химического строения А. М. Бутлерова дали возможность систематизировать существующие химические соединения и предвидеть многие свойства молекул, исходя из свойств образующих их атомов.

---

* Традиционное структурное изображение молекул часто не точно показывает электронное строение.

Степень окисления. Валентность не учитывает электроотрицательность атомов, соседних с данным, и не имеет знака. Но в соединении электроны, образующие химическую связь, смещены к атому, имеющему бóльшую электроотрицательность, и, следовательно, данный атом приобретает определенный заряд.

Для характеристики атома в молекуле введено понятие о степени окисления. Степень окисления отдельных атомов, образующих молекулу, получается, если заряды атомов распределяются так, что их валентные электроны оказываются принадлежащими более электроотрицательному из них *. Иначе: степень окисления атома в молекуле есть тот электрический заряд, который мог бы возникнуть у атома, если бы общая электронная пара двух атомов различных элементов была бы полностью смещена к более электроотрицательному атому. А электронная пара, принадлежащая двум атомам одного и того же элемента, была бы поделена пополам **.

Степень окисления (английский термин oxidation number буквально — «окислительное число») выражает величину электрического заряда данного атома и основывается на предположении, что электроны в каждой связи в молекуле (или ионе) полностью принадлежат более электроотрицательному атому ***. В качестве синонима к термину «окислительное число атомов» встречается название «электрохимическая валентность». Таким образом, под степенью окисления атомов в соединениях понимается заряд иона элемента, вычисленный исходя из допущения, что молекула состоит только из ионов ****.

Кислород в соединениях проявляет главным образом степень окисления, равную —2 (в OF_2 и пероксидах M_2O_2 степень окисления кислорода равна +2 и —1). Для водорода характерна степень окисления +1, но встречается и —1 (в гидридах металлов).

Принимая во внимание, что молекулы электронейтральны, легко определить степень окисления элементов в них. Так, например, в соединениях K_2S, K_2SO_3 и K_2SO_4 степени окисления серы равны соответственно —2, +4 и +6; марганец в $KMnO_4$, K_2MnO_4, MnO_2, Mn_2O_3, MnO имеет степени окисления +7, +6, +4, +3 и +2. Хлор в виде простого вещества Cl_2 и в соединениях с другими элементами (NaCl, HOCl, $HClO_2$, ClO_2, $HClO_3$, Cl_2O_6, $HClO_4$) проявляет соответственно следующие степени окисления: 0, —1, +1, +3, +4, +5, +6, +7.

Если молекула образована за счет ковалентной связи, как, например, SO_2, степень окисления более электроотрицательного атома обозначается со знаком минус, а менее электроотрицатель-

---

* См. Г. Реми. Курс неорганической химии. Изд. XI, под ред. чл.-корр. АН СССР А. В. Новоселовой. ИЛ, 1963.

** См. К. В. Астахов. Галогены. М., 1962.

*** См. Л. Полинг. Общая химия. Изд-во «Мир», М., 1964.

**** См. М. Х. Карапетьянц, С. И. Дракин. Строение вещества. Изд-во «Высшая школа», М., 1967.

ного атома — со знаком плюс. Так, в SO_2 степень окисления серы $+4$, а кислорода -2.

Степень окисления элемента в свободном состоянии, т. е. в виде простых веществ, равна нулю, например $\overset{0}{O}_2$, $\overset{0}{H}_2$, $\overset{0}{Na}$, $\overset{0}{C}$. В соединениях HNO_3 и H_2SO_4 степень окисления соответственно равна $+5$ и $+6$. В ионе аммония NH_4^+ ковалентность атома азота равна 4, а степень окисления -3.

Для комплексных соединений обычно указывают степень окисления центрального иона. Например, в $K_3[Fe(CN)_6]$, $[Ni(NH_3)_6]SO_4$ и $K_2[PtCl_6]$ степень окисления железа равна $+3$, никеля $+2$ и платины $+4$.

Степень окисления может быть и дробным числом; так, например, если в H_2O и H_2O_2 для кислорода она равна -2 и -1, то в KO_2 и KO_3 она соответственно равна $-1/2$ и $-1/3$.

Степень окисления нередко не равна валентности данного элемента. Например, степень окисления селена в виде простого вещества равна 0, валентность в основном состоянии Se равна 2, а в возбужденном может быть 2, 4 и 6.

В органических соединениях — метане CH_4, метиловом спирте CH_3OH, формальдегиде CH_2O, муравьиной кислоте $HCOOH$, а также в двуокиси углерода степени окисления углерода соответственно равны -4, -2, 0, $+2$, $+4$, тогда как валентность углерода во всех указанных веществах равна четырем.

Понятие о степени окисления, хотя и является формальным и часто не характеризует настоящее состояние атомов в соединениях, тем не менее очень полезно и удобно при классификации различных веществ и при рассмотрении окислительно-восстановительных процессов. Зная степень окисления атома данного элемента в соединении, можно определить, восстановителем или окислителем является это соединение. Так, например, элементы шестой главной подгруппы — сера, селен и теллур в своей высшей степени окисления $+6$ в соединениях H_2SO_4, H_2SeO_4, H_6TeO_6 являются только окислителями (и относительно сильными).

В отличие от атомов в степени окисления $+6$, атомы элементов в промежуточной степени окисления $+4$ в соединениях типа $H_2ЭO_3$ могут быть в зависимости от условий как восстановителями, так и окислителями, при этом H_2SO_3 является главным образом восстановителем.

Сера, селен и теллур в низшей степени окисления -2 в соединениях H_2S, H_2Se и H_2Te проявляют только восстановительные свойства. Таким образом, мы видим, что рассмотренные атомы элементов в степени окисления $+6$ проявляют аналогичные свойства и значительно отличаются от атомов, находящихся в степени окисления $+4$ или тем более в степени окисления -2. Это относится к другим главным и побочным подгруппам периодической системы Д. И. Менделеева, в которых элементы проявляют различную степень окисления.

Понятие о степени окисления особенно плодотворно при составлении уравнений окислительно-восстановительных реакций. Окисление какого-либо атома в молекуле характеризуется повышением его степени окисления и наоборот восстановление атома — уменьшением его степени окисления (см. схему).

Изменение степени окисления атомов в результате окислительно-восстановительных реакций

Степень окисления		
Увеличение степени окисления (Окисление)	+8	$\overset{+8}{R}uO_4$, $\overset{+8}{O}sF_8$
	+7	$K\overset{+7}{C}lO_4$
	+6	$H_2\overset{+6}{S}O_4$
	+5	$K\overset{+5}{C}lO_3$
	+4	$\overset{+4}{M}nO_2$
	+3	$\overset{+3}{S}b_2S_3$
	+2	$\overset{+2}{C}uSe$
	+1	$\overset{+1}{L}iF$
	0	$\overset{0}{S}_8$
Уменьшение степени окисления (Восстановление)	−1	$Ag\overset{-1}{C}l$, $Na_2\overset{-1}{S}_2$
	−2	$Cd\overset{-2}{S}e$
	−3	$\overset{-3}{N}H_3$, $\overset{-3}{P}H_3$
	−4	$\overset{-4}{C}H_4$, $\overset{-4}{S}iH_4$

Следовательно, окислительно-восстановительные реакции сопровождаются изменением степеней окисления атомов или ионов.

Например, в реакции

$$5Na_2\overset{+4}{S}eO_3 + 2K\overset{+7}{M}nO_4 + 3H_2SO_4 =$$
$$= 5Na_2\overset{+6}{S}eO_4 + K_2SO_4 + 2\overset{+2}{M}nSO_4 + 3H_2O$$

селен в степени окисления +4 (в соединении Na_2SeO_3, точнее SeO_3^{2-}) является восстановителем; он окислился, и степень окисления его повысилась до +6 ($Na_2\overset{+6}{S}eO_4$), перманганат калия (точнее MnO_4^-) является окислителем, марганец в степени окисления +7 восстановился, и его степень окисления уменьшилась до +2 (Mn^{2+}).

Приведем несколько примеров:

$$Na\overset{+3}{N}O_2 + \overset{+4}{P}bO_2 + H_2SO_4 = Na\overset{+5}{N}O_3 + \overset{+2}{P}bSO_4 + H_2O$$

$$\overset{+2}{M}nSO_4 + 2\overset{0}{B}r_2 + 8NaOH = Na_2\overset{+6}{M}nO_4 + 4Na\overset{-1}{B}r + Na_2SO_4 + 4H_2O$$

$$2\overset{+2}{C}o(OH)_2 + Na\overset{+1}{C}lO + H_2O = 2\overset{+3}{C}o(OH)_3 + Na\overset{-1}{C}l$$

Ниже, в табл. 14, приведены степени окисления элементов *.

* В. И. Семишин. Практикум по общей химии. Изд-во «Химия», 1967.

Таблица 14

Степень окисления элементов

Периоды	*s*-элементы		*d*-элементы										*p*-элементы					
	s^1	s^2	d^1	d^2	d^3	d^4	d^5	d^6	d^7	d^8	d^9	d^{10}	p^1	p^2	p^3	p^4	p^5	p^6
I	H **1** —1	He 0															(H)	(He)
II	Li **1**	Be **2**											B **3** 2 1 —3	C **4** 2 —4	N **5** 4 **3** 2 1 —3	O —2	F —1	Ne **0**
III	Na **1**	Mg **2**											Al **3** 2 1	Si **4** 2 —4	P **5** 4 **3** 1 —3	S **6** 4 2 —2	Cl **7** **5** 4 3 —1	Ar **0**

Продолжение табл. 14

Периоды	*s*-элементы		*d*-элементы										*p*-элементы					
	s^1	s^2	d^1	d^2	d^3	d^4	d^5	d^6	d^7	d^8	d^9	d^{10}	p^1	p^2	p^3	p^4	p^5	p^6
IV	K **1**	Ca **2**	Sc **3**	Ti **4** 3 2	V **5** 4 3 2	Cr **6** 5 4 3 2	Mn **7** 6 5 4 3 **2**	Fe 6 4 **3** **2**	Co 4 3 **2**	Ni 4 3 **2**	Cu 3 **2** 1	Zn **2**	Ga **3** 2 1	Ge **4** 2 —4	As **5** **3**	Se 6 **4** 2	Br **5** 3 1 —1	Kr **4**
V	Rb **1**	Sr **2**	Y **3**	Zr **4** 3 2	Nb **5** 4 3 2	Mo **6** 5 4 3 2	Tc 7 2 (?)	Ru 8 7 6 5 **4** 3 2	Rh 6 4 **3** 2	Pd **4** 3 2	Ag 3 2 **1**	Cd **2**	In **3** 2 1	Sn **4** **2** —4	Sb **5** **3**	Te 6 **4** 2	I 7 **5** 3 1 —1	Xe 8 6 **4** 2

Продолжение табл. 14

Периоды	*s*-элементы		*d*-элементы										*p*-элементы					
	s^1	s^2	d^1	d^2	d^3	d^4	d^5	d^6	d^7	d^8	d^9	d^{10}	p^1	p^2	p^3	p^4	p^5	p^6
VI	Cs	Ba	La*	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Tl	Pb	Bi	Po	At	Ra
	1	**2**	**3**	**4**	**5**	**6**	7	8			**3**	**2**	3	4	5	6		
				3	4	5	6	7			2	(1)						
				2	3	4	5	6			1		**1**	**2**	**3**	**4**	**5**	
					2	3	**4**	5	6							2		4 (?)
						2	3	4		6								
							2	**3**	**4**									
								2	3	**4**								
									2	3								
									1	2								
										1				—4	—3	—2	—1	
VII	Fr	Ra	Ac**															
	1	**2**	**3**															

* *f*-элементы VI периода.
** *f*-элементы VII периода.

Продолжение табл. 14

	f-элементы													
	f^2	f^3	f^4	f^5	f^6	f^7	f^7d^1	f^9	f^{10}	f^{11}	f^{12}	f^{13}	f^{14}	$f^{14}d^1$
Лантаноиды	Ce	Pr	Nd	Pm	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tu	Yb	Lu
	4	4						4	4 (?)					
	3	**3**	**3**	**3**	**3**	**3**	**3**	**3**	**3**	**3**	**3**	**3**	**3**	**3**
					2	2						2	2	
Актиноиды	Th	Pa	U	Np	Pu	Am	Cm	Bk	Cf	Es	Fm	Md	No	Lr
			6	6	6	6								
		5	5	5	5	5								
	4	**4**	**4**	**4**	**4**	4	4	4						
	3	3 (?)	3	3	**3**	**3**	**3**	**3**	**3**	**3**	**3**	**3**	3 (?)	3 (?)
						2								

Примечания. 1. Числа, выделенные жирным шрифтом, отвечают наиболее устойчивым степеням окисления. Знак (?) поставлен там, где степени окисления не являются окончательно установленными.

2. Числа со знаком минус отвечают отрицательным степеням окисления элементов.

Восстановители и окислители

Группа восстановителей. Восстановителями могут быть нейтральные атомы, отрицательно заряженные ионы неметаллов, положительно заряженные ионы металлов в низшей степени окисления, сложные ионы и молекулы, содержащие атомы в состоянии промежуточной степени окисления.

Нейтральные атомы. Типичными восстановителями являются атомы, на внешнем энергетическом уровне которых имеется от 1 до 3 электронов. К этой группе восстановителей относятся металлы, т. е. s-, *d*- и *f*-элементы. Восстановительные свойства проявляют и неметаллы, например водород и углерод (принадлежащие к *s*- и *p*-элементам). В химических реакциях они отдают электроны согласно схеме:

$$M - ne^- \rightarrow M^{n+}$$

Сильными восстановителями являются атомы с малым потенциалом ионизации. К ним относятся атомы элементов двух первых главных подгрупп периодической системы элементов Д. И. Менделеева (щелочные и щелочноземельные металлы), а также Al, Fe и др.

Как уже говорилось, в главных подгруппах периодической системы восстановительная способность нейтральных атомов растет с увеличением радиуса атомов. Так, например, в ряду Li — Fr более слабым восстановителем будет Li, а сильным — Fr, который вообще является самым сильным восстановителем из всех элементов периодической системы.

Отрицательно заряженные ионы неметаллов. Отрицательно заряженные ионы образуются присоединением к нейтральному атому неметалла одного или несколько электронов:

$$Э + ne^- \rightarrow Э^{n-}$$

Так, например, нейтральные атомы серы, иода, имеющие на внешних уровнях 6 и 7 электронов, могут присоединить (до октета) соответственно 2 и 1 электрон и превратиться в отрицательно заряженные ионы:

$$S + 2e^- \rightarrow S^{2-}$$

$$I + 1e^- \rightarrow I^-$$

Отрицательно заряженные ионы являются сильными восстановителями, так как они могут при соответствующих условиях отдавать не только слабо удерживаемые избыточные электроны, но и электроны со своего внешнего уровня. При этом, чем более активен неметалл как окислитель, тем слабее его восстановительная способность в состоянии отрицательного иона. И наоборот, чем менее активен неметалл как окислитель, тем активнёе он в состоянии отрицательного иона как восстановитель.

Восстановительная способность отрицательно заряженных ионов при одинаковой величине заряда растет с увеличением радиуса атома. Поэтому, например, в группе галогенов ион I^- обладает большей восстановительной способностью, чем ионы Br^- и Cl^-, а F^- восстановительных свойств совсем не проявляет.

Восстановительные свойства отрицательно заряженных ионов галогенов зависят от характера среды. Окислительно-восстановительные реакции протекают с образованием свободных галогенов, например:

$$2Cl^- - 2e^- \rightleftarrows Cl_2$$

или с образованием кислородных соединений галогенов, например:

$$Br^- + 6OH^- - 6e^- \rightarrow BrO_3^- + 3H_2O$$

Ярко выраженные восстановительные свойства сероводорода проявляются главным образом в кислой и нейтральной средах:

$$H_2S^{2-} - 2e^- \rightarrow S + 2H^+$$

$$H_2S^{2-} + 4H_2O - 8e^- \rightarrow SO_4^{2-} + 10H^+$$

Слабее выражены восстановительные свойства сероводорода в щелочной среде:

$$2HS^- + 2OH^- - 2e^- \rightarrow S_2^{2-} + 2H_2O$$

В качестве восстановителей могут выступать ионы S^{2-}, Se^{2-}, Te^{2-}, I^-, Br^- и др. в таких соединениях, как H_2S, H_2Se, H_2Te, HI, HBr (и в их солях), а также NH_3, SbH_3, AsH_3, PH_3 и др.

Положительно заряженные ионы металлов в низшей степени окисления. Ионы металлов в низшей степени окисления образуются из нейтральных атомов в результате отдачи только части электронов с внешней оболочки. Так, например, атомы олова, хрома, железа, меди и церия, вступая во взаимодействие с другими веществами, вначале могут отдать минимальное число электронов:

$$Sn - 2e^- \rightarrow Sn^{2+}$$

$$Cr - 2e^- \rightarrow Cr^{2+}$$

$$Fe - 2e^- \rightarrow Fe^{2+}$$

$$Cu - 1e^- \rightarrow Cu^+$$

$$Ce - 3e^- \rightarrow Ce^{3+}$$

Ионы металлов в низшей степени окисления могут проявлять восстановительные свойства, если у них возможны состояния с более высокой степенью окисления:

$$Sn^{2+} - 2e^- \rightarrow Sn^{4+}$$

$$Cr^{2+} - 1e^- \rightarrow Cr^{3+}$$

$$Fe^{2+} - 1e^- \rightarrow Fe^{3+}$$

$$Cu^+ - 1e^- \rightarrow Cu^{2+}$$

$$Ce^{3+} - 1e^- \rightarrow Ce^{4+}$$

Ион Cr^{3+} может отдать еще 3 e и перейти в CrO_4^{2-} в щелочном растворе или $Cr_2O_7^{2-}$ в кислом растворе; ион Fe^{3+} может отдать 3 e и перейти в FeO_4^{2-}. Ионы металлов в низшей степени окисления могут проявлять и окислительные свойства, но они у них выражены значительно слабее, чем восстановительные.

Сложные ионы и молекулы, содержащие атомы в состоянии промежуточной степени окисления. Сложные ионы (или комплексные анионы), например SO_3^{2-}, NO_2^-, AsO_3^{3-}, CrO_2^-, $[Fe(CN)_6]^{4-}$, проявляют восстановительные свойства, так как у них атомы серы, азота, мышьяка, хрома, железа находятся в состоянии промежуточной степени окисления $\overset{+4}{S}$, $\overset{+3}{N}$, $\overset{+3}{As}$, $\overset{+3}{Cr}$ и $\overset{+2}{Fe}$. Аналогичными свойствами обладают и некоторые молекулы, например $\overset{+4}{S}O_2$, $\overset{+2}{C}O$, $\overset{+2}{N}O$, $P_4\overset{+3}{O}_6$ и другие, у которых атомы серы, углерода, азота, фосфора находятся также в промежуточной степени окисления.

В реакциях окисления — восстановления такие ионы и молекулы могут отдавать электроны окислителям и переходить в состояние более высокой степени окисления:

$$H_2\overset{+4}{S}O_3 + \overset{0}{Br}_2 + H_2O = H_2\overset{+6}{S}O_4 + 2H\overset{-1}{Br}$$

$$H\overset{+3}{N}O_2 + \overset{+4}{Pb}O_2 + H_2SO_4 = H\overset{+5}{N}O_3 + \overset{+2}{Pb}SO_4 + H_2O$$

$$2Na\overset{+3}{Cr}O_2 + 3\overset{0}{Br}_2 + 8NaOH = 2Na_2\overset{+6}{Cr}O_4 + 6Na\overset{-1}{Br} + 4H_2O$$

$$Na_3\overset{+3}{As}O_3 + \overset{0}{I}_2 + 2NaHCO_3 = Na_3\overset{+5}{As}O_4 + 2Na\overset{-1}{I} + 2CO_2 + H_2O$$

$$2K_4[\overset{+2}{Fe}(CN)_6] + \overset{0}{Cl}_2 = 2K_3[\overset{+3}{Fe}(CN)_6] + 2K\overset{-}{Cl}$$

$$5\overset{+4}{S}O_2 + 2H\overset{+5}{Br}O_3 + 4H_2O = 5H_2\overset{+6}{S}O_4 + \overset{0}{Br}_2$$

$$3\overset{+4}{S}O_2 + 2K\overset{+7}{Mn}O_4 + 4KOH = 3K_2\overset{+6}{S}O_4 + 2\overset{+4}{Mn}O_2 + 2H_2O$$

$$2\overset{+2}{N}O + K_2\overset{+6}{Cr}_2O_7 + 4H_2SO_4 = 2H\overset{+5}{N}O_3 + \overset{+3}{Cr}_2(SO_4)_3 + K_2SO_4 + 3H_2O$$

Ионы SO_3^{2-}, NO_2^-, AsO_3^{3-} и другие, аналогичные им (как будет показано ниже), при взаимодействии с сильными восстановителями могут проявлять и окислительные свойства. Но они у них выражены относительно слабо.

Восстановители, имеющие большое значение в технике и лабораторной практике. Углерод. Широко применяется для восстановления металлов из оксидов.

$$C + ZnO = Zn + CO$$

Восстановительные свойства углерод проявляет также в реакции получения водяного газа:

$$C + H_2O = CO + H_2$$

Окись углерода. Играет важную роль в металлургии при восстановлении металлов из их оксидов

$$CO + 3Fe_2O_3 = 2Fe_3O_4 + CO_2$$
$$CO + Fe_3O_4 = 3FeO + CO_2$$
$$FeO + CO = Fe + CO_2$$

В растворе при обычных температурах окись углерода восстанавливает соли Au, Pt, Pd и других элементов до свободных металлов.

Железо, цинк, алюминий и олово. Применяются в качестве восстановителей в производстве органических веществ, главным образом при восстановлении нитросоединений. В лабораторной практике часто применяется соединение олова в степени окисления + 2.

Сернистая кислота. Используется в качестве восстановителя для получения в свободном виде ряда неорганических веществ, а также для восстановления хинонов и других органических соединений.

Сульфит и бисульфит натрия. Применяется для восстановления: первый — в фотографии, второй — в текстильной промышленности для уничтожения следов хлора в отбеленных тканях:

$$NaHSO_3 + Cl_2 + H_2O = NaHSO_4 + 2HCl$$

Сернистый натрий. Используется для восстановления ароматических нитро- и азосоединений.

Тиосульфат натрия. Применяется в качестве восстановителя в красильном деле с целью освобождения отбеливаемого хлорноватистой кислотой материала от избытка последней:

$$Na_2S_2O_3 + 4HOCl + H_2O = 2H_2SO_4 + 2NaCl + 2HCl$$

Металлический натрий. Как восстановитель может быть использован для получения в свободном виде элементов подгруппы титана:

$$4Na + ЭCl_4 = Э + 4NaCl$$

Водород. Как восстановитель выгодно отличается от металлов тем, что реакции с его участием являются гетерогенными, и в этом случае образующиеся при высокой температуре легколетучие вещества (например, H_2S, H_2Se, H_2O) удаляются из сферы реакции, смещая тем самым равновесие в сторону получения труднолетучих веществ. В настоящее время водородотермия, т. е. восстановление элементарных веществ водородом из оксидов и других соединений, применяется в промышленности для получения чистого вольфрама, молибдена, галлия, германия, висмута и т. д.

$$2H_2 + GeO_2 = 2H_2O + Ge$$
$$H_2 + CoO = H_2O + Co$$
$$7H_2 + 2HReO_4 = 8H_2O + 2Re$$

Водород проявляет наибольшую восстановительную активность в момент его выделения.

Электрический ток. Электролиз есть окислительно-восстановительный процесс, протекающий под действием электрического тока и сопровождающийся восстановлением катиона на катоде и окислением аниона на аноде. Так, например, при электролизе раствора хлористого никеля происходят следующие процессы:

$$\underset{\text{восстановление}}{\overset{\text{на катоде}}{Ni^{2+} + 2e^- = Ni}} \qquad \underset{\text{окисление}}{\overset{\text{на аноде}}{2Cl^- - 2e^- = 2Cl \rightarrow Cl_2}}$$

Восстановление с помощью электрического тока широко применяется, так как дает возможность точно регулировать процесс. При этом в реакционную смесь не вводится никаких посторонних соединений, что позволяет получать более чистые вещества. В настоящее время электролизом соответствующих растворов или сплавов получают литий, натрий, кальций, стронций, барий, алюминий, медь, никель, хром, цинк и т. д.

Кроме того, в лабораторной практике в качестве восстановителей применяются следующие кислоты и их соли в кислом или щелочном растворе: сернистая H_2SO_3, иодистоводородная HI, сероводородная H_2S, фосфористая H_3PO_3, щавелевая $H_2C_2O_4$, муравьиная HCOOH, а также гидразин N_2H_4 и гидроксиламин NH_2OH.

Группа окислителей. Окислителями могут быть нейтральные атомы и молекулы; положительно заряженные ионы металлов; сложные ионы и молекулы, содержащие атомы металла в состоянии высокой степени окисления; сложные ионы и молекулы, содержащие атомы неметалла в состоянии положительной степени окисления; положительно заряженные ионы водорода (в некоторых кислотах, щелочах и воде).

Нейтральные атомы. Окислителями являются атомы элементов, имеющие на внешнем уровне 7, 6, 5 и 4 электрона. Это *p*-элементы (s^2p^5 — s^2p^2). Из них типичными окислителями являются неметаллы (в виде простых веществ F_2, Cl_2, O_2 и др.), которые характеризуются большим сродством к электрону. Проявляя окислительные свойства, они могут принимать электроны (до 8):

$$Э + ne^- \rightarrow Э^{n-}$$

Самые сильные окислители — атомы галогенов и кислород — принимают соответственно один и два электрона.

Самые слабые окислители — атомы четвертой главной подгруппы — принимают четыре электрона.

В главных подгруппах IV, V, VI и VII окислительные свойства падают с возрастанием величин радиусов атомов. Следовательно, из нейтральных атомов самый сильный окислитель — фтор, самый слабый — свинец. Все перечисленные элементы (за исключением

F_2 и O_2) могут при взаимодействии с сильными окислителями отдавать электроны, т. е. проявлять восстановительные свойства:

$$Э - ne^- \rightarrow Э^{n+}$$

Поэтому их называют также окислителями — восстановителями. У неметаллов окислительные свойства выражены сильнее, чем восстановительные.

Положительно заряженные ионы металлов. Все положительно заряженные ионы металлов в той или иной степени проявляют окислительные свойства.

Из них более сильными окислителями являются положительно заряженные ионы в высокой степени окисления. Так, например, для ионов Sn^{2+}, Fe^{2+}, Ce^{3+}, Cu^{2+} характерны восстановительные свойства, а для ионов Sn^{4+}, Fe^{3+}, Ce^{4+}, Cu^{2+} — окислительные. Последние в зависимости от условий реакции могут восстанавливаться как до ионов в низшей степени окисления, так и до нейтральных атомов, например:

$$4KI + 2CuCl_2 = I_2 + 2CuI + 4KCl$$
$$Fe + CuCl_2 = Cu + FeCl_2$$

Однако и ионы в низшей степени окисления (или катионы), обладая бо́льшим запасом энергии, чем нейтральные атомы, могут проявлять окислительные свойства при взаимодействии с типичными восстановителями, например:

$$Zn + SnCl_2 = Sn + ZnCl_2$$

Ионы благородных металлов (Au, Ag, Pt, Os, Ir, Pd, Ru и Rh) даже в низкой степени окисления являются сильными окислителями

$$Pb + 2AgNO_3 = 2Ag + Pb(NO_3)_2$$

Следует еще раз отметить, что чем более активен металл как восстановитель, тем менее он активен в состоянии иона как окислитель. И наоборот, чем менее активен металл как восстановитель, тем более он активен в состоянии иона как окислитель. Так, например, при переходе нейтральных атомов калия и серебра в ионное состояние K^+ и Ag^+ потенциалы ионизации первого порядка соответственно равны 415,6 и 724,5 *кдж*. Поэтому ион серебра Ag^+ обладает значительно большим сродством к электрону, чем ион K^+, так как энергия, выделяющаяся при присоединении электрона к положительному иону, равна энергии ионизации с обратным знаком.

Сложные ионы и молекулы, содержащие атомы металла в состоянии высшей степени окисления. Типичными окислителями являются вещества, содержащие атомы металла в состоянии наиболее высокой степени окисления (например, $K\overset{+7}{Mn}O_4$, $K_2\overset{+6}{Cr_2}O_7$, $K_2\overset{+6}{Cr}O_4$, $\overset{+4}{Pb}(CH_3COO)_4$, $H\overset{+3}{Au}Cl_4$), из которого они стремятся перейти в со-

стояние с меньшей степенью окисления или в состояние с нулевой степенью окисления ($\overset{+2}{Mn}$, $\overset{+3}{Cr}$, $\overset{+2}{Pb}$, $\overset{0}{Au}$).

Например:

$$10\overset{+2}{Fe}CO_3 + 2K\overset{+7}{Mn}O_4 + 18H_2SO_4 = 5\overset{+3}{Fe}_2(SO_4)_3 + 10CO_2 + 2\overset{+2}{Mn}SO_4 + K_2SO_4 + 18H_2O$$

$$6\overset{+2}{Eu}SO_4 + K_2\overset{+6}{Cr}_2O_7 + 7H_2SO_4 = 3\overset{+3}{Eu}_2(SO_4)_3 + K_2SO_4 + \overset{+3}{Cr}_2(SO_4)_3 + 7H_2O$$

$$2\overset{+2}{Mn}SO_4 + 5\overset{+4}{Pb}O_2 + 6HNO_3 = 2H\overset{+5}{Mn}O_4 + 3\overset{+2}{Pb}(NO_3)_2 + 2\overset{+2}{Pb}SO_4 + 2H_2O$$

$$3\overset{+2}{Fe}Cl_2 + H[\overset{+3}{Au}Cl_4] = \overset{0}{Au} + 3\overset{+3}{Fe}Cl_3 + HCl$$

Сложные ионы и молекулы, содержащие атомы неметалла в состоянии положительной степени окисления. Сильные окислительные свойства проявляют также неметаллы в состоянии высокой, а некоторые и в низкой положительной степени окисления. К числу этих окислителей относятся кислородные кислоты, их ангидриды и соли (например, $H\overset{+5}{N}O_3$, концентрированная $H_2\overset{+6}{S}O_4$, $\overset{+6}{S}O_3$, $H\overset{+1}{O}Cl$, $H\overset{+5}{Cl}O_3$, $NaO\overset{+1}{Br}$, $K\overset{+5}{Cl}O_3$ и др.). Из данного состояния эти неметаллы стремятся перейти в состояния с более низкой степенью окисления.

Азотная кислота в зависимости от ее концентрации и активности восстановителя может принимать от 1 до 8 электронов:

$$\overset{0}{Pb} + \underset{\text{на окисл.}}{2H\overset{+5}{N}O_3(\text{конц.})} + \underset{\text{на связ.}}{2HNO_3} = \overset{+2}{Pb}(NO_3)_2 + 2\overset{+4}{N}O_2 + 2H_2O$$

$$3\overset{0}{Ag} + \underset{\text{разб.}}{H\overset{+5}{N}O_3} + 3HNO_3 = 3\overset{+1}{Ag}NO_3 + \overset{+2}{N}O + 2H_2O$$

$$4\overset{0}{Mg} + \underset{\text{разб.}}{2H\overset{+5}{N}O_3} + 8HNO_3 = 4\overset{+2}{Mg}(NO_3)_2 + \overset{+1}{N}_2O + 5H_2O$$

$$5\overset{0}{Co} + \underset{\text{оч. разб.}}{2H\overset{+5}{N}O_3} + 10HNO_3 = 5\overset{+2}{Co}(NO_3)_2 + \overset{0}{N}_2 + 6H_2O$$

$$4\overset{0}{Zn} + \underset{\text{оч. разб.}}{H\overset{+5}{N}O_3} + 9HNO_3 = 4\overset{+2}{Zn}(NO_3)_2 + \overset{-3}{N}H_4NO_3 + 3H_2O$$

Сильными окислителями являются также концентрированные серная, селеновая и теллуровая кислоты. В ряду H_2SO_4—H_2SeO_4—H_6TeO_6 окислительные свойства возрастают от серной к теллуровой кислоте. При этом в зависимости от активности восстановителя и условий протекания реакции они могут восстанавливаться до $\overset{+4}{S}$, $\overset{+4}{Se}$, $\overset{+4}{Te}$, $\overset{0}{S}$, $\overset{0}{Se}$, $\overset{0}{Te}$, $\overset{-2}{S}$, $\overset{-2}{Se}$, $\overset{-2}{Te}$.

Например:

$$2\overset{0}{As} + 3H_2\overset{+6}{S}O_4 = 3\overset{+4}{S}O_2 + 2H_3\overset{+3}{As}O_3$$

$$4\overset{0}{Mg} + H_2\overset{+6}{S}O_4 + 4H_2SO_4 = H_2\overset{-2}{S} + 4\overset{+2}{Mg}SO_4 + 4H_2O$$

$$H_2\overset{-2}{S} + H_2\overset{+6}{S}O_4 = \overset{0}{S} + \overset{+4}{S}O_2 + 2H_2O$$

$$2H\overset{-1}{Br} + H_2\overset{+6}{Se}O_4 = \overset{0}{Br}_2 + H_2\overset{+4}{Se}O_3 + H_2O$$

$$3\overset{+4}{S}O_2 + H_6\overset{+6}{Te}O_6 = \overset{0}{Te} + 3H_2\overset{+6}{S}O_4$$

Общая характеристика кислородных соединений галогенов в зависимости от степени окисления может быть выражена следующим образом:

усиление окислительных свойств ←

$H\overset{+1}{O}Cl$	$H\overset{+3}{Cl}O_2$	$H\overset{+5}{Cl}O_3$	$H\overset{+7}{Cl}O_4$
хлорноватистая кислота	хлористая	хлорноватая	хлорная
HOBr	—	$HBrO_3$	—
HOI	—	HIO_3	HIO_4, H_5IO_6

→ усиление кислотных свойств

В ряду HOCl — HOBr — HOI окислительные свойства и устойчивость уменьшаются. Помимо окислительной способности для HOBr и HOI характерны реакции диспропорционирования:

$$3HOГ = 2HГ + HГO_3$$

В ряду $HClO_3$ — $HBrO_3$ — HIO_3 окислительные свойства двух первых кислот очень похожи и выражены сильно, тогда как окислительные (и кислотные) свойства иодноватой кислоты выражены значительно слабее.

Хлорная кислота $HClO_4$ единственная из кислородных кислот хлора известна в свободном виде. При нагревании выше 92° С она подвергается внутримолекулярной реакции окисления — восстановления (нередко со взрывом):

$$4HClO_4 = 4ClO_2 + 3O_2 + 2H_2O$$

или

$$4HClO_4 = 2Cl_2 + 7O_2 + 2H_2O$$

Окислительные свойства $HClO_4$ значительно слабее, чем $HClO_3$, и в разбавленных растворах она окислительных свойств практически не проявляет.

Окислительные свойства HIO_4 выражены сильнее, чем HIO_3.

Ортоиодная кислота H_5IO_6 также проявляет окислительные свойства:

$$14KI + 2H_5IO_6 + 7H_2SO_4 = 8I_2 + 7K_2SO_4 + 12H_2O$$

Как и кислородные кислоты галогенов, окислительно-восстановительные свойства проявляют их соли, которые используются главным образом как окислители.

Кислородные соединения хлора, брома и иода, проявляя окислительные свойства, восстанавливаются в зависимости от условий реакции до свободного состояния или до отрицательно заряженного иона, например:

$$5HCl + HClO_3 = 3Cl_2 + 3H_2O$$

$$6HCl + KClO_3 = 3Cl_2 + KCl + 3H_2O$$

$$I_2 + 5HOCl + H_2O = 2HIO_3 + 5HCl$$

$$5NaBr + NaBrO_3 + 3H_2SO_4 = 3Br_2 + 3Na_2SO_4 + 3H_2O$$

Окислительные свойства проявляют также положительно заряженные ионы водорода (в некоторых кислотах, щелочах и воде), что может быть использовано для получения в лабораторных условиях водорода. Его получают взаимодействием разбавленных растворов соляной, серной, ортофосфорной и уксусной кислот с цинком, железом, магнием, марганцем, алюминием и др., например:

$$Fe + 2CH_3COOH = H_2 + Fe(CH_3COO)_2$$

$$Zn + 2H_3PO_4 = H_2 + Zn(H_2PO_4)_2$$

Из оснований (NaOH, KOH, Ca $(OH)_2$) положительные ионы водорода восстанавливаются алюминием, кремнием, цинком, оловом и др., например:

$$Si + 2NaOH + H_2O = 2H_2 + Na_2SiO_3$$

Ионами водорода воды окисляются наиболее активные металлы (I и II главных подгрупп, кроме магния).

Таким образом, если атомы находятся в степенях окисления (например, азот, мышьяк, сера, селен и теллур в соединениях NH_3, AsH_3, H_2S, H_2Se, H_2Te), то они, являясь в отрицательной степени окисления ($\overset{-3}{N}$, $\overset{-3}{As}$, $\overset{-2}{S}$, $\overset{-2}{Se}$ и $\overset{-2}{Te}$), могут быть только восстановителями, так как на их внешнем уровне находится по 8 электронов и они не могут более принимать электроны.

Азот, мышьяк, сера, селен, теллур, марганец и хром в кислотах HNO_3, H_3AsO_4, H_2SO_4, H_2SeO_4, H_6TeO_6 и их солях, а также в $KMnO_4$, $K_2Cr_2O_7$ находятся в высшей (т. е. максимальной) степени окисления ($\overset{+5}{N}$, $\overset{+5}{As}$, $\overset{+6}{S}$, $\overset{+6}{Se}$, $\overset{+6}{Te}$, $\overset{+7}{Mn}$ и $\overset{+6}{Cr}$), и следовательно, могут проявлять только окислительные свойства. В кислотах HNO_2, H_3AsO_3 (или $HAsO_2$), H_2SO_3, H_2SeO_3, H_2TeO_3 и их солях, а также в MnO_2, K_2MnO_4, азот,

мышьяк, сера, селен, теллур и марганец находятся в промежуточных степенях окисления $\overset{+3}{N}$, $\overset{+3}{As}$, $\overset{+4}{S}$, $\overset{+4}{Se}$, $\overset{+4}{Te}$ и $\overset{+6}{Mn}$. Эти соединения в зависимости от реакционной способности компонентов, с которыми они реагируют, и условий реакции могут проявлять как восстановительные, так и окислительные свойства.

Ниже показано, какие степени окисления могут иметь в соединениях азот, сера и марганец.

Окислительные свойства

$\overset{+5}{N}$ HNO_3 $\overset{+6}{S}$ H_2SO_4 $\overset{+7}{Mn}$ $KMnO_4$

Окислительные и восстановительные свойства

$\overset{+4}{N}$	NO_2	$\overset{+4}{S}$	SO_2, SO_3^{2-}	$\overset{+6}{Mn}$	K_2MnO_4
$\overset{+3}{N}$	HNO_2			$\overset{+4}{Mn}$	MnO_2
$\overset{+2}{N}$	NO	$\overset{+2}{S}$	SO	$\overset{+3}{Mn}$	Mn_2O_3
$\overset{+1}{N}$	N_2O			$\overset{+2}{Mn}$	$MnSO_4$
$\overset{0}{N}$	N_2	$\overset{0}{S}$	S_8		
$\overset{-1}{N}$	NH_2OH	$\overset{-1}{S}$	H_2S_2		
$\overset{-2}{N}$	N_2H_4				

Только восстановительные свойства

$\overset{-3}{N}$ NH_3 $\overset{-2}{S}$ H_2S

Приведем примеры реакций, в которых вещества с промежуточной степенью окисления проявляют восстановительные или окислительные свойства:

$$3K\overset{+3}{N}O_2 + H\overset{+5}{Cl}O_3 = 3K\overset{+5}{N}O_3 + H\overset{-1}{Cl}$$

$$2K\overset{-1}{I} + 2K\overset{+3}{N}O_2 + 2H_2SO_4 = \overset{0}{I}_2 + 2\overset{+2}{N}O + 2K_2SO_4 + 2H_2O$$

$$H_2\overset{+4}{S}O_3 + H_2\overset{-1}{O}_2 = H_2\overset{+6}{S}O_4 + H_2\overset{-2}{O}$$

$$2H_2\overset{-2}{S} + H_2\overset{+4}{S}O_3 = 3\overset{0}{S} + 3H_2O$$

$$Na\overset{+3}{As}O_2 + \overset{0}{I}_2 + 2Na_2CO_3 + 2H_2O = NaH_2\overset{+5}{As}O_4 + 2Na\overset{-1}{I} + 2CO_2 + 2NaOH$$

$$3\overset{0}{Zn} + H_3\overset{+3}{As}O_3 + 6HCl = 3\overset{+2}{Zn}Cl_2 + \overset{-3}{As}H_3 + 3H_2O$$

$$5H_3\overset{+1}{P}O_2 + 4K\overset{+7}{Mn}O_4 + 6H_2SO_4 = 5H_3\overset{+5}{P}O_4 + 4\overset{+2}{Mn}SO_4 + 2K_2SO_4 + 6H_2O$$

$$4\overset{0}{H} + H_3\overset{+1}{P}O_2 = \overset{-3}{P}H_3 + 2H_2O$$

$$\overset{+4}{Mn}O_2 + Na\overset{+5}{N}O_3 + 2NaOH = Na_2\overset{+6}{Mn}O_4 + Na\overset{+3}{N}O_2 + H_2O$$

$$2K\overset{-1}{I} + \overset{+4}{Mn}O_2 + 2H_2SO_4 = \overset{0}{I}_2 + \overset{+2}{Mn}SO_4 + K_2SO_4 + 2H_2O$$

Перекись водорода в зависимости от условий реакции проявляет окислительные или восстановительные свойства. Сера, селен, теллур в свободном состоянии при взаимодействии с водородом или металлами проявляют окислительные свойства, а с кислородом, фтором или хлором — восстановительные. Водород, как правило, является восстановителем, но по отношению к щелочным и щелочноземельным металлам он выступает как окислитель:

$$2\overset{0}{H}_2 + \overset{+4}{Te}O_2 = \overset{0}{Te} + 2\overset{+1}{H}_2O$$

$$\overset{0}{Ca} + \overset{0}{H}_2 = \overset{+2\ -1}{CaH}_2$$

Иод при взаимодействии с сильными восстановителями ведет себя как окислитель, а с сильными окислителями — как восстановитель:

$$\overset{+4}{S}O_2 + \overset{0}{I}_2 + 2H_2O = H_2\overset{+6}{S}O_4 + 2\overset{-1}{H}I$$

$$\overset{0}{I}_2 + 5\overset{0}{Cl}_2 + 6H_2O = 2\overset{+5}{H}IO_3 + 10\overset{-1}{H}Cl$$

Окислители, имеющие большое значение в технике и лабораторной практике. К и с л о р о д. Применяется для интенсификации производственных процессов в металлургической и химической промышленности (например, в доменном процессе, в производстве серной и азотной кислоты и т. д.). Кислород широко используется в смеси с ацетиленом для получения высоких температур (3500°) при сварке и резке металлов.

О з о н. Отличается более сильной окислительной способностью, чем кислород; он обесцвечивает многие красящие вещества, окисляет металлы (за исключением Au, Pt и др.), аммиак в азотистую и азотную кислоты, сульфиды в сульфаты и т. д. Являясь сильнейшим окислителем, озон убивает бактерии, а потому применяется для обеззараживания воды и для дезинфекции воздуха.

Э л е к т р и ч е с к и й т о к. Электричество широко используется в технике не только как восстановитель (катод), но и как окислитель (анод) для получения различных химически чистых веществ. Из всех окислительно-восстановительных методов электролиз является наиболее эффективным.

Х р о м о в а я и д в у х р о м о в а я к и с л о т ы. Обе эти кислоты известны только в растворе, поэтому вместо свободных кислот пользуются их устойчивыми солями $K_2Cr_2O_7$ и K_2CrO_4, которые и применяются в промышленности и лабораторной практике для окисления различных веществ. Обычно для этой цели берут смесь бихроматов калия или натрия с серной кислотой (6 частей $K_2Cr_2O_7$ + 8 частей концентрированной H_2SO_4 + 27 частей H_2O). Эти соли широко используются в качестве окислителей в кожевенной, текстильной и других отраслях промышленности.

А з о т н а я к и с л о т а. Азотная кислота — один из силь-

нейших окислителей. Она окисляет очень многие металлы и относительно легко — многие неметаллы, например серу (при кипячении) до H_2SO_4, фосфор — до H_3PO_4, углерод — до CO_2 и т. д. Иногда окислительно-восстановительный процесс экзотермичен и настолько бурно протекает, что происходит вспышка (например, скипидар в дымящей азотной кислоте).

Азотистая кислота. Хотя и является окислителем, но при взаимодействии с более сильными окислителями сама проявляет восстановительные свойства, окисляясь до азотной кислоты. Азотистая кислота и ее соли (KNO_2 и $NaNO_2$) применяются главным образом в производстве органических красителей.

Серная кислота (концентрированная). Сравнительно сильный окислитель, особенно при высокой температуре. Она окисляет C до CO_2, S до SO_2, HCl и HBr (частично) до свободных галогенов (Cl_2 и Br_2). Серная кислота окисляет также многие металлы — Cu, Ag, Hg и др. Однако такие металлы, как Au, Pt, Ru, Os и др., устойчивы по отношению к ней. Проявляя окислительные свойства, H_2SO_4 обычно восстанавливается до SO_2, с более сильными восстановителями до S и даже до H_2S. Например:

$$Hg + 2H_2SO_4 = HgSO_4 + SO_2 + H_2O$$

$$\left.\begin{aligned} Zn + 2H_2SO_4 &= ZnSO_4 + SO_2 + 2H_2O \\ 3Zn + 4H_2SO_4 &= 3ZnSO_4 + S + 4H_2O \\ 4Zn + 5H_2SO_4 &= 4ZnSO_4 + H_2S + 4H_2O \end{aligned}\right\} \text{одновременно}$$

Разбавленной серной кислотой окисляются только активные металлы, стоящие в ряду напряжений левее водорода.

Хлорноватая кислота. В растворе является энергичным окислителем. Так, например, 40%-ный водный раствор ее окисляет горючие вещества (бумагу и др.) с воспламенением. Ее соли — хлораты — в растворе окислительных свойств не проявляют, но в кристаллическом состоянии при сплавлении являются сильными окислителями. Наиболее важной солью из них является хлорат калия (бертолетова соль), который применяется для устройства запалов, в пиротехнике для изготовления сигнальных ракет и т. д.

Перекись водорода. H_2O_2, являясь сильным окислителем, используется в тех случаях, когда требуется окислить вещество, сравнительно легко разрушающееся от других окислителей. В технике H_2O_2 применяется для отбеливания тканей, слоновой кости, соломы, мехов, перьев и т. д. Разрушая красящие вещества, перекись водорода почти не затрагивает отбеливаемого материала. Сильно разбавленная H_2O_2 применяется в медицине для полоскания, дезинфекции ран. Она применяется также при реставрации картин, написанных масляными красками. В реакциях с более сильными

окислителями H_2O_2 сама проявляет восстановительные свойства. Она способна также к реакциям самоокисления — самовосстановления.

Двуокись марганца. Применяется при получении хлора из соляной кислоты, в стекольной промышленности — для окисления различных сернистых соединений и производных железа, при изготовлении гальванических элементов и т. д.

Двуокись свинца. Как и все соединения четырехвалентного свинца, является исключительно сильным окислителем; широко применяется в свинцовых аккумуляторах.

Перманганат калия. Является очень сильным окислителем. Применяется для окисления многих органических соединений: в кислой среде окисляет соли двухвалентного олова и железа в соли четырех- и трехвалентные, окисляет сульфиты в сульфаты, нитриты в нитраты, иодистый калий до свободного иода, соляную кислоту до хлора, перекись водорода до кислорода и т. д. Характер восстановления $KMnO_4$ зависит от среды, в которой протекает реакция.

Хлорная (или белильная) известь. Относится также к числу наиболее сильных окислителей; широко применяется для отбелки тканей и бумаги, для дезинфекции и т. д. Хлорная известь используется для дегазации местности, зараженной отравляющим веществом.

Растворы гипохлоритов калия и натрия

$$2KOH + Cl_2 = KOCl + KCl + H_2O$$

$$2NaOH + Cl_2 = NaOCl + NaCl + H_2O$$

применяются главным образом для отбелки хлопчатобумажных и льняных тканей, а также бумаги.

Гипобромит калия. Аналогично раствору гипохлорита и гипоиодита раствор гипобромита калия является сильным окислителем и находит применение в производстве органических веществ.

Гексацианo-(III)феррат калия (красная кровяная соль). В его состав входит трехвалентный ион железа; эта соль применяется для окисления сероводорода.

Классификация реакций окисления — восстановления

Все окислительно-восстановительные реакции можно разделить на три группы: 1) реакции межатомного или межмолекулярного окисления — восстановления, 2) реакции диспропорционирования (самоокисления — самовосстановления) и 3) реакции внутримолекулярного окисления — восстановления.

Изменение восстановителей в результате реакций окисления — восстановления

Восстановитель	Число отдаваемых электронов	Во что переходит восстановитель в результате окисления	Условия протекания реакции
M*	1, 2, 3	$\overset{+1}{M}$, $\overset{+2}{M}$, $\overset{+3}{M}$	В кислой и нейтральной средах металлы переходят в катионы $Na - e^- \rightarrow Na^+$ В щелочной среде металлы, образующие амфотерные гидроокиси, проявляя восстановительные свойства, образуют гидроксосоли
K	1	$\overset{+1}{K}$	
Ca	2	$\overset{+2}{Ca}$	
Al	3	$\overset{+3}{Al}$	
S	4	$\overset{+4}{SO_2}$	В кислой среде $S + 2H_2O - 4e^- \rightarrow SO_2 + 4H^+$
S	6	SO_4^{2-}	$S + 4H_2O - 6e^- \rightarrow SO_4^{2-} + 8H^+$
S	4	SO_3^{2-}	В щелочной среде $S + 6OH^- - 4e^- \rightarrow SO_3^{2-} + 3H_2O$
S^{2-}	2	S	При действии сильных окислителей (например, $K_2Cr_2O_7$)
S^{2-}	6	SO_2	При реакциях обжига
S^{2-}	8	SO_4^{2-}	При реакциях с сильными окислителями (например, дымящая HNO_3)
$[O_2]^{2-}$	2	O_2	
NH_3	5	NO	В присутствии катализатора
$2NH_3$	6	N_2	
$2S_2O_3^{2-}$	2	$S_4O_6^{2-}$	При реакциях со слабыми окислителями

* M — металл.

Восстановитель	Число отдаваемых электронов	Во что переходит восстановитель в результате окисления	Условия протекания реакции
$S_2O_3^{2-} + H_2O$	2	$S + 2H^+ + SO_4^{2-}$	
$S_2O_3^{2-} + 5H_2O$	8	$2SO_4^{2-} + 10H^+$	При избытке сильного окислителя
H_2	2	$2H^+$	
$2HX$*	2	X_2	
SO_2	2	SO_4^{2-}	При реакциях с сильнымн и средними окислителями
SO_3^{2-}	2	SO_4^{2-}	То же
PO_3^{3-}	2	PO_4^{3-}	» »
NO_2^-	2	NO_3^-	» »
Sn^{2+}	2	Sn^{4+}	$SnCl_2$ применяется в солянокислых растворах $Sn^{2+} + 6Cl^- - 2e^- \rightarrow [SnCl_6]^{2-}$
SnO_2^{2-}	2	SnO_3^{2-}	Станнпты используются в щелочной среде
$[Sn(OH)_4]^{2-}$	2	$[Sn(OH)_6]^{2-}$	В щелочной среде $SnO_2^{2-} + 2OH^- - 2e^- \rightarrow \rightarrow SnO_3^{2-} + H_2O$
Fe^{2+}	1	Fe^{3+}	
$[Fe(CN)_6]^{4-}$	1	$[Fe(CN)_6]^{3-}$	
Mn^{2+}	2	MnO_2	В нейтральной илн слабощелочиой среде
Mn^{2+}	4	MnO_4^{2-}	В сильнощелочной среде
Cr^{3+}	3	CrO_4^{2-}	В щелочной среде соединения трехвалентного хрома легко окисляются в хроматы, при этом зеленая окраска Cr^{3+} переходит в желтую, характерную для ионов CrO_4^{2-} В кислой среде образуется бихромат-нон $Cr_2O_7^{2-}$ оранжевого цвета
As^{3+}	2	AsO_4^{3-}	
C	2	CO	При высокой температуре
C	4	CO_2	При горенин угля, восстановлении некоторых окислов (например, CuO или PbO) и др.

* X — галоген.

Восстановитель	Число отдаваемых электронов	Во что переходит восстановитель в результате окисления	Условия протекания реакции
CO	2	CO_2	В доменном процессе при $\sim$ 450—700° С
2P	10	P_2O_5	При сгорании фосфора в избытке кислорода
2P	6	P_2O_3	При медленном окислении или когда фосфор сгорает при недостатке кислорода
N_2H_4	4	N_2	В водных растворах N_2H_4 из соединений восстанавливает иод до HI, соли серебра и ртути до металлов, соли меди Cu^{+2} до Cu^+ и т. д.
MnO_2	2	MnO_4^{2-}	При сплавлении MnO_2 со щелочами в присутствии окислителей (например, KNO_3 или O_2) образуются манганаты, окрашенные в темно-зеленый цвет
Ce^{3+}	1	CeO_2	В щелочной среде
HCOOH	2	CO_2	Являясь сильным восстановителем легко окисляется $KMnO_4$, CrO_3, Ag^+, Hg^{2+} и др.
$H_2C_2O_4$	2	$2CO_2$	Характерным свойством HOOC—COOH является её легкая окисляемость до CO_2 и H_2O
H—CHO	2	HCOOH	В альдегидах имеется атом водорода, связанный с карбонильной группой, поэтому они чрезвычайно легко окисляются разными окислителями. Муравьиный альдегид под действием щелочных агентов подвергается реакции диспропорционирования $HCHO + HCHO + H_2O \rightarrow CH_3OH + HCOOH$
CH_3—CHO	2	CH_3COOH	Уксусный альдегид в присутствии катализаторов (например, $(CH_3COO)_2Mn$) при температуре 60° легко окисляется кислородом воздуха в уксусную кислоту
Катод при электролизе	В зависимости от условий электролиза		

Изменение окислителей в результате реакций окисления — восстановления

Окислитель	Число принимаемых электронов	Во что переходит окислитель в результате восстановления	Условия протекания реакции
X_2	2	$2X^-$	Галогены проявляют сильные окислительные свойства как в газообразном состоянии, так и в растворе
O_3	2	$O_2 + O^{2-}$	В кислой среде $O_3 + 2H^+ + 2e^- \rightarrow O_2 + H_2O$ В нейтральной среде $O_3 + H_2O + 2e^- \rightarrow O_2 + 2OH^-$
PbO_2	2	Pb^{2+}	Двуокись свинца, являясь сильнейшим окислителем, обладает способностью окислять как в кислой, так и в щелочной среде В кислой среде $PbO_2 + 4H^+ + 2e^- \rightarrow Pb^{2+} + 2H_2O$ В щелочной среде $PbO_2 + 2e^- \rightarrow PbO_2^{2-}$
$[O_2]^{-2}$	2	$2O^{2-}$	В кислой среде $H_2O_2 + 2H^+ + 2e^- \rightarrow 2H_2O$ В нейтральной и щелочной среде $H_2O_2 + 2e^- \rightarrow 2OH^-$
HOX	2	X^-	HOCl, HOBr и их соли
Ca(O—Cl)Cl	2	$2Cl^-$	
MnO_4^-	5	Mn^{2+}	В кислой среде ион MnO_4^-, имеющий красно-фиолетовую окраску, превращается в ион Mn^{2+}, слабо-розовый или, при малой концентрации, практически бесцветный
MnO_4^-	3	MnO_2	В нейтральной или слабощелочной среде выпадает осадок MnO_2 в виде бурых хлопьев
MnO_4^-	1	MnO_4^{2-}	В сильнощелочной среде и при недостатке восстановителя окраска раствора переходит в изумрудно- или темно-зеленую, характерную для ионов MnO_4^{2-}

Окислитель	Число принимаемых электронов	Во что переходит окислитель в результате восстановления	Условия протекания реакции
M^+, M^{2+}, M^{3+}	1, 2, 3	M	Ионы благородных металлов
ClO_3^-	6	Cl^-	При высокой температуре
BrO_3^-	6	Br^-	При высокой температуре
MnO_2	2	Mn^{2+}	
$Cr_2O_7^{2-}$	6	$2Cr^{3+}$	
CrO_4^{2-}	3	Cr^{3+}	
CrO_3	3	Cr^{3+}	
HNO_3	1	NO_2	При реакции концентрированной HNO_3 с Cu, Ag, Pb и др. $2HNO_3 + 1e^- \rightarrow NO_2 + H_2O + NO_3^-$
HNO_3	3	NO	При взаимодействии HNO_3 с неметаллами (C, P, S и др.) и некоторыми сульфидами $4HNO_3 + 3e^- \rightarrow NO + 2H_2O + 3NO_3^-$
			При реакции разбавленной HNO_3 со слабыми восстановителями $NO_3^- + 4H^+ + 3e^- \rightarrow NO + 2H_2O$ $NO_3^- + 3H^+ + 2e^- \rightarrow HNO_2 + H_2O$
$2HNO_3$	8	N_2O	При взаимодействии разбавленной HNO_3 с сильными восстановителями (Mg, Ca, Zn и др.) $2NO_3^- + 10H^+ + 8e^- \rightarrow N_2O + 5H_2O$
$2HNO_3$	10	N_2	При реакции разбавленной HNO_3 с некоторыми восстаиовителями средией активности (например, кобальт) $2HNO_3 + 10H^+ + 10e^- \rightarrow N_2 + 6H_2O$
HNO_3	8	NH_4^+	При реакции очень разбавлениой HNO_3 с активными металлами $NO_3^- + 8e^- + 10H^+ \rightarrow NH_4^+ + 3H_2O$
$NaNO_3$, KNO_3	8	NH_3	При нагревании в щелочном растворе
O_2	4	$2O^{2-}$	В кислой среде $O_2 + 4H^+ + 4e^- \rightarrow 2H_2O$
			В нейтральной и щелочной среде $O_2 + 2H_2O + 4e^- \rightarrow 4OH^-$
O_2	2	$[O_2]^{2-}$	

Окислитель	Число принимаемых электронов	Во что переходит окислитель в результате восстановления	Условия протекания реакции
NO_2^-	1	NO	
$2H^+$	2	H_2	
H_2SO_4	2	SO_2	При взаимодействии концентрированной H_2SO_4 со слабыми восстановителями $2H_2SO_4 + 2e^- \rightarrow SO_2 + SO_4^{2-} + 2H_2O$
H_2SO_4	6	S	При реакциях концентрированной H_2SO_4 с восстановителями средней активности $4H_2SO_4 + 6e^- \rightarrow S + 3SO_4^{2-} + 4H_2O$
H_2SO_4	8	S^{2-}	При взаимодействии концентрированной H_2SO_4 с очень активными восстановителями $5H_2SO_4 + 8e^- \rightarrow H_2S^{2-} + 4SO_4^{2-} + 4H_2O$
H_2SeO_4	2, 6, 8	SeO_2, Se, Se^{2-}	Окисляет вещества аналогично H_2SO_4, но является более сильным окислителем. Безводная горячая H_2SeO_4 окисляет даже золото
SeO_2	4	Se	
$(NH_4)_2S_2^{2-}$	2	$2S^{2-}$	Полисульфид аммония применяется, например, для окисления сульфида двухвалентного олова SnS в SnS_2
Царская водка $2HCl + HNO_3 + HCl \rightleftharpoons 2H_2O + NOCl + 2Cl(Cl_2)$			Действие царской водки объясняется тем, что HNO_3 окисляет HCl с образованием свободного хлора и хлористого нитрозила, которые и окисляют золото, платину и подобные им металлы $3Pt + 4HNO_3 + 12HCl \rightarrow 3PtCl_4 + 4NO + 8H_2O$
$S_2O_8^{2-}$	2	$2SO_4^{2-}$	Надсерная кислота и ее соли — персульфаты, являясь производными перекиси водорода, проявляют сильные окислительные свойства $S_2O_8^{2-} + 2e^- \rightarrow 2SO_4^{2-}$
			Персульфат аммония окисляет, например, ионы Cr^{3+} в $Cr_2O_7^{2-}$ $2Cr^{3+} + 3S_2O_8^{2-} + 7H_2O \rightarrow Cr_2O_7^{2-} + 6SO_4^{2-} + 14H^+$

Окислитель	Число принимаемых электронов	Во что переходит окислитель в результате восстановления	Условия протекания реакции
$NaBiO_3$	2	Bi^{3+}	Висмутат натрия, являясь очень сильным окислителем, реагирует по уравнению $BiO_3^- + 6H^+ + 2e^- \rightarrow Bi^{3+} + 3H_2O$ Например, ионы Mn^{2+} окисляются им по уравнению $2Mn^{2+} + 5BiO_3^- + 14H^+ \rightarrow 2MnO_4^- + 5Bi^{3+} + 7H_2O$
$FeCl_3$	1	Fe^{2+}	
Анод при электролизе	В зависимости от условий электролиза		

Реакции межатомного или межмолекулярного окисления — восстановления. Сюда относятся такие реакции, в которых обмен электронами происходит между различными атомами, молекулами или ионами. Таковы, например, простейшие реакции соединения и замещения:

$$2Ca + O_2 = 2CaO$$

$$H_2 + Cl_2 = 2HCl$$

$$Fe + CuSO_4 = Cu + FeSO_4$$

Реакции диспропорционирования. В реакциях диспропорционирования молекулы или ионы одного и того же вещества реагируют друг с другом как восстановитель и окислитель вследствие того, что содержащиеся в них атомы с переменной (промежуточной) степенью окисления отдают и принимают электроны, переходя в состояния — один в низшее, другой — в высшее. Например:

$$H\overset{+3}{N}O_2 + 2H\overset{+3}{N}O_2 = H\overset{+5}{N}O_3 + 2\overset{+2}{N}O + H_2O$$

$$2K_2\overset{+6}{M}nO_4 + K_2\overset{+6}{M}nO_4 + 2H_2O = 2K\overset{+7}{M}nO_4 + \overset{+4}{M}nO_2 + 4KOH$$

$$3K_2\overset{+4}{S}O_3 + K_2\overset{+4}{S}O_3 = 3K_2\overset{+6}{S}O_4 + K_2\overset{-2}{S}$$

$$3\overset{+3}{P}_4O_6 + \overset{-+3}{P}_4O_6 + 24H_2O = 12H_3\overset{+5}{P}O_4 + 4\overset{-3}{P}H_3$$

$$\overset{+5}{A}mO_2^+ + \overset{+5}{A}mO_2^+ = \overset{+6}{A}mO_2^{2+} + \overset{+4}{A}mO_2$$

(последний восстанавливается до $\overset{+3}{A}m$)

$$\overset{0}{S}e + 2\overset{0}{S}e + 6KOH = K_2\overset{+4}{S}eO_3 + 2K_2\overset{-2}{S}e + 3H_2O$$

Легкость реакций диспропорционирования связана с близостью внешних энергетических уровней в обоих состояниях атома.

Реакции внутримолекулярного окисления — восстановления. Сюда относятся реакции, в которых окислитель и восстановитель находятся в одном и том же веществе (молекуле):

$$2\overset{+5}{K}\overset{-2}{Cl}O_3 = 3\overset{0}{O_2} + 2\overset{-1}{K}Cl$$

$$2\overset{+1}{Ag_2}\overset{-2}{O} = \overset{0}{O_2} + 4\overset{0}{Ag}$$

$$2\overset{+1}{Ag}\overset{+5}{N}\overset{-2}{O_3} = 2\overset{0}{Ag} + 2\overset{+4}{N}\overset{-2}{O_2} + \overset{0}{O_2}$$

$$\overset{-3}{N}H_4\overset{+5}{N}O_3 = \overset{+1}{N_2}O + 2H_2O$$

II. СОСТАВЛЕНИЕ УРАВНЕНИЙ РЕАКЦИЙ ОКИСЛЕНИЯ — ВОССТАНОВЛЕНИЯ

Составление уравнений простейших реакций

При составлении уравнения окислительно-восстановительной реакции необходимо определить восстановитель и окислитель и число отдаваемых и принимаемых ими электронов.

Число электронов, отдаваемых восстановителем и принимаемых окислителем, определяется изменением степени окисления атомов и ионов до и после реакции.

Коэффициенты в уравнениях для восстановителя и окислителя должны подбираться с таким расчетом, чтобы *общее число электронов, отданных восстановителем, равнялось общему числу электронов, принятых окислителем.*

При составлении уравнения реакции следует написать формулы исходных веществ (на первом месте — восстановитель, на втором — окислитель), а затем знак равенства и образующиеся продукты.

В качестве примера рассмотрим реакцию окисления алюминия кислородом. Здесь алюминий является восстановителем, а кислород — окислителем. Запишем левую часть уравнения:

$$Al + O_2 =$$

Число отдаваемых восстановителем электронов — три, число принимаемых окислителем электронов — четыре

$$\underset{3}{Al} + \underset{4}{O_2} =$$

Чтобы найти коэффициенты для восстановителя и окислителя, число, стоящее под окислителем, ставим перед восстановителем, а число, стоящее под восстановителем, ставим перед окислителем

$$\underset{3}{4Al} + \underset{4}{3O_2} =$$

Пишем в правой части уравнения формулы образующихся веществ:

$$4Al + 3O_2 = 2Al_2O_3$$

Коэффициенты для восстановителя и окислителя можно также найти, пользуясь электронными уравнениями:

	коэффициенты
$Al - 3e^- \rightarrow \overset{+3}{Al}$ (процесс окисления)	4
$O_2 + 4e^- \rightarrow 2\overset{-2}{O}$ (процесс восстановления)	3

Все эти операции можно производить с одним и тем же уравнением.

Ниже приводим уравнения окислительно-восстановительных процессов простых реакций (цифры под символами обозначают число электронов, отдаваемых восстановителем и принимаемых окислителем):

$$\underset{2}{3Zn} + \underset{3}{2AuCl_3} = 2Au + 3ZnCl_2$$

$$\underset{1}{NaH} + \underset{1}{HOH(H_2O)} = H_2 + NaOH$$

$$\underset{3}{2Al} + \underset{2}{3CuSO_4} = 3Cu + Al_2(SO_4)_3$$

$$\underset{1}{Fe(NO_3)_2} + \underset{1}{AgNO_3} = Ag + Fe(NO_3)_3$$

$$\underset{3}{2La} + \underset{2}{3Cl_2} = 2LaCl_3$$

$$\underset{2}{3Mg} + \underset{6}{N_2} = Mg_3N_2^*$$

$$\underset{3}{4Al} + \underset{4}{3C} = Al_4C_3$$

$$\underset{4}{C} + \underset{4}{SnO_2} = Sn + CO_2$$

$$\underset{2}{3H_2} + \underset{6}{N_2} = 2NH_3$$

$$\underset{2}{H_2} + \underset{2}{CuO} = Cu + H_2O$$

$$\underset{3}{2Al} + \underset{6}{Cr_2O_3} = 2Cr + Al_2O_3$$

$$\underset{2}{2Ba} + \underset{4}{PuF_4} = Pu + 2BaF_2$$

---

* В реакциях, где число электронов, отдаваемых восстановителем, и число электронов, принимаемых окислителем, являются четными, при нахождении коэффициентов число электронов делят на общий наибольший делитель. Поэтому в нашем случае коэффициентами у восстановителя — Mg и окислителя — N_2 будут не 6 и 2, а 3 и 1.

Составление уравнений сложных реакций*

При составлении уравнений реакций окисления — восстановления необходимо помнить, что эти процессы зависят от характера среды, в которой они протекают (см. стр. 107—115). В некоторых случаях среда изменяет даже направление процесса. Например:

$$3I_2 + 3H_2O \underset{\text{в щелочной среде}}{\overset{\text{в кислой среде}}{=}} HIO_3 + 5HI, \quad \text{или} \quad 3I_2 + 3H_2O \rightleftarrows 6H^+ + IO_3^- + 5I^-$$

В данном случае кислая среда благоприятствует течению процесса справа налево.

Происходит это потому, что в результате восстановления сложного аниона IO_3^- образуются практически недиссоциированные молекулы воды; щелочная же среда сдвигает равновесие реакции слева направо, т. е. в сторону образования иодноватой кислоты HIO_3 и HI, так как избыточные гидроксид-ионы OH^-, соединяясь с ионами водорода, образуют молекулы воды.

Для создания в растворе кислой среды обычно пользуются серной кислотой. Соляная и азотная кислоты применяются реже, так как первая способна окисляться, а вторая сама является сильным окислителем и потому может вызывать побочные процессы. Для создания щелочной среды применяется главным образом NaOH или KOH.

При составлении сложных уравнений реакций с участием среды следует, так же как и в уравнениях простейших реакций, в левой части написать исходные вещества, затем найти коэффициенты и написать формулы получающихся веществ.

При этом необходимо руководствоваться следующими правилами:

1. В кислой среде ионы водорода с кислородом ($\overline{O}^{2}$) образуют очень слабо диссоциированные молекулы воды.

2. В кислой или нейтральной среде ионы металлов (одно-, двух- и трехзарядные) с кислотными остатками образуют соли.

3. Ионы металлов, дающие нерастворимые в воде гидроксиды, в щелочной среде образуют соответствующие гидроксиды, например $Cu(OH)_2$.

4. Ионы металлов (двух-, трех- и четырехзарядные), способные давать амфотерные гидроокиси, образуют в щелочной среде гидроксосоли.

В процессе реакции могут образоваться сложные и простые ионы типа: $ЭO_3^-$, $ЭO_4^{2-}$, $ЭO_4^{3-}$, $ЭO_4^-$, $ЭO_3^{2-}$, $Э^{2+}$, $Э^{3+}$, $Э^-$, $Э^{2-}$ и т. д.

Так, например, ионы NO_2^-, SO_3^{2-}, PO_3^{3-}, отдавая каждый по 2 электрона, переходят соответственно в ионы NO_3^-, SO_4^{2-}, PO_4^{3-}, а ионы

---

* См. А. А. Кудрявцев. Реакции окисления — восстаиовления. МХТИ им. Менделеева, 1946.

MnO_4^-, CrO_4^{2-}, ClO_3^-, принимая соответственно 5, 3 и 6 электронов, превращаются в ионы Mn^{2+}, Cr^{3+}, Cl^-.

Об окончании окислительно-восстановительной реакции судят по изменению цвета, выпадению осадка или по выделению газа. Например, красно-фиолетовый раствор, содержащий ион MnO_4^-, при переходе этого иона в Mn^{2+} становится бледно-розовым (почти бесцветным), оранжевый раствор, содержащий ион $Cr_2O_7^{2-}$, при переходе этого иона в Cr^{3+} становится зеленым.

Реакция $2H_2S + SO_2 = \downarrow 3S + 2H_2O$ сопровождается выпадением в осадок серы.

Реакция $Zn + H_2SO_4 = \uparrow H_2 + ZnSO_4$ сопровождается выделением газа водорода.

Реакции в кислой среде. Рассмотрим составление уравнений на примере уравнения реакции сульфита натрия с перманганатом калия в кислой среде.

1. Напишем в левой части уравнения формулы исходных веществ:

$$Na_2SO_3 + KMnO_4 + H_2SO_4 \rightarrow$$

2. Определим восстановитель и окислитель и необходимые коэффициенты для них.

Рассуждаем следующим образом.

В молекуле Na_2SO_3 натрий находится в виде Na^+, т. е. он уже окислился (отдал свой электрон), повышать же свою степень окисления, т. е. отдавать еще электроны он не может. Поэтому натрий не может быть восстановителем. Но в состоянии иона он может проявлять окислительные свойства, т. е. быть окислителем.

Однако, как уже указывалось выше, насколько натрий в свободном состоянии — сильный восстановитель, настолько его ион — слабый окислитель. Это объясняется, во-первых, тем, что при переходе нейтрального атома натрия в ионное состояние (Na^+) затрачивается небольшая работа (энергия), т. е. ионизационный потенциал натрия первого порядка равен всего 5,09 *эв*, тогда, как, например, у кислорода он равен 13,57 *эв*. Поэтому ион натрия обладает небольшим сродством к электрону. Во-вторых, электроны значительно сильнее притягиваются к марганцу в ионе MnO_4^-, чем к иону Na^+. Натрий в присутствии более сильного окислителя не может являться окислителем.

Сера в ионе SO_3^{2-} находится в промежуточной степени окисления и, в зависимости от условий реакции, может отдавать и принимать электроны. Наиболее характерны для нее восстановительные свойства, в особенности при взаимодействии с сильным окислителем, каковым является $KMnO_4$.

Кислород ($\overset{-2}{O}$) в соединении SO_3^{2-}, казалось бы, может проявлять восстановительные свойства. Однако свободный кислород является сильным окислителем, и если он принял электроны, то отдает их с большим трудом и только сильным окислителям. Радиус иона

кислорода (1,32 Å) меньше, чем ион серы (1,74 Å), селена (1,91 Å) и теллура (2,11 Å). Следовательно, в присутствии более сильного восстановителя $\overset{+4}{S}$ двухвалентный кислород не может быть восстановителем. В молекуле $KMnO_4$ ион калия (K^+) аналогично иону натрия в соединении Na_2SO_3 восстановительных свойств проявлять не может. Он является также и очень слабым окислителем.

Напротив, марганец в ионе MnO_4^-, находясь в степени окисления +7, является очень сильным окислителем и в зависимости от условий реакции может принимать различное число электронов, восстанавливаясь до степени окисления +2, +4 и +6. Проявлять восстановительные свойства $\overset{+7}{Mn}$, конечно, не может, так как он находится в максимальной степени окисления.

Двухвалентный кислород в соединении MnO_4^-, аналогично кислороду в соединении SO_3^{2-}, не может быть восстановителем. В реакции участвует (в качестве среды) разбавленная серная кислота; она в такой концентрации не может проявлять окислительно-восстановительных свойств.

Следовательно, в молекуле Na_2SO_3 ион SO_3^{2-} — восстановитель, он отдает 2 электрона и переходит в ион SO_4^{2-}; в молекуле $KMnO_4$ ион MnO_4^- — окислитель, он в кислой среде принимает 5 электронов и переходит в ион Mn^{2+}.

Поставим под восстановителем число 2, а под окислителем — число 5.

Находим коэффициенты для воестановителя и окислителя: число 2, стоящее под восстановителем, поставим перед окислителем, а число 5, стоящее под окислителем, поставим перед восстановителем:

$$5Na_2\underset{2}{\overset{+4}{S}}O_3 + 2K\underset{5}{\overset{+7}{M}}nO_4 + H_2SO_4 \rightarrow$$

Коэффициенты для восстановителя и окислителя можно также найти, пользуясь схемой электронного баланса:

	коэффициенты
$\overset{+4}{S} - 2e^- \rightarrow \overset{+6}{S}$	5
$\overset{+7}{Mn} + 5e^- \rightarrow \overset{+2}{Mn}$	2

При нахождении коэффициентов по этой схеме необходимо помнить, что в действительности в растворе мы имеем ионы SO_3^{2-} и MnO_4^-, а ие $\overset{+4}{S}$ и $\overset{+7}{Mn}$.

3. Напишем в правой части уравнения формулы образующихся соединений

$$5Na_2\overset{+4}{S}O_3 + 2K\overset{+7}{M}nO_4 + H_2SO_4 \rightarrow 5Na_2\overset{+6}{S}O_4 + K_2SO_4 + 2\overset{+2}{M}nSO_4 + H_2O$$

4. По числу кислотных остатков в правой части уравнения находим коэффициент для кислоты. В результате реакции получается

8 кислотных остатков SO_4^{2-}, из них 5 — за счет окислительно-восстановительного процесса (превращения $5SO_3^{2-} \rightarrow 5SO_4^{2-}$), а 3 — за счет молекул серной кислоты ($8SO_4^{2-} - 5SO_4^{2-} = 3SO_4^{2-}$). Таким образом, серной кислоты надо взять 3 молекулы:

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

5. По числу ионов водорода ($6H^+$) в левой части уравнения находим коэффициент для воды. Уравнение примет окончательный вид:

$$5Na_2SO_3 + 2KMnO_4 + 3H_2SO_4 = 5Na_2SO_4 + K_2SO_4 + 2MnSO_4 + 3H_2O$$

Признаком правильности подбора коэффициентов является одинаковое количество атомов каждого элемента в обеих частях уравнения.

Разумеется, и в данном случае нет необходимости переписывать уравнение несколько раз.

Составим уравнение реакции окисления сульфида свинца азотной кислотой.

Азотная кислота, особенно концентрированная, является довольно сильным окислителем. Сущность окисления различных веществ азотной кислотой состоит в том, что азот в составе аниона $\overset{+5}{N}O_3^-$ может в зависимости от условий (концентрация кислоты, природа восстановителя, температура) принимать от 1 до 8 электронов.

Восстановление аниона NO_3^- в различных условиях можно выразить следующими ионными уравнениями:

$$NO_3^- + e^- + 2H^+ \rightarrow NO_2 + H_2O$$
$$NO_3^- + 3e^- + 4H^+ \rightarrow NO + 2H_2O$$
$$2NO_3^- + 8e^- + 10H^+ \rightarrow N_2O + 5H_2O$$
$$2NO_3^- + 10e^- + 12H^+ \rightarrow N_2 + 6H_2O$$
$$NO_3^- + 8e^- + 10H^+ \rightarrow NH_4^+ + 3H_2O$$

Металлы, расположенные в таблице окислительно-восстановительных потенциалов ниже водорода, окисляются азотной кислотой, причем разбавленная HNO_3 восстанавливается до NO, а концентрированная до NO_2. Такие активные восстановители, как цинк, кальций и т. п., восстанавливают HNO_3 до N_2O. Теми же металлами весьма разбавленная азотная кислота восстанавливается до аммиака, который с избытком кислоты образует соли аммония. Железо, никель, кобальт и другие металлы, обладающие средней активностью, восстанавливают сильно разбавленную HNO_3 до NO и даже (кобальт) до N_2. Золото, платину, иридий, родий, ниобий, тантал, вольфрам и подобные им металлы азотная кислота не окисляет. Чистое железо, алюминий и хром концентрированной HNO_3 также не окисляются (пассивируются).

Большинство неметаллов восстанавливают HNO_3 до NO

Чтобы восстановление азотной кислоты шло как можно дальше, необходимо брать наиболее разбавленную кислоту, применять сильный восстановитель и реакцию вести на холоду. Чем азотная кислота концентрированнее, а восстановитель слабее, тем она восстанавливается меньше. Это объясняется тем, что концентрированная HNO_3 окисляет образующиеся в ходе реакции низшие окислы азота в высшие.

Так, например, NO окисляется концентрированной HNO_3 до NO_2; NO, реагируя с водой, дает NO и HNO_3:

$$NO + 2HNO_3 \rightleftarrows 3NO_2 + H_2O$$

Составим уравнение реакции окисления PbS разбавленной HNO_3 при нагревании.

1. Напишем формулы исходных веществ:

$$PbS + HNO_3 \rightarrow$$

2. Выясним их окислительно-восстановительные свойства и найдем необходимые коэффициенты для окислителя и восстановителя.

В молекуле PbS $\overset{+2}{Pb}$ в зависимости от условий реакции может проявлять окислительные свойства (правда, очень слабые, поскольку он находится в низшей степени окисления, а не в высшей), а также выступать как восстановитель, отдав еще 2 электрона и повысив степень окисления до +4. Но для отрыва этих двух электронов требуется большая затрата энергии. Напротив, $\overset{-2}{S}$ содержит избыточные электроны и легко их отдает даже сравнительно слабому окислителю (не говоря уже об HNO_3).

Поэтому в нашем случае восстановителем является $\overset{-2}{S}$.

3. Напишем в правой части уравнения формулы образующихся веществ:

$$3Pb\overset{-2}{S} + 2H\overset{+5}{N}O_3 \rightarrow 3\overset{0}{S} + 3Pb(NO_3)_2 + 2\overset{+2}{N}O + H_2O$$

4. По числу кислотных остатков (NO_3^-) в правой части уравнения находим число молекул HNO_3, которое требуется дополнительно для связывания образующихся в результате реакции продуктов (в нашем случае $3Pb^{2+}$). Кроме того, 2 молекулы HNO_3 пошли на окисление $3\overset{-2}{S}$; всего расходуется 8 молекул HNO_3:

$$3PbS + 2HNO_3 + 6HNO_3 \rightarrow 3S + 3Pb(NO_3)_2 + 2NO + H_2O$$

5. По числу ионов водорода ($8H^+$) в левой части уравнения находим коэффициент для воды. Таким образом, уравнение принимает вид:

$$3PbS + 2HNO_3 + 6HNO_3 = 3S + 3Pb(NO_3)_2 + 2NO + 4H_2O$$

В этом уравнении формула азотной кислоты записана два раза лишь для того, чтобы показать, что 2 молекулы HNO_3 необходимы для окисления, а 6 молекул выполняют роль среды. Окончательно это уравнение может быть записано в обычном виде:

$$3PbS + 8HNO_3 = 3S + 3Pb(NO_3)_2 + 2NO + 4H_2O$$

Окисление PbS концентрированной HNO_3 при нагревании:

$$PbS + HNO_3 \rightarrow$$

Сера ($\overset{-2}{S}$) в концентрированной азотной кислоте отдает 8 электронов и переходит в ион SO_4^{2-}. Ион NO_3^- принимает 1 электрон и превращается в NO_2.

Окончательное уравнение записывается следующим образом:

$$PbS + 8HNO_3 = PbSO_4 + 8NO_2 + 4H_2O$$

Составим уравнение реакции окисления сульфата железа (II) перманганатом калия в кислой среде:

$$FeSO_4 + KMnO_4 + H_2SO_4 \rightarrow$$

В окислительно-восстановительной реакции железо $\overset{+2}{Fe}$ в молекуле $FeSO_4$ может перейти в $\overset{+3}{Fe}$, а $\overset{+3}{Fe}$ в некоторых случаях (как мы увидим несколько позже) даже способен превращаться в $\overset{+6}{Fe}$.

Следовательно, $\overset{+2}{Fe}$ в нашем случае может проявлять восстановительные свойства.

Сера в ионе SO_4^{2-} не может проявлять восстановительных свойств, а также не может быть окислителем, хотя и находится в максимальной степени окисления, так как проявляет в этом состоянии окислительные свойства при высокой концентрации серной кислоты, а в рассматриваемом случае (для создания кислой среды) используется разбавленная серная кислота. Кислород в ионе SO_4^{2-} не может быть восстановителем.

Таким образом, в данной реакции $\overset{+2}{Fe}$ (в $FeSO_4$) служит восстановителем: он отдает 1 электрон и переходит в $\overset{+3}{Fe}$. Ион MnO_4^- (в $KMnO_4$) является окислителем: он принимает 5 электронов и переходит в $\overset{+2}{Mn}$.

По принятому правилу, казалось бы, под восстановителем нужно поставить число 1, под окислителем 5 и найти обычным путем коэффициенты для восстановителя и окислителя. Но в данном случае ионы Fe^{3+}, соединяясь с ионами SO_4^{2-}, образуют молекулы $Fe_2(SO_4)_3$, т. е. ионов Fe^{3+} получается четное число, поэтому коэффициенты у восстановителя и окислителя нужно удвоить. Ставим перед восстановителем число 10, а перед окислителем 2. Уравнение принимает окончательный вид:

$$10FeSO_4 + 2KMnO_4 + 8H_2SO_4 = 5Fe_2(SO_4)_3 + 2MnSO_4 + K_2SO_4 + 8H_2O$$

Написанную выше реакцию представляют протекающей по следующим стадиям *:

$$2KMnO_4 + H_2SO_4 = 2HMnO_4 + K_2SO_4$$
$$2HMnO_4 = H_2O + Mn_2O_7$$
$$Mn_2O_7 = 2MnO + 5O$$
$$10FeSO_4 + 5H_2SO_4 + 5O = 5Fe_2(SO_4)_3 + 5H_2O$$
$$2MnO + 2H_2SO_4 = 2MnSO_4 + 2H_2O$$

$$2KMnO_4 + 8H_2SO_4 + 10FeSO_4 = 5Fe_2(SO_4)_3 + 2MnSO_4 + K_2SO_4 + 8H_2O$$

* См.: Л. Г. Берг, С. Д. Громаков, И. В. Зороацкая, И. Н. Аверко-Антонович. Способы подбора коэффициентов в химических уравнениях. Изд-во Казанск. ун-та, 1959.

Промежуточными продуктами в данной реакции являются $HMnO_4$, Mn_2O_7, O и MnO.

Напишем уравнение реакции, в котором галоген, являясь окислителем, восстанавливается до отрицательно заряженного иона, например:

$$K_2S + NaOCl + H_2SO_4 = S + K_2SO_4 + NaCl + H_2O$$

Так как в данном случае восстановитель отдает столько электронов (2), сколько их принимает окислитель, то коэффициенты у восстановителя и окислителя не пишем.

Если восстановителем является отрицательно заряженный ион галогена, а окислителем — тот же галоген в сложном ионе, то и тот, и другой переходят в нейтральные атомы, которые затем связываются в молекулы, например:

$$\underset{1}{5NaBr} + \underset{5}{NaBrO_3} + 3H_2SO_4 = 3Br_2 + 3Na_2SO_4 + 3H_2O$$

Ознакомившись с тем, как составляются уравнения окислительно-восстановительных реакций в молекулярной форме, рассмотрим составление и о н н ы х уравнений для подобных реакций. В качестве примера составим в ионной форме уравнение реакции окисления хлорида олова бихроматом калия в кислой среде.

1. В левой части уравнения должны находиться исходные ионы, изменяющие степени окисления, и ион H^+, показывающий, что реакция протекает в кислой среде:

$$Sn^{2+} + Cr_2O_7^{2-} + H^+ \rightarrow$$

2. Ион Sn^{2+} является здесь восстановителем: он отдает 2 электрона и переходит в ион Sn^{4+}. Ион $Cr_2O_7^{2-}$ является окислителем; он принимает 6 электронов и превращается в два иона Cr^{3+}. Коэффициентами должны быть числа 2 и 6, ио их можно сократить на 2. Таким образом, перед окислителем следует поставить не 2, а 1, перед восстановителем не 6, а 3. Это означает, что для восстановления одного иона $Cr_2O_7^{2-}$ расходуется 3 иона Sn^{2+}

$$3Sn^{2+} + Cr_2O_7^{2-} + H^+ \rightarrow$$

3. Запишем в правой части уравнения образующиеся в процессе реакции ионы и молекулы:

$$3Sn^{2+} + Cr_2O_7^{2-} + H^+ \rightarrow 3Sn^{4+} + 2Cr^{3+} + 7H_2O$$

4. Зная число атомов кислорода в левой части уравнения и учитывая, что с ионами водорода кислоты они образуют молекулы воды, находим коэффициент для ионов H^+

$$3Sn^{2+} + Cr_2O_7^{2-} + 14H^+ \rightarrow 3Sn^{4+} + 2Cr^{3+} + 7H_2O$$

То же уравнение в молекулярной форме может иметь следующий вид:

$$3SnCl_2 + K_2Cr_2O_7 + 7H_2SO_4 = 3Sn(SO_4)_2 + 2CrCl_3 + K_2SO_4 + 7H_2O$$

Легко видеть, что ионы Cl^-, K^+, SO_4^{2-}, в процессе реакции не изменяющие свою валентность, могут быть заменены другими аналогичными ионами.

Реакции в щелочной среде. Составим уравнение реакции сульфита натрия с перманганатом калия в сильнощелочной среде при недостатке восстановителя, соблюдая ту же последовательность, что и в разобранных выше примерах для кислой среды.

1. Напишем в левой части уравнения формулы исходных веществ:

$$Na_2SO_3 + KMnO_4 + KOH \rightarrow$$

2. Определим восстановитель и окислитель и коэффициенты для них. Мы уже выяснили раньше окислительно-восстановительные свойства сульфита натрия и перманганата калия в кислой среде. В рассматриваемой теперь реакции участвуют те же исходные вещества (Na_2SO_3 и $KMnO_4$), но только в сильно концентрированной щелочной среде. В связи с этим они проявляют несколько иные окислительно-восстановительные свойства.

В молекуле Na_2SO_3 ион SO_3^{2-} является восстановителем, как и в кислой среде; он отдает 2 электрона и переходит в ион SO_4^{2-}. В молекуле $KMnO_4$ ион MnO_4^- является окислителем; в сильно концентрированной щелочной среде и при недостатке восстановителя он принимает лишь 1 электрон и восстанавливается до MnO_4^{2-}.

Пишем под восстановителем число 2, а под окислителем 1. Коэффициенты для восстановителя и окислителя будут соответственно 1 и 2, т. е. на 1 молекулу Na_2SO_3 требуется 2 молекулы $KMnO_4$.

Таким образом, левая часть уравнения принимает следующий вид:

$$\underset{2}{Na_2SO_3} + \underset{1}{2KMnO_4} + KOH \rightarrow$$

3. Напишем в правой части уравнения формулы получающихся соединений:

$$Na_2\overset{+4}{S}O_3 + 2K\overset{+7}{M}nO_4 + KOH \rightarrow Na_2\overset{+6}{S}O_4 + 2K_2\overset{+6}{M}nO_4 + H_2O$$

4. Находим коэффициент для щелочи. Для этого подсчитываем в правой и левой частях уравнения число ионов металла, не изменивших своей зарядности, и по разности находим коэффициент. В правой части уравнения имеется $4K^+$, а в левой $2K^+$, по разности (4—2=2) находим коэффициент для щелочи:

$$Na_2SO_3 + 2KMnO_4 + 2KOH = Na_2SO_4 + 2K_2MnO_4 + H_2O$$

5. Проверяем число ионов водорода в левой и правой частях уравнения и находим число образовавшихся молекул воды.

Для примера приведем еще уравнения реакций окисления — восстановления с участием щелочи:

$$\underset{2}{H_2[O_2]} + 2\underset{1}{KMnO_4} + 2KOH = O_2 + 2K_2MnO_4 + 2H_2O$$

$$\underset{2}{MnO_2} + \underset{2}{KNO_3} + 2KOH = K_2MnO_4 + KNO_2 + H_2O$$ (при сплавлении)

$$\underset{6}{Fe_2O_3} + \underset{6}{KClO_3} + 4KOH = 2K_2FeO_4 + KCl + 2H_2O$$ (при сплавлении)

Составим уравнение реакции окисления хромита натрия бромом в щелочной среде в ионной форме.

1. Пишем левую часть уравнения:

$$CrO_2^- + Br_2 + OH^- \rightarrow$$

2. Ион CrO_2^- является восстановителем: он отдает 3 электрона и переходит в щелочной среде в ион CrO_4^{2-}. Молекула Br_2 является окислителем: она принимает 2 электрона и превращается в два иона брома ($2Br^-$). Поставим под восстановителем 3, под окислителем 2 и найдем коэффициенты для восстановителя и окислителя:

$$\underset{3}{2CrO_2^-} + \overset{0}{\underset{2}{3Br_2}} + OH^- \rightarrow$$

3. Запишем в левой части уравнения исходные вещества с найденными коэффициентами, а в правой — образующиеся продукты:

$$2CrO_2^- + \overset{0}{3Br_2} + OH^- \rightarrow 2CrO_4^{2-} + 6Br^- + H_2O$$

4. По числу атомов кислорода в $2CrO_4^{2-}$ находим, сколько атомов кислорода перешло отгидроксид-иона (8—4=4). Кроме того, следует учесть, что освобождающиеся при этом ионы водорода ($4H^+$) связываются также гидроксид-ионами ($4OH^-$), образуя 4 молекулы воды. Всего, таким образом, израсходуется восемь гидроксид-ионов

$$2CrO_2^- + \overset{0}{3Br_2} + 8OH^- \rightarrow 2CrO_4^{2-} + 6Br^- + 4H_2O$$

Это уравнение в молекулярной форме может иметь вид:

$$2NaCrO_2 + 3Br_2 + 8NaOH = 2Na_2CrO_4 + 6NaBr + 4H_2O$$

Реакции в нейтральной среде. Составим уравнение реакции сульфита натрия с перманганатом калия в нейтральной среде.

1. Напишем формулы исходных веществ:

$$Na_2SO_3 + KMnO_4 + H_2O \rightarrow$$

2. Определим восстановитель и окислитель и коэффициенты для них.

Окислительно-восстановительные свойства Na_2SO_3 остаются теми же, что в кислой и щелочной среде; наоборот, окислительно-восста-

новительные свойства перманганата калия в нейтральной среде резко изменяются (по сравнению с кислой или щелочной средой): ион MnO_4^- восстанавливается до $\overset{+4}{Mn}$. Ион SO_3^{2-} молекулы Na_2SO_3 является восстановителем: он отдает 2 электрона и переходит в SO_4^{2-}.

В молекуле $KMnO_4$ ион MnO_4^- является окислителем: в нейтральной (или слабощелочной) среде он принимает 3 электрона и восстанавливается до MnO_2. Ставим под восстановителем число 2, под окислителем 3. Находим коэффициенты. В данном случае на 3 молекулы Na_2SO_3 требуется 2 молекулы $KMnO_4$.

Левая часть уравнения принимает вид:

$$3\underset{2}{NaSO_3} + 2\underset{3}{KMnO_4} + H_2O \rightarrow$$

3. Напишем в правой части уравнения формулы получающихся соединений, имея в виду, что ионы натрия с кислотным остатком SO_4^{2-} образуют соль Na_2SO_4, $\overset{+4}{Mn}$ с кислородом ($\overset{-2}{O}$) образуют MnO_2, а гидроксид-ион с ионом калия образует едкое кали. Отметим, что 1 гидроксид-ион образуется за счет освобождающегося кислорода (из $KMnO_4$) и иона водорода воды, а второй — из воды.

В реакции участвует только одна молекула воды.

Окончательное уравнение принимает следующий вид:

$$3Na\overset{+4}{S}O_3 + 2K\overset{+7}{M}nO_4 + H_2O = 3Na_2\overset{+6}{S}O_4 + 2\overset{+4}{M}nO_2 + 2KOH$$

Ниже приводится еще несколько уравнений окислительно-восстановительных реакций, протекающих в нейтральной среде с участием молекул воды:

$$3\underset{2}{H_2[O_2]} + 2\underset{3}{KMnO_4} + 2H_2O = 3O_2 + 2MnO_2 + 2KOH + 4H_2O$$

$$\underset{2}{Na_3AsO_3} + \underset{2}{I_2} + H_2O = Na_3AsO_4 + 2HI$$

$$\underset{5}{3P} + 5\underset{3}{HNO_3} + 2H_2O = 3H_3PO_4 + 5NO$$

$$\underset{1}{4Fe(OH)_2} + \underset{4}{O_2} + 2H_2O = 4Fe(OH)_3$$

В качестве примера окислительно-восстановительной реакции, протекающей в нейтральной среде без участия молекул воды, приведем следующую реакцию:

$$2Al + 3CuCl_2 = 3Cu + 2AlCl_3$$

Составим в ионной форме уравнение реакции окисления иона SO_3^{2-} ионом Co^{3+} в нейтральной среде.

1. Напишем в левой части уравнения исходные вещества:

$$SO_3^{2-} + Co^{3+} + H_2O \rightarrow$$

2. Ион SO_3^{2-} является восстановителем: он отдает 2 электрона и переходит в SO_4^{2-}. Ион Co^{3+} принимает 1 электрон и превращается в ион Co^{2+}.

Поставим под восстановителем число 2, под окислителем 1 и найдем коэффициенты для восстановителя и окислителя:

$$\underset{2}{SO_3^{2-}} + \underset{1}{2Co^{3+}} + H_2O \rightarrow$$

3. Запишем в левой части уравнения исходные вещества с найденными коэффициентами, а в правой — образующиеся продукты:

$$SO_3^{2-} + 2Co^{3+} + H_2O \rightarrow SO_4^{2-} + 2Co^{2+} + 2H^+$$

Таким образом, при взаимодействии Na_2SO_3 с $KMnO_4$ в зависимости от среды (кислой, щелочной или нейтральной) мы получаем разные вещества.

Наибольшую окислительную активность $K\overset{+7}{M}nO_4$ или точнее ион MnO_4^- проявляет в кислой среде, восстанавливаясь до Mn^{2+}, меньшую в нейтральной и слабощелочной, восстанавливаясь до $\overset{+4}{M}n$ (MnO_2) и минимальную в сильнощелочной, в которой восстанавливается до $\overset{+6}{M}n$ (MnO_4^{2-}). В первом приближении это можно объяснить следующим образом. Кислоты, согласно химической теории растворения, диссоциируют на ионы гидроксония H_3O^+ и ионы кислотного остатка, например:

$$HCl + H_2O \rightleftarrows H_3O^+ + Cl^-$$

Ионы H_3O^+ внедряются в ионы MnO_4^- и вызывают ослабление связи марганца с кислородом, способствуя тем самым усилению действия восстановителя. В нейтральной среде поляризующее действие полярных молекул воды значительно слабее влияния ионов H_3O^+, поэтому ионы MnO_4^- подвергаются деформации гораздо меньше. В сильнощелочной среде ионы гидроксила несколько даже упрочняют связь Mn—O, вследствие чего эффективность действия восстановителя уменьшается и MnO_4^- принимает только 1 электрон.

Кроме среды, важными факторами, влияющими на направление и скорость окислительно-восстановительных процессов, являются также концентрация реагирующих веществ, температура и катализатор. Общая схема для любого окислительно-восстановительного процесса может быть представлена так:

$$\text{Восстановитель} + \text{окислитель} \rightleftarrows \left\{\begin{matrix}\text{окисленная форма вещества (восстановитель окислился)}\end{matrix}\right\} + \left\{\begin{matrix}\text{восстановленная форма вещества (окислитель восстановился)}\end{matrix}\right\}$$

или

$$\text{восст.}_1 + \text{окисл.}_2 \rightleftarrows \text{окисл.}_1 + \text{восст.}_2$$

Константа равновесия K для приведенного процесса выражается так:

$$K = \frac{[\text{окисл.}_1]\ [\text{восст.}_2]}{[\text{восст.}_1]\ [\text{окисл.}_2]}.$$

Пользуясь приведенным уравнением, легко предвидеть смещение равновесия окислительно-восстановительной реакции в зависимости от концентрации реагирующих веществ. Так, например, при увеличении концентрации окислителя или восстановителя равновесие будет смещаться слева направо, при увеличении же восстановленной или окисленной формы вещества равновесие будет смещаться в обратную сторону, т. е. справа налево.

Повышение температуры влечет за собой увеличение скорости окислительно-восстановительной реакции.

Так, например, равновесие реакции восстановления диоксида углерода углем при нагревании сдвигается слева направо:

$$CO_2 + C \rightleftarrows 2CO$$

Наконец, нагревание может изменить не только скорость или положение равновесия той или иной окислительно-восстановительной реакции, но и самый характер ее. Например, $KMnO_4$ при достаточно высокой температуре распадается

$$2KMnO_4 \rightarrow K_2MnO_4 + MnO_2 + O_2$$

В окислительно-восстановительных реакциях при высокой температуре $KMnO_4$ не только расходуется в зависимости от среды в том или ином количестве на окисление восстановителя, но и разрушается, согласно приведенному выше уравнению. В результате, помимо основного процесса, протекает ряд побочных реакций.

Щавелевая кислота также разлагается при высокой температуре:

$$H_2C_2O_4 \rightarrow CO_2 + CO + H_2O$$

Теллур со щелочью реагирует следующим образом:

$$3Te + 6KOH \underset{\text{при охлаждении}}{\overset{\text{при нагревании}}{=}} 2K_2Te + K_2TeO_3 + 3H_2O$$

На скорость окислительно-восстановительных реакций, кроме указанных факторов, влияет также катализатор. Наиболее известны положительные катализаторы, т. е. ускоряющие течение реакций. Менее известны отрицательные катализаторы, замедляющие химические процессы.

Рассмотрим некоторые окислительно-восстановительные процессы, протекающие в присутствии катализатора.

Окисление щавелевой кислоты перманганатом калия значительно ускоряется в присутствии ионов Mn^{2+}. Образующиеся при этой реакции ионы Mn^{2+} затем сами катализируют процесс.

Химический процесс, в котором роль катализатора выполняет одно из исходных или образующихся в результате реакции веществ, называется *автокатализом*.

В лабораторных условиях кислород обычно получают из бертолетовой соли, которая в присутствии MnO_2 разлагается значительно быстрее.

В присутствии MnO_2 наблюдается также ускорение разложения $KMnO_4$.

В зависимости от катализатора два соединения, реагирующие между собой, могут образовать различные вещества:

$$2Na_2S_2O_3 + H_2O_2 = Na_2S_4O_6 + 2NaOH$$
$$Na_2S_2O_3 + 4H_2O_2 = Na_2SO_4 + H_2SO_4 + 3H_2O$$

В первой реакции катализатором являются ионы иода, а во второй — молибденовая кислота.

Отрицательные катализаторы — это, например, спирт и глицерин в растворе сульфита натрия (Na_2SO_3), замедляющие окисление Na_2SO_3 в Na_2SO_4 кислородом воздуха.

Еще одним примером отрицательного действия катализатора является замедление следами кислорода взаимодействия хлора с водородом на свету.

Ускоряющее действие на окислительно-восстановительные процессы, помимо катализатора, оказывают и параллельно идущие реакции.

В тех случаях, когда одна окислительно-восстановительная реакция ускоряет другую, говорят о *сопряженных*, или *индуцированных*, реакциях (Н. А. Шилов, 1904). Многие окислительно-восстановительные реакции являются сопряженными. Например, медленно протекающая реакция окисления иона хлора перманганатом

$$5Cl^- + MnO_4^- + 8H^+ \rightarrow 5Cl^- + Mn^{2+} + 4H_2O$$

ускоряется одновременно идущей реакцией окисления двухвалентного иона железа перманганатом:

$$5Fe^{2+} + MnO_4^- + 8H^+ \rightarrow 5Fe^{3+} + Mn^{2+} + 4H_2O$$

Сопряженно протекает реакция окисления мышьяковистой кислоты H_3AsO_3 кислородом воздуха в присутствии сернистой кислоты H_2SO_3. Сернистая кислота окисляется кислородом воздуха, а мышьяковистая не окисляется. Однако при совместном присутствии окисляются обе кислоты.

Особые случаи составления уравнений окислительно-восстановительных реакций. Рассмотренная выше методика составления уравнений окислительно-восстановительных реакций применима к огромному большинству простых и сложных процессов. Чтобы без затруднений составлять уравнения окислительно-восстановительных реакций, следует иметь в виду некоторые особые случаи.

1. Если числа электронов, теряемых восстановителем и принимаемых окислителем, являются четными, то при нахождении коэффициентов эти числа делят на наибольший общий делитель. Так, например, в реакции

$$3H_2SO_3 + HClO_3 = 3H_2SO_4 + HCl$$

коэффициентами для восстановителя и окислителя будут не 6 и 2, а 3 и 1.

Если числа электронов, теряемых восстановителем и приобретаемых окислителем, нечетные, а в результате реакции должно получиться четное число атомов, то коэффициенты удваиваются. Например, в реакции

$$10KI + 2KMnO_4 + 8H_2SO_4 = 5I_2 + 6K_2SO_4 + 2MnSO_4 + 8H_2O$$

коэффициентами для окислителя и восстановителя будут не 1 и 5, а 2 и 10.

2. Иногда восстановитель или окислитель расходуется дополнительно на связывание образующихся в результате реакции продуктов. Например:

$$10HCl + 2KMnO_4 + 6HCl = 5Cl_2 + 2KCl + 2MnCl_2 + 8H_2O$$

В этой реакции 10 молекул HCl реагируют как восстановитель, а 6 расходуются на связывание получающихся веществ.

В реакции

$$\underset{2}{3Cu} + \underset{3}{2HNO_3} + 6HNO_3 = 3Cu(NO_3)_2 + 2NO + 4H_2O$$

на 3 атома восстановителя Cu требуется 2 молекулы окислителя HNO_3; кроме того, на образование нитрата меди и воды расходуется еще 6 молекул HNO_3.

Эту реакцию по стадиям записывают следующим образом *:

$$2HNO_3 = N_2O_5 + H_2O$$

$$N_2O_5 = 2NO + 3O$$

$$3Cu + 3O = 3CuO$$

$$3CuO + 6HNO_3 = 3Cu(NO_3)_2 + 3H_2O$$

$$3Cu + 8HNO_3 = 3Cu(NO_3)_2 + 2NO + 4H_2O$$

3. Окисляются одновременно и положительные и отрицательные «ионы» молекулы восстановителя.

В качестве примера рассмотрим окисление трехсернистого мышьяка концентрированной азотной кислотой.

1. Напишем формулы исходных веществ:

$$As_2S_3 + HNO_3 \rightarrow$$

2. Определим восстановитель и окислитель и подберем коэффициенты:

$$As_2S_3 + 28HNO_3 \rightarrow$$

$$\frac{2 \cdot 2 + 8 \cdot 3}{28} \qquad 1$$

$$\qquad\qquad\quad 1$$

* См. Л. Г. Берг, С. Д. Громаков, И. В. Зороацкая, И. Н. Аверко-Антонович. Способы подбора коэффициентов в химических уравнениях. Изд-во Казаиск. ун-та, 1959.

3. Напишем формулы веществ, образующихся в результате реакции:

$$As_2S_3 + 28HNO_3 \rightarrow H_3AsO_4 + H_2SO_4 + NO_2 + H_2O$$

Проверим числа атомов каждого элемента в исходных и полученных соединениях и расставим коэффициенты

$$As_2S_3 + 28HNO_3 = 2H_3AsO_4 + 3H_2SO_4 + 28NO_2 + 8H_2O$$

4. Восстановителем и окислителем являются различные атомы одного и того же элемента, входящие в состав разных веществ. Примером может служить реакция между иодистым и иодноватокислым калием, протекающая в кислой среде

$$5KI + KIO_3 + 3H_2SO_4 = 3I_2 + 3K_2SO_4 + 3H_2O$$

5. Иногда уравнение реакции окисления — восстановления обычным путем составить нельзя. Например, в реакции

$$Al + Fe_3O_4 \rightarrow Al_2O_3 + Fe$$

восстановителем является Al, он отдает $3e^-$; окислителем является железо (в Fe_3O_4). Но молекулу Fe_3O_4 следует рассматривать как $FeO \cdot Fe_2O_3$, в которой FeO принимает $2e^-$, а Fe_2O_3 принимает $6e^-$, всего, следовательно, Fe_3O_4 приобретает 8 электронов. Коэффициент при восстановителе здесь будет 8, а при окислителе 3. Таким образом, уравнение принимает следующий вид:

$$8Al + 3Fe_3O_4 = 4Al_2O_3 + 9Fe$$

Реакция горения черного пороха в основном протекает по следующему уравнению:

$$C + KNO_3 + S \rightarrow N_2 + CO_2 + K_2S^*$$

В данной реакции восстановителем является атом углерода: он отдает $4e^-$ и окисляется до CO_2; окислителем является азот в $K\overset{+5}{N}O_3$: восстанавливаясь до N_2, он принимает $5 \times 2 = 10e^-$. Но в этой реакции $\overset{0}{S}$ также принимает $2e^-$.

В итоге окислитель принимает 12 электронов ($10 + 2 = 12$). Общее число электронов, отданных восстановителем, должно быть равно общему числу электронов, принятых окислителем. Число теряемых электронов в нашем случае также равно 12 ($4 \times 3 = 12$).

Уравнение принимает вид:

$$3C + S + 2KNO_3 = N_2 + 3CO_2 + K_2S$$

6. Как уже указывалось выше, сильнейшим окислителем является аллотропическое видоизменение кислорода — озон.

---

* При этом, кроме того, образуются CO, K_2CO_3, K_2SO_4, K_2S_2.

Структурные исследования молекулы озона показали, что в ней атомы кислорода расположены в вершинах равнобедренного треугольника с углом 127° и сторонами 1,26 Å, что дает основание считать, что атомы кислорода в молекуле озона не равноценны, а именно: один из них является четырехвалентным, и озон можно рассматривать как окись кислорода (аналогично SO_2).

Озон является непрочным веществом. Распадается он, очевидно, в две стадии, через отщепление атомарного кислорода:

$$2O_3 \rightarrow 2O_2 + 2O \rightarrow 3O_2$$

Поэтому при окислительно-восстановительных реакциях окисление озоном происходит за счет «третьего» атома кислорода с выделением молекулярного кислорода *.

Приведем примеры реакций с участием озона:

$$\underset{1}{2NaBr} + \underset{2}{O_3} + H_2O = Br_3 + O_2 + 2NaOH$$

Ионы Br^- являются восстановителем. Они отдают 2 электрона (каждый по одному) и переходят в нейтральную молекулу Br_2. Молекула O_3 принимает 2 электрона, превращаясь в $\overset{-2}{O}$ и O_2.

$$\underset{8}{PbS} + \underset{2}{4O_3} = PbSO_4 + 4O_2$$

$$\underset{2}{K_3AsO_3} + \underset{2}{O_3} = K_3AsO_4 + O_2$$

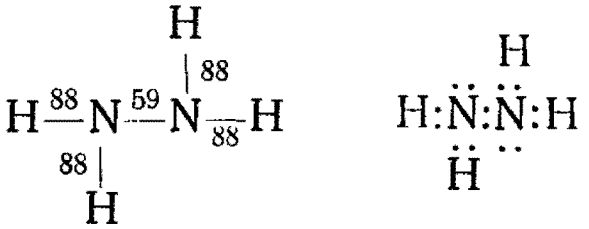
$$\underset{1}{2NO_2} + \underset{2}{O_3} = N_2O_5 + O_2$$

$$\underset{3}{2NH_3} + \underset{2}{3O_3} = N_2 + 3O_2 + 3H_2O$$

В последней реакции в зависимости от условий могут быть получены и другие вещества (NH_4NO_2, NH_4NO_3 и т. д.).

7. Атомы азота в степени окисления — 2 (N_2H_4) и — 1 (NH_2OH) проявляют восстановительные и окислительные свойства.

Структурную и электронную формулы гидразина N_2H_4 можно представить следующим образом **.



В приведенной структурной формуле числа около связей характеризуют энергию образования каждой связи. Хотя они и являются условными, но в сумме составляют экспериментально измеренную полную молекулярную энергию образования молекулы из свободных атомов. В гидразине азот находится в степени окисления — 2:

---

* См. Ю. В. Ходаков. Общая и неорганическая химия. Изд-во Акад. пед. наук РСФСР, 1959.

** См. С. А. Щукарев. Лекции по общему курсу химии. Изд-во Ленинградского ун-та, 1962, т. I, стр. 347.

каждый атом азота соединен с двумя атомами водорода, а третья связь между атомами азота не отвечает ни восстановлению ни окислению. Гидразин активно проявляет восстановительные свойства вследствие стремления азота перейти в более устойчивую форму — с нулевой степенью окисления, но азот может также принимать электроны до степени окисления — 3, так как имеет две неразделенные пары электронов и способен формировать донорно-акцепторные связи:

$$\overset{-2}{N_2}H_4 + 2\overset{0}{I_2} = \overset{0}{N_2} + 4\overset{-1}{H}I \qquad (1)$$

$$2\overset{+3}{Ti}Cl_3 + \overset{-2}{N_2}H_4 + 4HCl = 2\overset{+4}{Ti}Cl_4 + 2\overset{-3}{N}H_4Cl \qquad (2)$$

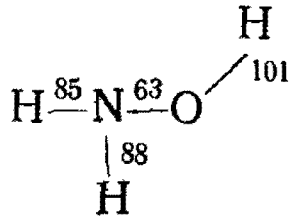
Коэффициенты при окислителе и восстановителе в уравнениях (1) и (2) можно найти, руководствуясь схемой электронного баланса:

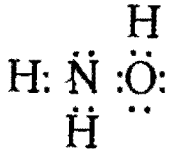
$$\begin{array}{lll} \text{Восстановитель} & \overset{-2}{2N} - 4e^- \rightarrow \overset{0}{N_2} & 1 \\ \text{Окислитель} & I_2 + 2e^- \rightarrow \overset{-1}{2I} & 2 \end{array} \qquad (1)$$

$$\begin{array}{lll} \text{Восстановитель} & \overset{+3}{Ti} - 1e^- \rightarrow \overset{+4}{Ti} & 2 \\ \text{Окислитель} & \overset{-2}{2N} + 2e^- \rightarrow \overset{-3}{2N} & 1 \end{array} \qquad (2)$$

Восстановительные и окислительные свойства в реакциях проявляет гидроксиламин.

Гидроксиламин NH_2OH — продукт замещения гидроксид-ионом одного атома водорода в молекуле NH_3. Его структурную и электронную формулы можно представить следующим образом:



;


В гидроксиламине суммарная степень окисления азота равна —1, так как азот дважды восстановлен водородом и один раз окислен гидроксильной группой. В водных растворах гидроксиламин и его соли являются преимущественно сильными восстановителями, окисляясь до элементарного азота (N_2) или до закиси азота (N_2O), но при взаимодействии с $\overset{+2}{Fe}$, $\overset{+2}{Mn}$, $\overset{+3}{Ti}$, HI, H_2S и др. ведут себя как окислители, превращаясь в аммиак.

Восстановительная функция гидроксиламина выражена в щелочной среде, а окислительная в кйслой. Иногда в зависимости от среды меняется поведение гидроксиламина. Так, например, в среде уксусной кислоты NH_2OH восстанавливает I_2 до HI, а в сильно солянокислой наоборот — окисляет HI до элементарного состояния (I_2).

Ниже приводим реакции, в которых гидроксиламин проявляет восстановительные и окислительные свойства:

$$2\overset{-1}{N}H_2OH + \overset{0}{I_2} = \overset{0}{N_2} + 2\overset{-1}{H}I + 2H_2O$$

Восстановитель $\overset{-1}{N} - 1e^- \rightarrow \overset{0}{N}$ | 2

Окислитель $\overset{0}{I_2} + 2e^- \rightarrow 2\overset{-1}{I}$ | 1

$$10\overset{-1}{N}H_2OH + 2K\overset{+7}{M}nO_4 + 3H_2SO_4 = 5\overset{0}{N_2} + 2\overset{+2}{M}nSO_4 + K_2SO_4 + 18H_2O$$

Восстановитель $\overset{-1}{N} - 1e^- \rightarrow \overset{0}{N}$ 5 | 10

Окислитель $MnO_4^- + 8H^+ + 5e^- \rightarrow \overset{+2}{M}n + 4H_2O$ 1 | 2

$$2\overset{+2}{F}e(OH)_2 + \overset{-1}{N}H_2OH + H_2O = 2\overset{+3}{F}e(OH)_3 + \overset{-3}{N}H_3$$

Восстановитель $\overset{+2}{F}e - 1e^- \rightarrow \overset{+3}{F}e$ | 2

Окислитель $\overset{-1}{N} + 2e^- \rightarrow \overset{-3}{N}$ | 1

8. Окислителем или восстановителем является перекись водорода или ее производные. В молекуле перекиси водорода H—O—O—H или $H:\ddot{O}:\ddot{O}:H$ связь между атомами кислорода неполярна, поэтому степень окисления каждого из них равняется —1. Перекиси характеризуются наличием перекисного иона $[O—O]^{2-}$ или O_2^{2-}, со строением $\left[:\ddot{O}:\ \ddot{O}:\right]^{2-}$.

Перекись водорода является очень слабой двухосновной кислотой ($K = 1{,}5 \cdot 10^{-12}$).

В водном растворе она, хотя и в незначительной степени, диссоциирует на ионы:

$$H_2O_2 \rightleftarrows H^+ + HO_2^-$$

$$HO_2^- \rightleftarrows H^+ + [O_2]^{2-}$$

Соединение $NaHO_2$ O—Na

O—H — гидроперекись натрия

Вещество Na_2O_2 O—Na

O—Na — перекись натрия

Поскольку в H_2O_2 атом кислорода обладает промежуточной степенью окисления, она может проявлять как окислительные, так и восстановительные свойства, а также способна к реакциям дисмутации (диспропорционирования).

Проявляя окислительные свойства, ион $[O_2]^{2-}$ принимает 2 электрона и превращается в $2\overset{-2}{O}$

$$[O_2]^{2-} + 2e^- \rightarrow 2\overset{-2}{O}$$

Напротив, проявляя восстановительные свойства, ион $[O_2]^{2-}$ отдает 2 электрона и образует молекулу кислорода:

$$[O_2]^{2-} - 2e^- \rightarrow \overset{0}{O_2}$$

В перекиси водорода электроны могут также переходить от одной молекулы к другой:

$$H_2O_2 + H_2O_2 = \overset{0}{O_2} + 2H_2O \quad (2e^- \rightarrow)$$

Вследствие того, что H_2O_2 является сильным окислителем и слабым восстановителем, реакций восстановления известно немного; гораздо чаще приходится встречаться с окислительными свойствами перекиси водорода.

Ниже приведены реакции, в которых перекись водорода проявляет окислительно-восстановительные свойства в различных средах:

$NiS + H_2O_2 + 2CH_3COOH = \downarrow S + Ni(CH_3COO)_2 + 2H_2O$ (в кислой среде)

$$\begin{array}{rl} NiS - 2e^- \rightarrow Ni^{2+} + \overset{0}{S} & \Big| \; 1 \\ H_2O_2 + 2e^- + 2H^+ \rightarrow 2H_2O & \Big| \; 1 \end{array}$$

$PbS + 4H_2O = PbSO_4 + 4H_2O$ (в нейтральной среде)

$$\begin{array}{rl} PbS - 8e^- + 4H_2O \rightarrow PbSO_4 + 8H^+ & \Big| \; 1 \\ H_2O_2 + 2e^- \rightarrow 2OH^- & \Big| \; 4 \end{array}$$

$2CrCl_3 + 3H_2O_2 + 10NaOH = 2Na_2CrO_4$ (в щелочной среде)

$$\begin{array}{rl} Cr^{3+} - 3e^- + 8OH^- \rightarrow CrO_4^{2-} + 4H_2O & \Big| \; 2 \\ H_2O_2 + 2e^- \rightarrow 2OH^- & \Big| \; 3 \end{array}$$

$H_2O_2 + Hg(NO_3)_2 + 2NaOH = O_2 + Hg + 2NaNO_3 + 2H_2O$ (в щелочной среде)

$$\begin{array}{rl} H_2O_2 - 2e^- \rightarrow 2H^+ + \overset{0}{O_2} & \Big| \; 1 \\ Hg^{2+} + 2e^- \rightarrow \overset{0}{Hg} & \Big| \; 1 \end{array}$$

Известны и такие реакции, в которых H_2O_2 при сравнительно небольшом изменении pH среды играет роль то окислителя, то восстановителя:

$I_2 + 5H_2O_2 \rightarrow 2HIO_3 + 4H_2O$ при pH = 1

$5H_2O_2 + 2HIO_3 \rightarrow 5O_2 + I_2 + 6H_2O$ при pH = 2

Таким образом, H_2O_2 может проявлять окислительные свойства в кислой, щелочной и нейтральной средах, а восстановительные в двух первых.

9. Восстановителем или окислителем являются комплексные соединения. При этом может произойти: изменение зарядности иона комплексообразователя

$$5K_4[\underset{1}{Fe}(CN)_6] + K\underset{5}{Mn}O_4 + 4H_2SO_4 =$$

$$= 5K_3[Fe(CN)_6] + MnSO_4 + 3K_2SO_4 + 4H_2O$$

разрушение комплекса с образованием простых веществ

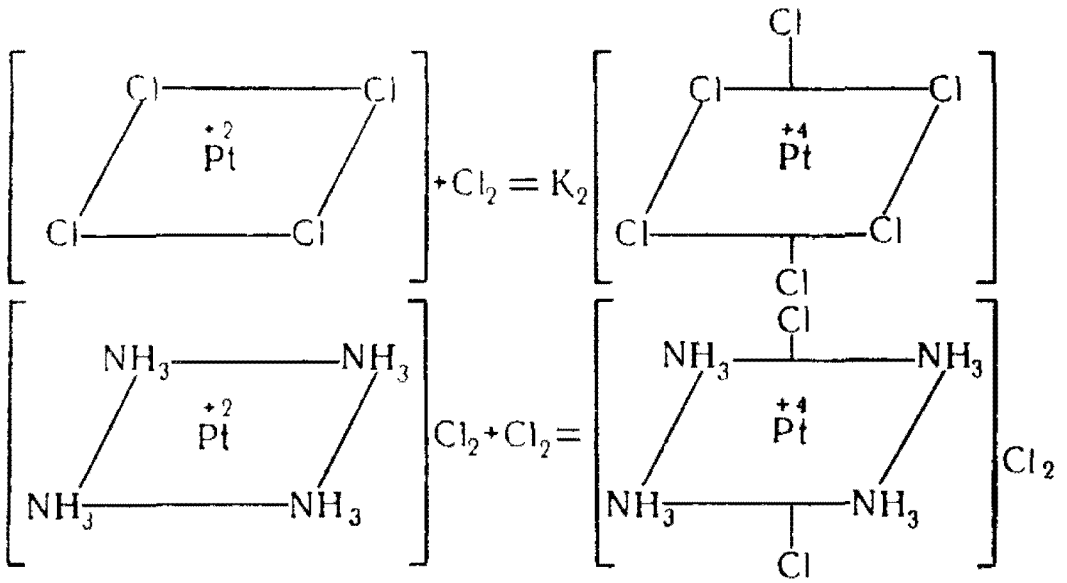
$$2K_2[\underset{\frac{1+8}{9}}{Ni}(CN)_4] + 9\underset{2}{Br_2} + 6KOH = 2Ni(OH)_3 + 8CNBr + 10KBr$$

выделение комплексообразователя в виде нейтрального атома

$$\underset{2}{Zn} + 2[\underset{1}{Ag}(NH_3)_2]OH = 2Ag + [Zn(NH_3)_4](OH)_2$$

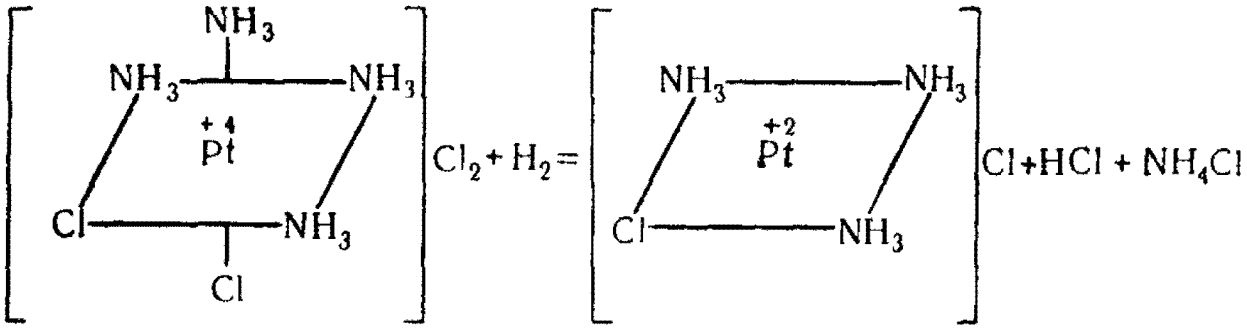
Окислительно-восстановительные реакции в комплексных соединениях протекают также за счет перераспределения электронов. Однако окислить центральный ион комплексного соединения не всегда возможно. Это объясняется прежде всего экранированием центрального иона лигандами. Так, например, простейшие соединения $PbCl_4$, $MnCl_4$, $CoCl_3$ и другие легко восстанавливаются до низших степеней окисления, тогда как свинец, марганец и кобальт, находящиеся в этой степени окисления в комплексных соединениях (например, $K_2[PbCl_6]$, $K_2[MnCl_6]$ и $[Co(NH_3)_6]Cl_3$), являются устойчивыми. Соли $FeCl_2$ и $CuCl$ легко окисляются до $FeCl_3$ и $CuCl_2$. Напротив, находясь в комплексных соединениях Fe^{2+} и Cu^+, не проявляют особой склонности повышать свою степень окисления. Следовательно, лиганды в комплексном соединении оказывают существенное влияние на возможность дополнительного присоединения или отдачи электронов центральным ионом. Поэтому и окислительно-восстановительные потенциалы комплексных соединений зависят не только от природы комплексообразователя, но и от лигандов.

В ацидо- и аминокомплексах платина в степени окисления +2 легко окисляется до +4.



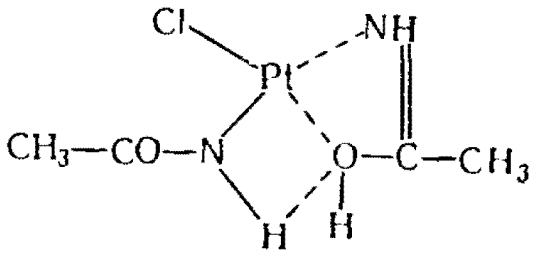
В данном случае образуется октаэдр, так как плоскостная модель получает дополнительную координату.

Напротив, уменьшение степени окисления платины +4 до степени окисления +2 сопровождается устранением одной координаты и преобразованием октаэдрической модели в плоскостную, квадратную, например:



В приведенной реакции *цис*-тетрамминдихлорид платины восстанавливается водородом (в момент его выделения при взаимодействии HCl и Zn) в триамминхлорид платины.

Некоторые комплексные соединения (особенно внутрикомплексные) с циклическими лигандами не подвергаются окислению. Например, двуацетамидный хлорид платины не окисляется даже царской водкой благодаря исключительно прочной внутренней сфере комплекса:



Встречаются комплексы, в которых окисляется как центральный ион, так и лиганды независимо друг от друга.

Так, например, с помощью потенциометрического титрования установлено, что при окислении оксалатов двухвалентной платины получаются два потенциала: один из них отвечает окислению платины, а другой оксалат-ионам. Таким образом, течение окислительно-восстановительных реакций комплексных соединений зависит от природы связи различных лигандов с центральным ионом.

10. Окислительно-восстановительные реакции с участием органических соединений *. Органические вещества обычно представляют собой газы, жидкости или низкоплавкие твердые вещества (от комнатной температуры до 400° С). Напротив, большая часть неорганических соединений — твердые вещества, плавящиеся при высоких температурах.

Особенность органических соединений как веществ с ковалентными связями сказывается не только на их физических, но и на химических свойствах. Реакции в растворах электролитов неорга-

---

* Написаны Е. А. Кудрявцевым совместно с автором.

нических соединений протекают с большой скоростью (практически мгновенно), например:

$$KCl + AgNO_3 \rightarrow AgCl + NaNO_3$$

тогда как реакции органических соединений протекают значительно медленнее:

$$C_2H_5Cl + NaOH \rightarrow C_2H_5OH + NaCl$$

Реакции неорганических веществ протекают количественно. При органических реакциях выход 85—90% от теоретического считается хорошим.

Разрыв ковалентной связи является основной особенностью органических реакций; он может осуществляться двумя путями: гомолитически или гетеролитически. В гомолитических реакциях электронные пары разрываются симметрично, т. е. для них характерен разрыв химических связей с разделением электронной пары, осуществляющей химическую связь *:

$$R : X + Z : Y \rightarrow R : Z + X : Y$$

Частным случаем таких реакций являются реакции с участием свободных радикалов.

В гетеролитических реакциях электронные пары переходят от одной частицы к другой как единое целое, т. е. электронная пара, осуществляющая ковалентную связь, целиком остается у одного из атомов:

$$A : B + C : D \rightarrow A : D + B : C$$

Частным случаем таких реакций являются ионные реакции, идущие с образованием свободных ионов, как кинетически независимых частиц. Гетеролитические реакции весьма многочисленны.

Различают гомолитическое и гетеролитическое окисление органических соединений. При гомолитическом окислении электроны по одиночке удаляются из органических веществ активными атомами (например, хлором) или свободными радикалами **. Таким путем могут окисляться и молекулы, содержащие неподеленные электроны, но обычно гомолитическое окисление заключается в отрыве от органической молекулы электрона вместе с ядром водорода, например,

$$R_3C — H + \cdot Cl \rightarrow R_3C\cdot + H — Cl$$

Типичными реакциями гомолитического окисления являются цепные, димеризация или диспропорционирование.

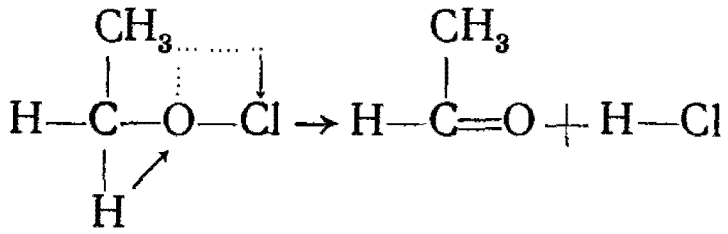
---

* См. А. Е. Чичибабин. Основные начала органической химии. Т.I. Госхимиздат, 1963.

** См. У. Уотерс. Механизм окисления органических соединений. Изд-во «Мир», 1966.

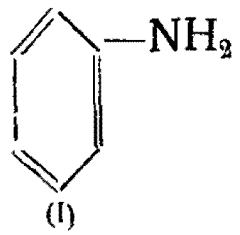
Сущность гетеролитического окисления состоит в атаке органических молекул электрофильными агентами, могущими приобретать контроль над еще одной электронной парой. Поэтому гетеролитические окислители атакуют не труднодоступные электронные пары связей C—H, O—H, N—H, а легкодоступные таких атомов, как кислород, азот или сера. Примером гетеролитического окисления является реакция окисления этилового спирта хлором:

$$CH_3—CH_2—OH + Cl_2 \rightarrow CH_3—CH_2O—Cl + HCl$$

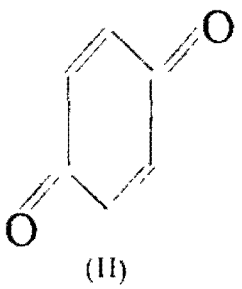


Факторами, определяющими реакционную способность молекулы, являются прежде всего природа образующих ее атомов, их степени окисления, характер связи между ними, пространственное расположение, взаимное влияние атомов, распределение электронной плотности и др.; иначе говоря, реакционная способность молекул зависит от их химического строения.

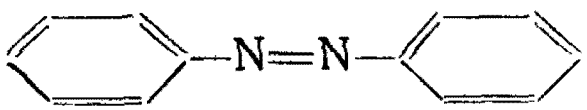
Окислительно-восстановительные реакции, протекающие с участием органических веществ, так же как и неорганических, зависят от реакционной способности окислителя и восстановителя, температуры, катализатора, концентрации реагентов, характера среды и т. д. Так, например, при окислении анилина $C_6H_5NH_2$ (I) хромовой кислотой получается хинон $O=C_6H_4=O$ (II), перманганатом калия в нейтральной или щелочной среде — азобензол $HOC_6H_4N=NC_6H_5$ (III) и нитробензол $C_6H_5NO_2$ (IV) и, наконец, если окислителем является хлорноватистая кислота, образуется *n*-аминофенол $HO—C_6H_4—NH_2$ (V):



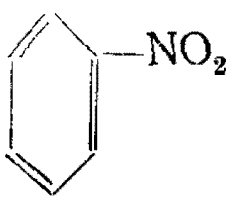
(I)



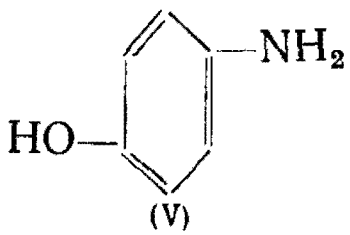
(II)



(III)



(IV)



(V)

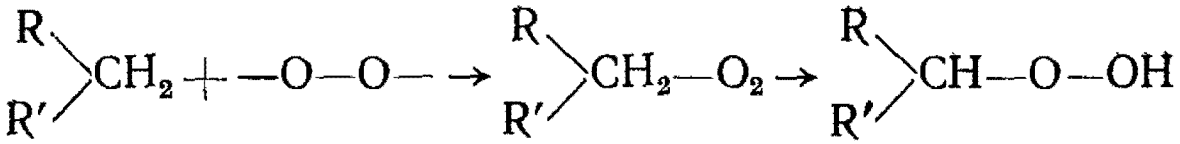
В органической химии чаще всего применяются такие окислители, как кислород воздуха, перманганат калия, хромовый ангидрид и хромовая смесь, азотная кислота, окислы азота, гипохлориты, хлораты, кислота Каро, персульфаты, тетраацетат свинца, иодная кислота, озон, висмутат натрия, двуокись свинца, двуокись селена, *трет*-бутилхромат, окись серебра, перекись водорода, четырехокись осмия, ацетон в присутствии *трет*-бутилата алюминия, хлоранил, тетрахлорхинон и др.

В качестве восстановителей применяют амальгаму натрия, натрий и спирт, литий и калий в жидком аммиаке, алюмогидрид лития, олово и хлористое олово, железо и сульфат железа (II), цинк, сероводород, сульфиды натрия и аммония, сернистую кислоту и ее соли, гидросульфит натрия, иодистый водород, метол, альдегиды, глюкозу и др.

Окислители, т. е. молекулы или ионы, стремящиеся принимать электроны, обозначают (по Ингольду) общим термином *электрофильные реагенты*, а восстановители — термином *нуклеофильные реагенты*.

Интерпретация окисления органических веществ основана на перекисной теории А. Н. Баха и К. Энглера и цепном механизме Н. Н. Семенова.

Согласно перекисной теории органические вещества реагируют с кислородом, который предварительно переходит в активное состояние. При взаимодействии молекулы окисляемого вещества с возбужденной молекулой кислорода вначале образуется мольокись (или мольоксид), которая затем превращается в молекулу перекиси. Этот процесс в общем виде можно представить следующим образом:



Следовательно, в первый момент окисления вещества не требуется разрыва связи между атомами в молекуле O_2, энергия диссоциации которой весьма велика. Напротив, в перекисях энергия диссоциации связи O — O в несколько раз меньше. Поэтому в перекисях связь O — O легко разрушается и они превращаются в более устойчивые вещества.

Начальная стадия окисления вещества (образование гидроперекисей) является цепной реакцией. Так, например, реакция окисления углеводородов молекулярным кислородом в общем виде может быть выражена следующей схемой:

$$RH + O_2 \rightarrow R^{\cdot} + HO_2^{\cdot}$$

$$R^{\cdot} + O_2 \rightarrow RO_2^{\cdot}$$

$$RO_2^{\cdot} + RH \rightarrow ROOH + R^{\cdot} \text{ и т. д.}$$

Цепная реакция развивается за счет накопления в реакционной среде свободных атомов или радикалов, образующихся за счет, например, термической активации или разложения образовавшихся промежуточных продуктов (перекисей).

Разложение перекисей происходит по схеме:

$$ROOH \rightarrow RO^{\cdot} + \dot{O}H$$
$$RO^{\cdot} + RH \rightarrow ROH + R^{\cdot}$$
$$\dot{O}H + RH \rightarrow R^{\cdot} + H_2O$$

Главным отличием более современных представлений цепного механизма окисления органических веществ от перекисной теории заключается в том, что согласно цепному механизму, реакция начинается с активации молекул окисляющего вещества, а не с активации молекулы кислорода.

В органических соединениях вследствие малой полярности связей часто трудно определить, какие из атомов в молекуле поляризованы положительно и какие отрицательно. Поэтому при составлении уравнений таких реакций коэффициенты для окислителя и восстановителя находят не по числу электронов, отданных восстановителем и принятых окислителем, а определяют предварительно число атомов кислорода, необходимое для превращения исходной молекулы в продукты реакции. Затем, зная, что каждый пошедший на окисление атом кислорода соответствует переходу двух электронов, находят основные коэффициенты уравнения. Приведем несколько примеров. Из схемы реакции

$$C_2H_5OH + KMnO_4 \rightarrow CH_3COOK + MnO_2 + KOH + H_2O$$

видно, что при окислении этилового спирта C_2H_5OH до уксусной кислоты CH_3COOH (в нашем случае CH_3COOK) в исходную молекулу (C_2H_5OH) вводится дополнительно один лишний атом кислорода, а, кроме того, из нее освобождаются два атома водорода, на связывание которых требуется затратить еще один атом кислорода. Всего, таким образом, каждая молекула C_2H_5OH потребляет два атома кислорода, что соответствует отдаче восстановителем четырех электронов. Перманганат калия (точнее MnO_4^-), являясь окислителем, принимает (в этих условиях реакции) три электрона. В соответствии с вышесказанным находим коэффициенты и пишем окончательное уравнение реакции:

$$\underset{4}{3C_2H_5OH} + \underset{3}{4KMnO_4} = 3CH_3COOK + 4MnO_2 + KOH + 4H_2O$$

Другой пример. Глюкоза $C_6H_{12}O_6$ перманганатом калия в кислой среде окисляется по схеме:

$$C_6H_{12}O_6 + KMnO_4 + H_2SO_4 \rightarrow CO_2 + MnSO_4 + K_2SO_4 + H_2O$$
$$C_6H_{12}O_6 \rightarrow 6CO_2 + 6H_2O$$

Подсчет числа атомов кислорода в глюкозе и продуктах ее окисления показывает, что на каждую молекулу $C_6H_{12}O_6$ необходимо затратить 12 атомов кислорода, что соответствует отдаче 24 электронов. В кислой среде перманганат калия принимает 5 электронов и восстанавливается до $\overset{+2}{Mn}$.

Учитывая сказанное выше, находим коэффициенты и пишем уравнение реакции:

$$\underset{24}{5C_6H_{12}O_6} + \underset{5}{24KMnO_4} + 36H_2SO_4 =$$
$$= 30CO_2 + 24MnSO_4 + 12K_2SO_4 + 66H_2O$$

При составлении окислительно-восстановительных реакций, протекающих с участием органических веществ, можно в простейших случаях применить степень окисления. Так, например, для приведенных ниже реакций коэффициенты в уравнениях могут быть определены по тому же правилу, что и для окислительно-восстановительных реакций в неорганической химии:

$$3\underset{4}{\overset{-1}{C}}H_3 - \underset{4}{\overset{-1}{C}}H_2OH + 4K\underset{3}{\overset{+7}{M}}nO_4 = 3CH_3-\overset{+3}{\underset{\|}{C}}(=O)-OK + 4\overset{+4}{M}nO_2 + KOH + 4H_2O$$

$$\underset{1}{\overset{0}{6H}} + C_6H_5 - \underset{6}{\overset{+3}{N}}O_2 = C_6H_5-\overset{-3}{N}H_2 + 2H_2O$$

$$CH_3-\underset{2}{\overset{+1}{C}}(=O)-H + 2\underset{1}{\overset{+2}{C}}u(OH)_2 = CH_3-\overset{+3}{\underset{\|}{C}}(=O)-OH + \overset{+1}{C}u_2O + H_2O$$

$$\underset{4}{5\overset{-2}{C}}H_3-OH + 4K\underset{5}{\overset{+7}{M}}nO_4 + 6H_2SO_4 = 5H-\overset{+2}{\underset{\|}{C}}(=O)-OH +$$

$$+ 4\overset{+2}{M}nSO_4 + 2K_2SO_4 + 11H_2O$$

При пользовании этим способом нахождения коэффициентов следует иметь в виду, что этот способ не учитывает электронную плотность атомов и механизм реакций (и, следовательно, является формальным). По современным представлениям эти реакции протекают сложно и в несколько стадий.

Несмотря на указанные недостатки, этот способ позволяет относительно быстро подбирать коэффициенты в простейших окислительно-восстановительных реакциях по изменению степени окисления атомов в начальных и конечных продуктах реакции.

Ниже приведены уравнения реакций окисления — восстановления с участием органических веществ, имеющих важное значение.

1. Получение окиси этилена окислением этилена кислородом воздуха (над мелкораздробленным серебром при 270—290°)

$$CH_2{=}CH_2 + \frac{1}{2}O_2 \xrightarrow{Ag} CH_2{-}CH_2 \quad (O)$$

2. Окисление пропилена до акролеина кислородом воздуха (над медным катализатором)

$$CH_3{-}CH{=}CH_2 + O_2 \xrightarrow{Cu} CH_2{=}CH{-}C(=O)H + H_2O$$

3. Окисление кислородом воздуха хлороформа в фосген

$$2CHCl_3 + O_2 \rightarrow 2COCl_2 + 2HCl$$

4. Окисление винного спирта в уксусную кислоту

$$C_2H_5OH + O_2 \rightarrow CH_3{-}COOH + H_2O$$

5. Восстановление водородом альдегидокислот и кетонокислот

$$2H + CH_3{-}CO{-}CH_2{-}COOH \rightarrow$$
$$\rightarrow CH_3{-}CH(OH){-}CH_2{-}COOH$$

6. Образование карбоновых кислот (окисление альдегидов)

$$R{-}C(=O)H + O \rightarrow R{-}C(=O)OH$$

7. Синтез метанола восстановлением окиси углерода водородом при 220—300° С (под давлением) в присутствии окиси цинка и других катализаторов:

$$2H_2 + CO = CH_3OH$$

8. Для определения и выделения селена из соединений в степени окисления $\overset{+4}{Se}$ и $\overset{+6}{Se}$ в качестве восстановителя может быть использована аскорбиновая кислота (витамин С)

$$2C_6H_8O_6 + H_2SeO_3 = Se + 2C_6H_6O_6 + 3H_2O$$
$$3C_6H_8O_6 + H_2SeO_4 = Se + 3C_6H_6O_6 + 4H_2O$$

9. Окисление метанола кислородом воздуха (наиболее известный метод синтеза формальдегида)

$$CH_3OH + \frac{1}{2}O_2 \rightarrow CH_2O + H_2O$$

10. Восстаиовление окисью углерода и глюкозой серебра из его комплексного соединения

$$CO + 2[Ag(NH_3)_2]OH = CO_2 + 2Ag + H_2O + 4NH_3$$
$$C_6H_{12}O_6 + 2[Ag(NH_3)_2]OH \rightarrow 2Ag + C_6H_{12}O_7 + 4NH_3 + H_2O$$

11. Получение альдегидов окислением первичных спиртов

$$R{-}CH_2OH + O \rightarrow R{-}C(=O){-}H + H_2O$$

12. Окисление акролеина бромом с образованием дибромпропионового альдегида

$$CH_2{=}CH{-}CHO + Br_2 \rightarrow CH_2Br{-}CHBr{-}CHO$$

13. Окисление иодистого водорода яблочной кислотой

$$2HI + \underset{\text{яблочная кислота}}{HO{-}CH(CH_2{-}COOH){-}COOH} \rightarrow \underset{\text{янтарная кислота}}{CH_2(CH_2{-}COOH){-}COOH} + I_2 + H_2O$$

14. Цианистоводородная или синильная кислота, являющаяся смесью двух таутомеров

$$H{-}C{\equiv}N \text{ (нормальная форма)} \rightleftarrows H{-}N{\equiv}C \text{ (\textit{изо}-форма)}$$

при высокой температуре окисляется кислородом

$$4HCN + 5O_2 \rightarrow 4CO_2 + 2N_2 + 2H_2O$$

15. Метильная группа может быть окислена до карбоксильной двуокисью марганца в среде серной кислоты

$$C_6H_5CH_3 + 3MnO_2 + 3H_2SO_4 \rightarrow C_6H_5COOH + 3MnSO_4 + 4H_2O$$

16. Окислением углеводородов двуокисью селена можно получить альдегиды

$$Ar{-}CH_3 + SeO_2 \rightarrow Ar{-}CHO + Se + H_2O$$

17. Действием бихромата натрия (в щелочной среде) на бензилхлорид получается бензальдегид

$$3ArCH_2Cl + Na_2Cr_2O_7 + NaOH \rightarrow$$
$$\rightarrow 3ArCHO + Cr_2O_3 + 3NaCl + 2H_2O$$

18. Окисление антрацена $C_{14}H_{10}$ бихроматом натрия в кислой среде протекает с образованием антрахинона $C_{14}H_8O_2$

$$C_{14}H_{10} + Na_2Cr_2O_7 + 4H_2SO_4 \rightarrow$$
$$\rightarrow C_{14}H_8O_2 + Cr_2(SO_4)_3 + Na_2SO_4 + 5H_2O$$

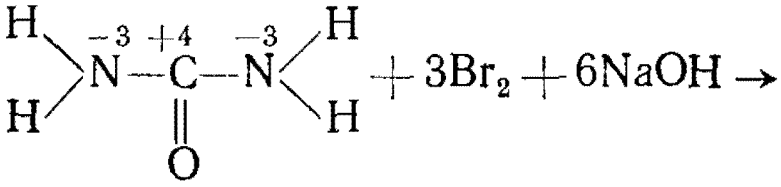
19. Окисление уксусного альдегида гидроокисью меди в уксусную кислоту

$$CH_3C(=O){-}H + 2Cu(OH)_2 \rightarrow CH_3C(=O){-}OH + Cu_2O + 2H_2O$$

20. При разложении двойной соли хлористого фенилдиазония и хлорида ртути в присутствии порошкообразной меди получается хлористая фенилртуть (реакция А. Н. Несмеянова)

$$C_6H_5N_2Cl \cdot HgCl_2 + 2Cu \rightarrow C_6H_5HgCl + N_2 + Cu_2Cl_2$$

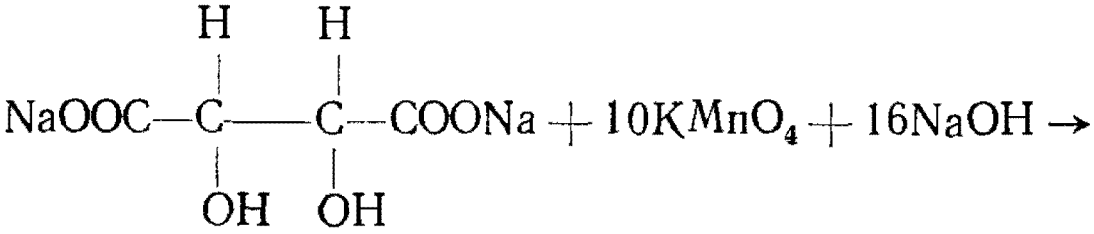
21. Мочевина $CO(NH_2)_2$ окисляется бромом в щелочной среде по уравнению



$$+ 3Br_2 + 6NaOH \rightarrow$$

$$\rightarrow N_2 + CO_2 + 6NaBr + 5H_2O$$

22. Виннокислый натрий $Na_2C_4H_4O_6$ окисляется перманганатом калия в щелочной среде



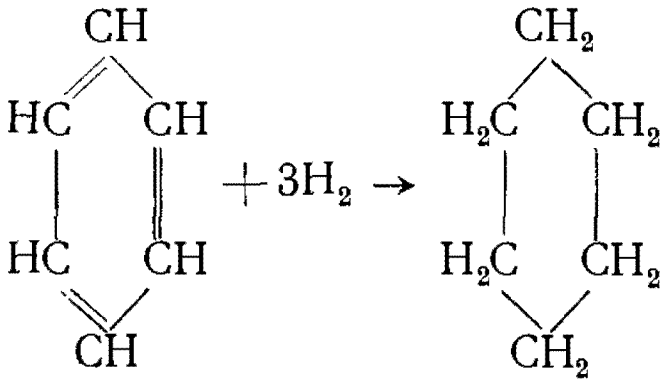
$$+ 10KMnO_4 + 16NaOH \rightarrow$$

$$\rightarrow 4Na_2CO_3 + 10KNaMnO_4 + 10H_2O$$

23. Ацетилен взаимодействует с перманганатом калия в кислой среде

$$C_2H_2 + 2KMnO_4 + 3H_2SO_4 \rightarrow 2CO_2 + K_2SO_4 + 2MnSO_4 + 4H_2O$$

24. При нагревании в присутствии катализатора (порошки некоторых металлов Ni, Pt, Pd) бензол реагирует с водородом



$$+ 3H_2 \rightarrow$$

циклогексан

25. Окисление гидрохинонов ионом железа Fe^{3+} протекает по следующим стадиям:

$$XH_2 \rightleftarrows XH^- + H^+$$

$$XH^- + Fe^{3+} \rightleftarrows XH + Fe^{2+}$$

$$XH \rightleftarrows X^- + H^+$$

$$X^- + Fe^{3+} \rightleftarrows X + Fe^{2+}$$

где X — хинон, XH — семихинон, XH_2 — гидрохинон.

Составление уравнений реакций диспропорционирования

В реакциях данного типа участвуют молекулы, атомы или ионы одного и того же вещества, способные проявлять и окислительные, и восстановительные свойства.

Уравнения этих реакций составляются по тем же правилам, что и уравнения других реакций окисления — восстановления.

Например:

$$\underset{1}{NO_2} + \underset{1}{NO_2} + H_2O = HNO_3 + HNO_2$$

$$\underset{2}{KNO_2} + 2\underset{1}{KNO_2} + H_2SO_4 = KNO_3 + K_2SO_4 + 2NO + H_2O$$

$$\underset{4}{NaOCl} + 2\underset{2}{NaOCl} = NaClO_3 + 2NaCl$$

Составление уравнений реакций внутримолекулярного окисления — восстановления

К процессам внутримолекулярного окисления — восстановления относятся реакции, при которых переход электронов происходит внутри одной и той же молекулы. Таковы некоторые простейшие реакции термической диссоциации

$$2HgO = 2Hg + O_2$$
$$PCl_5 = PCl_3 + Cl_2$$
$$MnCl_4 = MnCl_2 + Cl_2$$

К этому же типу принадлежат и некоторые реакции, протекающие в растворах

$$Na_2S_2O_3 + H_2SO_4 = H_2S_2O_3 + Na_2SO_4$$
$$H_2S_2O_3 = S + SO_2 + H_2O$$

Составление уравнений реакций с участием воды

Вода является очень реакционноспособным веществом вследствие наличия в ее молекуле двух неподеленных пар электронов.

Химические реакции с участием воды можно разделить на 3 группы:

1. Реакции, в которых вода проявляет окислительные свойства.
2. Реакции, в которых вода является восстановителем.
3. Реакции обмена и присоединения.

1. При комнатной температуре вода окисляет щелочные и щелочноземельные металлы (кроме магния):

$$2K + H_2O = \uparrow H_2 + 2KOH$$
$$Ca + H_2O = \uparrow H_2 + Ca(OH)_2$$

Аналогично окисляются водой и гидриды щелочных и щелочноземельных металлов:

$$NaH + H_2O = \uparrow H_2 + NaOH$$
$$CaH_2 + 2H_2O = \uparrow 2H_2 + Ca(OH)_2$$

Магний и цинк в виде пыли окисляются водой при 100°. Менее активные вещества взаимодействуют с H_2O лишь при довольно высокой температуре

$$2Fe + 3H_2O = 3H_2 + Fe_2O_3 \text{ (красного каления)}$$
$$2B + 6H_2O = 3H_2 + 2H_3BO_3 \text{ (красного каления)}$$
$$C + H_2O = H_2 + CO_2 \text{ (раскаленный уголь)}$$
$$CO + H_2O = H_2 + CO_2 \text{ (450°, катализатор Fe)}$$
$$CH_4 + H_2O = 3H_2 + CO \text{ (1200—1400° или с катализатором Ni или Co при 700—800°)}$$

2. Вода окисляется атомарным кислородом и фтором при обычной температуре

$$H_2O + O = H_2O_2$$
$$H_2O + F_2 = O + 2HF$$

В этой реакции образуются также O_2, O_3, H_2O_2, F_2O благодаря взаимодействию атомов кислорода как друг с другом, так и с F_2 и H_2O.

При взаимодействии хлора с водой протекает реакция с образованием хлорноватистой и соляной кислот

$$Cl_2 + H_2O \rightleftarrows HOCl + HCl$$

Аналогично протекают реакции при растворении в воде брома и иода с той лишь разницей, что равновесие сильно сдвинуто (в особенности для I_2) справа налево.

Следует также иметь в виду, что хлор при температуре выше 100° или на холоду при действии света, а бром при 550° и выше окисляют воду с выделением кислорода

$$2H_2O + Cl_2 = O_2 + 4HCl$$
$$2H_2O + Br_2 = O_2 + 4HBr$$

3. Многие вещества (соли, галогенангидриды и др.) вступают с водой в реакции обмена и присоединения:

$$Rb_2CO_3 + HOH \rightleftarrows RbHCO_3 + RbOH \text{ (гидролиз)}$$
$$CoCl_2 + 6H_2O = [Co(H_2O)_6]Cl_2 \text{ (образование аквакомплекса)}$$
$$BaO + H_2O = Ba(OH)_2 \text{ (образование основания)}$$
$$SeO_2 + H_2O = H_2SeO_3 \text{ (образование кислоты)}$$

При растворении в воде солей, кислот, оснований и других веществ происходит их гидратация, т. е. присоединение молекул воды к молекуле растворенного вещества.

Большое значение имеет каталитическое действие воды. Многие реакции протекают только в присутствии следов воды и совсем не идут без нее. Так, например, хлор при полном отсутствии влаги не действует на железо, гремучая смесь без следов влаги не взрывает, в сухом виде H_2S и SO_2 не вступают в реакцию.

В некоторых случаях вода является каталитическим ядом, например, для железа при синтезе аммиака.

Составление уравнений реакций окисления металлов растворами кислот и щелочей

Взаимодействие металла с кислотой сопровождается переходом металла в состояние иона — это реакция окисления металла ионами кислоты. Так, например, Zn, взаимодействуя с соляной кислотой, отдает 2 электрона ионам водорода и переходит в ион Zn^{2+}:

$$Zn + 2HCl = H_2 + ZnCl_2$$

Все металлы и неметаллы по химической активности можно расположить в ряд, называемый рядом стандартных электродных потенциалов (см. приложение 6) или рядом напряжений — для металлов:

Li, Cs, Rb, K, Ba, Sr, Ca, Na, Mg, Be, Al, Mn, Zn, Cr, Ga, Fe, Cd, Tl, Co, Ni, Sn, Pb, [H] Sb, Bi, Cu, Ru, Hg, Ag, Rh, Os, Pd, Pt, Au

− ← → +

Из ряда напряжений следует, что все металлы с отрицательной величиной потенциала, стоящие левее водорода, выделяют водород из кислот, анионы которых не проявляют окислительных свойств. При этом интенсивность реакции тем больше, чем левее в ряду напряжений стоит металл. Это объясняется тем, что у иона водорода сродство к электрону больше чем у элементов, стоящих левее водорода. И наоборот, металлы, расположенные правее водорода (нормальные электродные потенциалы которых имеют знак плюс), не вытесняют водород из кислот.

В ряду напряжений каждый металл окисляется ионами всех следующих за ним металлов, имеющих бóльшие потенциалы, чем его, и не окисляются ионами металлов с меньшим потенциалом. Например, реакция

$$Ca + 2AgNO_3 = 2Ag + Ca(NO_3)_2$$

осуществима, а реакция

$$Ag + Ca(NO_3)_2 \rightarrow$$

не идет, так как серебро имеет значительно большую алгебраическую величину стандартного потенциала, чем кальций, серебро

расположено в ряду напряжений правее кальция и, следовательно, оно не может вытеснить его из раствора соли.

Восстановительная способность свободных металлов увеличивается от золота к литию, а окислительная способность ионов, наоборот, увеличивается от лития к золоту.

В гальваническом элементе, составленном из двух металлических электродов, анодом (отрицательным полюсом) является более активный металл. При этом чем дальше друг от друга в ряду напряжений расположены эти металлы, тем большее напряжение может давать гальванический элемент.

Однако следует подчеркнуть, что ряд напряжений металлов нельзя рассматривать как абсолютную характеристику свойств металлов, действительную во всех случаях и при всяких условиях. Например, металлический магний не вытесняет цинк из раствора его соли, хотя его потенциал значительно отрицательнее, т. е. имеет значительно меньшую алгебраическую величину стандартного потенциала, чем у цинка.

По величине электродного потенциала можно судить лишь о принципиальной (термодинамической) возможности растворения или осаждения металла. Фактическое значение электродного потенциала нередко зависит от ряда побочных причин и условий, приводящих к отличию его от термодинамического значения.

Несмотря на это, в большинстве случаев ряд напряжений (как будет показано ниже) позволяет правильно определять направление окислительно-восстановительных реакций.

Если металл не окисляется ионом водорода кислоты, то он может взаимодействовать только с такими кислотами, которые являются более сильными окислителями. К таким кислотам относятся азотная (концентрированная и разбавленная), серная (концентрированная), хлорноватистая и некоторые другие. Так, например, Ag взаимодействует с концентрированной азотной кислотой, потому что в HNO_3 ион NO_3^- обладает окислительными свойствами:

$$Ag + 2HNO_3 = AgNO_3 + NO_2 + H_2O$$

Золото и с HNO_3 не взаимодействует, но окисляется царской водкой (смесью трех объемов концентрированной соляной кислоты и одного объема концентрированной азотной кислоты) по следующему суммарному уравнению:

$$Au + 3HCl + HNO_3 = AuCl_3 + NO + 2H_2O$$

Уравнение реакции окисления царской водкой может быть написано по стадиям:

$$2HCl + HNO_3 + HCl = 2Cl + NOCl + 2H_2O$$

$$Au + 2Cl + NOCl = AuCl_3 + NO$$

$$AuCl_3 + HCl = H[AuCl_4]$$

$$AuCl_3 + NOCl = (NO)[AuCl_4]$$

Следует иметь в виду, что металлы, обычно не выделяющие из кислот водорода, в известных условиях (образуя труднорастворимые соединения или комплексы) все же могут вступать во взаимодействие с кислотами.

Например, медь, не выделяющая водорода из большинства кислот, реагирует с H_2S, выделяя водород и образуя труднорастворимую соль — сульфид меди

$$Cu + H_2S = H_2 + CuS$$

Металлы, стоящие в ряду напряжений левее водорода, теоретически должны вытеснять его не только из кислот, но и из воды. Но вследствие очень малой концентрации ионов водорода (H^+), образующихся при диссоциации воды, только наиболее активные металлы реагируют с водой.

Уравнение реакции растворения цинка в щелочи нередко пишут так:

$$Zn + 2NaOH = H_2 + Na_2ZnO_2$$

В действительности реакция протекает иначе. Металлический цинк практически не реагирует с водой вследствие образования на его поверхности гидроокиси цинка, препятствующей дальнейшему окислению. Однако в присутствии щелочи $Zn(OH)_2$ растворяется, и цинк начинает выделять водород из воды.

Поэтому химизм растворения (вернее, окисления) цинка в щелочах правильнее выражать уравнениями:

$$\begin{gathered} Zn + 2H_2O = H_2 + Zn(OH)_2 \\ Zn(OH)_2 + OH^- = [Zn(OH)_3]^- \\ \hline Zn + 2H_2O + OH^- = H_2 + [Zn(OH)_3]^- \end{gathered}$$

или

$$\begin{gathered} Zn + 2H_2O + NaOH = H_2 + Na[Zn(OH)_3] \\ Zn + 2NaOH + 2H_2O = H_2 + Na_2[Zn(OH)_4] \end{gathered}$$

Окисление алюминия и олова в сильных щелочах выражают следующими уравнениями:

$$\begin{gathered} 2Al + 2NaOH + 6H_2O = 3H_2 + 2Na[Al(OH)_4] \\ 2Al + 6H_2O + 6KOH = 3H_2 + 2K_3[Al(OH)_6] \\ Sn + 2NaOH + 2H_2O = H_2 + Na_2[Sn(OH)_4] \end{gathered}$$

В горячем растворе KOH (или NaOH) олово окисляется с выделением водорода и образованием гексагидроксо-(IV)станната калия

$$Sn + 4H_2O + 2KOH = 2H_2 + K_2[Sn(OH)_6]$$

Водные растворы алюминатов, вероятно, содержат ионы $[Al(OH)_4]^-$, $[Al(OH)_5]^{2-}$, $[Al(OH)_6]^{3-}$. Примерами гидроксоалюминатов, кроме $Na[Al(OH)_4]$, могут служить $Ba[Al(OH)_5]$, $Ca_3[Al(OH)_6]_2$; их состав стехиометрически может быть представлен так: $Al(OH)_3 \cdot NaOH$, $Al(OH)_3 \cdot Ba(OH)_2$, $2Al(OH)_3 \cdot 3Ca(OH)_2$

При нагревании гидроксосоли теряют воду и переходят в метаалюминаты:

$$Na[Al(OH)_4] = NaAlO_2 + 2H_2O$$

Окислительно-восстановительные эквиваленты. Эквивалентом называется весовое количество элемента, которое соединяется с восемью весовыми частями кислорода или с одной весовой частью водорода (точнее 1,008) или замещает их в соединениях.

Эквивалент элементов, образующих однозарядные ионы, равен атомному весу этих элементов. Элементы, обладающие различной валентностью, соответственно этому имеют и несколько эквивалентов. Так, например, эквивалент $\overset{+4}{S}$ равен $32 : 4 = 8$, эквивалент $\overset{+6}{S}$ равен $32 : 6 = 5{,}3$, а эквивалент $\overset{-2}{S}$ равен $32 : 2 = 16$.

Между атомным весом (A), эквивалентом ($Э$) и валентностью (B) существуют следующие соотношения:

$$Э = \frac{A}{B}; \quad A = ЭB; \quad B = \frac{A}{Э}.$$

Грамм-эквивалентом элемента называется количество вещества (выраженное в граммах), численно равное эквивалентному весу данного элемента. Например, эквивалент двухвалентного железа равен $56 : 2 = 28$; грамм-эквивалент его равен 28 *г*.

Эквивалент соли, кислоты или основания равен сумме эквивалентов положительно и отрицательно валентных частей молекулы этих соединений. Так, например, эквивалент сульфата алюминия равен сумме эквивалентов алюминия ($27 : 3 = 9$) и кислотного остатка SO_4^{2-} ($96 : 2 = 48$), т. е. $9 + 48 = 57$, или

$$\frac{2Al^{3+}}{6} + \frac{3SO_4^{2-}}{6} = \frac{Al_2(SO_4)_3}{6}; \quad \frac{54}{6} + \frac{288}{6} = \frac{342}{6} = 57.$$

Для расчета эквивалентного веса соли, кислоты или основания молекулярный вес данного вещества делят на общее количество единиц валентности положительно или отрицательно валентной части молекулы.

Для нахождения окислительно-восстановительных грамм-эквивалентов необходимо грамм-молекулярный вес соединения разделить на число электронов, теряемых или приобретаемых восстановителем или окислителем (учитывая при этом среду). Например, перманганат калия $KMnO_4$ в присутствии восстановителя в кислом растворе принимает 5 электронов и восстанавливается до $\overset{+2}{Mn}$. Его окислительно-восстановительный грамм-эквивалент в кислой среде равен:

$$\frac{KMnO_4}{5} = \frac{158{,}15}{5} = 31{,}63 \text{ } г.$$

Семивалентный марганец, входящий в $KMnO_4$, в концентрированном щелочном растворе принимает 1 электрон и восстанавливается до шестивалентного. Поэтому в концентрированном щелоч-

ном растворе окислительно-восстановительный грамм-эквивалент равен:

$$\frac{KMnO_4}{1} = \frac{158{,}15}{1} = 158{,}15 \text{ г.}$$

В нейтральном и слабощелочном растворе семивалентный марганец (в соединении $KMnO_4$) принимает 3 электрона и восстанавливается до четырехвалентного. Окислительно-восстановительный грамм-эквивалент $KMnO_4$ в данном случае равен

$$\frac{KMnO_4}{3} = \frac{158{,}15}{3} = 52{,}72 \text{ г.}$$

Грамм-эквивалент хромовокислого калия

$$\frac{K_2CrO_4}{3} = \frac{194{,}20}{3} = 64{,}73 \text{ г.}$$

Грамм-эквивалент бромата калия

$$\frac{KBrO_3}{6} = \frac{167{,}02}{6} = 27{,}84 \text{ г.}$$

Грамм-эквивалент иодида калия в кислой среде

$$\frac{KI}{6} = \frac{166{,}02}{6} = 27{,}67 \text{ г.}$$

При окислении тиосульфата натрия $Na_2S_2O_3 \cdot 5H_2O$ иодом в слабокислой или нейтральной среде 2 молекулы $N_2S_2O_3$, или $2S_2O_3^{2-}$, отдают 2 электрона молекуле I_2, а 1 молекула $Na_2S_2O_3$, или $S_2O_3^{2-}$, отдает 1 электрон. Поэтому величина грамм-эквивалента тиосульфата натрия здесь равна величине его грамм-молекулы:

$$\frac{2Na_2S_2O_3 \cdot 5H_2O}{2} = \frac{Na_2S_2O_3 \cdot 5H_2O}{1} = 248{,}19 \text{ г.}$$

Тот же тиосульфат натрия, окисляясь бромом, теряет 8 электронов — грамм-эквивалентный вес его в этой реакции равен:

$$\frac{Na_2S_2O_3 \cdot 5H_2O}{8} = \frac{248{,}19}{8} = 31 \text{ г.}$$

При реакции двойной соли сульфата железа (II) и сульфата аммония $FeSO_4 \cdot (NH_4)_2SO_4 \cdot 6H_2O$ (соли Мора) с перманганатом калия ион Fe^{2+} теряет 1 электрон — грамм-эквивалент двойной соли здесь равен ее грамм-молекуле

$$\frac{FeSO_4 \cdot (NH_4)_2SO_4 \cdot 6H_2O}{1} = \frac{392{,}15}{1} = 392{,}15 \text{ г.}$$

Оксалат натрия, окисляясь перманганатом калия в кислой среде, отдает 2 электрона:

$$5Na_2C_2O_4 + 2KMnO_4 + 8H_2SO_4 =$$
$$= 5Na_2SO_4 + 10CO_2 + K_2SO_4 + 2MnSO_4 + 8H_2O$$

поэтому грамм-эквивалент оксалата натрия равен

$$\frac{Na_2C_2O_4}{2} = \frac{134{,}01}{2} = 67{,}01 \text{ г}.$$

Из приведенных примеров ясно, как нужно вычислять окислительно-восстановительные эквиваленты. В большинстве случаев для этого даже нет необходимости составлять полные уравнения реакций — достаточно знать, сколько электронов в данной реакции теряет восстановитель или принимает окислитель.

Следует заметить, что одно и то же вещество может участвовать в реакциях как обменных, так и окислительно-восстановительных.

Приведем еще несколько примеров вычисления окислительно-восстановительных эквивалентов для некоторых соединений.

Вычислить окислительный эквивалент перманганата калия на основании реакции:

$$\underset{2}{5Cd} + 2\underset{5}{KMnO_4} + 8H_2SO_4 \rightarrow 5CdSO_4 + K_2SO_4 + 2MnSO_4 + 8H_2O$$

$KMnO_4$ восстановился до Mn^{2+}, т. е. в кислом растворе он принял 5 электронов. Поэтому его окислительно-восстановительный эквивалент равен:

$$Э = \frac{158{,}15}{5} = 31{,}63.$$

Определить эквивалент нитрата натрия на основании реакции:

$$4Zn + NaNO_3 + 7NaOH + 6H_2O \rightarrow NH_3 + 4Na_2[Zn(OH)_4]$$

$$Э = \frac{84{,}98}{8} = 10{,}62.$$

З а д а ч а 1. Вычислить окислительный грамм-эквивалент перхлората калия, если он в результате окислительно-восстановительного процесса восстанавливается: 1) до двуокиси хлора, 2) до свободного хлора, 3) до хлористого калия.

З а д а ч а 2. Вычислить окислительный эквивалент: 1) азотистой кислоты при восстановлении ее до окиси азота, 2) хлорноватой кислоты при восстановлении ее до хлористого водорода, 3) серной кислоты при восстановлении ее до сернистого газа.

З а д а ч а 3. Вычислить, какое количество грамм-молекул KI теоретически необходимо для восстановления в кислой среде 1 грамм-молекулы 1) $K_2Cr_2O_7$; 2) K_3AsO_4.

З а д а ч а 4. Вычислить, сколько граммов сероводорода окисляется 1 *г* иода.

Упражнения

1. Ответить на следующие вопросы:

1) В чем основное отличие реакций ионного обмена от окислительно-восстановительных?

2) Что называется окислением и восстановлением?

3) Что происходит с окислителем и восстановителем во время окислительно-восстановительного процесса?

4) Как влияет величина радиуса атома на его окислительно-восстановительные свойства?

5) Как влияет ионизационный потенциал на окислительно-восстановительные свойства атома?

2. Указать (по периодической системе) элементы, обладающие наиболее сильными восстановительными и окислительными свойствами.

3. Объяснить, какова роль среды при окислительно-восстановительных процессах.

4. Указать, какие из следующих реакций являются окислительно-восстановительными:

1) $H_3PO_4 + 3NaOH = 3H_2O + Na_3PO_4$
2) $H_2 + Br_2 = 2HBr$
3) $Zn + SnCl_2 = Sn + ZnCl_2$
4) $BaCl_2 + (NH_4)_2C_2O_4 = BaC_2O_4 + 2NH_4Cl$
5) $2Rb + 2H_2O = H_2 + 2RbOH$
6) $Cr_2(SO_4)_3 + 6RbOH = 2Cr(OH)_3 + 3Rb_2SO_4$
7) $Cd + HgCl_2 = Hg + CdCl_2$
8) $2FeSO_4 + Ag_2SO_4 = 2Ag + Fe_2(SO_4)_3$

5. Закончить следующие уравнения окислительно-восстановительных процессов *.

1) $Al + KClO_4 + H_2SO_4 \rightarrow$
2) $H_2S + SO_2 \rightarrow$
3) $HCl + HNO_3 \rightarrow$
4) $Fe + KNO_3 \rightarrow$
5) $AsH_3 + HClO_3 \rightarrow$
6) $C + AlPO_4 \rightarrow$
7) $KI + Cl_2 \rightarrow$
8) $H_2S + Br_2 \rightarrow$
9) $H_2SO_3 + I_2 + H_2O \rightarrow$
10)** $Al + Fe_2O_3 \rightarrow$
11) $Co + HNO_{3\ разб} \rightarrow$
12) $As + HNO_{3\ конц} \rightarrow$
13) $FeO + HNO_{3\ конц} \rightarrow$
14) $Se + Cl_2 + H_2O \rightarrow$
15) $As_2O_3 + HNO_{3\ конц} \rightarrow$
16) $Na_2S + Br_2 \rightarrow$
17) $H_2S + HOCl \rightarrow$
18) $Zn + KMnO_4 + H_2SO_4 \rightarrow$
19) $Al + K_2Cr_2O_7 + H_2SO_4 \rightarrow$
20) $NaOCl + KI + H_2SO_4 \rightarrow$
21)* $CrCl_3 + Br_2 + KOH \rightarrow$
22) $CaOCl_2 + NaBr + H_2O \rightarrow$
23) $H_2C_2O_4 + MnO_2 + H_2SO_4 \rightarrow$
24) $Na_2S + Na_2Cr_2O_7 + H_2SO_4 \rightarrow$
25) $Sb + KClO_4 + H_2SO_4 \rightarrow$
26) $Na_2S_2O_3 + KOCl \rightarrow$
27) $MgI_2 + H_2O_2 + H_2SO_4 \rightarrow$
28) $I_2 + H_2O_2 \rightarrow$
29) $HIO_3 + H_2O_2 \rightarrow$
30) $H_2O_2 + H_2S \rightarrow$
31) $MnS + HNO_{3\ разб} \rightarrow$
32) $MnS + HNO_{3\ конц} \rightarrow$
33) $Cu_2O + HNO_{3\ конц} \rightarrow$
34) $Mn(NO_3)_2 + PbO_2 + HNO_3 \rightarrow$
35) $Se + HNO_3 + H_2O \rightarrow$

---

* В ответах (стр. 306 и далее) указаны вещества, в которые превращаются восстановитель и окислитель в результате реакции.

** Алюмотермический метод получения металлов (Fe, Cr, Mn, V и др.) восстановлением их из окислов алюминием открыл Н. Н. Бекетов (1865 г.). Он показал, что алюминий восстанавливает металлы барий, калий и рубидий до свободного состояния.

36) $H_2SeO_3 + H_2O_2 \rightarrow$
37) $NaVO_3 + H_2S + HCl \rightarrow$
38) $NaAsO_2 + I_3 + Na_2CO_3 + H_2O \rightarrow$
39) $SnCl_2 + Na_2WO_4 + HCl \rightarrow$
40) $KI + H_2SO_5 \rightarrow$
41) $CaOCl_2 + H_2O_2 \rightarrow$
42) $MnSO_4 + KClO_3 + KOH \rightarrow$
43) $Na_3CrO_3 + PbO_2 + NaOH \rightarrow$
44) $H_2C_2O_4 + KClO_3 \rightarrow$
45) $Hg + NaNO_3 + H_2SO_4 \rightarrow$
46) $AsH_3 + KMnO_4 + H_2SO_4 \rightarrow$
47) $Na_2SO_3 + K_2Cr_2O_7 + H_2SO_4 \rightarrow$
48) $FeSO_4 + HNO_3 \rightarrow$
49) $Na_2SeO_3 + Cl_2 + NaOH \rightarrow$
50) $NaNO_2 + O_3 \rightarrow$
51) $H_2O_2 + Ag_2O \rightarrow$
52) $H_2SO_3 + H_3AsO_4 \rightarrow$
53) $SO_2 + V_2O_5 \rightarrow$
54) $FeSO_4 + O_2 + H_2SO_4 \rightarrow$
55) $SO_2 + SeO_2 + H_2O \rightarrow$
56) $Na_3AsO_3 + K_2Cr_2O_7 + H_2SO_4 \rightarrow$
57) $Na_3AsO_3 + AgNO_3 \rightarrow$
58) $SO_2 + NaIO_3 + H_2O \rightarrow$
59) $Cd + HNO_{3\ разб} \rightarrow$
60) $Sn + HNO_{3\ разб} \rightarrow$
61) $Co + HNO_{3\ очень\ разб} \rightarrow$
62) $Na_2S_2O_4 + AgCl + NH_4OH \rightarrow$
63) $Au + H_2SeO_{4\ конц.\ нагрев} \rightarrow$
64) $Sb_2O_3 + Br_2 + KOH \rightarrow$
65) $NH_3 + SeO_2 \rightarrow$
66) $AgNO_3 + AsH_3 + H_2O \rightarrow$
67) $SnCl_2 + HNO_2 + HCl \rightarrow$
68) $HNO_2 + Br_2 + H_2O \rightarrow$
69) $Cr_2(SO_4)_3 + Br_2 + NaOH \rightarrow$
70) $Na_2S_2O_3 + SeO_2 + H_2O \rightarrow$;
71) $CrBr_3 + H_2O_2 + NaOH \rightarrow$
72) $C + Ag_2SeO_3 \rightarrow$
73) $Cr_2(SO_4)_3 + K_2S_2O_8 + H_2O \rightarrow$
74) $FeCl_2 + HNO_3 + HCl \rightarrow$
75) $MnSO_4 + NaBiO_3 + HNO_3 \rightarrow$
76) $NiS + H_2O_2 + H_2SO_4 \rightarrow$
77) $Bi_2S_3 + HNO_3 \rightarrow$
78) $H_2SeO_3 + HClO_3 \rightarrow$
79) $NaCrO_2 + H_2O_2 + NaOH \rightarrow$
80) $Cu(NO_3)_2 + KI \rightarrow$
81) $H_2O_2 + AuCl_3 + NaOH \rightarrow$
82) $Se + AuCl_3 + H_2O \rightarrow$
83) $PH_3 + KMnO_4 + H_2SO_4 \rightarrow$
84) $HCl + K_2SeO_4 \rightarrow$
85) $HI + MoO_3 \rightarrow$
86) $FeS_2 + HNO_3 \rightarrow$
87)* $H_2S + C_6H_5NO_2 \rightarrow$
88) $As_2Se_5 + HNO_3 + H_2O \rightarrow$
89) $C_2H_5OH + KMnO_4 \rightarrow$
90) $Cr_2(SO_4)_3 + H_2O_2 + KOH \rightarrow$
91) $Sb_2S_5 + HNO_3 + H_2O \rightarrow$
92) $K_4[Fe(CN)_6] + Br_2 \rightarrow$
93) $Sn + C_6H_5NO_2 + HCl \rightarrow$
94) $C_2H_5OH + Na \rightarrow$
95) $Ag_2SeO_3 + Br_2 + H_2O \rightarrow$
96) $KI + (NH_4)_2Cr_2O_7 + H_2SO_4 \rightarrow$
97) $As_2S_5 + HNO_3 \rightarrow$
98) $As_2O_3 + H_2O_2 + NH_4OH \rightarrow$
99) $Mn(NO_3)_2 + AgNO_3 + NH_4OH \rightarrow$
100) $Mn(NO_3)_2 + (NH_4)_2S_2O_8 + H_2O \rightarrow$

6. Закончить уравнения реакций самоокислеиия — самовосстаиовления

1) $S + KOH \rightarrow K_2S_2O_3 + H_2O$
2) $I_2 + NaOH \rightarrow NaOI + NaI$
3) $HClO_3 + HClO_3 \rightarrow ClO_2 + HClO_4$

---

* На этой реакции Н. Н. Зиннна, осуществленной им в 1841 г. в Казани, основано производство искусственных органических краснтелей.

7. Подобрать коэффициенты уравнений внутримолекулярных реакций окисления — восстановления:

1) $CuI_2 \rightarrow CuI + I_2$

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

3) $Au_2O_3 \rightarrow Au + O_2$

8. Закончить следующие уравнения реакций, в которых окислитель (или восстановитель) дополнительно расходуется на связывание продуктов реакции:

1) $HBr + KMnO_4 \rightarrow Br_2 + KBr + MnBr_2$

2) $HCl + CrO_3 \rightarrow Cl_2 + CrCl_3$

3) $Cu_2O + HNO_3 \rightarrow NO + Cu(NO_3)_2$

9 **. Составить в ионной форме уравнения следующих окислительно-восстановительных реакций:

1) $I^- + Fe^{3+} \rightarrow I_2 + Fe^{2+}$
2) $Fe^{2+} + AuCl_4^- \rightarrow Au + Fe^{3+} + Cl^-$
3) $AsO_4^{3-} + S^{2-} \rightarrow As^{3+} + S$
4) $Sb^{3+} + MnO_4^- \rightarrow Sb^{5+} + Mn^{2+}$
5) $SO_3^{2-} + MnO_2 \rightarrow Mn^{2+} + S_2O_6^{2-}$
6) $S_2O_3^{2-} + Fe^{3+} \rightarrow Fe^{2+} + S_4O_6^{2-}$
7) $I^- + SbO_3^- \rightarrow Sb^{3+} + I_2$
8) $VO_3^- + I^- \rightarrow V^{4+} + I_2$
9) $Bi + NO_3^- \rightarrow Bi^{3+} + NO$
10) $Cl^- + Pb_3O_4 \rightarrow Cl_2 + Pb^{2+}$
11) $NH_2OH + Br_2 \rightarrow N_2 + Br$
12) $AsH_3 + Au^{3+} \rightarrow AsO_3^{3-} + Au$
13) $Cr^{3+} + BiO_3^- \rightarrow Cr_2O_7^{2-} + 3Bi^{3+}$
14) $BrO_3^- + AsO_3^{3-} \rightarrow Br^- + AsO_4^{3}$
15) $HPO_3^{2-} + SO_4^{2-} \rightarrow SO_3^{2-} + HPO_4^-$
16) $H_2O_2 + Ce^{4+} \rightarrow O_2 + Ce^{3+}$
17) $NO_2^- + ClO_3^- \rightarrow NO_3^- + Cl^-$
18) $SO_3^{2-} + SeO_3^{2-} \rightarrow Se + SO_4^{2-}$
19) $SO_3^{2-} + Ag^+ \rightarrow Ag + SO_4^{2-}$
20) $S_2O_3^{2-} + ClO^- \rightarrow Cl^- + SO_4^{2-}$
21) $I_2 + N_3^- \rightarrow I^- + N_2$
22) $Fe^{2+} + ClO^- \rightarrow Fe^{3+} + Cl^-$
23) $Zn + NO_3^- \rightarrow Zn^{2+} + NH_2OH$
24) $I^- + H_2Sb_2O_7^{2-} \rightarrow I_2 + Sb^{3+}$
25) $Sb^{3+} + MnO_4^- \rightarrow Mn^{2+} + Sb^{5+}$
26) $C_6H_4O_2^{2-} + I_2 \rightarrow C_6H_4O_2 + I^-$
27) $C_6H_5NO_2 + Ti^{3+} \rightarrow Ti^{4+} + C_6H_5NH_2$
28) $Zn + MoO_4^{2-} \rightarrow Zn^{2+} + Mo^{3+}$
29) $Fe^{2+} + Pb_3O_4 \rightarrow Fe^{3+} + 3Pb^{2+}$
30) $Cl^- + Pb_2O_3 \rightarrow Cl_2 + 2Pb^{2+}$
31) $H_2PO_2^- + Cu^{2+} \rightarrow PO_4^{3-} + Cu$
32) $CH_2O + Ag^+ \rightarrow Ag + CHO_2^-$
33) $N_2H_4 + I_2 \rightarrow N_2 + I^-$
34) $CO + IO_3^- \rightarrow I_2 + CO_2$
35) $Cu^{2+} + NH_2OH \rightarrow N_2O + Cu^+$
36) $Al + NO_2^- \rightarrow NH_3 + AlO_2^-$
37) $P + IO_3^- \rightarrow PO_4^{3-} + I^-$
38) $P + IO_3^- \rightarrow HPO_3^{2-} + I_2$
39) $NH_3 + BrO_3^- \rightarrow N_2 + Br^-$
40) $NH_4^+ + NO_2^- \rightarrow N_2$
41) $CrO_2^- + MnO_4^- \rightarrow CrO_4^{2-} + MnO_2$
42) $FeCuS_2 + NO_3^- \rightarrow Fe^{3+} + Cu^{2+} + SO_4^{2-} + NO$

43) $[Fe(CN)_6]^{3-} + H_2O_2 \rightarrow [Fe(CN)_6]^{4-} + O_2$

44) $[Fe(CN)_6]^{4-} + H_2O_2 \rightarrow [Fe(CN)_6]^{3-}$

45) $Rh^{3+} + HCO_2^- \rightarrow Rh + CO_2$

46) $H_2O_2 + Cr_2O_7^{2-} \rightarrow CrO_5$

47) $H_2O_2 + CrO_4^{2-} \rightarrow CrO_8^{3-}$

48) $H_2O_2 + MnO_4^- \rightarrow O_2 + Mn^{2+}$

49) $Cu_2S + NO_3^- \rightarrow Cu^{2+} + SO_4^{2-} + NO$

50) $FeAsS + NO_3^- \rightarrow Fe^{3+} + AsO_4^{3-} + NO_2$

III. КОЛИЧЕСТВЕННАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА ОКИСЛИТЕЛЬНО-ВОССТАНОВИТЕЛЬНЫХ РЕАКЦИЙ

Электродные потенциалы — мера окислительно-восстановительной способности веществ

В окислительно-восстановительных реакциях переход электронов от восстановителей к окислителям происходит непосредственно при контакте частиц. При этом энергия химической реакции превращается в тепловую. Но эти реакции можно проводить и в таких условиях, когда процессы окисления и восстановления пространственно разделены, т. е. восстановитель отдает электроны окислителю через проводник электричества, в результате чего образуется поток электронов в металлическом проводнике (иначе говоря электрический ток).

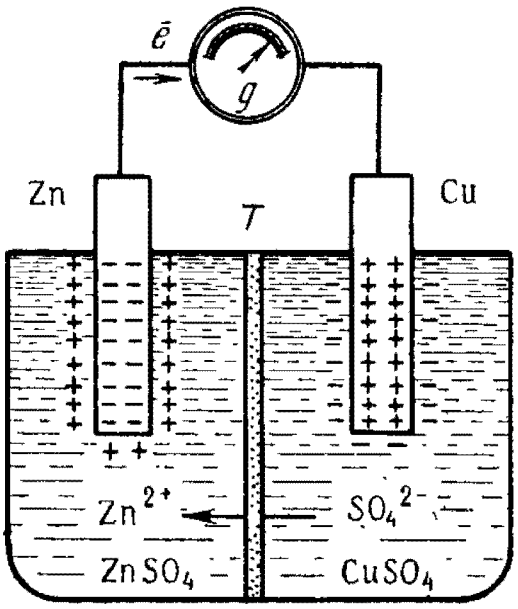


Рис. 1. Схема гальванического элемента

Энергия химической реакции (окислительно-восстановительной) превращается в электрическую в гальванических элементах. Гальванические элементы и аккумуляторы называют химическими источниками электрической энергии.

Простейший гальванический элемент можно составить из двух металлов, опущенных в растворы их солей; растворы помещены в сосуд, разделенный полунепроницаемой перегородкой (диафрагмой), препятствующей смешению растворов.

В качестве примера рассмотрим медно-цинковый элемент (рис. 1). Левая часть сосуда, разделенного диафрагмой T, заполнена раствором сульфата цинка $ZnSO_4$, правая — раствором сульфата меди $CuSO_4$. В раствор $ZnSO_4$, диссоциирующий на ионы Zn^{2+} и SO_4^{2-}, опущена цинковая пластинка, а в раствор $CuSO_4$, диссоциирующий на ионы Cu^{2+} и SO_4^{2-}, — медная. В результате взаимодействия между электродом (пластинкой) и раствором * электрод приобретает элек-

* См.: Б. В. Некрасов. Курс общей химии. Госхимиздат, 1962, стр. 196; Н. Л. Глинка. Общая химия. Госхимиздат, 1965.

трический заряд. Разность потенциалов между электродом и раствором называют электродным потенциалом; величина и знак его (+ или —) зависят от природы металла и раствора, в котором он находится.

В рассматриваемом нами случае цинковая пластинка заряжается отрицательно, а медная — положительно. Если цинковую и медную пластинки соединить проводником электричества, то электроны с цинковой пластинки устремляются по нему к медной, в цепи появляется электрический ток, который может быть измерен гальванометром g.

Уменьшение числа электронов в цинке при этом компенсируется переходом в раствор положительных ионов цинка, т. е. растворением цинкового электрода:

$$Zn - 2e^- \rightarrow Zn^{2+}$$

Это — процесс окисления. Увеличение числа электронов в меди, в свою очередь, компенсируется разряжением ионов меди, находящихся в растворе, и осаждением металлической меди на медном электроде:

$$Cu^{2+} + 2e^- \rightarrow Cu$$

Это — процесс восстановления.

Пористая перегородка (диафрагма) позволяет ионам соли свободно перемещаться из одного раствора в другой.

При переходе в раствор одного грамм-атома цинка (т. е. $6{,}02 \times \times 10^{23}$ атомов) по наружной цепи пройдет $2 \cdot 6{,}02 \cdot 10^{23}$ электронов, или $2 \cdot 1{,}60 \cdot 10^{-19} \cdot 6{,}02 \cdot 10^{23}$ к $= 2 \cdot 96\,500$ к, или 2 фарадея. В то же время на медной пластинке выделится $6{,}02 \cdot 10^{23}$ атомов.

В целом в элементе происходит следующая реакция:

$$Zn + Cu^{2+} \rightarrow Zn^{2+} + Cu$$

или

$$Zn + CuSO_4 \rightarrow Cu + ZnSO_4$$

Следовательно, в рассмотренном нами элементе (элемент Якоби — Даниэля) цинковый электрод является анодом, а медный — катодом. Распределение знаков заряда электродов обратное тому, которое имеет место при электролизе, так как процессы, протекающие при работе гальванического элемента, в принципе обратны процессам, протекающим при электролизе: в гальваническом элементе за счет химической окислительно-восстановительной реакции получается ток, а при электролизе подводимый извне электрический ток осуществляет окислительно-восстановительную реакцию; в гальваническом элементе на катоде происходит окисление, а на аноде восстановление, при электролизе, наоборот, — на катоде восстановление, а на аноде окисление.

Для количественной характеристики окислительно-восстановительных процессов пользуются величинами электродных потенциа-

лов, т. е., как уже было сказано, величиной разности потенциалов между металлом и раствором его соли.

Измерить непосредственно электродный потенциал не представляется возможным, поэтому условились определять электродные потенциалы по отношению к так называемому нормальному водородному электроду, потенциал которого принят равным нулю.

Для определения нормальных (или стандартных) электродных потенциалов используют элемент, изображенный на рис. 2. В нем один электрод изготовлен из испытуемого металла (или неметалла), а другим является водородный электрод. Измеряя разность потенциалов на полюсах элемента, находят нормальный потенциал исследуемого металла.

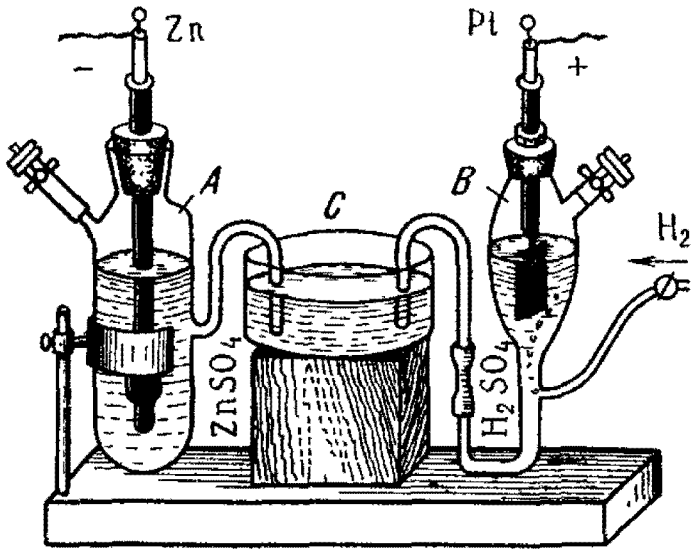


Рис. 2. Определение нормального потенциала металла

Опишем подробнее действие рассматриваемого элемента.

В сосуде *A* находится раствор $ZnSO_4$ (с активностью ионов цинка 1 *г-ион/л*) и цинковый электрод, в сосуде *B* — раствор серной кислоты (с активностью ионов водорода, равной 1 *г-ион/л*) и платиновая пластинка, покрытая платиновой чернью. В сосуд *B* через боковую трубку пропускают водород, который адсорбируется на пластинке, вследствие чего она ведет себя так, как будто бы она сделана из водорода. Поэтому полуэлемент *B* и называют нормальным водородным электродом.

Отводные трубки из сосудов *A* и *B* опущены в сосуд *C* с раствором хлорида калия. Последний служит для устранения так называемого диффузионного потенциала, т. е. потенциала, возникающего на границе двух растворов.

Если соединить электроды металлическим проводником, то электроны будут двигаться от цинка к платине, где они поглощаются ионами H^+. Цинковая пластинка при этом заряжена отрицательно, а платиновая — положительно. На отрицательном электроде:

$$Zn - 2e^- \rightarrow Zn^{2+}$$

На положительном электроде:

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

Разница напряжений равна 0,763 *в*. Ее обозначают условно знаком минус (—0,763 *в*).

В гальваническом элементе идет такой окислительно-восстановительный процесс:

$$\underset{\text{тв.}}{Zn} + H_2SO_4 \rightarrow \underset{\text{газ}}{H_2} + \underset{\text{раств.}}{ZnSO_4}$$

или

$$\underset{\text{тв.}}{Zn} + \underset{\text{раств.}}{2H^+} \rightarrow \underset{\text{раст.}}{Zn^{2+}} + \underset{\text{газ}}{H_2}$$

Здесь ионы водорода — окислитель, цинк — восстановитель.

Заменим в сосуде *A* раствор $ZnSO_4$ раствором $MgSO_4$ и погрузим в него пластинку Mg. Второй полуэлемент (*B*) оставим без изменения. Теперь по проводнику электроны будут двигаться от магния к платине, так как пластинка Mg оказывается заряженной более отрицательно, чем платиновая. Разница напряжений (э. д. с. цепи) равна — 2,363 *в*.

Реакция в элементе может быть выражена

$$\underset{\text{тв.}}{Mg} - 2e^- \rightarrow \underset{\text{раств.}}{Mg^{2+}} \quad \text{и} \quad \underset{\text{раств.}}{2H^+} + 2e^- \rightarrow \underset{\text{газ}}{H_2}$$

или

$$Mg + 2H^+ \rightarrow Mg^{2+} + \underset{\text{газ}}{H_2}$$

Окислителем здесь, как и в предыдущем примере, являются ионы водорода, а восстановителем — металлический магний. Электродвижущая сила реакции (—2,363 *в*) больше, чем в случае окисления ионами водорода металлического цинка.

Если в сосуде *A* будет находиться раствор $CuSO_4$ и медная пластинка, то по проводнику электроны пойдут от платиновой пластинки (водородного электрода) к медной, так как платиновая пластинка заряжена более отрицательно, чем медная.

На электродах идут следующие процессы:

$$\underset{\text{газ}}{H_2} - 2e^- \rightarrow 2H^+$$

$$Cu^{2+} + 2e^- \rightarrow \underset{\text{тв.}}{Cu}$$

или

$$H_2 + Cu^{2+} \rightarrow Cu + 2H^+$$

Окислителем здесь является ион меди, а восстановителем —водород. Э. д. с. реакции равна 0,337 *в*. Эту разность условно обозначим со знаком плюс (+0,337 *в*).

Итак, ионы водорода окисляют нейтральные атомы магния и цинка и не окисляют нейтральные атомы меди. Наоборот, ионы меди окисляют нейтральные молекулы водорода (H_2).

Чтобы определить, какие атомы окисляются ионами водорода и какие атомы или ионы могут окислять нейтральные атомы водорода и какова при этом э. д. с. реакции, производят опыты, меняя полуэлемент *A* и оставляя без изменения полуэлемент *B*.

Аналогично можно получить и другие газовые электроды, например кислородный, для чего надо платиновую пластинку погрузить в раствор щелочи, содержащий 1 *г-ион/л* ионов OH^- и пропускать через раствор кислород под давлением в 1 *атм*.

Величины нормальных окислительно-восстановительных потенциалов приведены в приложении 6.

Цифры условно берутся со знаком минус, когда ионы водорода являются окислителем, и со знаком плюс, когда водород является восстановителем.

Зная величину нормальных потенциалов, можно легко определить э. д. с. того или иного гальванического элемента.

Каждый гальванический элемент обладает (при известных концентрациях реагирующих веществ) определенной э. д. с., представляющей собой разность потенциалов составляющих его полуэлементов.

Э. д. с. является мерой «стремления» электронов к переходу от атомов или ионов восстановителя к атомам или ионам окислителя. Поэтому изучение величин э. д. с. различных гальванических элементов дает возможность судить об относительной силе различных окислителей и восстановителей.

Так, например, э. д. с. медно-цинкового элемента E равна разности электродных потенциалов окислителя и восстановителя:

$$E = E_{0\,Cu\,|\,Cu^{2+}} - E_{0\,Zn\,|\,Zn^{2+}} \qquad (1)$$

Здесь E_0 (или E^0) — стандартный электродный потенциал металла, т. е. потенциал, измеренный относительно нормального водородного электрода при концентрации (или, точнее, активности) ионов металла в растворе 1 *г-ион/л*.

По таблице окислительно-восстановительных потенциалов (приложение 6) находим, что E_0 для пары $Cu/Cu^{2+} = +0{,}337$ *в* $\approx$ $\approx +0{,}34$ *в* *, а E_0 для пары $Zn/Zn^{2+} = -0{,}763$ *в* $\approx -0{,}76$ *в*. Тогда э. д. с. элемента $E = 0{,}34 - (-0{,}76) = 1{,}10$ *в*.

Окислительно-восстановительные потенциалы

Примером гальванического элемента, дающего ток за счет идущего в нем окислительно-восстановительного процесса, в котором не участвует материал электродов, может служить элемент, у которого электродами являются две платиновые пластинки, опущенные в растворы $SnCl_2$ и $FeCl_3$. В этом элементе по проводнику будет идти электрический ток в результате следующей реакции:

$$SnCl_2 + 2FeCl_3 = SnCl_4 + 2FeCl_2$$

Происходящий в подобных гальванических элементах процесс по существу не отличается от химического процесса, протекающего в медно-цинковом и в других элементах. В обоих случаях имеют место окислительно-восстановительные процессы, но в цепи между ионами олова и ионами железа металл электрода (платина) играет

---

* Значения других стандартных потенциалов при нахождении э. д. с. реакции берутся, как правило, также округленно (два знака после запятой).

роль переносчика электронов, тогда как в медно-цинковом элементе электроды сами вступают в реакцию.

Схему элемента для приведенной выше реакции можно представить следующим образом:

$$\underset{\text{окисление}}{\underrightarrow{-\,Pt \rightarrow Sn^{2+}}} \,|\, Sn^{4+} \,\|\, Fe^{2+} \,|\, \underset{\text{восстановление}}{\underleftarrow{Fe^{3+} \rightarrow Pt\,+}}$$

На отрицательном полюсе элемента происходит процесс отдачи электронов, т. е. окисление

$$Sn^{2+} - 2e \rightarrow Sn^{4+}$$

на положительном полюсе — их присоединение, т. е. восстановление

$$Fe^{3} + e^{-} \rightarrow Fe^{2+}$$

Отдельные полуэлементы гальванического элемента содержат не только восстановитель или окислитель, но и новые вещества, которые образуются в результате реакции. Так, например, в рассмотренном нами примере в полуэлементе находятся не только ионы Sn^{2+}, вступающие в реакцию, но и образующиеся из них ионы Sn^{4+}. Исходные и полученные в результате реакции ионы олова образуют окислительно-восстановительную пару $Sn^{2+} \mid Sn^{4+}$, которая является одним из полуэлементов. Вторым полуэлементом в данном случае является окислительно-восстановительная пара $Fe^{3+} \mid Fe^{2+}$.

В каждой окислительно-восстановительной паре различают окисленную форму, образованную элементом, находящимся в более высокой степени окисления (Sn^{4+}, Fe^{3+}), и восстановленную форму, образованную ионами более низкой степени окисления (Sn^{2+}, Fe^{2+}). Окисленная форма окислительно-восстановительной пары является окислителем, а восстановленная — восстановителем.

Окислительно-восстановительные потенциалы пар зависят не только от природы восстановителя и окислителя, но и от их концентраций. Так, например, в окислительно-восстановительной паре $Fe^{3+} \mid Fe^{2+}$ активность ионов Fe^{3+} тем больше, чем выше их концентрация в растворе и чем меньше концентрация ионов Fe^{2+}. Вследствие этого и окислительно-восстановительный потенциал данной пары возрастает с увеличением отношения $\frac{Fe^{3+}}{Fe^{2+}}$, т. е. с увеличением отношения концентраций окисленной и восстановленной форм.

Окислительно-восстановительный потенциал (E) в зависимости от различного соотношения между концентрациями окислителя и восстановителя вычисляется по формуле:

$$E = E_0 + \frac{RT}{nF} \ln \frac{C_{\text{окисл}}}{C_{\text{восст}}}, \qquad (2)$$

где E — окислительно-восстановительный потенциал данной пары, в; $C_{\text{окисл}}$ — концентрация (или, точнее, активность) окисленной

формы; $C_{восст}$ — концентрация (или, точнее, активность) восстановленной формы; R — газовая постоянная, равная 8,314 *дж*; T — абсолютная температура (273° + t°), °К; F — число Фарадея, равное 96 500 *к* (более точно 96 491,4 ± 1,1 *к*); n — число электронов, отдаваемых или получаемых при превращении восстановленной формы в окисленную (или обратно); E_0 — нормальный или стандартный потенциал (измеренный при $C_{окисл} = C_{восст}$).

В случае $C_{окисл} = C_{восст}$ $\ln \frac{C_{окисл}}{C_{восст}} = 0$ и тогда в формуле (2) $E = E_0$.

Если в формулу (2) подставить числовые значения известных констант и от натуральных логарифмов перейти к десятичным, то при $t = 18$°C получим:

$$E = E_0 + \frac{0{,}058}{n} \lg \frac{C_{окисл}}{C_{восст}}. \qquad (3)$$

При $T = 298$ °К ($t = 25$°C) уравнение примет вид:

$$E = E_0 + \frac{0{,}059}{n} \lg \frac{C_{окисл}}{C_{восст}}.$$

Если в этом уравнении концентрация оксиленной формы больше концентрации восстановленной формы, т. е. $C_{окисл} > C_{восст}$, то величина потенциала E будет больше нормального потенциала, т. е. $E > E_0$.

С увеличением отношения $\frac{C_{окисл}}{C_{восст}}$ потенциал E увеличивается, и, наоборот, если в растворе $C_{окисл} < C_{восст}$, то $E < E_0$.

Нормальный окислительный потенциал $Fe^{3+} \mid Fe^{2+} = 0{,}771$ *в*.

Если концентрация Fe^{2+} в 10 раз больше концентрации Fe^{3+}, то окислительный потенциал $Fe^{3+} \mid Fe^{2+}$ равен:

$$E_{Fe^{3+} \mid Fe^{2+}} = E_0 + \frac{0{,}058}{n} \lg \frac{[Fe^{3+}]}{[Fe^{2+}]} = 0{,}771 + \frac{0{,}058}{1} \lg \frac{1}{10} =$$

$$= 0{,}771 + 0{,}058 \lg 10^{-1} = 0{,}771 - 0{,}058 = 0{,}713 \ в.$$

Если, например, концентрация ионов Fe^{2+} в 100 раз больше концентрации Fe^{3+}, то потенциал равен 0,655 *в*, а при тысячекратном преобладании Fe^{2+} потенциал равен 0,597 *в*.

Прибавление к системе $Fe^{3+} \mid Fe^{2+}$ фтористого натрия (который с ионами Fe^{3+} дает комплексный анион) может настолько понизить окислительный потенциал этой системы, что при смешении с раствором иода последний будет играть роль окислителя (хотя нормальный окислительный потенциал иода ниже потенциала $Fe^{3+} \mid Fe^{2+}$).

Кроме концентрации окислителя и восстановителя, на величину окислительно-восстановительного потенциала оказывает влияние концентрация ионов водорода. Так, например, с увеличением концентрации ионов H^+ окислительно-восстановительный потенциал таких пар, у которых окисленная форма содержит кислород

(MnO_4^-, CrO_4^{2-}, $Cr_2O_7^{2-}$, AsO_4^{3-}, возрастает, а с уменьшением концентрации ионов H^+ падает.

Из приложения 6 видно, что окислительный потенциал кислорода в сильнокислой среде $+1{,}298$ *в*, в слабокислой $+0{,}682$ *в*, а в щелочной $+0{,}401$ *в*. При восстановлении многих окислителей, которые содержат кислород, процесс идет с участием ионов водорода. Поэтому в приложении 6 при восстановлении семивалентного иона марганца до двухвалентного в графе «окислитель» стоит $MnO_4^- + 8H^+$, в графе «восстановитель» $Mn^{2+} + 4H_2O$.

Для реакции

$$MnO_4^- + 8H^+ + 5e^- \rightarrow Mn^{2+} + 4H_2O$$

окислительный потенциал выражается следующим образом:

$$E = E_0 + \frac{0{,}058}{5} \lg \frac{[MnO_4^-][H^+]^8}{[Mn^{2+}][H_2O]^4}.$$

Так как концентрация H_2O фактически не изменяется, то уравнение окончательно примет вид:

$$E = E_0 + \frac{0{,}058}{5} \lg \frac{[MnO_4^-][H^+]^8}{[Mn^{2+}]}.$$

Если в этом уравнении концентрацию заменить на активность, то

$$E = E_0 + \frac{0{,}058}{5} \lg \frac{a_{MnO_4^-} \cdot a_{H^+}^8}{a_{Mn^{2+}}}$$

или в общем виде

$$E = E_0 + \frac{0{,}058}{5} \lg \frac{a_{окисл} \cdot a_{H^+}^m}{a_{восст}},$$

где

$$a_{окисл} = a_{восст} \quad \text{и} \quad a_{H^+} = 1 \ \textit{г-ион/л}.$$

Зависимостью окислительного потенциала от концентрации ионов водорода (pH среды) пользуются для фракционного окисления анионов галогенидов до свободных галогенов.

При pH от 5 до 6 перманганат окисляет лишь иодиды до иода (не действуя на бромиды и хлориды), при pH 3 (уксусная кислота) окисляются бромиды (хлориды остаются нетронутыми) и только при значительно более высокой кислотности окисляются хлориды.

Если в окислительно-восстановительной реакции не образуются ионы кислорода и не происходит изменения концентрации, то э. д. с. реакции в кислой и щелочной среде одинакова.

Напротив, если в реакции окисления — восстановления образуются ионы кислорода, то наряду с этой реакцией в кислой среде протекает реакция $nO^{2-} + n2H^+ \rightarrow nH_2O$.

В щелочной среде реакция окисления — восстановления сопровождается побочными реакциями:

$$nO^{2-} + 2nH^+ \rightarrow nH_2O$$

$$2nH_2O \rightarrow 2nH^+ + 2nOH^-$$

Последняя реакция требует затраты работы и понижает э. д. с.

Чем больше числовая величина отрицательного потенциала, тем больше восстановительная способность данной пары, и, наоборот, — чем больше положительный потенциал, тем больше ее окислительная способность (приложение 6).

Зная окислительно-восстановительные потенциалы, можно предвидеть, в какую сторону пойдет окислительно-восстановительный процесс. Известно, что гальванический элемент работает при условии, что разность потенциалов является положительной величиной. Окислительно-восстановительная реакция может протекать в выбранном направлении при том же условии, т. е. если разность потенциалов имеет положительное значение и, следовательно, э. д. с. положительная.

Пример 1. Требуется выяснить, в какую сторону пойдет реакция между двуокисью свинца (PbO_2) и иодидом калия (KI) в кислой среде, если концентрация веществ (или, точнее, активность) равна 1 *г-ион/л*.

Составим уравнение:

$$2KI + PbO_2 + 2H_2SO_4 = I_2 + K_2SO_4 + PbSO_4 + 2H_2O$$

Напишем схему элемента для данной реакции:

$$2I^- \mid I_2 \parallel \overset{+4}{Pb}O_2 \mid \overset{+2}{Pb}$$

Найдем (приложение 6) окислительно-восстановительные потенциалы и э. д. с. реакции:

для пары $2I^- \mid I_2$ $E_0 = +0{,}53$ *в*; для пары $\overset{+4}{Pb}O_2 \mid \overset{+2}{Pb}$ $E_0 = +1{,}68$ *в*, поскольку потенциал второй пары больше, чем первой. Роль окислителя будет играть PbO_2.

$$\text{э. д. с.} = 1{,}68 - 0{,}53 = 1{,}15 \text{ в.}$$

Значит, реакция возможна, так как э. д. с. является величиной положительной (идет она слева направо с напряжением 1,15 *в*).

Пример 2. Будет ли металлическое серебро растворяться в разбавленной серной кислоте?

Находим потенциалы пар $Ag \mid Ag^+$ $E_0 = +0{,}799$ *в*, $H_2 \mid 2H^+$ $E_0 = 0{,}00$ и определяем электродвижущую силу реакции:

$$\text{э. д. с.} = 0{,}00 - 0{,}799 = -0{,}799 \text{ в.}$$

Следовательно, Ag в разбавленной H_2SO_4 растворяться не будет, так как э. д. с. имеет отрицательное значение.

Пример 3. Может ли перманганат калия $KMnO_4$ окислить в кислой среде хлорид олова $SnCl_2$, если концентрация их растворов (активность) равна 1 *г-ион/л*.

Как в первом примере, составляем уравнение реакции:

$$5SnCl_2 + 2KMnO_4 + 8H_2SO_4 =$$
$$= 4Sn(SO_4)_2 + SnCl_4 + 2KCl + 2MnCl_2 + 8H_2O$$

Пишем схему элемента:

$$Sn^{2+} \mid Sn^{4+} \parallel MnO_4 \mid Mn^{2+}$$

Находим (приложение 6) потенциалы пар:

$$MnO_4^- \mid Mn^{2+} \qquad E_0 = +1{,}51\ в.$$
$$Sn^{2+} \mid Sn^{4+} \qquad E_0 = +0{,}15\ в.$$

Вычисляем э. д. с. реакции:

$$\text{э. д. с.} = 1{,}51 - 0{,}15 = 1{,}36\ в$$

Устанавливаем, что $KMnO_4$ в кислой среде может окислить $SnCl_2$, так как э. д. с. реакции — величина положительная.

Пример 4. Для железа и галогенов (приложение 6) имеем следующие потенциалы:

$2I^- \mid I_2$,	$2Br^- \mid Br_2$,	$2F^- \mid F_2$,	$Fe^{2+} \mid Fe^{3+}$
0,53 *в*	1,08 *в*	2,85 *в*	0,77 *в*

Требуется определить, может ли ион железа Fe^{3+} окислить ионы указанных галогенов.

Так как потенциал пары $Fe^{2+} \mid Fe^{3+}$ превышает только потенциал $2I^- \mid I_2$ (наиболее слабого окислителя из галогенов), то ион железа Fe^{3+} будет окислять ион I^-, например в реакции:

$$2KI + 2FeCl_3 \rightarrow I_2 + 2KCl + FeCl_2$$

Э. д. с. этой реакции имеет положительное значение:

$$0{,}77 - 0{,}53 = 0{,}24\ в.$$

Ионы Br^- и F^- ионом Fe^{3+} не окисляются ввиду того, что э. д. с. этих реакций отрицательная величина. Например, реакция

$$2KF + FeCl_3 \rightarrow F_2 + 2KCl + FeCl_2$$

не идет, ее э. д. с. $= 0{,}77 - 2{,}85 = -2{,}08в$.

Напротив, F_2 и Br_2 окисляют ионы Fe^{2+} в ионы Fe^{3+}

$$2FeBr_2 + Br_2 \rightarrow 2FeBr_3$$
$$\text{э. д. с.} = 1{,}08 - 0{,}77 = 0{,}31\ в.$$

Пример 5. Определить, какой из металлов — барий или никель — лучше взаимодействует с разбавленной соляной кислотой.

Составляем уравнения реакций:

$$Ba + 2HCl \rightarrow H_2 + BaCl_2$$
$$Ni + 2HCl \rightarrow H_2 + NiCl_2$$

Находим потенциалы пар:

$$Ba \mid Ba^{2+} \qquad E_0 = -2{,}90\ в,$$
$$Ni \mid Ni^{2+} \qquad E_0 = -0{,}25\ в,$$
$$H_2 \mid 2H^+ \qquad E_0 = \ \ 0{,}00\ в.$$

Вычисляем э. д. с. для первой и второй реакции:

$$0{,}00 - (-2{,}90) = 2{,}90\ в,$$

$$0{,}00 - (-0{,}25) = 0{,}25\ в.$$

Э. д. с. первой реакции в несколько раз больше, чем второй — Ba будет взаимодействовать с HCl более интенсивно, чем Ni.

Пример 6. Будет ли протекать реакция при взаимодействии растворов $FeSO_4$ и $HgSO_4$?

Потенциалы пар

$$Fe^{2+} \mid Fe^{3+} \qquad E_0 = +0{,}77\ в,$$

$$2Hg^{2+} \mid Hg_2^{2+} \qquad E_0 = +0{,}92\ в.$$

Из этих данных находим э. д. с. реакции:

$$\text{э. д. с.} = 0{,}92 - 077 = 0{,}15\ в.$$

Э. д. с. реакции положительная, следовательно, реакция возможна и будет протекать по уравнению:

$$2FeSO_4 + 2HgSO_4 = Fe_2(SO_4)_3 + Hg_2SO_4$$

Пример 7. Перманганат калия можно получить окислением манганата (например, K_2MnO_4) хлором. Можно ли вместо Cl_2 применить Br_2 или I_2?

Находим потенциалы пар:

$$MnO_4^- \mid MnO_4^{2-} \qquad E_0 = +0{,}56\ в,$$

$$Cl_2 \mid 2Cl^- \qquad E_0 = +1{,}36\ в,$$

$$Br_2 \mid 2Br^- \qquad E_0 = +1{,}08\ в,$$

$$I_2 \mid 2I^- \qquad E_0 = +0{,}53\ в.$$

Вычислим э. д. с. реакций для случаев, когда окислителем является 1) хлор, 2) бром и 3) иод:

1) $\text{э. д. с.} = 1{,}36 - 0{,}56 = 0{,}80\ в,$

2) $\text{э. д. с.} = 1{,}08 - 0{,}56 = 0{,}52\ в,$

3) $\text{э. д. с.} = 0{,}53 - 0{,}56 = -0{,}03\ в.$

Отсюда делаем заключение, что манганат наиболее активно окисляется хлором, затем бромом, а иодом он не окисляется — э. д. с. имеет отрицательное значение. Реакция окисления K_2MnO_4 хлором (аналогично и бромом) протекает по уравнению:

$$K_2MnO_4 + Cl_2 = 2KMnO_4 + 2KCl$$

Пример 8. Чему равен электродный потенциал свинца, опущенного в раствор его соли с активностью ионов Pb^{2+} 0,001 *моль/л*.

Вычислим электродный потенциал по формуле

$$E = E_0 + \frac{0{,}058}{n} \lg c,$$

где E — электродный потенциал металла при данной концентрации ионов; E_0 — нормальный электродный потенциал металла; n — заряд иона металла; c — концентрация (активность) ионов в растворе.

$$E = -0{,}126 + \frac{0{,}058}{2} \lg 1 \cdot 10^{-3}.$$

$$E = -0{,}126 + (-0{,}087) = -0{,}213 \text{ в}.$$

Пример 9. Определить э. д. с. элемента, образованного цинковым электродом, опущенным в 0,1 M раствор $Zn(NO_3)_2$, и свинцовым электродом, опущенным в 5 M раствор $Pb(NO_3)_2$.

Найдем потенциал цинкового электрода:

$$E_{Zn} = -0{,}76 + \frac{0{,}058}{2} \lg 0{,}1 = -0{,}79 \text{ в}.$$

Найдем потенциал свинцового электрода:

$$E_{Pb} = -0{,}126 + \frac{0{,}058}{2} \lg 5 = -0{,}106 \text{ в}.$$

Определим э. д. с. элемента

$$\text{э. д. с.} = -0{,}106 - (-0{,}79) = 0{,}684 \text{ в}.$$

Пример 10. Выяснить, окислится ли ион Cr^{3+} в $Cr_2O_7^{2-}$ анионом NO_3^- с восстановлением последнего до NO.

Найдем (приложение 6) потенциал для полуэлемента, в котором протекает следующий окислительно-восстановительный процесс:

$$NO_3^- + 4H^+ + 3e^- \rightleftarrows NO + 2H_2O$$

$$E_0 = 0{,}96 \text{ в},$$

для другого полуэлемента

$$Cr_2O_7^{2-} + 14H^+ + 6e^- \rightleftarrows 2Cr + 7H_2O$$

$$E_0 = 1{,}33 \text{ в}.$$

Вычислим э. д. с. реакции:

$$\text{э. д. с.} = 0{,}96 - 1{,}33 = -0{,}37 \text{ в}.$$

Данная реакция невозможна, так как ион $Cr_2O_7^{2-}$ является более сильным окислителем, чем ион NO_3^-. В гальваническом элементе из этих двух полуэлементов электроны передвигались бы от NO к $Cr_2O_7^{2-}$.

Таким образом, HNO_3 соли трехвалентного хрома не окисляет; напротив, $H_2Cr_2O_7$ (и ее соли) окисляет NO в HNO_3.

Рассмотрение окислительно-восстановительных процессов показывает, что в реакции окислитель (Окисл.$_1$) * после окисления восстановителя превращается в восстановитель (Восст.$_1$), а восстановитель (Восст.$_2$), окисляясь, переходит в окислитель (Окисл.$_2$), например:

$$6MnO_4^- + 10Cr^{3+} + 11H_2O \rightleftarrows 6Mn^{2+} + 5Cr_2O_7^{2-} + 22H^+$$

Окисл.$_1$ Восст.$_2$ Восст.$_1$ Окисл.$_2$

$$E_{0_{MnO_4^-} \mid Mn^{2+}} = +1{,}51\ в,$$

$$E_{0_{Cr_2O_7^{2-}} \mid 2Cr^{3+}} = +1{,}33\ в.$$

Приведенная реакция будет практически протекать слева направо, так как $E_{\text{окисл.}_1} > E_{\text{окисл.}_2}$.

Окислительно-восстановительные реакции протекают в сторону образования более слабых окислителей и восстановителей из более сильных.

Так, например, реакция окисления — восстановления

$$Sn^{2+} + 2Fe^{3+} \rightarrow Sn^{4+} + 2Fe^{2+}$$

практически протекает слева направо, так как $E_{0\ Sn^{4+} \mid Sn^{2+}} = +0{,}15\ в < E_{0Fe^{3+} \mid Fe^{2+}} = +0{,}77\ в$

реакция

$$Cu + Fe^{2+} \rightleftarrows Cu^{2+} + Fe$$

наоборот, протекает справа налево, так как $E_{0Fe^{2+} \mid Fe} = -0{,}44\ в < E_{0Cu^{2+} \mid Cu} = +0{,}34\ в$.

Из всех возможных при данных условиях окислительно-восстановительных реакций в первую очередь (как правило) протекает та, которая имеет наибольшую разность окислительно-восстановительных потенциалов.

Пользуясь приложением 6, можно не только предсказать, пойдет ли в выбранном направлении окислительно-восстановительная реакция, но и определить, какова будет ее э. д. с.

Константа равновесия. В некоторых случаях надо знать не только направление окислительно-восстановительной реакции, но и насколько полно она протекает. Так, например, в количественном анализе можно опираться только на те реакции, которые практически протекают на 100% (или приближаются к этому).

Степень протекания реакции слева направо определяется константой равновесия. Для реакции

$$Zn + CuSO_4 = Cu + ZnSO_4$$

или

$$Zn + Cu^{2+} \rightleftarrows Zn^{2+} + Cu$$

согласно закону действия масс, можно записать:

$$K = \frac{C_{Zn^{2+}}}{C_{Cu^{2+}}},$$

---

* См.: А. П. Крешков, А. А. Ярославцев. Курс аналитической химии, книга первая. Изд-во «Химия», М. — Л., 1964.

где K — константа равновесия, показывающая, каково соотношение между концентрациями ионов Zn^{2+} и Cu^{2+} при равновесии.

Константу равновесия определяют следующим образом. В уравнение (3) (стр. 152) подставляют значения нормальных потенциалов пар Zn | Zn^{2+} и Cu | Cu^{2+} и находят:

$$E_{0\,Zn\,|\,Zn^{2+}} = -0{,}76 + \frac{0{,}058}{2} \lg C_{Zn^{2+}}$$

$$E_{0\,Cu\,|\,Cu^{2+}} = +0{,}34 + \frac{0{,}058}{2} \lg C_{Cu^{2+}}$$

При равновесии $E_{0Zn\,|\,Zn^{2+}} = E_{0Cu\,|\,Cu^{2+}}$

или $$-0{,}76 + \frac{0{,}058}{2} \lg C_{Zn^{2+}} = +0{,}34 + \frac{0{,}058}{2} \lg C_{Cu^{2+}},$$

откуда

$$\frac{0{,}058}{2} \lg C_{Zn^{2+}} - \frac{0{,}058}{2} \lg C_{Cu^{2+}} = 0{,}34 - (-0{,}76),$$

или

$$\frac{0{,}058}{2} (\lg C_{Zn^{2+}} - \lg C_{Cu^{2+}}) = 0{,}34 - (-0{,}76),$$

$$\lg K = \lg \frac{C_{Zn^{2+}}}{C_{Cu^{2+}}} = \frac{[0{,}34 - (-0{,}76)] \cdot 2}{0{,}058} = \frac{2{,}2}{0{,}058} = 38,$$

или

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

Константа равновесия показывает, что цинк вытесняет из $CuSO_4$ ионы меди до тех пор, пока в растворе концентрация ионов Cu^{2+} не станет в 10^{38} раз меньше, чем концентрация ионов Zn^{2+}. Это значит, что рассматриваемая реакция практически идет до конца.

Если, например, концентрация Cu^{2+} в начале реакции равна 0,1 *м*, то при равновесии Cu^{2+} будет $0{,}1 - x$, в то время как концентрация Zn^{2+} будет x.

Решая уравнение $\frac{x}{0{,}1 - x} = 10^{38}$, находим, что концентрация при равновесии очень близка к 0,1 *м*.

Однако, если бы мы могли изменить соотношение взаимодействующих компонентов $\frac{C_{Zn^{2+}}}{C_{Cu^{2+}}}$ так, чтобы оно стало больше 10^{38}, т.е. $\frac{C_{Zn^{2+}}}{C_{Cu^{2+}}} > 10^{38}$ или $C_{Cu^{2+}} < \frac{C_{Zn^{2+}}}{10^{38}}$, тогда реакция пошла бы справа налево (т. е. в обратном направлении).

Константа равновесия для любых окислительно-восстановительных процессов может быть вычислена, если известны окислительно-восстановительные потенциалы частных реакций.

Константа равновесия связана с окислительно-восстановительными потенциалами общей формулой:

$$\lg K = \frac{(E_0' - E_0'')\, n}{0{,}058}, \qquad (4)$$

где K — константа равновесия реакции; E_0' и E_0'' — нормальные потенциалы (окислителя и восстановителя); n — зарядность ионов (число электронов, отдаваемых восстановителем и принимаемых окислителем).

Из формулы (4) находим константу равновесия:

$$K = 10^{\frac{(E_0' - E_0'')\, n}{0{,}058}}. \qquad (5)$$

Зная константу равновесия, можно, не прибегая к опытным данным, рассчитать, насколько полно протекает реакция.

Так, например, в реакции

$$Sn + Pb(CH_3COO)_2 \rightleftarrows Pb + Sn(CH_3COO)_2$$

для пары $Pb \mid Pb^{2+}$ $E_0 = -0{,}126$ *в*, для пары $Sn \mid Sn^{2+}$ $E_0 = -0{,}136$ *в*.

Подставляя эти данные в уравнение (4), находим:

$$\lg K = \frac{[-0{,}126 - (-0{,}136)] \cdot 2}{0{,}058} = \frac{0{,}02}{0{,}058} = 0{,}345, \qquad (6)$$

откуда

$$K = \frac{C_{Sn^{2+}}}{C_{Pb^{2+}}} = 10^{0{,}345} = 2{,}21. \qquad (7)$$

Число 2,21 означает, что равновесие в рассматриваемой реакции наступает тогда, когда концентрация ионов Pb^{2+} станет в 2,21 раза меньше концентрации ионов Sn^{2+}.

Концентрация ионов Sn^{2+} при равновесии в 2,21 раза больше концентрации ионов Pb^{2+}. Поэтому на 2,21 грамм-иона Sn^{2+} приходится 1 грамм-ион Pb^{2+}. Всего же в растворе содержится 3,21 грамм-иона (2,21 + 1). Таким образом, на 3,21 грамм-иона в растворе приходится 2,21 грамм-иона Sn^{2+}, а на 100 частей будет приходиться x частей Sn^{2+}.

Отсюда

$$x = \frac{2{,}21 \cdot 100}{3{,}21} = 69\%.$$

Следовательно, данная реакция протекает обратимо.

Вычислим константу равновесия для реакции:

$$5FeCl_2 + KMnO_4 + 4H_2SO_4 = Fe_2(SO_4)_3 + 3FeCl_3 + MnSO_4 + KCl + 4H_2O$$

или

$$5Fe^{2+} + MnO_4^- + 8H^+ = 5Fe^{3+} + Mn^{2+} + 4H_2O$$

Потенциал для пары $MnO_4^- + 8H^+ \mid Mn^{2+} + 4H_2O = 1{,}51$ *в*, потенциал для пары $Fe^{2+} \mid Fe^{3+} = 0{,}77$ *в*. Подставив эти величины потенциалов в уравнение (4), находим:

$$\lg K = \frac{(1{,}51 - 0{,}77)\cdot 5}{0{,}058} = \frac{3{,}75}{0{,}058} \approx 64{,}7, \qquad (8)$$

отсюда

$$K = \frac{C_{Mn^{2+}} C^5_{Fe^{3+}}}{C_{MnO_4^-} C^5_{Fe^{2+}} C^8_{H^+}} = 10^{64{,}7}. \qquad (9)$$

Эта константа показывает, что равновесие наступает, когда произведение концентраций ионов в числителе (образующихся при реакции) станет в $10^{64{,}7}$ раза больше произведения концентраций ионов знаменателя (вступающих в реакцию).

Ясно, что данная реакция протекает практически необратимо (т. е. на 100% слева направо).

Для реакции $2Ag + Hg^{2+} \rightleftarrows Hg + Ag^+$

$$K = 10^{\frac{(0{,}85 - 0{,}8)\cdot 2}{0{,}058}} = 10^{1{,}73} = 53{,}7. \qquad (10)$$

Расчет (аналогичный приведенному выше) показывает, что эта реакция протекает на 98%.

Равновесие изменяется в зависимости от условий реакции.

Исключительное влияние на величину константы оказывает реакция среды. Так, например, реакция восстановления мышьяковой кислоты ионом иода (I^-) в кислой среде протекает по уравнению:

$$AsO_4^{3-} + 2I^- + 2H^+ = H_2O + AsO_3^{3-} + I_2$$

Потенциал восстановления мышьяковой кислоты в щелочной среде значительно меньше. Поэтому в щелочной среде имеет место обратный процесс:

$$AsO_3^{3-} + I_2 + 2OH^- = AsO_4^{3-} + 2I^- + H_2O$$

В нейтральной среде (H_2O) оба процесса можно было бы представить так:

$$2I^- + AsO_4^{3-} + H_2O \rightleftarrows I_2 + AsO_3^{3-} + 2OH^-$$
$$AsO_3^{3-} + I_2 + H_2O \rightleftarrows AsO_4^{3-} + 2I^- + 2H^+$$

однако так они не пойдут.

Процесс по первому уравнению не пойдет, потому что он связан с накоплением ионов OH^-, которые направляют процесс в обратную сторону; только при создании кислой среды, нейтрализующей гидроксид-ионы, он пойдет слева направо.

По второму уравнению процесс не пойдет, потому что он связан с накоплением ионов H^+, которые следует нейтрализовать щелочью, если нужно, чтобы реакция шла слева направо.

Существует следующее правило для создания реакционной среды, необходимой для оптимального течения процесса:

Если в результате окислительно-восстановительной реакции накапливаются водородные или гидроксид-ионы, то для желаемого течения процесса необходимо создать такую среду, которая обладает противоположными свойствами: в случае накопления ионов H^+ *среда должна быть щелочной, в случае же накопления ионов* OH^- *среда должна быть кислой.*

Для реакции нужно брать такие компоненты, которые требуют одинаковой среды (кислой или щелочной). Если же в реакции одно вещество является восстановителем в кислой среде, а другое окислителем в щелочной, то может иметь место торможение процесса; в этом случае процесс дойдет до конца лишь при большой разнице потенциалов, т. е. при высокой константе реакции.

Константа равновесня позволяет предсказать возможность окисления, например, CuS и HgS азотной кислотой.

Найдем коистаиту равновесия для реакции растворения CuS в HNO_3.

$$3CuS + 2HNO_3 + 6HNO_3 \rightleftarrows 3S + 3Cu(NO_3)_2 + 2NO + 4H_2O$$

или

$$3CuS + 2NO_3^- + 8H^+ \rightleftarrows 3S + 3Cu^{2+} + 2NO + 4H_2O$$

По приложеиию 6 находим окислительно-восстановительный потеициал для пары

$$NO_3^- + 4H^+ + 3e^- = NO + 2H_2O \quad E_0' = +0{,}96\ в.$$

Вычислим окислительно-восстаиовительный потенциал E_0'' реакции:

$$CuS - 2e^- \rightleftarrows Cu^{2+} + S$$

или

$$CuS \rightleftarrows Cu^{2+} + S^{2-}$$

$$S^{2-} - 2e^- \rightarrow S$$

Потеициал этой системы будет равен:

$$E_0'' = E_{0\,S^{2-}|S} + \frac{0{,}058}{2} \lg \frac{1}{[S^{2-}]}, \quad \text{где } E_{0\,S^{2-}|S} \cong -0{,}51в.$$

При концентрации $[Cu^{2+}] = 1$ *г-ион/л* концеитрация ионов S^{2-} над осадком Cu будет равиа:

$$[S^{2-}] = \frac{ПР_{CuS}}{Cu^{2+}} = ПР_{CuS} = 3{,}2 \cdot 10^{-38}.$$

Подставив иайдениые значения в формулу для определения потеициала восстаиовителя, находим:

$$E_0'' = -0{,}51 + \frac{0{,}058}{2} \lg \frac{1}{3{,}2 \cdot 10^{-38}} = +0{,}63\ в.$$

Из уравнения реакции между CuS и HNO_3 видно, что общее число электроиов, отдаваемых восстановителем CuS и принимаемых окислителем HNO_3, 6. Находим коистанту равновесия

$$\lg K = \frac{(E_0' - E_0'')\,n}{0{,}058} = \frac{(0{,}96 - 0{,}63) \cdot 6}{0{,}058} \approx 33,$$

откуда $K = 10^{33}$.

Большая величина константы показывает, что равновесие этой реакции сдвинуто почти целиком слева направо, а потому CuS хорошо растворяется в разбавленной HNO_3. Константа равновесия для реакции:

$$3HgS + 2HNO_3 + 6HNO_3 \rightleftarrows 3S + 3Hg(NO_3)_2 + 2NO + 4H_2O$$

может быть вычислена из уравнения:

$$\lg K = \frac{(E_0' - E_0'')\,n}{0{,}058} = \frac{(0{,}96 - 1{,}07)\cdot 6}{0{,}58} \approx -12.$$

и $K = 10^{-12}$.

Столь малая величина константы говорит о том, что равновесие этой реакции практически нацело сдвинуто справа налево, т. е. сульфид ртути в противоположность сульфиду меди практически не растворим в разбавленной HNO_3.

Пользование таблицей окислительно-восстановительных потенциалов и выводы из нее

Значения окислительно-восстановительных потенциалов в таблице (приложение 6) получены для температуры 25°С. С изменением температуры они меняются мало, поэтому ими можно пользоваться для определения направления реакции в обычных условиях. Эти значения действительны для случаев, когда концентрация (или, точнее, активность) растворов в гальванической цепи равна единице (т. е. 1 *г-ион/л*).

Необходимо иметь в виду следующее:

1. Увеличение концентрации ионов, в которые переходит окисляющийся атом или ион, понижает, а уменьшение повышает э. д. с. реакции окисления.

2. Увеличение концентрации окисляющихся атомов или ионов повышает, а уменьшение понижает э. д. с. реакции.

3. Значительные энергии гидратации, например Li^+ (очень малый ион по размеру) и Ca^{2+}, объясняют тот факт, что электродные потенциалы этих металлов более отрицательны, чем у натрия, несмотря на то, что потенциалы ионизации у лития и кальция больше.

Окислительно-восстановительный потенциал фтора

$$2F^- = F_2 + 2e^-, \quad E = +2{,}87\ в$$

значительно больше, чем хлора

$$2Cl^- = Cl_2 + 2e^-, \quad E = +1{,}35\ в.$$

Сродство к электрону у них почти одинаково, но теплота гидратации иона фтора равна 575,9 *кдж/моль* (128 *ккал/моль*); она значительно больше, чем теплота гидратации иона хлора, равная 406,1 *кдж/моль* (97 *ккал/моль*), так как ион F^- гораздо меньше иона Cl^-. Теплота диссоциации фтора равна 153,2 *кдж/моль* (36,6 *ккал/моль*), тогда как для хлора она значительно больше и составляет 239,4 *кдж/моль* (57,2 *ккал/моль*).

4. Окислительно-восстановительные потенциалы относятся только к реакциям в водных растворах при температуре $\sim 25°$ С. В реакциях твердых тел при высокой температуре, например

$$2Al + Fe_2O_3 \rightarrow Al_2O_3 + 2Fe$$

наиболее существенными факторами являются не теплоты гидратации, а энергии решеток, энергии диссоциации, потенциалы ионизации и сродство к электрону. Указанные величины при высоких температурах могут иметь значения, сильно отличающиеся от значений при комнатной температуре.

Вещества (атомы, молекулы, ионы), находящиеся в левой части уравнения (приложение 6), имеют более низкую степень окисления по сравнению с веществами, расположенными в правой части уравнения. Поэтому атомы, молекулы и ионы в левой части уравнения электродного процесса, могут проявлять восстановительные свойства, а в правой части — принимать определенное число электронов (указанное в правой части уравнения), проявляя окислительные свойства.

Атомы, молекулы и ионы, отдающие электроны, окисляются, а принимающие их — восстанавливаются.

Например:

$$Mg + Fe^{2+} \rightarrow Mg^{2+} + Fe$$

$$Mg + 2H^+ \rightarrow Mg^{2+} + H_2$$

$$Mg + Cu^{2+} \rightarrow Mg^{2+} + Cu$$

$$2Ni + O_2 + 2H_2O \rightarrow 2Ni(OH)_2$$

$$Cu + 2Au^+ \rightarrow Cu^{2+} + 2Au$$

$$H_2 + Hg^{2+} \rightarrow 2H^+ + Hg$$

$$Sn + 2Ag^+ \rightarrow Sn^{2+} + 2Ag$$

$$2Zn + O_2 + 4H^+ \rightarrow 2Zn^{2+} + 2H_2O$$

Чтобы найти э. д. с. реакции, нужно из потенциала окислителя вычесть потенциал восстановителя.

Для приведенных выше реакций э. д. с. соответственно таковы:

$$\text{э. д. с.} = -0{,}44 - (-2{,}36) = 1{,}92 \text{ в},$$

$$\text{э. д. с.} = 0{,}00 - (-2{,}36) = 2{,}36 \text{ в},$$

$$\text{э. д. с.} = +0{,}34 - (-2{,}36) = 2{,}70 \text{ в},$$

$$\text{э. д. с.} = +0{,}40 - (-0{,}25) = 0{,}64 \text{ в},$$

$$\text{э. д. с.} = +1{,}69 - (+0{,}34) = 1{,}35 \text{ в},$$

$$\text{э. д. с.} = +0{,}85 - (0{,}00) = 0{,}85 \text{ в},$$

$$\text{э. д. с.} \approx +0{,}8 - (-0{,}136) = 0{,}936 \text{ в},$$

$$\text{э. д. с.} = +1{,}23 - (-0{,}76) = 1{,}99 \text{ в}.$$

Дадим некоторые выводы из таблицы окислительно-восстановительных потенциалов.

1. Металлы и ионы с нормальными окислительно-восстановительными потенциалами, меньшими потенциала водорода ($E_0 = 0{,}000$), выделяют водород из кислот, а металлы и ионы с потенциалами, большими $E_{2H^+ | H_2}$, не вытесняют водород из кислот.
Например:

$$Sn + 2H^+ \rightarrow Sn^{2+} + H_2, \text{ э. д. с.} = 0{,}00 - (-0{,}136) = 0{,}136 \text{ в},$$

$$2Cr^{2+} + 2H^+ \rightarrow 2Cr^{3+} + H_2, \text{ э. д. с.} = 0{,}00 - (-0{,}41) = 0{,}41 \text{ в},$$

$$Cu + 2H^+ \rightarrow \text{реакция не пойдет, э. д. с.} = 0{,}00 - (+0{,}337) = -0{,}337 \text{ в}.$$

2. Металлы и ионы с потенциалом меньше потенциала какого-либо другого металла (или иона) вытесняют последний из его солей или восстанавливают катион соли до низшей степени окисления.
Например:

$$Mg + NiCl_2 \rightarrow Ni + MgCl_2, \text{ э. д. с.} = -0{,}25 - (-2{,}34) = 2{,}09 \text{ в},$$

$$Fe + 2FeCl_3 \rightarrow FeCl_2 + 2FeCl_2, \text{ э. д. с.} = +0{,}77 - (-0{,}44) = 1{,}21 \text{ в}.$$

3. Наиболее сильные восстановители — атомы щелочных и щелочноземельных металлов. Наиболее слабые восстановители — «благородные» металлы и ионы галогенов (за исключением иона иода).

4. Наиболее сильные окислители — нейтральные атомы галогенов, ионы металлов в высшей степени окисления, сложные ионы и молекулы, содержащие атомы неметалла в состоянии положительной степени окисления (как высшей, так и низшей), а также ионы благородных металлов.

Наиболее слабые окислители — атомы четвертой главной подгруппы.

При пользовании таблицей следует иметь в виду, что не все термодинамически возможные реакции удается осуществить практически, несмотря на то, что исходя из стандартных потенциалов, они должны были бы протекать. Так, например, в водных растворах нельзя восстановить металлическим калием ионы алюминия, а металлическим магнием ионы цинка (см. стр. 336—356).

Таблица нормальных окислительно-восстановительных потенциалов позволяет:

1. По знаку и величине нормальных окислительно-восстановительных потенциалов судить о свойствах вещества, т. е. установить, восстановительные или окислительные свойства будут проявлять атомы, молекулы или ионы в химических реакциях. Например:

$$K = K^+ + e^-, \; E_0 = -2{,}924 \text{ в} \text{ (сильнейший восстановитель)},$$

$$2F^- = F_2 + 2e^-, \; E_0 = +2{,}87 \text{ в} \text{ (сильнейший окислитель)}.$$

2. Определить изменение стандартного потенциала в зависимости от характера среды. Например:

$$MnO_2 - 3e^- + 2H_2O = MnO_4^- + 4H^+, \quad E_0 = +1{,}692\ в,$$
(кислая среда)

$$MnO_2 - 3e + 4OH^- = MnO_4^- + 2H_2O, \quad E_{0'} = +0{,}6\ в.$$
(щелочная среда)

3. Установить, какое из соединений, образуемых данным элементом, будет являться наиболее сильным восстановителем или окислителем. Так, например, самым сильным восстановителем из соединений серы являются сульфиды — ионы $S^{2-} - 2e^- = S$, $E_0 = -0{,}48\ в$, а самым сильным окислителем — персульфат-ион $S_2O_8^{2-} + 2e^- = 2SO_4^{2-}$, $E_0 = +2{,}010\ в$.

4. Предсказать возможность осуществления и направления окислительно-восстановительных реакций. Реакция может протекать в выбранном направлении при условии, что э. д. с. ее имеет положительное значение.

Так, напрнмер, требуется определить, будет ли работать элемент, состоящнй из цинкового и угольных электродов, погруженных в раствор двухромовокислого калия, в серной кислоте.

Пишем схему элемента:

$$Zn \mid K_2Cr_2O_7 + H_2SO_4 \mid C$$

Реакции, протекающие при работе элемента:
на отрицательном электроде (цинк)

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

на положительном электроде (уголь)

$$Cr_2O_7^{2-} + 14H^+ + 6e^- = 2Cr^{3+} + 7H_2O$$

Суммарная реакция, протекающая в элементе:

$$3Zn + Cr_2O_7^{2-} + 14H^+ = 3Zn^{2+} + 2Cr^{3+} + 7H_2O$$

нли в молекулярной форме:

$$3Zn + K_2Cr_2O_7 + 7H_2SO_4 = 3ZnSO_4 + Cr_2(SO_4)_3 + K_2SO_4 + 7H_2O$$

Находнм (прнложение 6) окислительио-восстаиовительные потенциалы $Zn = Zn^{2+} + 2e^-$ (или $Zn - 2e^- = Zn^{2+}$),

$$E_0 = -0{,}76\ в;\ 2Cr^{3+} + 7H_2O = Cr_2O_7^{2-} + 14H^+ + 6e^-$$
(или $Cr_2O_7^{2-} + 14H^+ + 6e^- = 2Cr^{3+} + 7H_2O$),
$$E_0 = +1{,}33\ в.$$

Вычисляем э. д. с. реакции:

$$\text{э. д. с.} = 1{,}33 - (-0{,}76) = +2{,}09\ в.$$

Данный элемент будет работать, обеспечивая постоянную э. д. с. $\approx 2\ в$.

5. Степень протекания реакции слева направо определяется константой равновесия. Константа равновесия связана с окислительно-восстановительными потенциалами определенной формулой

(стр. 160). Зная константу равновесия, можно, не прибегая к опытным данным, вычислить полноту течения реакции.

Комбинируя данные таблицы окислительно-восстановительных потенциалов, можно рассчитать значения констант равновесия приблизительно для 85 000 реакций.

Термодинамическое определение направления химических реакций

Для того чтобы ответить на вопрос, будет ли вообще, в принципе, протекать та или иная химическая реакция в данном направлении и с каким выходом, а также выяснить влияние на равновесие реакции давления, концентраций исходных веществ и продуктов реакции, выявить те условия, при которых при данной температуре процесс из неосуществимого становится осуществимым, и наоборот, необходимо к химическим реакциям применить второй закон термодинамики.

Второй закон термодинамики в приложении к химическим процессам может быть сформулирован следующим образом: *всякий самопроизвольный процесс* (т. е. без затраты работы извне), *в том числе и химическая реакция, в изолированной системе протекает в том направлении, при котором система совершает работу, т. е. когда в системе происходит уменьшение свободной энергии* (той части энергии, которая способна совершить работу).

Химические реакции большей частью осуществляются при постоянной температуре и постоянном давлении или объеме (или в условиях, близких к этим).

Поэтому важное практическое значение приобретают два термодинамических потенциала: изохорно-изотермический и изобарно-изотермический.

Изохорно-изотермический потенциал F применяется при рассмотрении процессов, происходящих при постоянных температуре и объеме; его проще называют изохорным потенциалом, а также свободной энергией Гельмгольца (свободной энергией при постоянном объеме или полезной энергией).

Изохорно-изотермический потенциал, или свободная энергия, определяется уравнением:

$$F = U - TS, \qquad (1)$$

где U — внутренняя энергия системы, T — абсолютная температура, S — энтропия.

Энергия U зависит от внутреннего состояния системы и обусловлена движением и взаимодействием составляющих систему молекул, атомов, ионов и образующих их частиц. Она включает не только внутреннюю энергию отдельных тел, но и энергию межмолекулярного взаимодействия, т. е. поверхностную энергию. Внутренняя

энергия системы U равна свободной энергии F (или изотермически полезной внутренней энергии) плюс связанная энергия TS (изотермически бесполезная внутренняя энергия).

Энтропия (от греческого «превращение») — одна из термодинамических функций, характеризующих состояния и возможные изменения состояний, материальных систем. Каждому состоянию системы соответствует определенное значение энтропии.

Статистическая термодинамика показывает, что энтропия может рассматриваться как сумма составляющих, относящихся к различным формам движения частиц. Энтропия системы является мерой ее связанной энергии. Следовательно, вычислив при данных условиях разность энтропий

$$\Delta S = S_2 - S_1,$$

где S_2 — энтропия конечного состояния системы, S_1 — энтропия начального ее состояния, можно определить, в каком направлении возможен переход системы из начального состояния в конечное, или, наоборот, из конечного в начальное.

Если $\Delta S = S_2 - S_1 > 0$, то возможен переход системы из начального состояния в конечное, так как это отвечает возрастанию энтропии системы; если $\Delta S = S_2 - S_1 < 0$, то возможен переход системы из конечного состояния в начальное; если $\Delta S = S_2 - S_1 = 0$, то система находится в равновесии (энтропия не изменяется).

Изменение свободной энергии F для процессов, совершающихся при постоянной температуре, определяется соотношением:

$$\Delta F = \Delta U - T\Delta S. \qquad (2)$$

Равенство (1) показывает, что при изотермическом переходе системы из состояния, в котором свободная энергия имеет значение F_1, в состояние со значением F_2, системой совершается макроскопическая работа $A \leqslant F_1 - F_2$ или $A = F_1 - F_2 = -(F_2 - F_1) = -\Delta F$.

Знак неравенства относится к необратимым процессам, а знак равенства к обратимым.

Убыль функции F в соответствии с уравнением (2) равна максимальной работе, совершаемой системой при условии, что в ней имеет место обратимый изотермический процесс, т. е. $-\Delta F = A'_{\text{макс}}$, где $A'_{\text{макс}}$ — максимально полезная или внутренняя работа.

Изменение ΔF не зависит от пути, а лишь от начального и конечного состояний системы.

Физический смысл понятия «свободная энергия» состоит в том, что макроскопическая работа при изотермическом процессе определяется не разностью внутренних энергий, а разностью свободных энергий, в силу того, что при изотермическом процессе необходим дополнительный обмен энергией между системой и средой для поддержания постоянной температуры в системе.

Из уравнения (1) имеем:

$$U = F + TS, \tag{3}$$

откуда следует, что изохорный потенциал представляет собой такую часть внутренней энергии системы, которая превращается в работу при изохорно-изотермических процессах. Часть внутренней энергии системы TS не превращается в работу и называется связанной энергией системы. Таким образом, чем больше энтропия системы, тем больше связанная энергия, тем меньше изохорный потенциал, а значит меньше работоспособность системы.

Величина F является функцией состояния, изменение которой позволяет решить вопрос о направлении самопроизвольного процесса, протекающего при постоянных объеме и температуре.

В изолированных системах при постоянном объеме и температуре могут протекать только те самопроизвольные процессы, которые сопровождаются уменьшением F (когда при самопроизвольном переходе системы из одного состояния в другое при любых условиях она совершает работу против внешних сил). Так, для любого процесса $\Delta F < 0$, если при постоянных объеме и температуре процесс идет в прямом направлении; $\Delta F > 0$, если при тех же условиях процесс идет самопроизвольно в обратном направлении, и $\Delta F = 0$, если система находится в равновесном состоянии.

Абсолютная величина разности $\Delta F = F_2 - F_1$ характеризует термодинамические возможности процесса при V и $T = \text{const}$.

Изобарно-изотермический потенциал Z, применяющийся при рассмотрении процессов, происходящих при постоянной температуре и давлении, проще называют изобарным потенциалом, свободной энергией Гиббса или свободной энтальпией *. Он определяется уравнением:

$$Z = H - TS, \tag{4}$$

где H — энтальпия системы (тепловая функция Гиббса) — функция состояния вещества, определяемая равенством:

$$H = U + pv,$$

где p — давление, v — объем рассматриваемой системы. Как и внутренняя энергия, энтальпия является параметром состояния, т. е. ее изменение определяется заданными начальным и конечным состоянием системы. Этот параметр оказывается особенно ценным при рассмотрении изобарных процессов.

Изменение Z для процессов, происходящих при постоянной температуре, определяется соотношением:

$$\Delta Z = \Delta H - T\Delta S. \tag{5}$$

Убыль функции Z в соответствии с уравнением (5) равна макси-

* См. В. А. Киреев. Курс физической химии. Госхимиздат, М., 1955; Л. А. Николаев, В. А. Тулупов. Физическая химия. «Высшая школа», М., 1967.

мальной работе обратимого изотермического изобарного процесса за вычетом работы против внешнего давления, т. е. $-\Delta Z = A'_{\text{макс}}$.

Уравнение (4) показывает, что изобарный потенциал представляет собой ту часть внутренней энергии расширенной системы, которая превращается в работу при изобарно-изотермических процессах; TS — часть энергии системы, которая не превращается в работу ни при каких условиях (является связанной).

Уравнение (5) выражает связь между истинной мерой сродства (ΔZ) и мерой сродства по Бертло (ΔH), оно показывает, что в общем случае не вся энергия процесса — ΔH может быть превращена в работу — ΔZ; часть ее, а именно ($T\Delta S$), не используется.

Чем больше химическое сродство реагирующих веществ, тем сильнее стремление к протеканию реакции, тем больше убыль изобарного потенциала. И, следовательно, условием принципиальной возможности осуществления процесса в прямом направлении является неравенство ΔZ (или ΔG) < 0.

Если процесс осуществим слева направо, то в обратном направлении он при данных P и T невозможен, так как в данном случае ΔZ (или ΔG) > 0.

Самопроизвольно любая реакция может протекать только в направлении, приближающем ее к состоянию равновесия. В случае, если в системе наступило истинное химическое равновесие, изменение ΔZ происходить дальше не будет, т. е. ΔZ (или ΔG) $= 0$. Таким образом, подобно тому как электродные потенциалы являются мерой окислительно-восстановительной способности веществ, критерием течения процесса или мерой химического сродства компонентов является убыль изобарного потенциала, т. е. — ΔZ (или — ΔG).

Изменение изохорного и изобарного потенциалов при стандартных состояниях связано с константой равновесия.

Наиболее просто константа равновесия связана с изменением изобарно-изотермического потенциала (ΔZ°), когда концентрации (точнее активности) каждого из веществ (например, в реакции $A + B \rightleftarrows C + D$) равны единице.

Изменение потенциала, отвечающее условиям $p = 1 атм$, $t = 25^\circ$ С, называется стандартным. Оно обозначается ΔZ° (или ΔG°) и связано с константой равновесия:

$$\Delta Z^\circ = -RT \ln K \ (K_c \text{ или } K_p),$$

где R — газовая постоянная, T — абсолютная температура, K — константа равновесия, индекс c указывает на то, что состав равновесной смеси выражен через мольные концентрации соответствующих веществ, p означает, что константа равновесия выражена через равновесные парциальные давления.

Константа равновесия может быть определена измерением концентраций (C_A, C_B, C_C и C_D) в равновесном состоянии. Кроме того, справочные данные по величинам ΔZ° реакций образования для большого числа веществ во многих случаях позволяют рассчи-

тать по ним ΔZ° интересующей реакции и, следовательно, константу равновесия, не производя эксперимента.

Значение величины ΔZ° позволяет судить о возможности самопроизвольного протекания процесса. Если реакция протекает при постоянных давлении и температуре (наиболее часто встречающийся случай), то необходимо определить знак ΔZ°. Если в результате процесса термодинамический потенциал уменьшился (имеет большое отрицательное значение) $\Delta Z^\circ \ll 0$ (или $\Delta Z^\circ = Z_2 - Z_1 \ll 0$), то данная реакция возможна, т. е. протекает слева направо (в прямом направлении); при $\Delta Z^\circ \gg 0$ реакция неосуществима в любых условиях.

Условиям $\Delta Z^\circ \ll 0$ (много меньше) и $\Delta Z^\circ \gg 0$ (много больше) эквивалентны соответственно условия, когда константа равновесия $K_p \gg 1$ (реакция идет в прямом направлении, т. е. слева направо); при $K_p \ll 1$ (реакция идет в обратном направлении, справа налево).

Если же $\Delta Z^\circ = 0$, то $K = 1$.

Если константа химического равновесия мало отличается от единицы, то данная реакция обратима, так как можно создать такие начальные концентрации участвующих реагентов, которые позволят провести ее слева направо или, наоборот, справа налево.

Точно ΔZ можно определить из э. д. с., для чего исследуемая реакция проводится в гальваническом элементе.

При бесконечно медленном (обратимом) протекании химической реакции в гальваническом элементе при постоянных температуре и давлении получаемая электрическая энергия наибольшая, и совершаемая при этом электрическая работа максимально полезна и равна убыли изобарного потенциала: $A'_{\text{макс}} = -\Delta Z$. Поэтому $-\Delta Z = nFE$, где nF — количество электричества, прошедшего через элемент; E — электродвижущая сила; n — заряд иона. Все величины относятся к одному грамм-атому. Известно, что 1 *кал* = =4,183 *абс.дж*, поэтому, выражая ΔZ в калориях, пользуются множителем 96493/4,18. Отсюда имеем: $\Delta Z = -23062\ nE$.

Следует подчеркнуть, что истинной мерой химического сродства, выражающей стремление различных веществ вступать в реакцию, является не тепловой эффект реакции (принцип Бертло), а свойство, которое называется термодинамическим потенциалом (свободной энергией).

В современной химии термин «сродство химическое» заменяется точными понятиями: свободная энергия, изобарно-изотермический потенциал реакции или энергия Гиббса.

При сопоставлении «сродства химического» для различных реакций пользуются величинами $\Delta F^\circ = -RT\ln K$ или $\Delta Z^\circ = -RT\ln K$ индекс $^\circ$ указывает, что реакция протекает в стандартных условиях).

Чем больше абсолютная величина ΔF или ΔZ, тем полнее вещества вступают между собой в реакцию. Если вещества реа-

гируют между собой недостаточно интенсивно, то это означает, что они имеют небольшое изменение ΔF или ΔZ в исследуемом химическом процессе.

Реакции, идущие с большой потерей свободной энергии, протекают энергично и до конца (иногда со взрывом). Следовательно, величина свободной энергии системы характеризует меру реакционной способности реагентов, а знак ее — направленность процесса.

Иногда термодинамически возможные реакции в действительности незаметны вследствие высокой энергии активации и других факторов, тормозящих процесс. Вывод о том, что данная реакция возможна, еще не означает, что она будет протекать с практически нужной скоростью. Термодинамика не позволяет предвидеть скорости превращения вследствие того, что в термодинамические уравнения время не входит.

Рассматривая вопрос о возможности осуществления химической реакции, необходимо учитывать, что реакция при заданных условиях может не идти в данном направлении по следующим причинам: а) вследствие незначительных ее термодинамических возможностей; б) вследствие значительных кинетических препятствий; в) по причинам а) и б) вместе взятыми.

Управлять течением химического процесса и проводить его так, чтобы обеспечить максимальную скорость желаемой реакции, максимальный выход продуктов и минимальные затраты сырья, можно только зная точно, какая из указанных выше причин преобладает. Если при заданных условиях реакция не идет в данном направлении из-за незначительных ее термодинамических возможностей или близости системы к истинному химическому равновесию (при котором ΔZ° имеет небольшую абсолютную величину), то для ее осуществления следует изменить условия (например, температуру, концентрации исходных веществ и давление) таким образом, чтобы термодинамические возможности реакции возрастали в нужном направлении.

Термодинамическая возможность реакции может быть определена по уравнению изотермы химической реакции, позволяющему установить, в каком направлении и до какой степени может протекать реакция при заданных условиях.

Для химической реакции $aA + bB \rightleftarrows cC + dD$, где a, b, c и d — стехиометрические коэффициенты; A, B, C и D — реагирующие вещества, величину изменения изобарного потенциала при термодинамически обратимом процессе можно вычислить по уравнению изотермы:

$$\Delta Z = RT\left(\frac{p'^{c}_{C} \cdot p'^{d}_{D}}{p'^{a}_{A} \cdot p'^{b}_{B}} - \ln K_p\right), \quad K_p = \frac{p^{c}_{C} \cdot p^{d}_{D}}{p^{a}_{A} \cdot p^{b}_{B}},$$

где p'_C, p'_D, p'_A, p'_B — начальные парциальные давления реагирующих веществ, p_C, p_D, p_A, p_B — равновесные парциальные давления реагирующих веществ.

Для реакций в газах в случае применимости к ним законов идеальных газов, а также для реакций в очень разбавленных растворах, активные массы веществ, участвующих в процессе, можно выразить через их концентрации* (в молях на 1 литр или в других соответствующих единицах). В этом случае величину изменения изохорно-изотермического потенциала ΔF для реакции $b\mathrm{B} + d\mathrm{D} \rightleftarrows g\mathrm{G} + l\mathrm{L}$ можно вычислить по уравнению:

$$\Delta F = RT\left(\frac{C'^{g}_{\mathrm{G}} \cdot C'^{l}_{\mathrm{L}}}{C'^{b}_{\mathrm{B}} \cdot C'^{d}_{\mathrm{D}}} - \ln \frac{C^{g}_{\mathrm{G}} \cdot C^{l}_{\mathrm{L}}}{C^{b}_{\mathrm{B}} \cdot C^{d}_{\mathrm{D}}}\right),$$

где C'_{G}, C'_{L}, C'_{B}, C'_{D} — концентрации веществ G, L, B, D в заданных условиях, C_{G}, C_{L}, C_{B}, C_{D} — концентрации тех же веществ в условиях равновесия при той же температуре.

В случае если произвольные начальные парциальные давления (концентрации) образующихся продуктов реакции C и D меньше, а исходных реагентов A и B больше, чем их равновесные парциальные давления (концентрации) при данных давлении и температуре, то $\Delta Z < 0$ и, следовательно, протекание реакции возможно только слева направо. Напротив, если начальные парциальные давления (концентрации) продуктов реакции C и D больше, а исходных веществ A и B меньше, чем их равновесные парциальные давления (концетрации), то $\Delta Z > 0$, и тогда ход реакции возможен только справа налево.

В случае если произвольные начальные парциальные давления (концентрации) веществ, участвующих в реакции, совпадают с их равновесными парциальными давлениями (концентрациями), $\Delta Z = 0$, система находится в химическом равновесии.

Все вышеуказанное можно повторить относительно изохорного протекания реакции.

Знак минус перед ΔZ или ΔF свидетельствует о возможности самопроизвольного протекания реакции слева направо: знак плюс, напротив, говорит о том, что реакция может протекать только справа налево. Наконец, если ΔZ и ΔF равны нулю, это значит, что система находится в равновесии.

Работу, которую может совершить химическая реакция при термодинамически обратимом протекании, называют максимальной работой реакции. Она складывается из так называемой максимальной полезной (или внутренней) работы $A'_{\text{макс}}$ и работы против внешнего давления $A'_{\text{мех}}$.

Максимальную работу реакции можно определить, пользуясь уравнением изотермы реакции. Так, например, для реакции

$$b\mathrm{B} + c\mathrm{C} + \ldots = r\mathrm{R} + s\mathrm{S} + \ldots$$

---

* См. В. А. Киреев. Краткая химическая энциклопедия. Т. 2. Изд-во «Советская энциклопедия», М., 1963, стр. 177. Р. Т. Марченко. Физическая и коллоидная химия. Изд-во «Высшая школа», М., 1965.

уравнение имеет следующий вид*:

$$A'_{\text{макс}} = RT \ln K_a - RT \ln \frac{a_R^r \cdot a_S^s}{a_B^b \cdot a_C^c},$$

где K_a — константа химического равновесия, a_B, a_C,..., a_R, a_S — активности реагентов в реакционной смеси.

Это уравнение позволяет: а) установить направление процесса (если $A'_{\text{макс}} > 0$, то реакция может протекать только слева направо; при $A'_{\text{макс}} < 0$ — только справа налево; при $A'_{\text{макс}} = 0$ реагенты реакции находятся в равновесии); б) определить глубину протекания процесса; в) влияние на равновесие реакции давления и концентраций исходных и полученных веществ. Влияние температуры на максимальную работу реакции отражает уравнение изобары реакции. Максимальная работа реакции с температурой уменьшается для экзотермических реакций, а для эндотермических, наоборот, возрастает.

Из свободных энергий и констант равновесия можно произвести определение окислительно-восстановительных потенциалов. И наоборот, из истинных окислительно-восстановительных потенциалов двух пар можно найти ΔZ для реакции между ними и, следовательно, константу равновесия.

Зная величину константы равновесия, можно вычислить количества веществ в равновесных состояниях данной реакции и, следовательно, максимальный выход продуктов реакции, процент превращения исходных реагентов в конечные продукты. Реакция тем полнее может протекать слева направо, чем больше численное значение константы равновесия (K), так как K отвечают высокие концентрации образующихся продуктов (числитель) и малые концентрации остающихся исходных веществ (знаменатель). Так, например, если величина K равна 10^5, это означает, что при указанных условиях прямая реакция протекает в 100 000 раз быстрее, чем обратная, и наоборот, если величина K равна 10^{-5}, то обратная реакция протекает в 100 тысяч раз быстрее, чем прямая.

В одних случаях равновесие может быть целиком сдвинуто вправо, в других, наоборот, влево. Возможны промежуточные случаи с неблагоприятным положением равновесия, которые обычно изучаются с целью смещения равновесия в нужном направлении.

В решении вопроса о практической целесообразности данной реакции весьма важен не только термодинамический фактор (о принципиальной возможности реакции), но и второй — скорость реакции, скорость достижения равновесия.

В химической кинетике зависимость константы скорости реакции от энергии активации и температуры определяется уравнением:

$$K = PZe^{-\frac{E}{RT}},$$

---

* См. М. Х. Карапетьянц. Краткая химическая энциклопедия. Т. 2, 1963, стр. 1046; Введение в теорию химических процессов. МХТИ им. Менделеева, 1967.

где K — константа скорости реакции; P — стерический (пространственный) или вероятностный фактор, учитывающий пространственное расположение молекул в момент химического взаимодействия; Z — стандартное число столкновений между частицами; PZ — предэкспоненциальный множитель (множитель, стоящий перед показательной функцией); e — основание натуральных логарифмов; E — энергия активации; R — универсальная газовая постоянная; T — температура, °К.

Константа скорости реакции, а следовательно, и ее скорость сильнее изменяются с температурой в тех реакциях, в которых энергия активации больше. Напротив, в реакциях с незначительной энергией активации, скорость реакции мало изменяется с температурой.

В ряде случаев скорость реакции настолько мала, что она становится практически неприемлемой.

В заключение укажем, что основные термодинамические функции — внутренняя энергия, энтропия, изохорный и изобарный потенциалы, энтальпия и другие отражают в совокупности влияние всех особенностей внутреннего строения вещества и условий его существования. Поэтому, используя изобарный (или изохорный) потенциалы реакции (т. е. разность значений изобарно-изотермических потенциалов между продуктами и реагентами), можно количественно вычислить направление и глубину протекания той или иной химической реакции:

1) когда ΔZ (или ΔG) < 0 или ΔZ° (ΔG°) $\ll 0$, т.е. имеет отрицательное значение и при том большое, то при всех условиях реакция возможна только в прямом направлении — слева направо;

2) если ΔZ (ΔG) > 0 или ΔZ° (ΔG°) $\gg 0$, т.е. положительна и велика, реакция неосуществима или возможна только в обратном направлении — справа налево;

3) когда ΔZ (ΔG) $= 0$, система находится в равновесии.

Для подавляющего большинства реакций можно считать «порогом» реакционной способности веществ значение ΔZ°(или ΔG°) $\approx$ $\approx$10 *ккал/моль*.

Иначе говоря, если ΔZ° (или ΔG°) < -10 *ккал/моль* или, наоборот, ΔZ°, или $\Delta G^\circ > +10$ *ккал/моль*, то в первом случае процесс принципиально осуществим, а во втором нет, причем не только в стандартных условиях, но и в любых реальных.

Пример * 1. Выяснить, произойдет ли реакция между окисью углерода и водородом с образованием метилового спирта при стандартных условиях

$$CO + 2H_2 = CH_3OH$$

По справочным таблицам находим значения ΔZ°_{298} для CO, H_2 и CH_3OH: они

* См. М. Х. Карапетьянц. Сборник примеров и задач по химической термодинамике. Росвузиздат, 1963; Е. В. Киселева, Г. С. Каретников, И. В. Кудряшов. Сборник задач и примеров по физической химии. Изд-во «Высшая школа», 1965; С. Д. Бесков. Техноэкономические расчеты. Изд-во «Высшая школа», 1967; И. А. Маколкин, Б. А. Шмелев. Сборник примеров и задач по физической и коллоидной химии. Росвузиздат, 1963.

соответственно равны —137,7; 0; —163,17 *кдж/моль* (—32,9; 0 и —38,69 *ккал/моль*). Произведя вычитание из ΔZ°_{298}, отвечающей метиловому спирту, величины ΔZ°_{298} для окиси углерода, определим, что в реакции изменение ΔZ° равно:

$$\Delta Z^\circ_{298} = -163{,}17 - (-137{,}7) = -25{,}47 \text{ кдж/моль}.$$

Величина ΔZ°_{298} отрицательная, следовательно, реакция осуществима.

Пример 2. Требуется установить, возможна ли фиксация азота (из воздуха) посредством реакции с водой:

$$N_2 + 2H_2O = NH_4NO_2$$

Термодинамический анализ дает: $\Delta Z^\circ_{298} = +337{,}4$ *кдж/моль* (+ 86,0 *ккал/моль*). Реакция невозможна. Бессмысленны будут попытки подыскать для нее подходящий катализатор или сместить равновесие увеличением давления, которое потребовалось бы сверхбольшое (порядка 10^{51} *атм*).

Пример 3. Установить, будет ли протекать окислительно-восстановительная реакция $4HCl + O_2 = 2Cl_2 + 2H_2O$, если известно, что для водяного пара — $\Delta Z^\circ_{298} = 228{,}72$ *кдж/моль* (54,629 *ккал/моль*), а для хлористого водорода— $\Delta Z^\circ_{298} = 92{,}1$ *кдж/моль* (22,00 *ккал/моль*). Находим изменение стандартного изобарного потенциала для реакции:

$$\Delta Z^\circ_{298} = 2\Delta Z^\circ_{298}(H_2O) - 4\Delta Z^\circ_{298}(HCl) =$$
$$= 2(-228{,}72) - 4(-92{,}1) = -89{,}0 \text{ кдж/моль}.$$

Самопроизвольный изобарно-изотермический процесс осуществим только в направлении убывания изобарного потенциала. Реакция возможна, так как величина ΔZ°_{298} имеет отрицательное значение. Ниже 600° С равновесие этой реакции смещено вправо, выше 600° С — влево.

Пример 4. Определить, в каком направлении при стандартных условиях может протекать реакция:

$$CO_2\,(г) + 2H_2O\,(ж) = CH_4\,(г) + 2O_2\,(г)$$

Изобарные потенциалы образования для углекислого газа, воды и газообразного метана соответственно равны — 394,8 *кдж/моль* (— 94,3 *ккал/моль*), — 237,73 *кдж/моль* (— 56,78 *ккал/моль*), — 50,82 *кдж/моль* (— 12,14 *ккал/моль*).

Определим изменение стандартного изобарного потенциала:

$$\Delta Z^\circ_{298}\,(\text{реакции}) = \Delta Z^\circ_{298}\,(CH_4\,г) - \Delta Z^\circ_{298}\,(CO_2\,г) - \Delta Z^\circ_{298}\,(H_2O\,ж),$$

подставив данные в приведенное соотношение, получим

$$\Delta Z^\circ_{298} = Z_2 - Z_1 = -50{,}82 - (-394{,}8) - 2(-237{,}73) = 819{,}44 \text{ кдж/моль}.$$

Таким образом, изобарный потенциал Z_2 (продуктов реакции) больше изобарного потенциала Z_1 (исходных веществ) на 819,44 *кдж/моль*. Следовательно, реакция может протекать только справа налево.

Пример 5. Вычислить, какую максимальную работу совершит медно-цинковый элемент при 25° С, если при работе израсходовалось (растворилось) 216,48 *г* цинка, его э. д. с. = 1,1 *в*. Максимальная работа элемента, которую он может совершить при превращении химической энергии реакции в электрическую, равна произведению э. д. с. (E) на количество электричества (Q):

$$A = EQ \text{ или } A = E\frac{g}{M}nF,$$

где g — вес вещества, *г*; M — его молекулярный вес; n — валентность; F — число Фарадея.

Подставив наши данные в последнее соотношенне, получим

$$A = E\frac{g}{M}nF = 1{,}1 \cdot \frac{261{,}48}{65{,}37} \cdot 2 \cdot 96\,500 = 849\,200 \text{ дж}.$$

Пример 6. Определить константу равновесия реакции

$$ZnSO_4 + Cd = CdSO_4 + Zn$$

по данным о стандартных электродных потенциалах Zn и Cd. Вычислить работу реакции в условиях полной обратимости при постоянных давлении и температуре: ($a_{Zn^{2+}} = 0{,}001$, $a_{Cd^{2+}} = 0{,}125$, $T = 298°$ К). Стандартные электродные потенциалы:

$$Zn \mid Zn^{2+}\ E_0 = -0{,}763\ в; \quad Cd \mid Cd^{2+}\ E_0 = -0{,}403\ в.$$

Из этих данных видно, что реакция будет протекать следующим образом:

$$Zn + Cd^{2+} \rightleftarrows Zn^{2+} + Cd$$

Определим константу равновесия реакции, учитывая, что активности металлических Zn и Cd равны единице:

$$K_a = \frac{a'_{Zn^{2+}}}{a'_{Cd^{2+}}},$$

где $a'_{Zn^{2+}}$ и $a'_{Cd^{2+}}$ — активности Zn^{2+} и Cd^{2+} при равновесии.

Если элемент составлен из полуэлементов, в которых активности ионов цинка и кадмия равны равновесиым, реакция не пойдет и э. д. с. равняется нулю:

$$E = E_{0\ Cd^{2+}|Cd} - E_{0\ Zn|Zn^{2+}} + \frac{RT}{nF} \ln \frac{a'_{Cd^{2+}}}{a'_{Zn^{2+}}} = 0.$$

Константа равновесия связана со стандартными окислительно-восстановительными потенциалами. В нашем случае она вычисляется по формуле:

$$\lg K_a = \frac{[-0{,}403 - (-0{,}763)] \cdot 2}{0{,}059} = 12{,}2,$$

$$K_a = 1{,}74 \cdot 10^{12}.$$

Максимальная работа реакции (A) при p и T = const:

$$A = -\Delta Z,\ A = nFE,\ E_{0\ Cd^{2+}|Cd} - E_{0\ Zn|Zn^{2+}} + \frac{RT}{nF} \ln \frac{a'_{Cd^{2+}}}{a'_{Zn^{2+}}}.$$

$$E = -0{,}403 - (-0{,}763) + \frac{0{,}059}{2} \lg \frac{0{,}125}{0{,}001} = 0{,}422\ в.$$

$$A = 2 \cdot 9{,}65 \cdot 10^7 \cdot 0{,}422 = 8{,}14 \cdot 10^7\ дж/кмоль.$$

Пример 7. В гальваническом элементе протекает реакция

$$Zn + Hg_2SO_4 = ZnSO_4 + 2Hg$$

$E_{25°C} = 1{,}4208\ в$, $E_{35°C} = 1{,}4167\ в$. Требуется вычислить ΔZ и тепловой эффект реакции.

Изменение изобариого потенциала для реакции определим по уравнению $\Delta Z = -nFE = -2 \cdot 23062 \cdot 1{,}4208 = -65{,}53$ *ккал/моль* (— 274,36 *кдж/моль*).

Если э. д. с. элемента определена при двух или нескольких температурах, то можно вычислить температурный коэффициент э. д. с. $\left(\frac{\partial E}{\partial T}\right)_p$, т. е. отношение ее изменения к изменению температуры при постоянном давлении, а следовательно, и теплоту реакции (ΔH) по уравнению:

$$E + \frac{\Delta H}{nF} = T \left(\frac{\partial E}{\partial T}\right)_p.$$

В нашем случае $\left(\frac{\partial E}{\partial T}\right)_p = \frac{E_{35^\circ C} - E_{25^\circ C}}{10} = \frac{1{,}4167 - 1{,}4208}{10} = -0{,}00041$ *в/град*;

$$\Delta H_{298^\circ K} = 2 \cdot 23062\left(298 \cdot \frac{\partial E}{\partial T} - E_{25^\circ C}\right) = -71{,}17 \text{ ккал/моль}$$

$$(-297{,}97 \text{ кдж/моль}).$$

Таким образом, окислительно-восстановительные и термодинамические потенциалы связаны между собой и позволяют определять иаправление химических реакций, константу равновесия (и, следовательно, выход продукта реакции), химическое сродство, тепловой эффект реакции, растворимость и произведение растворимости вещества и т. д.

Упражнения

Пользуясь таблицей окислительно-восстановительных потенциалов (приложение 6), ответить на вопросы (написать уравнение реакции и определить э. д. с.):

1. Что произойдет, если кадмий опустить в раствор H_2SO_4?
2. Может ли кальций восстановить ион бария из соединения $BaCl_2$?
3. Что произойдет, если на $SnCl_2$ в водном растворе действовать хлором?
4. ** Может ли ртуть восстановить ион меди Cu^{2+} из его соединений?
5. Какой из металлов — Sn или Co — будет лучше взаимодействовать с разбавлениой HCl?
6. Будет ли $FeCl_2$ окисляться газообразным хлором до $FeCl_3$?
7. Может ли металлическая медь окисляться разбавленной серной кислотой?
8. Может ли $KMnO_4$ окислить RbI в кислой среде?
9. Будет ли MnO_2 в кислом растворе окислять HBr?
10. Может ли $FeSO_4$ окисляться в $Fe_2(SO_4)_3$ газообразным кислородом в кислой среде?
11. Можно ли в кислой среде окислить LiBr двуокисью свинца?
12. Сравнить окислительную способность $PbO_{2тв}$, $MnO_{2тв}$, $Cl_{2газ}$, $O_{2газ}$?
13. Сравнить восстановительную способность Mg, Al, Cu по отношению к Cl_2?
14. Может ли $Mn(OH)_2$ окислиться перекисью водорода?
15. ** Будет ли $FeBr_2$ окисляться перманганатом калия в кислом растворе?
16. Будет ли Pb взаимодействовать с разбавленными кислотами HCl и HNO_3?
17. Может ли двуокись свинца окислить $Mn(NO_3)_2$ в кислом растворе?
18. Вычислить э. д. с. гальванического элемента, составленного из Cd и Cu (пластинок) в 1 н. растворах их солей.
19. Составить схему электролиза водного раствора $NiSO_4$ и объясиить, какие процессы происходят у анода и катода при пропускании электрического тока.
20. Через раствор хлористого цинка, в который опущены платиновые электроды, пропущен электрический ток. Объяснить, какой процесс происходит на катоде я какой на аноде. Выразить оба процесса при помощи уравнений.
21. На основе открытого (1837) Б С. Якоби процесса гальванопластики составить схему гальванического элемента покрытия железной пластинки никелем. Написать реакции, происходящие у катода и анода.
22. Какой процесс произойдет, если в железный сосуд налить раствор сульфата меди? Написать уравнение реакции.
23. Закончить уравнение реакции восстановления алюминия из его фтористого соединения магнием, разработанной Н. Н. Бекетовым:

$$Mg + AlF_3 \rightarrow Al + MgF_2$$

24. Объяснить, что произойдет, если в алюминиевой посуде нагревать белье с раствором углекислой соды. Ответ мотивировать составлением соответствующих уравнений реакций.

25. Чем объясиить, что хлорное железо иельзя держать в цииковой, а можио держать в медной посуде?

26. Из пар Ni/Ni^{2+} и Zn/Zn^{2+} составить гальванический элемент, определить его э. д. с. и написать соответствующие уравнения реакций.

27. Из каких гальваиических пар металлов надо составить элемент, чтобы его э. д. с. была максимальной?

28. Гальванический элемент состоит из цинковой и железной пластинок, погруженных в нормальные растворы их солей. Определить э. д. с. элемента и написать уравнение реакции.

29.* Написать уравнеиие реакции и определить э. д. с. элемента $Zn/Zn(NO_3)_2 \parallel Pb(NO_3)_2/Pb$, если растворы солей $Zn(NO_3)_2$ и $Pb(NO_3)_2$ взяты однонормальные.

30. Составить два элемента, в одном из которых серебро являлось бы анодом, а в другом — катодом.

Написать соответствующие уравнення реакций, пронсходящих при работе этих элементов, и определить их э. д. с.

31. В растворе находятся одинаковой коицентрации ионы Pb^{2+}, Fe^{2+}, Zn^{2+} и Bi^{3+}. В какой последовательности они будут выделяться на катоде при электролизе раствора?

32. В каком направлении будут передвигаться электроны по проводиику, соединяющему полюсы элемента $Mg/Mg(NO_3)_2 \parallel Cu(NO_3)_2/Cu$? Определить э. д. с. элемента и написать уравнение реакции.

Часть III

ЯДЕРНЫЕ РЕАКЦИИ

КРАТКИЕ СВЕДЕНИЯ О СТРОЕНИИ АТОМА И ЯДРА

Строение атома

Химические свойства веществ, проявляющиеся при химических реакциях, определяются природой элементарных составных частей (атомов), количеством их и химическим строением, а также свойствами среды и внешними условиями. Поэтому для глубокого понимания химических процессов и правильного написания уравнений химических реакций необходимо знать строение атомов химических элементов.

Слово атом происходит от греческого слова «атомос», что значит неделимый. Представление об атоме как о неделимой частице господствовало в естествознании до конца XIX в., и только отдельные, наиболее передовые мыслители склонялись к тому, что атом имеет сложное строение.

Энгельс писал: «Атомы отнюдь не являются чем-то простым, не являются мельчайшими известными нам частицами вещества». К такому же мнению пришли Д. И. Менделеев и А. М. Бутлеров.

В настоящее время экспериментально доказано, что атом имеет сложное строение и состоит из тяжелого центрального ядра, обладающего положительным электрическим зарядом, и вращающихся вокруг него на сравнительно далеком расстоянии электронов — значительно более легких частиц с отрицательным электрическим зарядом. *

Электроны в атоме удерживаются электрическими силами, действующими между положительно заряженным ядром и отрицательно заряженными электронами.

Размеры атомного ядра (радиус $\sim 10^{-13}$ *см*) весьма малы по сравнению с размерами атома (радиус $\sim 10^{-8}$ *см*), но почти вся масса атома сосредоточена в ядре ($\sim 99{,}97\%$).

---

* См. М. Х. Карапетьянц, С. И. Дракин. Строение вещества. Изд-во «Высшая школа», 1967; Дж. Спайс. Химическая связь и строение. Изд-во «Мир», 1966; Курс химии, ч. I. Под ред. Г. А. Дмитриева, Г. П. Лучинского, В. И. Семишина. Изд-во «Высшая школа», М., 1967.

Заряд ядра по величине совпадает с порядковым номером элемента в периодической системе; число электронов равно заряду ядра. Заряд ядра определяет электронное строение атомов, а следовательно, их свойства.

Вся совокупность сложных движений электрона в атоме может быть охарактеризована четырьмя квантовыми числами.

Главное квантовое число n определяет общую энергию электрона на данной орбите и его удаленность от ядра. Главное квантовое число может быть выражено любым целым числом от 1 до ∞.

Под главным квантовым числом, равным ∞, подразумевают, что атому сообщена энергия, достаточная для полного отделения электрона от ядра (ионизация атома).

Значение $n = 1$ соответствует наиболее низкому энергетическому уровню, обозначаемому буквой K; значение $n = 2$ — энергетическому уровню L; значение $n = 3$ энергетическому уровню M и т. д.

Спектральные линии, отвечающие переходу электрона с одного уровня на другой, большей частью обнаруживают тонкую структуру, т. е. состоят из нескольких близко расположенных отдельных линий.

Если появление одной спектральной линии объясняется переходом электрона с одного энергетического уровня на другой, то расщепление спектральной линии, т. е. появление вместо одной линии двух более близко расположенных, указывает на различие в энергии связи некоторых электронов данного энергетического уровня. Иначе говоря, в пределах определенных уровней энергии, электроны атомов могут отличаться своими энергетическими подуровнями. Совокупность близких по энергии подуровней образует энергетический уровень. Число возможных подуровней для данного энергетического уровня равно номеру уровня или значению n.

Так, например, при $n = 1$ (в первом энергетическом уровне) имеется 1 подуровень. В данном случае уровень и подуровень совпадают. При значении $n = 2$ (во втором энергетическом уровне) имеются 2 подуровня, при $n = 3$ имеется 3 подуровня и т. д.

Существование такого различия в энергии связи потребовало введения второго квантового числа, которое отражало бы различие в энергетическом состоянии электронов, принадлежащих к различным подуровням данного энергетического уровня.

Это квантовое число получило название побочного (орбитального) и обозначается буквой l. Оно может принимать также целочисленные значения от 0 до $n - 1$. Максимальное значение l на единицу меньше n. Например, при значении квантового числа $n = 4$ возможные значения $l = 0, 1, 2, 3$. Первый, ближайший к ядру энергетический подуровень каждого квантового слоя обозначается символом s; второй — p; третий — d; четвертый — f.

В классификации спектров принято численные значения l заменять следующими буквенными обозначениями:

Значение l	0	1	2	3	4
Спектроскопическое значение	s	p	d	f	g

В этом случае говорят о s, p, d и т. д. состояниях электронов, или s-, p-, d- и т. д. орбиталях (или орбитах).

Орбиталь — совокупность положений электрона в атоме, т. е. пространственное описание движения электрона.

Побочное (орбитальное) квантовое число характеризует различное энергетическое состояние электронов на данном уровне, определяет форму электронного облака, его сплошность, разрывы или вытянутость, а также орбитальный момент — количество движения электрона M при его вращении вокруг ядра:

$$M = \frac{h}{2\pi}\sqrt{l(l+1)},$$

где h — постоянная Планка, равная $6{,}625 \cdot 10^{-27}$ *эрг·сек*, $\pi = 3{,}14$.

Движение электрического заряда по замкнутой орбите связано с возникновением магнитного поля. Энергетическое состояние электрона, обусловленное орбитальным магнитным моментом электрона (в результате его движения по орбите), характеризуется третьим квантовым числом — магнитным m. Оно отражает расположение орбитали в пространстве.

Соответственно ориентации плоскости орбиты относительно направления вектора напряженности внешнего магнитного поля магнитное квантовое число m может принимать значения любых целых чисел, как положительные, так и отрицательные, но только в пределах l.

Число возможных значений магнитного квантового числа при данном l равно $2l + 1$. Например, при $l = 0$, $m = 0$; при $l = 3$ магнитное квантовое число может иметь семь значений: $+3$, $+2$, $+1$, 0, -1, -2 и -3.

Таким образом, m характеризует величину проекции вектора орбитального момента количества движения на выделенное направление (например, на ось z):

$$M_z = \frac{h}{2\pi}m.$$

Число возможных состояний электронов, определяемых квантовыми числами n, l, m для каждого энергетического уровня равно квадрату главного квантового числа (n^2).

Состояние электрона в атоме характеризуется также четвертым квантовым числом — спином электрона s (по-английски spin — веретено).

Было установлено, что спектральные линии нередко оказываются расщепленными на то или иное число компонент (дублеты, триплеты и т. д.) и при отсутствии внешнего магнитного поля — так называемое естественное расщепление спектральных линий. Это удалось объяснить (Гаудсмит и Юленбек, 1925 г.) на основе допущения, что электрон является маленьким магнитиком и, следовательно, обладает собственным моментом количества движения, помимо движения по орбите.

Это положение подтверждено экспериментально.

Собственный момент количества движения электрона равен $+1/2\,\frac{h}{2\pi}$ или $-1/2\,\frac{h}{2\pi}$; знаки + и — соответствуют различным направлениям вращения электрона. Поскольку известно, что момент количества движения измеряется в единицах $\frac{h}{2\pi}$, обычно говорят, что спин электрона равен $+1/2$ или $-1/2$ $\left(\text{опуская } \frac{h}{2\pi}\right)$.

Так как ядра реагирующих атомов при химических реакциях остаются без изменения, то сейчас мы остановимся только на распределении и свойствах электронов в атоме и, главным образом, тех из них, которые обусловливают химические свойства атомов (так называемых валентных электронов).

Распределение электронов в атомах определяют следующие основные положения: 1) принцип Паули, 2) принцип наименьшей энергии и 3) правило Гунда.

Принцип Паули. В 1925 г. шведский физик Паули, изучая спектры атомов, установил правило, названное по его имени принципом, или запретом, Паули: *в атоме не может быть двух и более электронов, характеризующихся одинаковым значением всех четырех квантовых чисел.* Так, например, электроны с одинаковыми квантовыми числами n, l и m должны обязательно различаться спинами. Если главное квантовое число равно n, то согласно принципу Паули максимальное число электронов N на этом уровне должно быть $N = 2n^2$, где n — номер уровня. Следовательно, в первом уровне не может быть более двух электронов, во втором более 8 и т. д. Максимальное число электронов в подуровне равно $2(2l + 1)$ (см. стр. 185).

Подуровень делится на квантовые ячейки (энергетические состояния). Число ячеек в каждом подуровне определяется числом возможных значений m, т. е. равно $2l + 1$ (см. стр. 189). Ячейка обозначается прямоугольником, а направление спина электрона — стрелкой.

Электроны, вращающиеся в одном направлении, называют электронами с параллельными спинами и изображают стрелками ↓ ↓, электроны, вращающиеся в противоположных направлениях, характеризуются антипараллельными спинами и обозначаются противоположно направленными стрелками ↓ ↑.

Согласно принципу Паули, в энергетической ячейке может быть 1 или максимально 2 электрона с противоположными спинами $\boxed{\downarrow\uparrow}$.

Принцип наименьшей энергии. Максимальная устойчивость атома (как системы) соответствует минимуму его полной энергии. *В атоме каждый электрон стремится занять положение, соответствующее минимальному значению энергии, что отвечает наибольшей его связи с ядром* *. Последовательность заполнения энергетических

---

* См. И. Л. Шиманович и др Общая химия. Конспект лекций ВЗПИ, М., 1966—1967.

уровней и подуровней в атоме электронами происходит в соответствии с этим принципом наименьшей энергии.

Энергия электрона в основном определяется главным квантовым числом n и побочным l, поэтому сначала заполняются те подуровни, для которых сумма значений квантовых чисел n и l является меньшей. Например, запас энергии на подуровне $4s$ меньше, чем на $3d$, так как в первом случае $n + l = 4 + 0 = 4$, а во втором $n + l = 3 + 2 = 5$; на $5s[n + l = 5 + 0 = 5]$ меньше, чем на $4d[n + l = 4 + 2 = 6]$; на $5p[n + l = 5 + 1 = 6]$ меньше, чем на $4f[n + l = 4 + 3 = 7]$.

В случае, когда для двух подуровней суммы значений n и l равны, сначала идет заполнение подуровня с меньшим значением n. Так, например, на подуровнях $3d$, $4p$, $5s$ сумма значений n и l равна 5. В данном случае происходит сначала заполнение подуровней с меньшими значениями n, а именно: $3d \rightarrow 4p \rightarrow 5s$. Из этого правила встречаются некоторые исключения, когда энергии близких подуровней очень мало отличаются друг от друга. Например, подуровень $5d$ заполняется одним электроном $5d^1$ раньше, чем $4f$, а $6d^{1-2}$ раньше, чем $5f$.

В периодической системе последовательность заполнения электронами уровней и подуровней такова:

Периоды	I	II	III	IV	V	VI	VII
Подуровни	$1s$	$2s$ $2p$	$3s$ $3p$	$4s$ $4p$	$5s$ $5p$	$6s$ $5d^2$—$5d^{10}6p$	$7s$
				$\downarrow\nearrow$ $3d$	$4d$	$5d'$ $4f$	$6d^1$ $5f$

Следовательно, в некоторых случаях электрону энергетически выгоднее занять место в подуровне вышележащего уровня, хотя подуровень нижележащего уровня не заполнен.

Правило Гунда. Заполнение ячеек электронами происходит по правилу Гунда, согласно которому *в пределах подуровня электроны располагаются сначала каждый в отдельной ячейке* (в виде так называемых «холостых» — валентных электронов), *затем, когда все ячейки данного подуровня окажутся занятыми, начинается уплотнение электронов вновь поступающими, т. е. их «спаривание»*. Иначе говоря, электроны в пределах данного подуровня (s, p, d, f) заполняются таким образом, чтобы суммарный спин был максимальным. Так, например, если в трех p-ячейках (атома азота, стр. 200) необходимо распределить три электрона, то они будут располагаться каждый в отдельной ячейке: $\boxed{\uparrow|\uparrow|\uparrow}$ — в этом случае суммарный спин равен 3/2, т. е. $\sum s = +1/2 + 1/2 + 1/2 = 3/2$, но не так $\boxed{\uparrow\downarrow|\downarrow|\ }$ — когда суммарный спин $\sum s = +1/2 - 1/2 + 1/2 = 1/2$. Сложение спинов производится по правилу сложения векторов, так как спин электрона, определяющий величину собственного момента количества движения электрона, является вектором.

Следовательно, заполнение энергетических уровней в атомах происходит таким образом, что при обычном состоянии атомов в первую очередь заполняются наиболее низкие энергетические уровни. В целом, строение электронных оболочек атомов тесно связано с периодической системой элементов (табл.17).

Чем ближе к ядру концентрируется электронная плотность, тем прочнее связан электрон. Электроны каждого следующего уровня находятся на более высоком энергетическом уровне, чем электроны предыдущего уровня. Поэтому, когда электроны расположены в первом, ближайшем к ядру, квантовом слое, атом характеризуется минимальным запасом энергии. Напротив, если электроны находятся в наиболее удаленном от ядра седьмом квантовом слое, атом обладает наибольшим запасом энергии.

Можно вычислить число электронов на различных орбитах атомов и классифицировать их по строению электронных оболочек. Если побочное квантовое число равняется l, тогда за счет различия магнитного квантового числа возможно $2l + 1$ разных электронных состояний; кроме того, из-за различия спинов каждое состояние может еще удвоиться. В итоге при каждом главном квантовом числе n может быть по $2(2l + 1)$ электронов с различными квантовыми числами l.

При $l = 0$ (*s*-электроны) будет различных состояний $2(2l + 1) = 2$;
при $l = 1$ (*p*-электроны) » » » $2(2l + 1) = 6$;
при $l = 2$ (*d*-электроны) » » » $2(2l + 1) = 10$;
при $l = 3$ (*f*-электроны) » » » $2(2l + 1) = 14$ и т. д.

Следовательно, на первом уровне могут быть только *s*-электроны; число их не может быть больше двух; на втором уровне (*s*- и *p*-электроны) может быть $2 + 6 = 8$ электронов; на третьем уровне (*s*-, *p*- и *d*-электроны) может быть $2 + 6 + 10 = 18$ электронов; на четвертом уровне (*s*-, *p*-, *d*- и *f*-электроны) может быть $2 + 8 + 10 + 14 = 32$ электрона.

Числа 2, 8, 18 и 32 соответствуют длине периодов периодической системы Д. И. Менделеева: I период — 2 элемента, II и III — по 8, IV и V — по 18, VI — 32 и VII — не законченный.

В табл. 18 показано заполнение электронами энергетических уровней.

Из табл. 18 видно, что на 1, 2, 3 и 4-ом энергетических уровнях может максимально находиться соответственно 2, 8, 18 и 32 электрона.

По числу энергетических уровней в электронной оболочке атома элементы делятся на семь периодов. Первый период состоит из атомов, в которых электронная оболочка состоит из одного энергетического уровня, во втором периоде — из двух, в третьем — из трех, в четвертом — из четырех и т. д. Каждый новый период начинается тогда, когда начинает заполняться новый квантовый уровень.

Таблица 17

Распределение электроиов в атомах *

Слой	K	L		M			N	
n	1	2		3			4	
l	0	0	1	0	1	2	0	1
Под-группа	1s	2s	2p	3s	3p	3d	4s	4p
1 H	1							
2 He	2							
3 Li	2	1						
4 Be	2	2						
5 B	2	2	1					
6 C	2	2	2					
7 N	2	2	3					
8 O	2	2	4					
9 F	2	2	5					
10 Ne	2	2	6					
11 Na	2	2	6	1				
12 Mg	2	2	6	2				
13 Al	2	2	6	2	1			
14 Si	2	2	6	2	2			
15 P	2	2	6	2	3			
16 S	2	2	6	2	4			

Слой	K	L	M	N				O			P
n	1	2	3	4				5			6
l				0	1	2	3	0	1	2	0
Под-группа				4s	4p	4d	4f	5s	5p	5d	6s
37 Rb	2	8	18	2	6			1			
38 Sr	2	8	18	2	6			2			
39 Y	2	8	18	2	6	1		2			
40 Zr	2	8	18	2	6	2		2			
41 Nb	2	8	18	2	6	4		1			
42 Mo	2	8	18	2	6	5		1			
43 Tc	2	8	18	2	6	5		2			
44 Ru	2	8	18	2	6	7		1			
45 Rh	2	8	18	2	6	8		1			
46 Pd	2	8	18	2	6	10		0			
47 Ag	2	8	18	2	6	10		1			
48 Cd	2	8	18	2	6	10		2			
49 In	2	8	18	2	6	10		2	1		
50 Sn	2	8	18	2	6	10		2	2		
51 Sb	2	8	18	2	6	10		2	3		
52 Te	2	8	18	2	6	10		2	4		

Слой	K	L	M	N	O				P			Q
n	1	2	3	4	5				6			7
l					0	1	2	3	0	1	2	0
Под-группа					5s	5p	5d	5f	6s	6p	6d	7s
72 Hf	2	8	18	32	2	6	2		2			
73 Ta	2	8	18	32	2	6	3		2			
74 W	2	8	18	32	2	6	4		2			
75 Re	2	8	18	32	2	6	5		2			
76 Os	2	8	18	32	2	6	6		2			
77 Ir	2	8	18	32	2	6	7		2			
78 Pt	2	8	18	32	2	6	9		1			
79 Au	2	8	18	32	2	6	10		1			
80 Hg	2	8	18	32	2	6	10		2			
81 Tl	2	8	18	32	2	6	10		2	1		
82 Pb	2	8	18	32	2	6	10		2	2		
83 Bi	2	8	18	32	2	6	10		2	3		
84 Po	2	8	18	32	2	6	10		2	4		
85 At	2	8	18	32	2	6	10		2	5		
86 Rn	2	8	18	32	2	6	10		2	6		
87 Fr	2	8	81	32	2	3	10		2	6		1

17 Cl	2	2	6	2	5		
18 Ar	2	2	6	2	6		
19 K	2	2	6	2	6		1
20 Ca	2	2	6	2	6		2
21 Sc	2	2	6	2	6	1	2
22 Ti	2	2	6	2	6	2	2
23 V	2	2	6	2	6	3	2
24 Cr	2	2	6	2	6	5	1
25 Mn	2	2	6	2	6	5	2
26 Fe	2	2	6	2	6	6	2
27 Co	2	2	6	2	6	7	2
28 Ni	2	2	6	2	6	8	2
29 Cu	2	2	6	2	6	10	1
30 Zn	2	2	6	2	6	10	2
31 Ga	2	2	6	2	6	10	2 1
32 Ge	2	2	6	2	6	10	2 2
33 As	2	2	6	2	6	10	2 3
34 Se	2	2	6	2	6	10	2 4
35 Br	2	2	6	2	6	10	2 5
36 Kr	2	2	6	2	6	10	2 6

53 I	2	8	18	2	6	10		2	5		
54 Xe	2	8	18	2	6	10		2	6		
55 Cs	2	8	18	2	6	10		2	6		1
56 Ba	2	8	18	2	6	10		2	6		2
57 La	2	8	18	2	6	10		2	6	1	2
58 Ce	2	8	18	2	6	10	2	2	6		2
59 Pr	2	8	18	2	6	10	3	2	6		2
60 Nd	2	8	18	2	6	10	4	2	6		2
61 Pm	2	8	18	2	6	10	5	2	6		2
62 Sm	2	8	18	2	6	10	6	2	6		2
63 Eu	2	8	18	2	6	10	7	2	6		2
64 Gd	2	8	18	2	6	10	7	2	6	1	2
65 Tb	2	8	18	2	6	10	9	2	6		2
66 Dy	2	8	18	2	6	10	10	2	6		2
67 Ho	2	8	18	2	6	10	11	2	6		2
68 Er	2	8	18	2	6	10	12	2	6		2
69 Tu	2	8	18	2	6	10	13	2	6		2
70 Yb	2	8	18	2	6	10	14	2	6		2
71 Lu	2	8	18	2	6	10	14	2	6	1	2

88 Ra	2	8	18	32	2	6	10		2	6	2
89 Ac	2	8	18	22	2	6	10		2	6	1 2
90 Th	2	8	18	32	2	6	10		2	6	2 2
91 Pa	2	8	18	32	2	6	10	2	2	6	1 2
92 U	2	8	18	32	2	6	10	3	2	6	1 2
93 Np	2	8	18	32	2	6	10	5	2	6	2
94 Pu	2	8	18	32	2	6	10	6	2	6	2
95 Am	2	8	18	32	2	6	10	7	2	6	2
96 Cm	2	8	18	32	2	6	10	7	2	6	1 2
97 Bk	2	8	18	32	2	6	10	9	2	6	2
98 Cf	2	8	18	32	2	6	10	10	2	6	2
99 Es	2	8	18	32	2	6	10	11	2	6	2
100 Fm	2	8	18	32	2	6	10	12	2	6	2
101 Md	2	8	18	32	2	6	10	13	2	6	2
102 No	2	8	18	32	2	6	10	14	2	6	2
103 Lr	2	8	18	32	2	6	10	14	2	6	1 2

* Б. В. Некрасов. Курс общей химии. Госхимиздат, М., 1961, стр. 221.

Максимальное число электроиов на различных энергетических уровнях в атомах *

Значения квантовых чисел				Максимальное число электронов на энергетических уровнях и подуровнях		
главное n	орбитальное l	магнитное m	спиновое s	соответственное орбитальному числу	на подуровнях	на уровнях
1 (K)	0	0	$+1/2$ $-1/2$	2	$1s^2$	2
2 (L)	0	0	$+1/2$ $-1/2$	2	$2s^2$	8
	1	+1	$+1/2$ $-1/2$	2	$2p^6$	
		0	$+1/2$ $-1/2$	2		
		−1	$+1/2$ $-1/2$	2		
3 (M)	0	0	$+1/2$ $-1/2$	2	$3s^2$	18
	1	+1	$+1/2$ $-1/2$	2	$3p^6$	
		0	$+1/2$ $-1/2$	2		
		−1	$+1/2$ $-1/2$	2		
	2	+2	$+1/2$ $-1/2$	2	$3d^{10}$	
		+1	$+1/2$ $-1/2$	2		
		0	$+1/2$ $-1/2$	2		
		−1	$+1/2$ $-1/2$	2		
		−2	$+1/2$ $-1/2$	2		
4 (N)	0	0	$+1/2$ $-1/2$	2	$4s^2$	32
	1	+1	$+1/2$ $-1/2$	2	$4p^6$	
		0	$+1/2$ $-1/2$	2		
		−1	$+1/2$ $-1/2$	2		
	2	+2	$+1/2$ $-1/2$	2	$4d^{10}$	
		+1	$+1/2$ $-1/2$	2		
		0	$+1/2$ $-1/2$	2		
		−1	$+1/2$ $-1/2$	2		
		−2	$+1/2$ $-1/2$	2		
	3	+3	$+1/2$ $-1/2$	2	$4f^{14}$	
		+2	$+1/2$ $-1/2$	2		
		+1	$+1/2$ $-1/2$	2		
		0	$+1/2$ $-1/2$	2		
		−1	$+1/2$ $-1/2$	2		
		−2	$+1/2$ $-1/2$	2		
		−3	$+1/2$ $-1/2$	2		

* См.: В. И. Спицын, Периодическая система элементов Д. И. Менделеева. Т. 32, БСЭ, 1955, стр. 489.

В периодической системе каждый период начинается элементами, атомы которых на внешнем уровне имеют один электрон, — атомами щелочных металлов — и заканчивается элементами, атомы которых на внешнем уровне имеют 2 или 8 электронов, — атомы благородных газов.

Квантовая механика показала, что представление о движении электрона вокруг ядра по определенным плоским орбитам следует считать несостоятельным.

Электрон, обладая свойствами частицы и волны, движется вокруг ядра по сфере, удаленной от ядра на некоторое расстояние, образуя электронное облако, форма которого в *s*-, *p*-, *d*- и *f*-состояниях различна.

Плотность электронного облака в той или иной части атомного объема неодинакова и определяется вероятностью пребывания электрона. Форма электронного облака зависит от значения побочного квантового числа l. При $l = 0$ (*s*-состояние) электронное облако имеет шаровидную форму (шаровидную симметрию), не обладает направленностью в пространстве, электронная плотность является функцией изменения радиуса. При $l = 1$ (*p*-состояние) электронное облако имеет форму гантели (объемной восьмерки), расположенной по координатным осям по разные стороны от ядра. В магнитном поле гантель может ориентироваться в пространстве в трех различных положениях, так как в случае $l = 1$ m может иметь следующие 3 значения: $+1$, 0, -1. Поэтому электронные облака вытянуты по координатным осям x, y и z, причем ось каждого из них перпендикулярна двум другим. Электронные облака *d*- и *f*-электронов более сложны.

Спиновая теория валентности. По теории Льюиса — Лондона валентность атомов определяется числом неспаренных электронов, за счет которых осуществляется химическая связь между атомами.

Образование валентной связи между атомами обусловлено взаимной компенсацией спинов их валентных электронов. Получающаяся при этом электронная пара входит во внешние электронные уровни обоих соединяющихся атомов.

Значения валентности атома определяются нескомпенсированными электронными спинами, возможные варианты которых выводятся из основных характеристик атома — числа электронов во внешнем уровне и его максимальной емкости.

Максимальную емкость отдельных подуровней того или иного квантового уровня нередко выражают числом независимых ячеек, каждая из которых может вместить одну электронную пару:

Подуровень	*s*	*p*	*d*	*f*
Максимальная емкость	2	6	10	14
Число ячеек	1	3	5	7

Общее число ячеек в слое равно квадрату его главного квантового числа (т. е. n^2) (см. табл. 19 и след.).

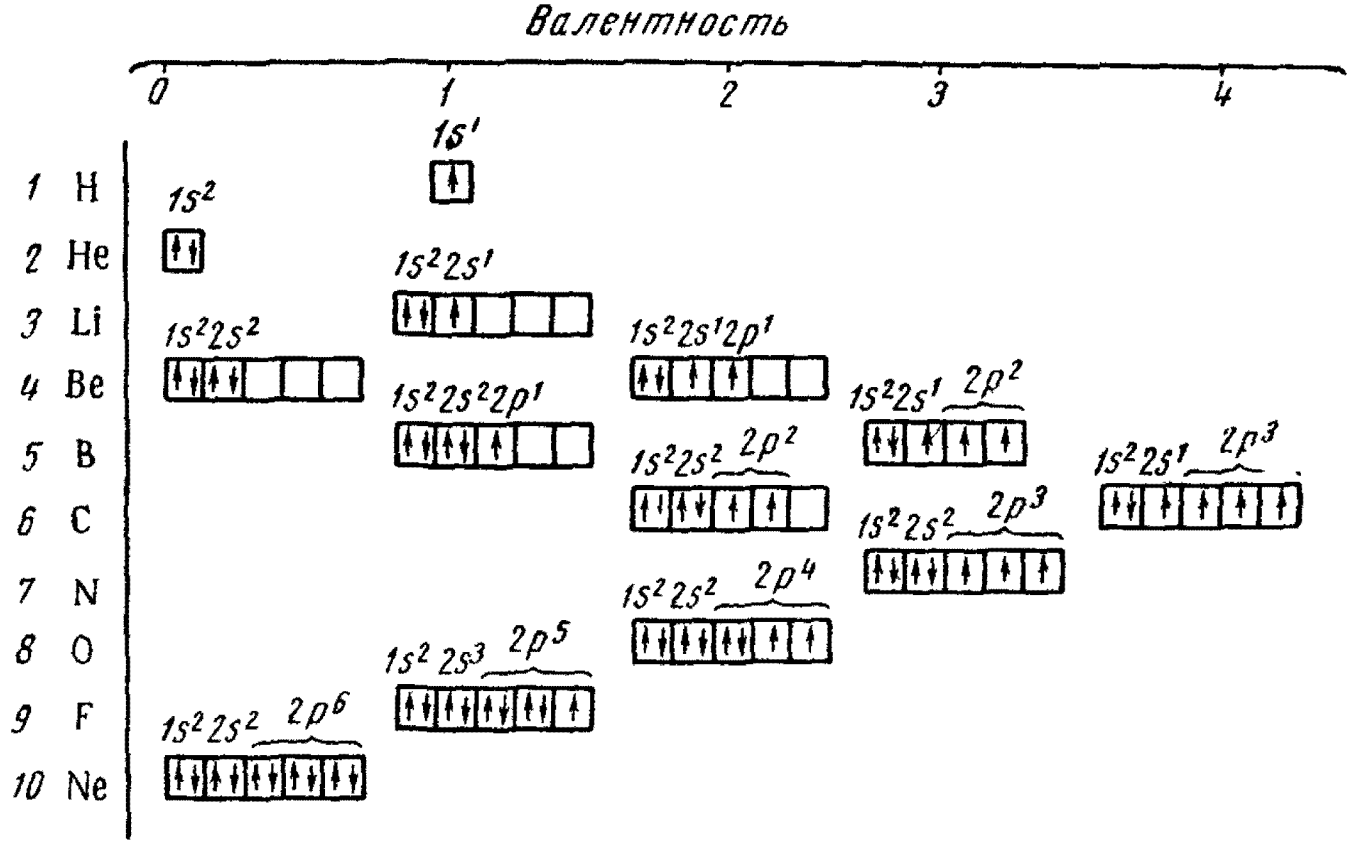
Согласно принципу Паули, в каждой ячейке может вместиться один или два электрона. В случае размещения двух электронов они должны иметь различные спины.

Вследствие квантовомеханического взаимодействия этих электронов и замыкания их магнитных полей они сближаются и взаимно связывают друг друга — атомы нульвалентны. Но при подведении соответствующего количества энергии извне эту пару электронов можно разъединить (т. е. распарить) и сделать атомы валентными (возбужденное состояние).

Возбуждением электрона называется процесс перевода его с одного подуровня на другой в пределах одного и того же уровня.

Процесс разъединения электронной пары требует определенной затраты энергии, при этом атом будет возбужденным и, следовательно, будет обладать большим запасом потенциальной энергии, чем атом в основном (свободном) состоянии.

Для многих атомов валентность в зависимости от условий изменяется. Переменную валентность атома, связанную с общим числом неспаренных электронов, образующихся при последовательном возбуждении, называют спин-валентностью. Допускаемые спиновой теорией валентности приведены для некоторых элементов ниже в схеме:



Основные положения спиновой теории валентности применительно к ковалентной связи являются правильными. Но даваемые ею конкретные указания по ряду вопросов нередко противоречат опыту, что обусловлено, очевидно, тем, что квантовые уровни атомов в молекулах отождествляются с квантовыми уровнями изолированных атомов. Этим недостатком не страдает метод молекулярных орбиталей, дающий теоретическое обоснование нелокализованной связи.

В данном методе молекула (комплекс) рассматривается как единое целое, в котором отдельные атомы утрачивают свои индивидуальные качества, а электроны становятся общими для всей молекулы.

Аналогично тому, как каждому электрону в атоме соответствует своя атомная орбиталь (АО), в молекуле ему соответствует молекулярная орбиталь (МО).

Ниже приведено распределение электронов по энергетическим уровням и подуровням у элементов, принадлежащих к группам (семействам) *s*, *p*, *d* и *f*.

s-Элементы (элементы главных подгрупп I и II групп, а также водород и гелий).

Водород относят к VII главной подгруппе *p*-элементов, а гелий — к VIII подгруппе инертных *p*-элементов.

В атомах *s*-элементов пополняется электронами подуровень *s* внешнего уровня (табл. 19—20). Атомы *s*-элементов характеризуются сходным строением электронных оболочек: на внешнем квантовом слое *s*-подуровня они имеют 1 или 2 (s^1 или s^2) электрона, удаленных на значительное расстояние от ядра:

Основная подгруппа	I	II
Число электронов на *s*-подуровне	s^1 или n^*s^1	s^2 ns^2

При химических реакциях элементы основных подгрупп I и II групп проявляют резко выраженные восстановительные свойства.

Одинаковое строение не только внешнего, но и предшествующего электронного уровня (за исключением лития и бериллия) обусловливает ряд общих свойств (одинаковую степень окисления и однотипность соединений). Но увеличение заряда ядра и числа электронов в атомах элементов периодической таблицы сверху вниз создает некоторые качественные различия между ними.

В подгруппах сверху вниз увеличивается число квантовых уровней, а следовательно, и радиусы атомов, вследствие чего требуется меньше энергии на отрыв электрона, т. е. наблюдается уменьшение энергии ионизации. Поэтому при переходе от лития к францию или от бериллия к радию увеличивается способность атомов к отдаче электронов, усиливаются металлические свойства.

Восстановительные свойства щелочные металлы проявляют во всех химических реакциях. Так, например, при сгорании их в избытке кислорода образуются Li_2O, Na_2O_2, K_2O_4, Rb_2O_4, Cs_2O_4. Из них только первый является нормальным окислом, остальные представляют собой перекисные соединения.

Восстановительная способность щелочных металлов настолько велика, что они вытесняют водород даже из воды, образуя сильные основания, например, $2Na + 2H_2O = H_2 + 2NaOH$. Калий с водой реагирует с воспламенением выделяющегося водорода. Взаимодействие рубидия и цезия с водой сопровождается взрывом.

---

* *n* — номер периода, в котором находится элемент.

Таблица 19

Распределение электронов по энергетическим уровням и подуровням у атомов щелочных металлов

Элемент	Период	Число уровней	Число электронов на уровнях и подуровнях							
			Уровень энергии		Число электронов	Число ячеек n^2	подуровни			
			главное квантовое число n	буквенное обозначение			s	p	d	f
3. Литий Li	II	2	1	K	2	1				
			2	L	1	4				
							$1s^2\ 2s^1$			
11. Натрий Na	III	3	1	K	2	1				
			2	L	8	4				
			3	M	1	9				
							$1s^2\ 2s^2\ 2p^6\ 3s^1$			
19. Калий K	IV	4	I	K	2	1				
			2	L	8	4				
			3	M	8	9				
			4	N	1	16				
							$1s^2\ 2s^2\ 2p^6\ 3s^2\ 3p^6\ 4s^1$			

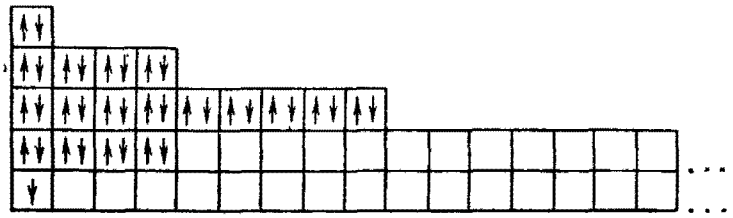
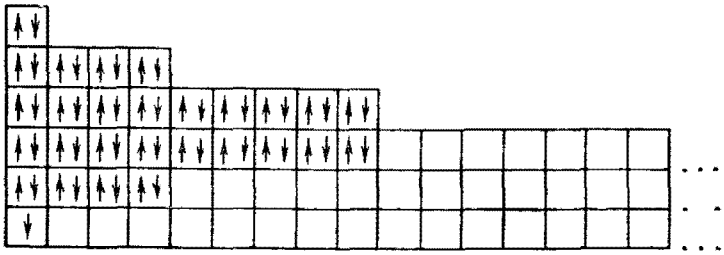
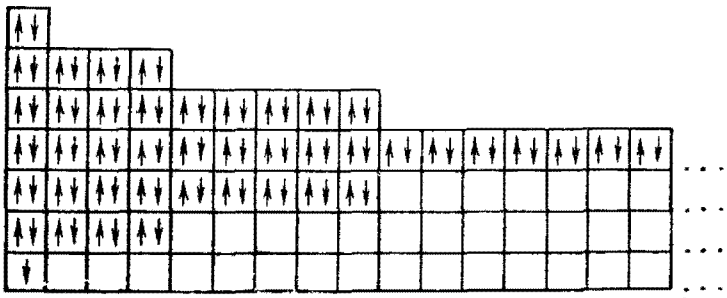
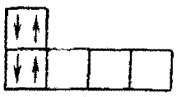
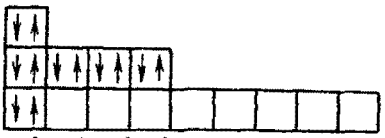
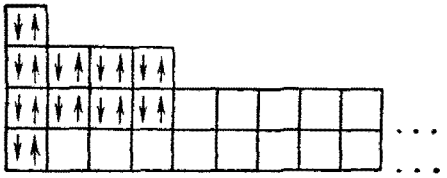
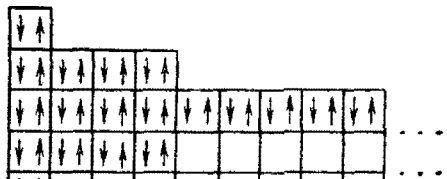
37. Рубидий Rb	V	5	1 2 3 4 5	K L M N O	2 8 18 8 1	1 4 9 16 25	 $1s^2\,2s^2\,2p^6\,3s^2\,3p^6\,3d^{10}\,4s^2\,4p^6\,5s^1$
55. Цезий Cs	VI	6	1 2 3 4 5 6	K L M N O P	2 8 18 18 8 1	1 4 9 16 25 36	 $1s^2\,2s^2\,2p^6\,3s^2\,3p^6\,3d^{10}\,4s^2\,4p^6\,4d^{10}\,5s^2\,5p^6\,6s^1$
87. Франций Fr	VII	7	1 2 3 4 5 6 7	K L M N O P Q	2 8 18 32 18 8 1	1 4 9 16 25 36 49	 $1s^2\,2s^2\,2p^6\,3s^2\,3p^6\,3d^{10}\,4s^2\,4p^6\,4d^{10}\,4f^{14}\,5s^2\,5p^6\,5d^{10}\,6s^2\,6p^6\,7s^1$

Таблица 20

Распределение электронов по энергетическим уровням и подуровням в атомах второй главной подгруппы

Элемент	Период	Число уровней	Число электронов на уровнях и подуровнях						
			Уровень энергии		Число электроиов	Число ячеек n^2	подуровни		
			главное квантовое число n	буквенное обозначеиие			s	p	d
4. Бериллий Be	II	2	1 2	K L	2 2	1 4	 $1s^2\ 2s^2$		
12. Магний Mg	III	3	1 2 3	K L M	2 8 2	1 4 9	 $1s^2\ 2s^2\ 2p^6 3s^2$		

20. Кальций Ca	IV	4	1 2 3 4	K L M N	2 8 8 2	1 4 9 16	 $1s^2\ 2s^2\ 2p^6\ 3s^2\ 3p^6\ 4s^2$
38. Стронций Sr	V	5	1 2 3 4 5	K L M N O	2 8 18 8 2	1 4 9 16 25	 $1s^2\ 2s^2\ 2p^6\ 3s^2\ 3p^6\ 3d^{10}\ 4s^2\ 4p^6\ 5s^2$

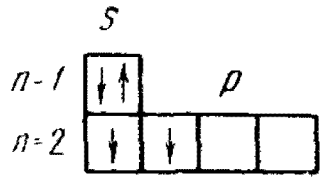
Аналогичное распределение электронов по уровням и подуровням у атомов Ba и Ra.

Щелочные металлы окисляются и водородом, образуя гидриды, например, $2K + H_2 = 2KH$. У атомов элементов первой основной подгруппы валентность в основном состоянии и в соединениях совпадает — они, имея по одному неспаренному электрону, одновалентны. Степень окисления их в основном состоянии равна 0, а в соединениях + 1.

Все элементы второй главной подгруппы, кроме бериллия, обладают ярко выраженными металлическими свойствами.

Согласно спиновой теории валентности, в устойчивом (нормальном) состоянии они являются нульвалентными, так как их внешние электроны на *s*-подуровне спарены. Но это не значит, что они химически не деятельны. Энергия возбуждения у них мала (например, у атома бериллия 62 *ккал/г-атом*) и полностью перекрывается энергией образования химических связей, поэтому один из 2*s*-электронов может перейти в 2*p*-состояние. В этом случае электронная структура атома будет иметь два неспаренных электрона, и, следовательно, он может проявлять валентность, равную двум.

Ниже дана структура атома бериллия в возбужденном состоянии:



Be $1s^2 2s^1 2p^1$

Наличие на внешнем квантовом слое двух электронов у рассматриваемых атомов говорит об отсутствии у них сколько-нибудь заметной тенденции к принятию электронов. В отношении химической активности эти элементы уступают лишь щелочным металлам. Их степень окисления в свободном состоянии равна 0, а в соединениях с кислородом и другими окислителями они проявляют степень окисления + 2, например

$$\overset{+2}{Ca}O,\quad \overset{+2}{Sr}Cl_2,\quad \overset{+2}{Ba}S.$$

p-**Элементы** (элементы основных подгрупп III, IV, V, VI и VII, а также VIII, кроме гелия).

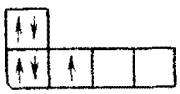
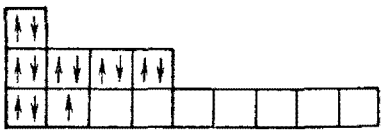
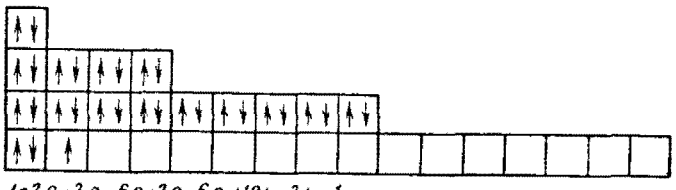
У этих элементов пополняется электронами *p*-подуровень внешнего квантового уровня. Валентными у *p*-элементов являются только электроны внешнего уровня. В зависимости от подгруппы и количества электронов на *s*- и *p*-подуровне валентность и степень окисления у них может быть различной:

Основная подгруппа	III	IV	V	VI	VII	VIII
Число электронов на *s*- и *p*-подуровнях	s^2p^1 или ns^2np^1	s^2p^2 ns^2np^2	s^2p^3 ns^2np^3	s^2p^4 ns^2np^4	s^2p^5 ns^2np^5	s^2p^6 ns^2np^6

Следовательно, при химических реакциях они могут проявлять различную степень окисления за счет электронов, расположенных на *p*- и *s*-подуровнях, но максимально соответствующую номеру группы.

Таблица 21

Распределение электронов по энергетическим уровням и подуровням в атомах главной подгруппы III группы

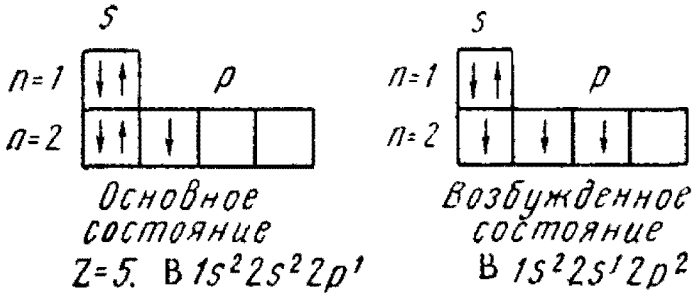
Элемент	Период	Число уровней	Число электронов на уровнях и подуровнях							
			Уровень энергии		Число электронов	Число ячеек n^2	подуровни			
			главное квантовое число n	буквенное обозначение			s	p	d	f
5. Бор B	II	2	1 2	K L	2 3	1 4				
							$1s^2\ 2s^2\ 2p^1$			
13. Алюминий Al	III	3	1 2 3	K L M	2 8 3	1 4 9				
							$1s^2\ 2s^2\ 2p^6\ 3s^2\ 3p^1$			
31. Галий Ga	IV	4	1 2 3 4	K L M N	2 8 18 3	1 4 9 16				
							$1s^2\ 2s^2\ 2p^6\ 3s^2\ 3p^6\ 3d^{10}\ 4s^2\ 4p^1$			

Продолжение табл. 21

Элемент	Период	Число уровней	Число электронов на уровнях и подуровнях							
			Уровень энергии		Число электронов	Число ячеек n^2	подуровни			
			главное квантовое число n	буквенное обозначение			s	p	d	f
49. Индий In	V	5	1	K	2	1				
			2	L	8	4				
			3	M	18	9				
			4	N	18	16				
			5	O	3	25				
							$1s^2\,2s^2\,2p^6\,3s^2\,3p^6\,3d^{10}\,4s^2\,4p^6\,4d^{10}\,5s^2\,5p^1$			
81. Таллий Tl	VI	6	1	K	2	1				
			2	L	8	4				
			3	M	18	9				
			4	N	32	16				
			5	O	18	25				
			6	P	3	36				
							$1s^2\,2s^2\,2p^6\,3s^2\,3p^6\,3d^{10}\,4s^2\,4p^6\,4d^{10}\,4f^{14}\,5s^2\,5p^6\,5d^{10}\,6s^2\,6p^1$			

В атомах элементов III основной подгруппы на внешнем уровне находится 3 электрона, на *s*-подуровне 2 и на *p*-подуровне 1 (табл. 21).

В соединениях они проявляют степень окисления от 1 до 3. Для ряда элементов степень окисления оказывается больше числа неспаренных электронов в атоме. Это наблюдается в том случае, когда спаренные электроны в результате возбуждения переходят в другое состояние (например, из *s*- в *p*-состояние), в результате чего число неспаренных электронов увеличивается на 2. Так, например, степень окисления атома бора в устойчивом состоянии равна 1, в возбужденном (при высокой температуре с кислородом, хлором и т.д.) она равна 3 благодаря разъединению спаренных электронов.



Для всех элементов этой подгруппы (за исключением таллия) характерна степень окисления + 3. Для таллия наиболее устойчивой степенью окисления является + 1. Объясняется это тем, что с ростом радиуса элемента увеличивается энергетическое различие *s*- и *p*-электронов, вследствие чего у таллия в первую очередь валентным является *p*-электрон, а затем уже *s*. Гидроокись таллия Tl(OH) является сильным основанием, потому что Tl^+ имеет большой радиус и малый заряд. Соли Tl^{3+} заметно проявляют окислительные свойства, например, $Tl^{3+} + 2Tl = 3Tl^+$.

Бор в отличие от других элементов проявляет не только восстановительные свойства, но и окислительные (— 3).

Атомы элементов третьей группы являются электронными аналогами, так как все они имеют одинаковое строение внешнего уровня s^2p^1 (и одинаковое число электронов на нем). Напротив, ионы B^{3+} и Al^{3+} значительно отличаются от ионов Ga^{3+}, In^{3+} и Tl^{3+}. Первые два имеют наружные оболочки инертных газов ($1s^2$ и $2s^22p^6$), а последние три 18-электронные оболочки ($s^2p^6d^{10}$). Поэтому Ga, In и Tl нередко объединяют в подгруппу галлия. Однако и бор во многих отношениях существенно отличается от алюминия, так как его химические свойства больше похожи на химические свойства кремния.

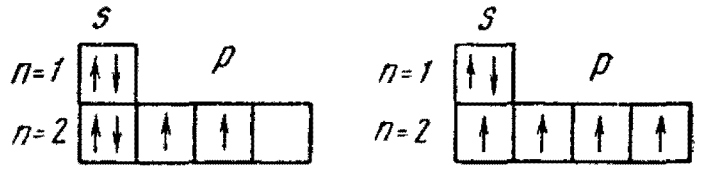
Как и в предыдущей основной подгруппе, здесь наблюдается «диагональное» сходство; гидроокиси $Al(OH)_3$ и $Be(OH)_2$, являясь амфотерными, близки по своим свойствам.

Металлические свойства у них выражены слабее, чем у элементов I и II главной подгрупп, а у бора, характеризующегося малым радиусом и наличием двух квантовых слоев, преобладают неметаллические свойства. За исключением неметалла бора, все они могут находиться в водных растворах в виде гидратированных положительно трехзарядных ионов.

Как и в других подгруппах, с увеличением порядкового номера металлические свойства сверху вниз усиливаются.

Бор является кислородообразующим элементом; окислы и гидроокиси алюминия, галлия и индия обладают амфотерными свойствами, а окись таллия имеет основной характер.

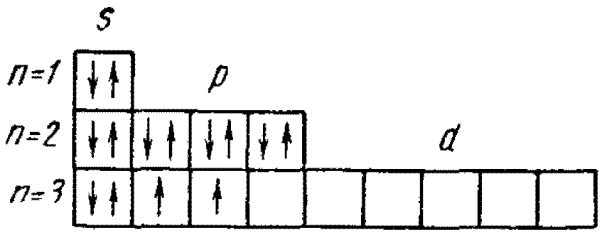
Атом углерода имеет валентности 2 и 4, причем в основном состоянии он двухвалентен, но если один из двух 2 *s*-электронов перевести на свободную 2*p*-орбиту, то возбужденный атом углерода станет четырехвалентным:



Основное состояние
Z=6 C $1s^2 2s^2 2p^2$

Возбужденное состояние
C $1s^2 2s^1 2p^3$

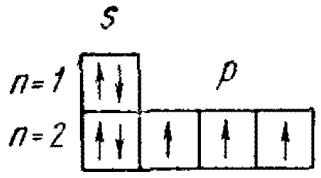
Атом кремния имеет следующее распределение электронов по энергетическим ячейкам:



Основное состояние
Z=14. Si $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^2$

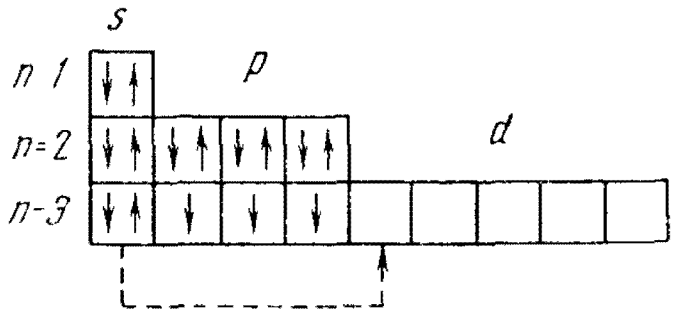
Аналогичное распределение электронов по энергетическим ячейкам имеют и другие атомы элементов четвертой основной подгруппы — германий, олово и свинец.

В основном состоянии атом азота имеет три неспаренных электрона:



Z=7 N $1s^2 2s^2 2p^3$

У фосфора валентные электроны находятся на третьем энергетическом уровне, на котором, помимо *s*- и трех *p*-орбит, имеются пять свободных *d*-орбит.



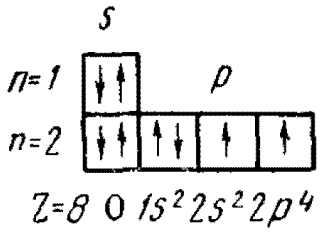
Z=15 P $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^3$

Поэтому при возбуждении атома фосфора один из 3*s*-электронов может переходить на 3*d*-орбиту. Следовательно, атом фосфора в основном состоянии может быть трехвалентным, в возбужденном — иметь пять неспаренных электронов и выступать как пятивалентный элемент. Аналогичное распределение электронов по подуровням имеют мышьяк, сурьма и висмут.

В VI основной подгруппе первый элемент кислород эначительно отличается по своим свойствам от других элементов.

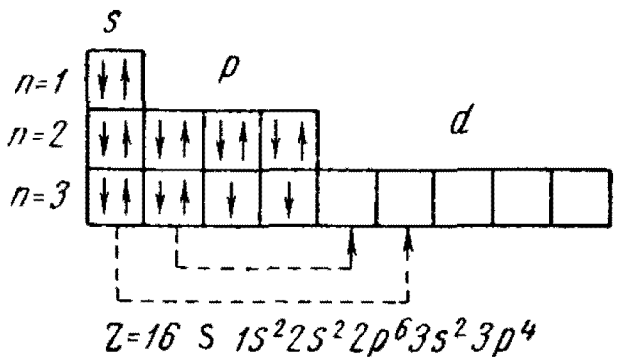
Элементы главной подгруппы шестой группы имеют на внешнем квантовом слое атома шесть электронов, из них 2 на *s*-подуровне и 4 на *p*-подуровне.

У кислорода имеется два непарных электрона и отсутствуют свободные квантовые ячейки, поэтому при химических реакциях он проявляет окислительное число, равное двум:



У атомов серы, селена, теллура и полония валентные электроны находятся на энергетических уровнях, отвечающих главному квантовому числу, соответственно 3, 4, 5 и 6, для которых, кроме *s*- и *p*-орбит, возможны *d*-орбиты. Но последние энергетически менее выгодны, чем *s*- и *p*-орбиты, вследствие чего все валентные электроны у этих элементов в невозбужденных состояниях размещаются на *s*- и *p*-орбитах. И, следовательно, атомы серы, селена, теллура и полония в основном состоянии могут образовать только две ковалентные связи, т. е. быть двухвалентными. Но при известной затрате энергии, компенсируемой энергией, выделяющейся при образовании ковалентных связей, атомы серы, селена, теллура и полония могут перейти в возбужденное состояние с четырьмя или шестью распаренными электронами. Поэтому при химическом взаимодействии с другими элементами они проявляют валентность, равную 2, 4 и 6.

Ниже дано распределение электронов по подуровням у атома серы:



Подобное распределение электронов по подуровням имеется у атомов селена, теллура и полония. Наличие шести электронов в наружном слое атома характеризует эти элементы как неметаллы. Присоединяя

недостающие до устойчивой оболочки два электрона, атомы элементов этой группы превращаются в отрицательно двухзарядные ионы, в виде которых эти элементы находятся в соединениях с металлами.

С водородом образуют соединения главным образом общей формулы $H_2Э$, где Э — S, Se, Te, Po. Эти соединения в водных растворах проявляют слабые кислотные свойства, при этом кислотность и восстановительные свойства возрастают в ряду H_2S — H_2Te, что связано с увеличением радиуса иона.

В соединениях с кислородом сера, селен и теллур образуют вещества общей формулы ЭО, $ЭО_2$ и $ЭО_3$, в которых Э соответственно имеет степень окисления + 2, +4 и + 6.

Окислы типа $ЭО_2$ и $ЭО_3$ являются ангидридами соответствующих кислот: H_2SO_3, H_2SeO_3, H_2SO_4, H_2SeO_4 и т. д.

Наряду с общностью свойств элементов шестой главной подгруппы между ними имеются и существенные различия, связанные с возрастанием порядкового номера элемента, а следовательно, и увеличения радиуса атомов и числа энергетических уровней.

В атоме кислорода внешний слой является вторым от ядра, у атома серы — третьим, в атоме селена — четвертым, в атоме теллура — пятым и в атоме полония — шестым.

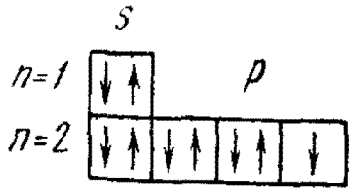
Вышеуказанное различие между элементами в подгруппе O — S — Se — Te — Po приводит к закономерному изменению физических и химических свойств их элементов: уменьшается сверху вниз сродство к электрону, т. е. понижается окислительная активность нейтральных атомов, растут восстановительные свойства, увеличиваются температуры плавления и кипения. При переходе от кислорода к полонию уменьшаются неметаллические свойства и возрастают металлические.

В данной подгруппе теплота газообразного водородистого соединения в *кдж/кмоль* (*ккал/моль*) соответственно равна:

H_2O	H_2S	H_2Se	H_2Te
286,79	20,93	—79,55	—146,54
(68,5)	(5)	(—19)	(—35)

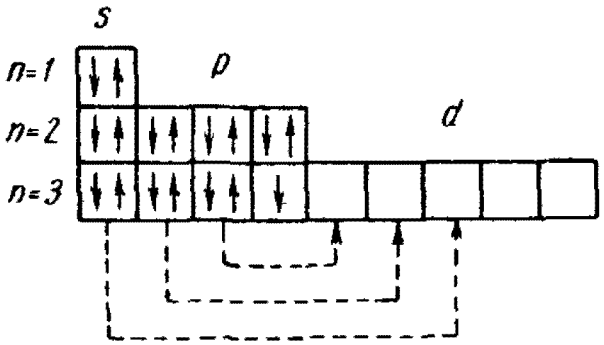
Эти данные показывают, что теплота газообразного водородистого соединения резко понижается, а следовательно, и прочность его сильно падает. Так, например, теллуроводород уже при комнатной температуре, подвергаясь реакции внутримолекулярного окисления — восстановления, разлагается на свои составные компоненты. Напротив, теплота образования кислородных соединений (и их химическая стойкость), например, для твердых окислов SeO_2 равна — 230,27 *кдж/кмоль* (— 55,00 *ккал/моль*), а для TeO_2 — 325,27 *кдж/кмоль* (— 77,6 *ккал/моль*), т. е. возрастает. Известно, что чем металличнее элемент, тем менее стойко его водородистое соединение и более стойко — кислородное.

У атома фтора семь электронов на внешней оболочке могут разместиться по четырем ячейкам единственным способом, при котором атом может присоединить еще только один электрон. У фтора при химических реакциях не происходит разъединения спаренных электронов.



$Z=9$ F $1s^2 2s^2 2p^5$

Электронная конфигурация атома хлора отличается от фтора:

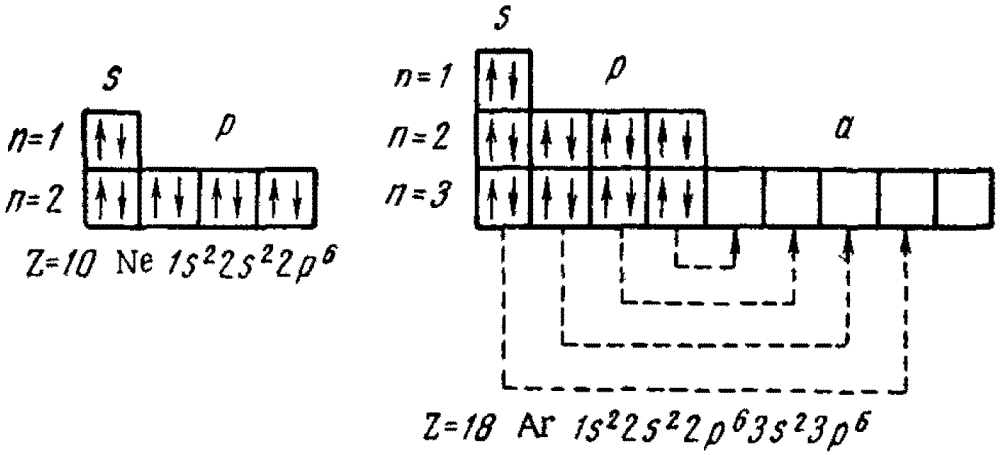


$Z=17$ Cl $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^5$

Атом хлора имеет свободные квантовые ячейки, поэтому (при частичном или полном распаривании электронов) проявляет переменную валентность 1, 3, 5, 7.

Подобное хлору распределение электронов по подуровням имеют и другие атомы элементов седьмой основной подгруппы: бром, иод и астат.

Атомы инертных элементов неон и аргон имеют следующее распределение электронов по уровням и подуровням:



$Z=10$ Ne $1s^2 2s^2 2p^6$

$Z=18$ Ar $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6$

Аналогично аргону, распределение электронов по уровням и подуровням имеют атомы криптона, ксенона и радона.

У атома неона (и гелия *s*-элемента) нет свободных ячеек (т. е. *d*-подуровня). Поэтому можно полагать, что ковалентные соединения

для неона (и гелия) невозможны. Напротив, для атомов аргона, криптона, ксенона и радона при соответствующем возбуждении появятся неспаренные электроны и может проявляться валентность 2, 4, 6 и 8.

***d*-Элементы** (элементы побочных подгрупп). У элементов побочных подгрупп (за исключением Mn, Zn, Tc, Ag, Cd и Hg) заполняется соседний с внешним уровнем *d*-подуровень. Иначе говоря, у *d*-элементов заполняются внутренние $(n-1)$ *d*-оболочки, где n — номер периода, в котором находится элемент. Во внешнем слое у них находится 2 электрона или реже 1 электрон (у палладия во внешнем слое их нет вследствие того, что оба *s*-электрона находятся на подуровне *d* соседнего уровня). Элементов этого типа 32.

d-Элементы проявляют различную валентность и степень окисления, так как в химических процессах у них участвуют не только электроны внешнего слоя, расположенные на подуровне ns^2 или, значительно реже, ns^1, но и часть электронов *nd*-подуровня. Поэтому, как правило, общее число валентных электронов наружного и соседнего с наружным слоем равно номеру группы. Так, например, в подгруппе скандия в возбужденном состоянии валентными электронами являются не только 2 электрона внешнего уровня (на *s*-подуровне), но и 1 электрон, расположенный на *d*-подуровне предпоследнего уровня (табл. 22—23).

В химических реакциях элементы подгруппы скандия действительно проявляют валентность и степень окисления + 3, соответствующую номеру группы.

У элементов седьмой и восьмой подгруппы Mn, Fe, Co, Ni валентными являются соответственно электроны, расположенные на подуровнях ... $3d^54s^2$, ...$3d^64s^2$, ...$3d^74s^2$, ...$3d^84s^2$. Поэтому они имеют много степеней окисления, например марганец + 7, +6, + 5, + 4, + 3, + 2.

Для некоторых *d*-элементов общее число валентных электронов из наружного и соседнего с наружным квантовым уровнем не равно номеру группы. Так, например, медь, серебро и золото находятся в I группе, но они могут проявлять степень окисления не только +1, но и + 2 и + 3. Из элементов VIII подгруппы только рутений и осмий проявляют высшую степень окисления + 8, у всех же других она меньше. Восстановительная активность *d*-элементов в подгруппах возрастает снизу вверх (за исключением подгруппы Sc — Ac).

Распределение электронов по подуровням изображают электронной формулой.

Так, например, атом Al находится в III периоде, а следовательно, имеет 3 квантовых уровня; электроны в атоме Al распределяются следующим образом: на первом квантовом уровне 2, на втором 8 и на третьем 3, т. е. 2)8)3) или по подуровням $1s^22s^22p^63s^23p^1$.

В электронных формулах цифры перед буквами обозначают главное квантовое число, а буква — побочное квантовое число или

Таблица 22

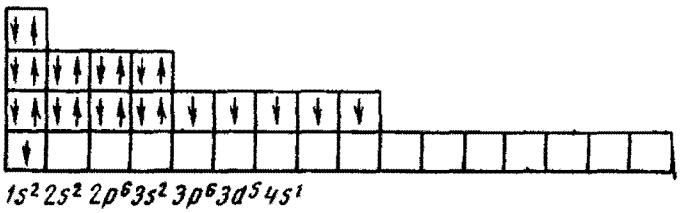
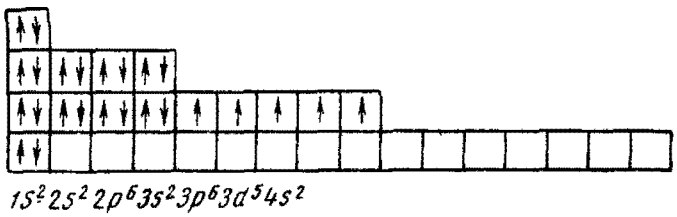
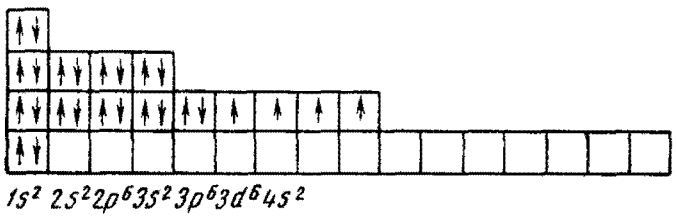
Число электроиов у *d*-элементов на *d*- и *s*- подуровнях

	Побочная подгруппа							
	III	IV	V	VI	VII	VIII	I	II
Число электронов на *d* и *s* подуровнях	d^1s^2	d^2s^2	d^3s^2	d^5s^1	d^5s^2	d^6s^2 d^7s^2 d^8s^2	$(d^{10})\,s^1$	$d^{10}s^2$
			d^4s^1	d^4s^2		d^7s^1 d^8s^1 d^{10}		
	или nd^1ns^2	nd^2ns^2	nd^3ns^2	nd^5ns^1	nd^5ns^2	d^6s^2 d^7s^2 d^9s^1	$nd^{10}ns^1$	$nd^{10}ns^2$
				nd^4ns^2		nd^0ns^2 nd^7ns^2 nd^8ns^2		
						nd^7ns^1 nd^8ns^1 nd^{10}		
						nd^6ns^2 nd^7ns^2 nd^0ns^1		

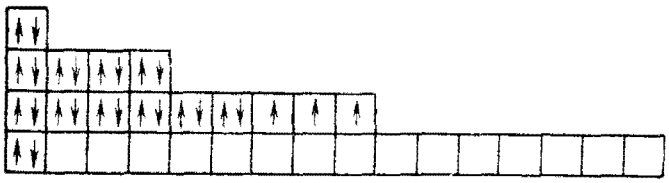
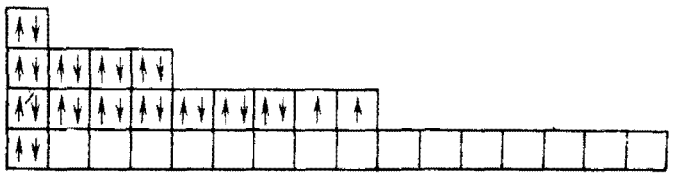
Таблица 23

Распределение электронов по энергетическим уровням и подуровням у некоторых *d*-элементов

Элемент	Период	Уровень энергии		Число электронов	Число ячеек n^2	Число электронов на уровнях и подуровнях			
		главное квантовое число n	буквенное обозначение			подуровни			
						s	*p*	*d*	*f*
21. Скандий Sc	IV	1	K	2	1				
		2	L	8	4				
		3	M	8+1	9				
		4	N	2	16				
						$1s^2\ 2s^2\ 2p^6\ 3s^2\ 3p^6\ 3d^1\ 4s^2$			
22. Титан Ti	IV	1	K	2	1				
		2	L	8	4				
		3	M	8+2	9				
		4	N	2	16				
						$1s^2\ 2s^2\ 2p^6\ 3s^2\ 3p^6\ 3d^2\ 4s^2$			
23. Ванадий V	IV	1	K	2	1				
		2	L	8	4				
		3	M	8+3	9				
		4	N	2	16				
						$1s^2\ 2s^2\ 2p^6\ 3s^2\ 3p^6\ 3d^3\ 4s^2$			

24. Хром Cr	IV	1 2 3 4	K L M N	2 8 8+5 1	1 4 9 16	 $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^5 4s^1$
25. Марганец Mn	IV	1 2 3 4	K L M N	2 8 8+5 2	1 4 9 16	 $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^5 4s^2$
26. Железо Fe	IV	1 2 3 4	K L M N	2 8 8+6 2	1 4 9 16	 $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^6 4s^2$

Продолжение табл. 23

Элемент	Период	Уровень энергии		Число электронов	Число ячеек n^2	Число электронов на уровнях и подуровнях			
		главное квантовое число n	буквенное обозначение			подуровни			
						s	p	d	f
27. Кобальт Co	IV	1	K	2	1				
		2	L	8	4				
		3	M	8 + 7	9				
		4	N	2	16				
									
						$1s^2\ 2s^2\ 2p^6\ 3s^2\ 3p^6\ 3d^7\ 4s^2$			
28. Никель Ni	IV	1	K	2	1				
		2	L	8	4				
		3	M	8 + 8	9				
		4	N	2	16				
									
						$1s^2\ 2s^2\ 2p^6\ 3s^2\ 3p^6\ 3d^8\ 4s^2$			

подуровень. Цифры вверху справа от букв s, p, d, f — число электронов на этих подуровнях.

Следовательно, и из электронной формулы для атома алюминия видно, что на первом энергетическом уровне имеется два s-электрона ($1s^2$); на втором — два s-электрона ($2s^2$) и шесть p-электронов ($2p^6$) и на третьем — два s-электрона ($3s^2$) и один p-электрон ($3p^1$).

Элемент № 36 относится к p-элементам. Напишем его электронную формулу. Он находится в IV периоде и, значит, имеет 4 электронных слоя.

Атом имеет следующее распределение электронов по квантовым слоям: $2)8)18)x) = 36$, откуда $x = 8$. Его электронная структура:

$$1s^2\,2s^2\,2p^6\,3s^2\,3p^6\,3d^{10}\,4s^2\,4p^6$$

Это элемент криптон Kr.

Дан элемент с $Z = 42$ и указано, что он относится к группе d-элементов. Требуется написать его электронную формулу. Элемент находится в 5-ом периоде и, следовательно, имеет 5 квантовых уровней, из которых на последнем уровне находится 1 электрон, а на предпоследнем $8 + x$ электронов. Отсюда заполнение квантовых уровней: $2)8)18)8 + x)2) = 42$, откуда $x = 5$. Электронная формула атома: $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{10} 4s^2 4p^6 4d^5 5s^1$. Это элемент молибден с металлическим характером и низшей степенью окисления 2; он может иметь и более высокую степень окисления (до 6) за счет еще 4 электронов предпоследнего уровня.

***f*-Элементы** (лантаноиды 58—71 и актиноиды 90—103). У лантаноидов пополняется электронами $4f$-подуровень, а у актиноидов $5f$-подуровень, т. е. в их атомах происходит заполнение $(n - 2)$ f-оболочек (третьего снаружи квантового уровня). На внешнем уровне у них имеется 2 электрона ($6s^2$ — у лантаноидов и $7s^2$ — у актиноидов); на предпоследнем уровне 8 ($5s^2 5p^6$ — у лантаноидов и $6s^2 6p^6$ — у актиноидов) или реже 9 ($5s^2 5p^6 5d^1$ — у лантаноидов и $6s^2 6p^6 6d^1$ — у актиноидов). Всего этих элементов 28 (14 лантаноидов и 14 актиноидов).

В табл. 24 показано заполнение $4f$-подуровня у лантаноидов и $5f$-подуровня у актиноидов.

У лантаноидов и актиноидов валентными являются 2 электрона s-подуровня внешнего уровня, 1 электрон d-подуровня соседнего с наружным квантовым уровнем и для некоторых из них ограниченное число f-электронов (табл. 25).

Для лантаноидов характерна валентность и степень окисления $+3$. Но Ce, Pr, Tb (и Dy) в некоторых соединениях проявляют степень окисления $+4$, так как кроме двух электронов с внешнего s-подуровня, отдают с $4f$-подуровня еще два электрона. Следовательно, f-электроны 4-го квантового уровня у них являются лабильными.

Элементы Sm, Eu, (Tu) и Yb в зависимости от условий могут проявлять степень окисления $+2$, отдавая 2 электрона с внешнего

Таблица 24

Лантаноиды

58. Ce ... $4f^2$ ... $6s^2$	59. Pr ... $4f^3$ ... $6s^2$	60. Nd ... $4f^4$ ... $6s^2$	61. Pm ... $4f^5$ ... $6s^2$	62. Sm ... $4f^6$ ... $6s^2$
63. Eu ... $4f^7$ ... $6s^2$	64. Gd ... $4f^7$ ... $5d^16s^2$	65. Tb ...$4f^9$ ... $6s^2$	66. Dy ... $4f^{10}$ ... $6s^2$	
67. Ho ... $4f^{11}$ ... $6s^2$	68. Er ... $4f^{12}$ ... $6s^2$	69. Tu ... $4f^{13}$ ... $6s^2$	70. Yb ... ($4f^{14}$) ... $6s^2$	
71. Lu ... $4f^{14}$ ... $5d^16s^2$				

Актиноиды

90. Th ... $6d^27s^2$	91. Pa ... $5f^2$ ... $6d^17s^2$	92. U ... $5f^3$ ... $6d^17s^2$		
93. Np ... $5f^4$ ... $6d^17s^2$	94. Pu ... $5f^6$ ... $7s^2$	95. Am ... $5f^7$ ... $7s^2$		
96. Cm ... $5f^7$ ... $6d^17s^2$	97. Bk (... $5f^8$ ... $6d^17s^2$)	98. Cf (... $5f^9$ ... $6d^17s^2$)		
99. Es (... $5f^{11}$ ... $7s^2$)	100. Fm (... $5f^{12}$ $7s^2$)	101. Md (... $5f^{13}$ ... $7s^2$)		
102. (No) (... $5f^{14}$ ... $7s^2$)	103. Lr (... $5f^{14}$ ... $6d^17s^2$)			

s-подуровня, или степень окисления + 3, отдавая 2 электрона с внешнего *s*- подуровня и 1 электрон с 4*f*-подуровня.

У Gd и Lu на внешнем квантовом уровне (*s*-подуровне) по 2 электрона, на предпоследнем квантовом уровне (8 + 1) электронов, а на *f*-подуровне по 7 и 14 электронов, этим объясняется, что их единственная степень окисления равна + 3.

Актиноиды проявляют различную валентность и степень окисления от + 2 до + 6.

Однако с увеличением порядкового номера характерная степень окисления вначале повышается от + 4 до + 6, а затем становится характерной + 3, как и у лантаноидов.

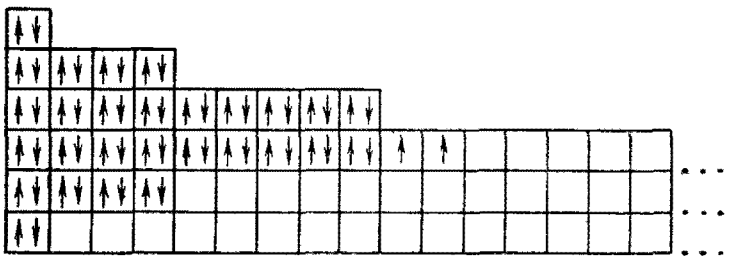
Подробные данные о степени окисления и валентности лантаноидов и актиноидов приведены в табл. 14 и 25.

Вступающие на *f*-подуровень первые электроны могут еще быть валентными (особенно у актиноидов), затем по мере его заполнения они становятся неактивными. При этом конфигурация с семью *f*-электронами f^7 (наполовину заполненная) обладает особой прочностью.

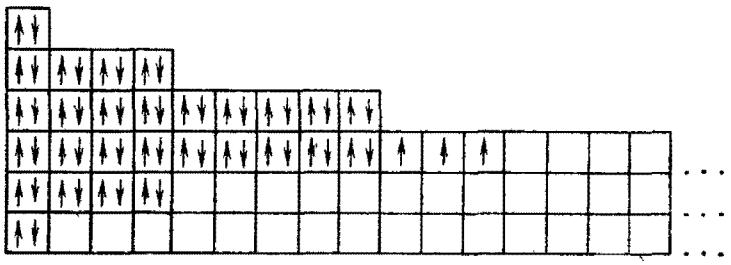
Таблица 25

Распределение электронов по энергетическим уровням и подуровням у некоторых *f*-элементов

Элемент	Период	Уровень энергии		Число электронов	Число ячеек n^2	Число электронов на уровнях и подуровнях			
		главное квантовое число n	буквенное обозначение			подуровни			
						s	*p*	*d*	*f*
58. Церий Ce	VI	1	K	2	1				
		2	L	8	4				
		3	M	18	9				
		4	N	18+2	16				
		5	O	8	25				
		6	P	2	36				
59. Празеодим Pr	VI	1	K	2	1				
		2	L	8	4				
		3	M	18	9				
		4	N	18+3	16				
		5	O	8	25				
		6	P	2	36				



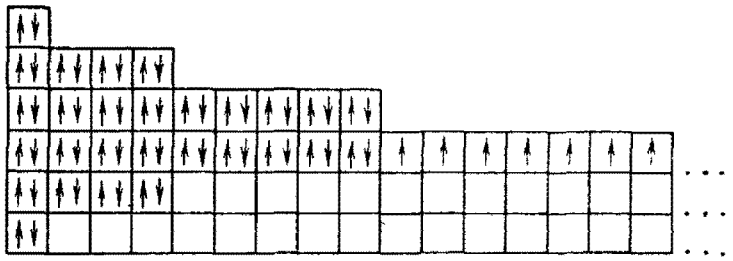
$1s^2\ 2s^2\ 2p^6\ 3s^2\ 3p^6\ 3d^{10}\ 4s^2\ 4p^6\ 4d^{10}\ 4f^2\ 5s^2\ 5p^6\ 6s^2$



$1s^2\ 2s^2\ 2p^6\ 3s^2\ 3p^6\ 3d^{10}\ 4s^2\ 4p^6\ 4d^{10}\ 4f^3\ 5s^2\ 5p^6\ 6s^2$

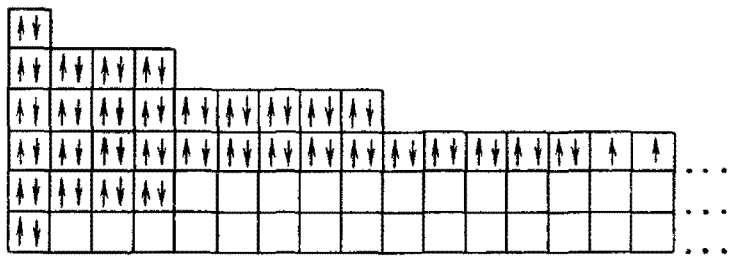
Продолжение табл. 25

Элемент	Период	Уровень энергии: главное квантовое число n	Уровень энергии: буквенное обозначение	Число электронов	Число ячеек n^2	Число электронов на уровнях и подуровнях: подуровни s	p	d	f
63. Европий Eu	VI	1	K	2	1				
		2	L	8	4				
		3	M	18	9				
		4	N	18 + 7	16				
		5	O	8	25				
		6	P	2	36				

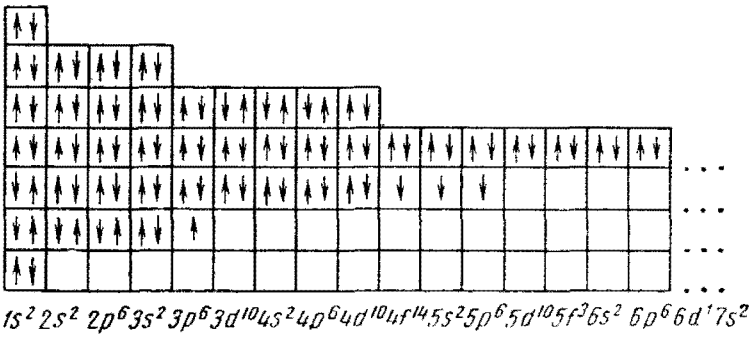
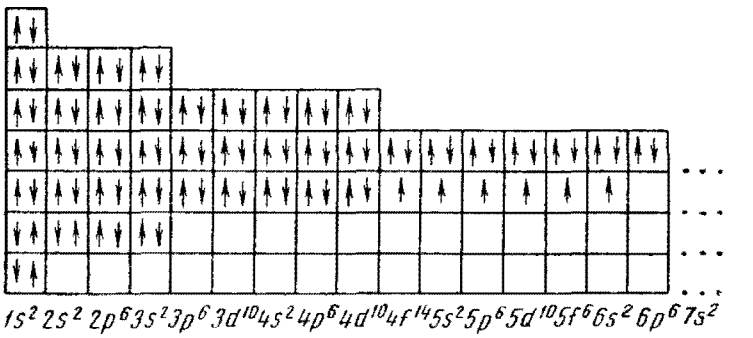


$1s^2\ 2s^2\ 2p^6\ 3s^2\ 3p^6\ 3d^{10}\ 4s^2\ 4p^6\ 4d^{10}\ 4f^7\ 5s^2\ 5p^6\ 6s^2$

Элемент	Период	Уровень энергии: главное квантовое число n	Уровень энергии: буквенное обозначение	Число электронов	Число ячеек n^2	Число электронов на уровнях и подуровнях: подуровни s	p	d	f
68. Эрбий Er	VI	1	K	2	1				
		2	L	8	4				
		3	M	18	9				
		4	N	18 + 12	16				
		5	O	8	25				
		6	P	2	36				



$1s^2\ 2s^2\ 2p^6\ 3s^2\ 3p^6\ 3d^{10}\ 4s^2\ 4p^6\ 4d^{10}\ 4f^{12}\ 5s^2\ 5p^6\ 6s^2$

92. Уран U	VII	1	K	2	1	
		2	L	8	4	
		3	M	18	9	
		4	N	32	16	
		5	O	18 + 3	25	
		6	P	8 + 1	36	
		7	Q	2	49	
94. Плутоний Pu	VII	1	K	2	1	
		2	L	8	4	
		3	M	18	9	
		4	N	32	16	
		5	O	18 + 6	25	
		6	P	8	36	
		7	Q	2	49	

Сверх семи первые f-электроны снова еще могут быть валентными, но по мере их увеличения становятся недеятельными. Электронная структура с f^{14} электронами (целиком заполненная f-группа) снова обладает особой прочностью. Поэтому гадолиний ($4f^75d^16s^2$), лютеций ($4f^{14}5d^16s^2$) и кюрий ($5f^76d^17s^2$) обладают особой устойчивостью в 3-валентном состоянии.

Лантаноиды отличаются высокой химической активностью. Как у лантаноидов, так и у актиноидов восстановительная активность по мере роста заряда ядра (и уменьшения радиуса атома) ослабевает. В этом же направлении уменьшается основной характер оксидов и гидроксидов. Причем у актиноидов эти свойства выражены ярче.

В атомах актиноидов заполняется 5f-подуровень и, следовательно, отстоит от ядра дальше, чем в атомах лантаноидов 4f-подуровень. Поэтому связь электронов 5f-подуровня с ядром слабее и они могут проявлять роль валентных электронов. По своим свойствам актиноиды, подобно лантаноидам, похожи друг на друга, но их различие между собой проявляется в большей степени.

Актиноиды должны быть более сильными восстановителями, нежели лантаноиды. Таким образом, у лантаноидов и актиноидов на наружном и втором снаружи квантовом уровне имеется почти одинаковое число электронов, чем и объясняется сходство свойств этих семейств. Кроме того, лантаноиды и актиноиды следует рассматривать как 14 подгрупп сходных элементов (один лантаноид и один актиноид), так как у них электронная структура трех наружных слоев почти идентична.

СТРОЕНИЕ ЯДРА

Знание строения ядра поможет нам глубже понимать и правильно писать уравнения ядерных реакций.

Ядро — это центральная, положительно заряженная часть атома, в которой сосредоточена почти вся его масса; заряд ядра определяет число и распределение электронов в электронной оболочке, порядковый номер элемента и физико-химические свойства.

Так, например, изобары $^{124}_{50}Sn$, $^{124}_{52}Te$, $^{124}_{54}Xe$ имеют одинаковые массовые числа, но различные заряды ядер и, следовательно, обладают различными свойствами.

Поэтому в настоящее время периодический закон Д. И. Менделеева формулируется следующим образом: *свойства элементов, а также формы и свойства их соединений находятся в периодической зависимости от величины заряда ядра их атомов.*

Индивидуальность атома сохраняется до тех пор, пока сохраняется целость его ядра. Атом может потерять несколько электронов или может приобрести определенное количество электронов, но основная его индивидуальность при этом сохраняется. При измеиении состава ядра изменяется и характер атома.

Размеры ядер атомов химических элементов несколько различаются между собой, но в среднем их радиус близок к величине 10^{-13} *см*. Радиус атомов примерно составляет 10^{-8} *см* (в 100 000 раз больше).

Масса электрона очень мала и большая часть массы атома (0,999) сосредоточена в его ядре, а так как масса является мерой энергии, то в ядре сосредоточена почти вся энергия атома. Необходимо отметить огромную плотность вещества в ядре — около $1{,}4 \cdot 10^{14}$ *г/см*^{3}, причем плотность ядер всех атомов примерно одинакова.

Сложность ядра впервые с очевидностью обнаружилась в явлениях естественной радиоактивности. Было установлено, что некоторые, наиболее тяжелые, элементы периодической системы с порядковым иомером 84 и более самопроизвольно разлагаются, непрерывно выделяя какое-то излучение. Опыты показали, что под воздействием магнитного или электрического поля в этом излучении можно обнаружить 3 части:

1) альфа-лучи — поток тяжелых α-частиц, которые представляют собой ядра гелия с зарядом + 2 и массовым числом 4, летящие со скоростью около 20 000 *км/сек*;

2) бета-лучи — электроны ($\bar{e}$ или $\bar{\beta}$), легкие, отрицательно заряженные частицы, летящие со скоростью около 270 000 *км/сек*;

3) гамма-лучи (γ) — обычные электромагнитные волны с длиной волны меньше, чем у рентгеновских лучей.

Искусственная радиоактивность (открытая И. Кюри и Ф. Жолио-Кюри в 1934 г.) вполне аналогична естественной, но наводится благодаря облучению того или иного элемента. При искусственной радиоактивности очень часто вместо электрона вылетает позитрон.

В 1932 г. советские ученые Д. Д. Иваненко и Е. Н. Гапон предложили протонно-нейтронную теорию строения ядра, которая получила всеобщее признание. Согласно этой теории, все ядра состоят из протонов и нейтронов (см. приложение 7). Число протонов в ядре равно порядковому номеру элемента в периодической системе (Z); общая сумма протонов и нейтронов в ядре (общее число нуклонов) равно массовому числу (A) каждого изотопа данного элемента; число нейтронов (N) в ядре равно разности массового числа и числа протонов: N (число нейтронов) = A (массовое число) — Z (число протонов).

Ядра принято обозначать так: слева от символа элемента внизу пишут порядковый номер элемента, т. е. заряд ядра, а вверху массовое число атома, например:

$$^{16}_{8}\mathrm{O}, \quad ^{23}_{11}\mathrm{Na}, \quad ^{238}_{92}\mathrm{U}$$

Соотношение между числом нейтронов и числом протонов $\left(\frac{N}{Z}\right)$ несколько изменяется с изменением величины Z в сторону увеличения числа нейтронов, колеблясь около 1 для первых 20 более легких элементов периодической системы (за исключением более легкого изотопа водорода, у которого имеется только 1 протон и нет нейтро-

нов), а затем с 21 элемента постепенно увеличиваясь и доходя до 1,6 у тяжелого элемента урана, у которого 92 протона и 146 нейтронов.

Однако по мере увеличения числа протонов в ядре и нарастания сил отталкивания между ними, начиная с 84-го элемента, ядра атомов становятся неустойчивыми (радиоактивными).

Для устойчивости ядра необходимо, чтобы отношение числа нейтронов к числу протонов в каждом конкретном случае находилось в определенных пределах. Если эти пределы нарушаются так, что протонов становится больше, чем полагается, то ядро становится радиоактивным и перестраивается, выбрасывая положительно заряженные частицы (позитроны или α-частицы). Точно так же, если в ядре слишком много нейтронов, то ядро становится неустойчивым и перестраивается, выбрасывая электроны. Очевидно, выбрасывание электрона происходит в момент превращения в ядре нейтрона в протон, а выбрасывание позитрона — за счет превращения протона в нейтрон.

В настоящее время считают, что протон и нейтрон — это два различных состояния одной и той же частицы, и взаимопревращение их происходит по следующим схемам:

$$\text{нейтрон} \rightleftarrows \text{протон} + \text{электрон} + \text{антинейтрино}$$

$$n \rightleftarrows p + \bar{e}\,(\bar{\beta}) + \bar{\nu}$$

$$\text{протон} \rightleftarrows \text{нейтрон} + \text{позитрон} + \text{нейтрино}$$

$$p \rightleftarrows n + e^{+}\,(\beta^{+}) + \nu$$

Следовательно, выбрасывание электронов радиоактивными элементами можно объяснить тем, что один из нейтронов, входящих в состав ядра, превращается в протон, электрон и антинейтрино, при этом две последние частицы вылетают наружу, а заряд ядра увеличивается на единицу.

В действительности, процессы по вышеуказанным схемам протекают более сложно.

Ядра атомов обладают очень большой прочностью.

Ядра любого атома состоят из определенного числа протонов и нейтронов. Если подсчитать массу протонов и нейтронов в ядре и сравнить ее с фактической (экспериментально определяемой) массой ядра, то получается некоторая разница в массе — «дефект массы» Δm:

$$\Delta m = ZM_p + (A - Z)\,M_n - M_{\text{ядра}},$$

где Z — число протонов; M_p — масса протона; $(A - Z)$ — число нейтронов; M_n — масса нейтрона; $M_{\text{ядра}}$ — масса ядра.

Произведем расчет для ядра гелия, которое состоит из двух протонов и двух нейтронов.

Масса двух протонов $1{,}00757 \cdot 2 = 2{,}01514$; масса двух нейтронов $1{,}00893 \cdot 2 = 2{,}01786$. Отсюда дефект массы $\Delta m = 2{,}01514 + 2{,}01786 - 4{,}00260 = 0{,}03040$. Эту убыль (уменьшение) массы при соединении свободных частиц в целостную связанную систему и называют дефектом массы.

Закон взаимосвязи массы и энергии выражается, как известно, формулой $E = mc^2$, где E — энергия в *эрг*, m — масса в *г*, c — скорость света ($3 \cdot 10^{10}$ *см/сек*). Отсюда, подставив в приведенную формулу 0,03040 *г* массы, получим $2{,}7 \cdot 10^{19}$ *эрг* или $6{,}46 \cdot 10^{8}$ *ккал*.

Следовательно, дефект массы, происходящий при образовании 4 *г* атомных ядер гелия, должен сопровождаться выделением огромного количества энергии.

Энергия, которая выделилась при образовании ядра, называется энергией связи данного ядра ($E_{св}$). Если эту энергию связи отнести к 1 нуклону $\left(\frac{E_{св}}{A}\right)$, то получится так называемая удельная (средняя) энергия связи, которая показывает прочность связи нуклонов в данном ядре. Эту энергию нужно затратить, чтобы вырвать нуклон из ядра.

На сложную структуру ядра указывает факт существования изомерии искусственных радиоактивных ядер, открытый советским физиком И. В. Курчатовым.

Изомерия ядер выражается в том, что некоторые ядра, имеющие один и тот же заряд и одну и ту же массу, имеют в то же время разную продолжительность жизни.

Например, искусственный изотоп ^{80}Br существует в двух изомерных формах: одна, обладающая бета-радиоактивностью, имеет период полураспада 18 *мин*; другая, испускающая γ-лучи, имеет период полураспада 4,5 *ч*; при этом вторая форма за счет γ-излучения переходит в первую.

Одна из структурных моделей ядра, предложенная Я. И. Френкелем и Н. Бором, называемая капельной моделью, основывается на аналогии ядерного вещества с каплей очень плотной жидкости. Эта аналогия оказалась довольно полезной и хорошо объясняет целый ряд особенностей ядер (в частности, деления атомных ядер), но все-таки еще многих свойств ядра она объяснить не может.

Существует и другая модель ядра, так называемая оболочечная модель ядра. Согласно этой модели, протоны и нейтроны последовательно, независимо друг от друга, заполняют наиболее низкие энергетические уровни ядерных оболочек, подобно тому, как электроны в атоме заполняют электронные оболочки. Ядра с заполненными протонными и нейтронными оболочками обладают наиболее устойчивой структурой.

Особенно высокой стабильностью отличаются ядра с числом нуклонов 2, 8, 20, 82 и 126.

Указанные числа получили название «магических». Если в ядре количество нуклонов равно одному из этих чисел, то в нем оболочки

заполнены и оно исключительно прочно. Ядра с магическим числом нуклонов широко распространены во Вселенной.

Оболочечная модель ядра лучше объясняет свойства ядра в нормальном (невозбужденном) состоянии; капельная модель лучше объясняет свойства ядер в возбужденном состоянии.

Предложена обобщенная (коллективная) модель ядра. Она учитывает не только индивидуальные для отдельных нуклонов, но и коллективные для всего ядра движения частиц и их совокупности. Движение и изменение состояния отдельных нуклонов передается всем ядерным частицам, что приводит к колебаниям поверхности ядра и вызывает его деформацию. Последняя приводит к резкому изменению свойств ядра и нарушению количественных характеристик, отражающих состояние ядерной симметрии.

Эта модель позволила объяснить такие особенности деления тяжелых ядер, которые были непонятны с точки зрения капельной модели ядра.

Ядерные силы. В состав ядра входят, как мы знаем, положительно заряженные протоны, которые должны были бы отталкиваться между собою, а между тем ядра являются образованиями очень прочными. Какие же силы придают такую большую прочность ядру?

Ясно, что, кроме электростатических сил отталкивания, в ядре должны существовать еще и какие-то большие силы притяжения. Природа этих сил еще не изучена с достаточной полнотой, и мы называем их ядерными силами. Однако совершенно ясно, что это не силы тяготения (эти силы слишком слабы) и не силы электрические.

Особенностью ядерных сил является то, что они имеют очень большую величину — в сотни тысяч раз больше сил, удерживающих атомы в молекуле. В то же время они имеют очень малый радиус действия. Если химические силы действуют на расстоянии 10^{-8} *см*, то ядерные силы могут действовать только на расстоянии $2 \cdot 10^{-13}$ *см*, вследствие чего нуклон хорошо взаимодействует только со своими ближайшими соседями.

Ядерные силы действуют примерно одинаково для любой пары нуклонов.

Как же осуществляется взаимодействие нуклонов в ядре?

В настоящее время существует мезонная теория ядерных сил. По этой теории ядерные силы относятся к типу обменных сил и в этом отношении несколько напоминают химические силы и, в частности, ковалентную связь.

Ковалентная связь, как известно, осуществляется тем, что пара электронов является общей для двух атомов и что атомы связываются между собою путем как бы взаимного «обмена» своими электронами, попеременно принадлежащим то одному, то другому атому.

Мы уже указывали, что в ядре протон и нейтрон характеризуются своей взаимопревращаемостью. Нейтрон, испуская электрон и антинейтрино, превращается в протон. Естественно было предположить, что в результате такой взаимопревращаемости нуклонов осу-

ществляются ядерные силы между нуклонами: нейтрон испускает электрон и антинейтрино и превращается в протон, и далее все начинается сначала. Таким образом, находящиеся все время в процессе передачи электрон и антинейтрино связывают, как бы склеивают между собою протоны и нейтроны.

Однако расчеты показали, что ядерные силы, возникающие при таком обмене, слишком слабы по сравнению с опытными данными. Поэтому в 1936 г. японский физик Юкава предположил, что в обмене между нуклонами должны участвовать какие-то особые частицы (в то время еще неизвестные) и вычислил массу этих частиц.

Позднее, в 1947 г., такие частицы были открыты в космических лучах и были названы пи-мезонами.

Пи-мезоны крайне неустойчивы (время их существования около одной стомиллионной доли секунды) и могут распадаться в конечном итоге на электрон (или позитрон) и нейтрино.

В непрерывном обмене пи-мезонами, колеблющимися между нуклонами ядра, и заключается сущность внутриядерных сил.

Схемы взаимного перехода элементарных частиц можно представить так:

а) $\pi^- \to \mu^- + \tilde{\nu}$	а) $\pi^+ \to \mu^+ + \nu$
б) $\mu^- \to e^- + \nu + \tilde{\nu}$	б) $\mu^+ \to e^+ + \nu + \tilde{\nu}$
в) $p + e^- + \tilde{\nu} \to n$	в) $n + e^+ + \nu \to p$

Ядерные реакции *. При химических реакциях взаимодействуют между собою атомы и молекулы, но ядра атомов остаются без изменения.

Реакции, при которых происходят превращения атомных ядер, обусловленные их взаимодействием с элементарными частицами или друг с другом, называются ядерными.

Первые естественные ядерные реакции наблюдались в явлениях естественной радиоактивности. В этих случаях при самопроизвольном испускании α-частицы ядро уменьшает свою массу на 4 единицы и теряет два положительных заряда, т. е. превращается в новый элемент с порядковым номером на две единицы меньше.

При испускании β^--лучей (электронов) ядро не изменяет своей массы, но превращается в новый элемент с порядковым номером на единицу больше (правило сдвига).

Первой искусственной ядерной реакцией была реакция превращения азота в кислород, проведенная Резерфордом в 1919 г.

Как же осуществляются ядерные реакции?

Они происходят при столкновении быстрых частиц (с большой энергией) с ядром и сопровождаются их изменением (при этом часто

---

* См. В. И. Гольданский. Ядерные реакции и методы их осуществления. Изд-во «Знание», М., 1955.

происходит испускание фотонов). Протекание ядерной реакции складывается из двух фаз. На первой фазе происходит захват частицы (вместе с ее энергией) и ядро переходит в возбужденное состояние с нарушением нормального отношения его составных частей и с избытком внутренней энергии.

Возбужденное состояние длится около 10^{-13} и более секунд. За ним следует вторая фаза — стабилизация ядра, т. е. освобождение от избыточной энергии и переход в более устойчивое состояние. Это может произойти двумя путями: или испусканием энергии в виде фотонов (γ-излучение), или выбрасыванием соответствующей частицы.

В настоящее время существует много различных методов, с помощью которых можно зарегистрировать отдельные частицы и даже иметь сведения о массе, заряде и энергии этих частиц. Так, например, счетчики Гейгера разных типов применяются для счета α- и β^--частиц и γ-лучей.

Для наблюдения ядерных частиц широко применяется также камера Вильсона и толстослойные фотоэмульсии.

Большую помощь в анализе результатов ядерных реакций нередко оказывает радиохимия (химия радиоактивных изотопов), позволяющая определить, ядра каких именно элементов возникают в результате ядерных превращений.

С первых шагов исследований ядерных реакций было очевидно, что сущность их состоит в изменении состава и строения атомных ядер под воздействием бомбардировки ядерными частицами.

Изучены основные закономерности ядерных реакций в зависимости от энергии и природы бомбардирующих частиц и порядковых номеров ядер-мишеней.

Как и при обычных химических реакциях, при ядерных реакциях происходит либо выделение энергии и массы, либо их поглощение.

Ядерные реакции, в которых сумма масс полученных продуктов меньше суммы масс исходных ядер, а кинетическая энергия продуктов больше кинетической энергии исходных, называются экзотермическими, т. е. идущими с выделением тепла (энергии).

Так, например, ядерная реакция α-частицы с бериллием

$$^{9}_{4}\mathrm{Be} + {}^{4}_{2}\mathrm{He} \rightarrow {}^{12}_{6}\mathrm{C} + {}^{1}_{0}n$$

сопровождается выделением энергии в 5,6 *Мэв*.

Кинетическая энергия ядра углерода и нейтрона на 5,6 *Мэв* больше кинетической энергии ядра бериллия и α-частицы. В данном случае происходит освобождение скрытой ядерной энергии — переход ее в кинетическую.

Ядерные реакции, в которых массы полученных продуктов больше масс исходных ядер, а кинетическая энергия меньше, называются эндотермическими, т. е. протекающими с поглощением тепла (энергии).

Реакция α-частицы с азотом с образованием протона и кислорода является эндотермической.

Сумма энергий ядра кислорода и протона меньше кинетической энергии исходных ядер на величину 1,2 *Мэв*. В данной реакции происходит превращение кинетической энергии в ядерную.

Написание уравнений ядерных реакций. Основными характеристиками ядра являются две величины: его заряд и его массовое число. Поэтому ядро и изображается обычно химическим символом с этими характеристиками, например:

$$^{4}_{2}\mathrm{He},\ ^{23}_{11}\mathrm{Na},\ ^{27}_{13}\mathrm{Al}\ \text{и т. д.}$$

Точно так же изображаются и отдельные частицы, например:

$$^{1}_{1}p\ (\text{протон}),\ ^{1}_{0}n\ (\text{нейтрон}),\ ^{2}_{1}d\ (\text{дейтрон})\ \text{и другие.}$$

Индексы вверху означают массовые числа ядер, равные сумме чисел протонов и нейтронов, а индексы внизу — атомные номера ядер (числа протонов в ядре), равные порядковому номеру элементов.

Как же химически записать уравнение ядерной реакции?

В левой части уравнения пишут исходные вещества, а в правой — конечные продукты. Между правой и левой частями уравнения ставят стрелку.

Тепловые эффекты ядерных реакций в миллионы раз превышают тепловые эффекты химических реакций и достигают десятков и даже сотен миллионов электронвольт (1 *эв* = $1{,}60207 \cdot 10^{-19}$ *дж*).

При ядерных реакциях происходит изменение состава ядер, и, следовательно, происходит превращение одних атомов в другие, поэтому применяемая при химических реакциях система проверки правильности написанного уравнения реакции по количеству атомов каждого элемента здесь уже непригодна и должна быть заменена другим приемом.

Уравнение ядерной реакций является правильным, если в правой и левой его половинах соблюдается равенство, общего массового числа и равенство общего числа зарядов. Это правило почти полностью совпадает с правилом проверки правильности ионного уравнения. Например, уравнение:

$$5Fe^{2+} + MnO_4^- + 8H^+ = 5Fe^{3+} + Mn^{2+} + 4H_2O$$

написано правильно, ибо в нем слева и справа числа атомов каждого элемента и числа зарядов равны.

Уравнение

$$Fe^{2+} + MnO_4^- + 8H^+ = Fe^{3+} + Mn^{2+} + 4H_2O$$

написано неправильно, ибо в нем равны числа атомов каждого элемента, но нет равенства зарядов.

Напишем несколько уравнений ядерных реакций и прежде всего уравнение реакции Резерфорда. Он бомбардировал азот α-части-

цами (т. е. ядрами гелия); при этом получались протоны и ядра какого-то другого вещества.

Течение этой реакции выразится следующим уравнением:

$$^{14}_{7}\mathrm{N} + {}^{4}_{2}\mathrm{He} \rightarrow {}^{1}_{1}p + {}^{17}_{8}\mathrm{X}$$

Но ядро с зарядом 8 есть ядро кислорода. В окончательном виде уравнение реакции запишется так:

$$^{14}_{7}\mathrm{N} + {}^{4}_{2}\mathrm{He} \rightarrow {}^{1}_{1}p + {}^{17}_{8}\mathrm{O}$$

Уравнение написано правильно, так как сумма массовых чисел в левой половине (14 + 4) равна сумме массовых чисел в правой половине (17 + 1) и сумма зарядов в левой половине (7 + 2) равна сумме зарядов в правой половине (8 + 1).

Рассмотрим еще несколько примеров ядерных реакций:

1. При действии α-частицы на бериллий выделяются нейтроны. Уравнение этой реакции запишется так:

$$^{9}_{4}\mathrm{Be} + {}^{4}_{2}\mathrm{He} \rightarrow {}^{12}_{6}\mathrm{C} + {}^{1}_{0}n$$

(реакция открытия нейтрона).

2. При действии α-частицы на серу выделяется дейтрон (ядро дейтерия). Уравнение реакции надо записать так:

$$^{32}_{16}\mathrm{S} + {}^{4}_{2}\mathrm{He} \rightarrow {}^{2}_{1}d + {}^{34}_{17}\mathrm{Cl}$$

3. При действии дейтронов на серу выделяются α-частицы. Уравнение реакции:

$$^{32}_{16}\mathrm{S} + {}^{2}_{1}d \rightarrow {}^{4}_{2}\mathrm{He} + {}^{30}_{15}p$$

Для написания уравнения ядерной реакции пользуются периодической системой Д. И. Менделеева, чтобы по порядковому номеру определить название элемента (и наоборот, по названию элемента найти порядковый номер).

Чтобы написать уравнение ядерной реакции, мы должны знать, кроме исходных веществ, хотя бы один конечный продукт из двух.

Уравнение ядерной реакции часто пишут сокращенно, причем сперва пишется взятое для реакции ядро, затем рядом в скобках вначале действующая частица, а затем выделяющаяся частица и, наконец, после скобки, получающееся ядро. В сокращенной записи индексы внизу не пишут, так как заряды ядер заданы химическими символами.

Приведем примеры полных уравнений ядерных реакций и в сокращенной записи.

Полное уравнение	Сокращенная запись
$^{14}_{7}\mathrm{N} + {}^{4}_{2}\mathrm{He} \rightarrow {}^{1}_{1}\mathrm{H} + {}^{17}_{8}\mathrm{O}$	$^{14}\mathrm{N}\,(\alpha,\ p)^{17}\mathrm{O}$
$^{9}_{4}\mathrm{Be} + {}^{2}_{1}d \rightarrow {}^{4}_{0}n + {}^{10}_{5}\mathrm{B}$	$^{9}\mathrm{Be}\,(d,\ n)^{10}\,\mathrm{B}$
$^{27}_{13}\mathrm{Al} + {}^{1}_{1}p \rightarrow {}^{28}_{14}\mathrm{Si} + \gamma$	$^{27}\mathrm{Al}\,(p,\ \gamma)^{28}\,\mathrm{Si}$

Для осуществления химической реакции необходимо сближение атомов или молекул до расстояния порядка размеров атомов ($\sim 10^{-8}$ *см*), при котором может произойти взаимодействие их электронных оболочек. Электростатические силы, связывающие атомы в различных химических соединениях, в миллионы раз меньше ядерных сил. Во столько же раз энергия, выделяющаяся при ядерных реакциях, больше энергии химических реакций.

Чтобы вызвать ядерную реакцию, необходимо сообщить ядрам такую энергию, при которой они смогут преодолеть электростатическое отталкивание и сблизиться друг с другом на расстояния порядка 10^{-12}—10^{-13} *см*, при которых происходит взаимодействие, обусловленное ядерными силами, действующими между нуклонами.

Ниже приводим типы некоторых ядерных реакций (табл. 26).

Огромное количество энергии (называемой ядерной или атомной) находится в ядре в скрытом состоянии. Практическое использование ядерных реакций для освобождения ядерной энергии очень долго оставалось невыгодным из-за малой вероятности удачных попаданий. Однако в 1939 г. наступил новый этап в развитии ядерной физики в связи с открытием деления ядер урана под действием нейтронов.

Ядро урана захватывает нейтрон и распадается на два больших осколка. Происходит, таким образом, совершенно новый вид ядерных превращений — так называемое деление ядер урана.

Очень быстро была установлена химическая природа этих осколков — они оказались радиоактивными изотопами элементов середины периодической системы. Величина этих осколков может быть различной, но сумма их зарядов должна быть равна 92 (заряду ядра урана). Как правило, обычно происходит асимметричное деление ядра, т. е. один осколок несколько тяжелее другого. Чаще всего встречаются такие комбинации осколков: барий + криптон; цезий + рубидий; лантан + бром и др.

Деление ядра урана на два массивных осколка сопровождается выделением большого количества энергии. При полном делении 1*кг* урана-235 выделяется около $1{,}8 \cdot 10^{10}$ *ккал* или 20 миллионов киловатт-часов, что равно энергии, выделяющейся при взрыве 20000 *т* тротила.

Особенностью этой реакции, как показал Жолио-Кюри, является то, что из ядра одновременно вылетает 2—3 нейтрона:

$$^{235}_{92}\mathrm{U} + {}^{1}_{0}n \rightarrow \text{I осколок} + \text{II осколок} + (2-3)\,{}^{1}_{0}n$$

или

$$^{235}_{92}\mathrm{U} + {}^{1}_{0}n = {}^{A^{\mathrm{I}}}_{Z^{\mathrm{I}}}\mathrm{X} + {}^{A^{\mathrm{II}}}_{Z^{\mathrm{II}}}\mathrm{Y} + 3\,[{}^{1}_{0}n] + E,$$

где $Z^{\mathrm{I}} + Z^{\mathrm{II}} = 92$, $A^{\mathrm{I}} + A^{\mathrm{II}} + 3 = 236$. Z^{I} и Z^{II} могут меняться от 30 до 65, A^{I} и A^{II} — от 72 до 162.

Вылетевшие нейтроны в свою очередь способны вызвать деление новых ядер урана, начав цепную реакцию.

Типы некоторых ядерных реакций *

Тип реакции	Частицы, употребляемые для бомбардировки	Частицы, получаемые в результате реакции	Примеры	Примечание
$\alpha - p$	α-частица	протон	$^{10}_{5}B + ^{4}_{2}He \rightarrow ^{13}_{6}C + ^{1}_{1}H$	В зависимости от применяемого снаряда и получаемого осколка эти реакции делятся на большое число типов: $\alpha - p$ (α, p) альфа-пэ, $\alpha - n$ (α, n) альфа-эн и т. д.
$\alpha - n$	α-частица	нейтрон	$^{2}_{1}D + ^{4}_{2}He \rightarrow ^{1}_{1}H + ^{1}_{0}n + ^{4}_{2}He$	
$p - \alpha$	протон	α-частица	$^{7}_{3}Li + ^{1}_{1}H \rightarrow 2^{4}_{2}He$	
$p - d$	протон	дейтрон	$^{9}_{4}Be + ^{1}_{1}H \rightarrow ^{8}_{4}Be + ^{2}_{1}D$	
$p - \gamma$	протон	квант $h\nu$	$^{27}_{13}Al + ^{1}_{1}H \rightarrow ^{28}_{11}Si + h\nu$	В реакциях этого типа протон захватывается ядрами и испускается квант энергии
$p - n$	протон	нейтрон	$^{18}_{8}O + ^{1}_{1}H \rightarrow ^{18}_{9}F + ^{1}_{0}n$	Реакциями этого типа получено много радиоактивных изотопов
$d - \alpha$	дейтрон	α-частица	$^{6}_{3}Li + ^{2}_{1}D \rightarrow 2^{4}_{2}He$	
$d - p$	дейтрон	протон	$^{2}_{1}D + ^{2}_{1}D \rightarrow ^{3}_{1}H + ^{1}_{1}H$	В результате этой реакции получается радиоактивный изотоп водорода—тритий
$d - p, \alpha$	дейтрон	протон и α-частица	$^{197}_{79}Au + ^{2}_{1}D \rightarrow ^{194}_{77}Ir + ^{1}_{1}H + ^{4}_{2}He$	
$d - n$	дейтрон	нейтрон	$^{9}_{4}Be + ^{2}_{1}D \rightarrow ^{10}_{5}B + ^{1}_{0}n$	Один из наиболее часто применяемых методов получения нейтронов
$n - \alpha$	нейтрон	α-частица	$^{6}_{3}Li + ^{1}_{0}n \rightarrow ^{3}_{1}H + ^{4}_{2}He$	
$n - p$	нейтрон	протон	$^{10}_{5}B + ^{1}_{0}n \rightarrow ^{3}_{1}H + 2^{4}_{2}He$	
$n - \gamma$	нейтрон	квант $h\nu$	$^{238}_{92}U + ^{1}_{0}n \rightarrow ^{239}_{92}U + h\nu$	
$n - 2n$	нейтрон	нейтроны	$^{63}_{29}Cu + ^{1}_{0}n \rightarrow ^{64}_{29}Cu^* \rightarrow$ $\rightarrow ^{63}_{29}Cu^* + ^{1}_{0}n \rightarrow$ $\rightarrow ^{62}_{29}Cu^* + 2^{1}_{0}n \rightarrow$ $\rightarrow ^{61}_{29}Cu + 3^{1}_{0}n$	Реакции этого типа с устойчивыми ядрами идут лишь под действием нейтронов больших энергий. Значок * обозначает возбужденное ядро
$n - 3n$				

* Н. П. Коржев. Справочник по химии. Учпедгиз, 1958.

Цепная реакция, раз начавшись, может продолжаться самопроизвольно лавинообразно и с нарастающей скоростью.

Для того чтобы цепная реакция могла иметь место, необходимо, чтобы уран был очищен от примесей и его было бы достаточное количество. Наименьшее количество урана, при котором возможна цепная ядерная реакция, называется критической массой. Если количество урана меньше критической массы, то цепной процесс деления ядер может прекратиться; при слишком большой массе урана цепная реакция, если ее не регулировать, может, постепенно ускоряясь, принять характер взрыва.

Кроме урана-235, совершенно аналогичное деление ядер способны также давать плутоний-239 и уран-233. Сырьем для плутония служит уран-238 по реакциям:

$$^{238}_{92}\mathrm{U} + {}^{1}_{0}n \rightarrow {}^{239}_{92}\mathrm{U} + \gamma$$

$$^{239}_{92}\mathrm{U} \xrightarrow[23{,}5\ мин]{\beta^-} {}^{239}_{93}\mathrm{Np}$$

$$^{239}_{93}\mathrm{Up} \xrightarrow[2{,}3\ дня]{\beta^-} {}^{239}_{94}\mathrm{Pu}$$

Сырьем для урана-233 служит торий:

$$^{232}_{90}\mathrm{Th} + {}^{1}_{0}n \rightarrow {}^{233}_{90}\mathrm{Th} + \gamma$$

$$^{233}_{90}\mathrm{Th} \xrightarrow[23{,}5\ мин]{\beta^-} {}^{233}_{91}\mathrm{Pa}$$

$$^{233}_{91}\mathrm{Pa} \xrightarrow[27{,}4\ дня]{\beta^-} {}^{233}_{92}\mathrm{U}$$

В настоящее время ядерная энергия уже входит в практический обиход.

27 июня 1954 г. в СССР была пущена первая в мире электростанция в 5000 *квт*, работающая на ядерной энергии, и эту дату надо считать датой рождения новой области энергетики — ядерной энергетики.

Реактор для получения энергии (урановый котел) загружается ураном, обогащенным до 5% ураном-235. Расход горючего — 30 *г* урана в сутки.

В конце 1957 г. был спущен на воду первый в мире атомный ледокол «Ленин», предназначенный для плавания в районах Арктики.

К известным уже до настоящего времени видам энергии: механической, тепловой, химической, электрической и другим прибавился новый вид энергии — ядерная энергия.

Ядерная энергия обладает большой концентрированностью. При пробеге автомобиля «Победа» в 100 000 *км* двигатель его расходует 10—11 *т* бензина, а атомный двигатель той же мощности и при том же пробеге израсходует всего лишь 6 *г* урана.

Второй важной особенностью ядерной энергии является радиоактивность: распадающиеся атомы благодаря своей радиоактивности с помощью соответствующих приборов легко могут быть обнаружены, поэтому их называют «мечеными атомами». Меченые атомы

очень широко применяются в качестве радиоактивных индикаторов, для самых разнообразных целей в научных исследованиях, в промышленности, в сельском хозяйстве, химии, медицине, биологии и других областях.

В последнее время внимание физиков и энергетиков сосредоточено на разработке термоядерных реакций, происходящих при сверхвысоких температурах порядка десятков миллионов градусов и выше.

К таким реакциям относятся:

$$^{2}_{1}\mathrm{H}\ (\text{дейтерий}) + {}^{3}_{1}\mathrm{H}\ (\text{тритий}) \rightarrow {}^{4}_{2}\mathrm{He} + {}^{1}_{0}n + 17{,}6\ \textit{Мэв}$$

$$^{6}_{3}\mathrm{Li} + {}^{2}_{1}\mathrm{H} \rightarrow 2\,{}^{4}_{2}\mathrm{He} + 22{,}4\ \textit{Мэв}$$

Источником энергии солнца и других звезд являются термоядерные реакции.

Из них основное значение имеет синтез гелия из водорода по суммарной схеме:

$$4p = \alpha + 2e^{-} + 565\ \text{млн.}\ \textit{ккал},$$

причем данная реакция протекает через целый ряд промежуточных стадий. В недрах солнца температура достигает миллионов градусов, а давление — десятков и сотен миллионов атмосфер. Солнце состоит главным образом из водорода и гелия. На долю всех остальных элементов (углерод, азот и др.) приходится 10%.

Термоядерные реакции дают на грамм используемого горючего в четыре с лишним раза больше энергии, чем деление ядер урана или плутония. Эти процессы пока реализованы лишь в форме так называемой водородной бомбы. Необходимая для такого процесса сверхвысокая температура (в десятки миллионов градусов) достигается при взрыве атомной бомбы (^{235}U или ^{239}Pu), которая детонирует термоядерное «горючее» (обычно смеси изотопов водорода).

Характерная особенность ядерной реакции в том, что, начавшись при очень высокой температуре, она дальше протекает самопроизвольно.

Ввиду того, что тритий очень дорог, главная задача состоит в создании такого управляемого термоядерного реактора, который работал бы на чистом дейтерии. А запасов дейтерия как топлива хватит на сотни миллионов лет, и производство его из обычной воды совсем недорого. Таким образом, после овладения термоядерными реакциями энергетические ресурсы человечества станут практически безграничными.

Трансурановые элементы *. В настоящее время известно четырнадцать элементов, синтезированных учеными. Из них десять расположены за ураном — так называемые заурановые или трансу-

---

* См. В. И. Гольданский. Новые элементы в периодической системе Д. И. Менделеева. Атомиздат, М., 1964; А. К. Лаврухина, Ю. А. Золотов. Трансурановые элементы. Изд-во АН СССР, М., 1958.

рановые — и четыре долгое время были «белыми пятнами» в периодической системе Д. И. Менделеева: 43 — технеций Tc, 61 — прометий Pm, 85 — астат At и 87 — франций Fr.

Нептуний (элемент 93). Нептуний был впервые выделен искусственным путем в 1940 г. (Макмилланом и Абельсоном) в результате β^--распада ядер ^{239}U, возникающих при облучении медленными нейтронами изотопа ^{238}U.

$$^{238}_{92}U + ^{1}_{0}n \rightarrow ^{239}_{92}U + \gamma$$

Образовавшийся изотоп урана ^{239} U радиоактивен с периодом полураспада 23 минуты ($T = 23$ *мин*).

Испуская β^--частицы, ^{239}U превращается в новый элемент с порядковым номером 93:

$$^{239}_{92}U \xrightarrow{\beta^-} ^{239}_{93}Np$$

Выделенный таким путем элемент был назван нептунием по имени планеты Нептун, находящейся в солнечной системе за ураном.

Несколько позднее нептуний был получен на циклотроне при бомбардировке урана дейтронами:

$$^{238}_{92}U + ^{2}_{1}H \rightarrow ^{1}_{0}n + ^{239}_{93}Np$$

Изотоп ^{239}Np радиоактивен, с периодом полураспада 2—3 дня. Самый устойчивый изотоп нептуния ^{237}Np с периодом полураспада 2,2 млн. лет получается в ядерных реакторах в результате следующей реакции:

$$^{238}_{92}U + ^{1}_{0}n \rightarrow 2^{1}_{0}n + ^{237}_{92}U$$

Образовавшийся изотоп ^{237}U β^--радиоактивен:

$$^{237}_{92}U \xrightarrow{\beta^-} ^{237}_{93}Np$$

На основании исследования химических свойств нептуния установлено, что он может иметь валентность 2, 3, 4, 5 и 6, причем наиболее устойчивы его четырех- и шестивалентные состояния, а двухвалентное в растворах не существует.

Окислительно-восстановительные реакции, приводящие к образованию различной степени окисления нептуния, приведены в табл. 27.

Его четырехвалентное состояние более устойчиво, чем соответствующее состояние урана, а шестивалентное более устойчиво, чем у плутония. Этим пользуются при отделении образующегося в ядерных реакторах нептуния от урана и плутония.

Шестивалентный нептуний в кислой среде образует ион нептунил NpO_2^{2+}, аналогично тому, как для урана известен уранил UO_2^{2+}, а для плутония — плутонил PuO_2^{2+}. При действии сернистой кислоты (как восстановителя) на смесь этих трех ионов получаются нептунит и плутонит с четырехвалентными Np и Pu; а уран остается шестивалентным. Последний может быть осажден ацетатом натрия

Таблица 27

Окислительно-восстановительные реакции нептуния

Восстановитель	Степень окисления	Окислитель
SO_2, Fe^{2+}, H_2O_2, NO_2^-, Sn^{2+}, I^-, NH_3OH, N_2H_4	Np^{+6}	BrO_3^-, MnO_4^-, $Cr_2O_7^{2-}$, Ag^+, Ce^{4+}
SO_2, электролиз, атомарный водород, электролиз на ртутном катоде	Np^{+5}	Те же, а также HNO_3 (при нагревании)
	Np^{+4}	Те же, а также HNO_3 (на холоду) и кислород воздуха
	Np^{+3}	

в виде $NaUO_2(CH_3COO)_3$. Четырехвалентный нептуний, оставшийся в растворе, можно окислить броматом калия $KBrO_3$ до шестивалентного, плутоний при этом остается четырехвалентным. Наконец, действием ацетата натрия можно получить $NaNpO_2(CH_3COO)_3$, т. е. натрийнептунилацетат. Имеются и другие способы отделения Np от Pu.

Из четырехвалентных соединений нептуния наиболее изучена двуокись нептуния NpO_2 и гидроокись нептуния $Np(OH)_4 \cdot nH_2O$. Двуокись нептуния представляет собой коричневый кристаллический порошок, образующийся при прокаливании гидроокиси или солей. Двуокись нептуния растворяется в концентрированной серной кислоте в присутствии бромата калия.

Гидроокись нептуния — студенистая зеленовато-серая масса, получается при действии на четырехвалентные соли нептуния аммиаком.

Гидроокись нептуния легко растворяется в кислотах.

Нептуний с фтором образует соединения NpF_6, NpF_5, NpF_4 и NpF_3. С хлором, бромом и иодом образует соединения $NpCl_3$, $NpCl_4$, $NpBr_3$, $NpBr_4$ и NpI_3.

Металлический нептуний получается восстановлением NpF_3 парами бария при 1200° С. Полученный таким путем металлический нептуний представляет собой серебристый металл, мало окисляемый на воздухе, плотность которого 19,5 *г/см*^{3}, температура плавления 640° С.

Плутоний (элемент 94). Плутоний впервые получен (Сиборгом с сотр.) в 1941 г. и назван плутонием Pu по имени планеты Плутон, следующей в солнечной системе за Нептуном. Получается он при бомбардировке ускоренными на циклотроне дейтронами ядер урана:

$$^{238}_{92}U + {}^{2}_{1}H \rightarrow 2^{1}_{0}n + {}^{238}_{93}Np$$

Будучи β^--радиоактивен, ^{238}Np распадается

$$^{238}_{93}Np \xrightarrow[2,1\text{ дня}]{\beta^-} {}^{238}_{94}Pu$$

Изотоп ^{238}Pu испускает α-частицы с периодом полураспада около 90 лет. Более подробно изучен другой α-активный изотоп ^{239}Pu с периодом полураспада 24 000 лет. Этот изотоп в настоящее время, наряду с изотопом урана-235, является основным материалом при производстве атомных бомб.

Изотоп ^{239}Pu получается в урановом котле в результате захвата ядрами ^{238}U медленных нейтронов и последующего β^--распада

$$^{238}_{92}U + ^{1}_{0}n \rightarrow \gamma + {}^{239}_{92}U \xrightarrow[2{,}3\ мин]{\beta^-} {}^{239}_{93}Np \xrightarrow[2{,}33\ дня]{\beta^-} {}^{239}_{94}Pu$$

Изотоп ^{239}Pu найден также в виде ничтожных примесей в некоторых урановых рудах. Химические свойства плутония изучены не хуже, чем свойства некоторых «старых» элементов. Плутоний, как U и Np, обладает переменной валентностью — (2), 3, 4, 5, 6.

Наиболее устойчив четырехвалентный плутоний, а двухвалентный в растворах (так же, как и Np) отсутствует. Разделение U, Np и Pu основывается на осаждении четырехвалентных нептуния и плутония плавиковой кислотой HF в виде солей NpF_4 и PuF_4. Что касается шестивалентного урана, то он остается в растворе. Затем осадок растворяется нагреванием с концентрированной H_2SO_4 и после окисления Np до шестивалентного действием HF осаждается плутоний, нептуний же остается в растворе.

Трехвалентные соединения плутония похожи по свойствам на соединения редкоземельных элементов.

Соединения плутония, где он пятивалентен, малоустойчивы.

Соединения шестивалентного плутония бывают двух типов: плутониты — $(NH_4)_2PuO_4$, $BaPuO_4$ и др. и плутонилы — $PuO_2(NO_3)_2$, PuO_2SO_4 и др., в которых плутонил ион PuO_2^{2+} играет роль двухвалентного катиона.

Восстановители: H_2SO_3, $NH_2OH \cdot HCl$, $K_4[Fe(CN)_6]$ и др. — переводят в водных растворах четырехвалентный плутоний в трехвалентный. В кислой среде соединения плутония различной валентности подвергаются реакциям самовосстановления — самоокисления.

В концентрированной соляной кислоте $\overset{+4}{Pu}$, подвергаясь самоокислению-самовосстановлению (или диспропорционированию), превращается в $\overset{+6}{Pu}$ и $\overset{+3}{Pu}$:

$$\overset{+4}{Pu} + 2\overset{+4}{Pu} \rightleftarrows \overset{+6}{Pu} + 2\overset{+3}{Pu}$$

причем реакция сдвинута слева направо тем сильнее, чем выше температура и меньше концентрация соляной кислоты.

В разбавленных растворах увеличивается концентрация пятивалентного плутония и одновременно протекают реакции:

$$\overset{+5}{Pu} + \overset{+4}{Pu} \rightleftarrows \overset{+6}{Pu} + \overset{+3}{Pu}$$

$$\overset{+5}{Pu} + \overset{+5}{Pu} \rightleftarrows \overset{+6}{Pu} + \overset{+4}{Pu}$$

Изучение вышеприведенных реакций облегчается тем, что ионы плутония различной валентности имеют разную окраску раствора: трехвалентный — синий, четырехвалентный — бледно-розовый (за исключением $Pu(NO_3)_4$ — зеленый), пятивалентный — бесцветный, шестивалентный — оранжевый или розовый.

Окислительно-восстановительные процессы, протекающие между различными степенями окисления плутония, приведены в табл. 28.

Таблица 28

Окислительно-восстановительные реакции плутония

Восстановитель	Степень окисления	Окислитель
SO_2, I^-, N_2H_4, NH_2OH	$\overset{+6}{Pu}$	$BrO_3^- + HNO_3$, MnO_4^-,
H_2O_2, электролиз	$\overset{+5}{Pu}$	$Cr_2O_7^{2-}$ (все при нагревании) $S_2O_8^{2-}$, Ce^{4+}, Ag^{2+},
SO_2 (нагревание)		HNO_3 (разбавленная, при нагревании)
I^-, U^{4+}, Sn^{2+}, Fe^{2+}	$\overset{+4}{Pu}$	
N_2H_4, NH_2OH, электролиз	$\overset{+3}{Pu}$	BrO_3^-, NO_2^-, MnO_4^-, $Cr_2O_7^{2-}$, HNO_3 (конц.)

Плутоний, находясь в состоянии высшей валентности, весьма склонен к образованию комплексных соединений. Металлический плутоний был получен восстановлением PuF_4 парами бария при температуре 1200° С: $2Ba + PuF_4 \rightarrow Pu + 2BaF_2$

По внешнему виду и плотности он похож на уран.

А м е р и ц и й (элемент 95). Америций был получен (Сиборгом, Джемсом и Морганом) в 1944—1945 гг. из β^--радиоактивного ^{241}Pu.

Изотоп ^{241}Pu получался при бомбардировке урана α-частицами с энергией 40—44 *Мэв* по следующей ядерной реакции:

$$^{238}_{92}U + {}^{4}_{2}He \rightarrow {}^{241}_{94}Pu + {}^{1}_{0}n$$

Образующийся изотоп ^{241}Pu радиоактивен, с периодом полураспада около 10 лет и в результате радиоактивного распада превращается в америций:

$$^{241}_{94}Pu \xrightarrow{\beta^-} {}^{241}_{95}Am$$

В наибольших количествах изотоп ^{241}Am может быть получен при облучении плутония на ядерных реакторах:

$$^{236}Pu + {}^{1}_{0}n \rightarrow {}^{240}Pu + \gamma$$

$$^{240}Pu + {}^{1}_{0}n \rightarrow {}^{241}Pu + \gamma$$

$$^{241}Pu \xrightarrow{\beta^-} {}^{241}Am$$

Наиболее устойчивым является америций в трехвалентном состоянии, в котором он схож с лантаноидами, почему последние и применяются как инертные носители при получении америция.

Кроме трехвалентного состояния америций проявляет также валентность 2, 4, 5, 6. Причем его соединения высших валентностей весьма неустойчивы.

Окислительно-восстановительные реакции америция, протекающие под действием различных окислителей и восстановителей, представлены в табл. 29.

Таблица 29

Окислительно-восстановительные реакции америция

Восстановитель	Степень окисления	Окислитель
Cl^-, Br^- и другие	$\overset{+6}{Am}$	$S_2O_8^{2-}$ в кислой среде
H_2O_2 и другие	$\overset{+5}{Am}$	Анодное окисление OCl^-, $S_2O_8^{2-}$, O_3 в карбонатных растворах
Даже самые слабые восстановители	$\overset{+4}{Am}$	O_2 в условиях плавления, но не в растворах
Амальгама натрия (?) (только для концентрации Am порядка 10^{-8} *моль* и ниже)	$\overset{+3}{Am}$ $\overset{+2}{Am}$	Даже очень слабые окислители

Америций в металлическом виде удалось получить действием паров бария на AmF_3 при 1150—1350° С. Плотность америция равна 11,7 *г/см*^{3}.

К ю р и й (элемент 96). Кюрий был получен (Сиборгом с сотр.) почти одновременно с америцием. При бомбардировке α-частицами изотопа ^{239}Pu получается кюрий по реакции:

$$^{239}_{94}Pu + {}^{4}_{2}He \rightarrow {}^{242}_{96}Cm + {}^{1}_{0}n$$

Полученный таким образом элемент был назван кюрием в честь знаменитых ученых Марии и Пьера Кюри.

Изотоп кюрия ^{242}Cm в относительно больших количествах получается при действии на америций тепловыми нейтронами в ядерных реакторах:

$$^{241}_{95}Am + {}^{1}_{0}n \rightarrow {}^{242}_{95}Am + \gamma$$

$$^{242}_{95}Am \xrightarrow{\beta^-} {}^{242}_{96}Cm$$

Известны изотопы Cm с массовым числом 238—250. Наиболее устойчив изотоп ^{247}Cm ($T_{1/2} > 4 \cdot 10^7$ лет).

Все изотопы могут быть получены длительным облучением урана или плутония тепловыми нейтронами в ядерных реакторах.

^{242}Cm имеет период полураспада 162 дня. Но, продолжая облучение тепловыми нейтронами изотопа ^{242}Cm можно получить ряд изотопов: ^{242}Cm (n, γ), ^{243}Cm (n, γ), ^{244}Cm (n, γ) и ^{245}Cm (n, γ).

Из этих тяжелых изотопов последний является самым устойчивым изотопом кюрия с периодом полураспада более 500 лет. Аналогично гадолинию (в группе редкоземельных элементов)

кюрий характеризуется довольно устойчивым единственным трехвалентным состоянием. Разделение кюрия, плутония и америция производится осаждением CmF_3 с носителем LaF_3 в присутствии сильного окислителя, переводящего плутоний в шестивалентный. Можно также отделить кюрий от америция путем перевода последнего в шестивалентное состояние каким-либо сильным окислителем. При этом кюрий остается по-прежнему трехвалентным. Ввиду сильного α-излучения кюрия, которое разлагает воду с выделением H_2, O_2 и H_2O_2, изучение свойств кюрия затруднительно. Кюрий в металлическом виде получается действием паров бария при 1275° С на фторид кюрия CmF_3. Полученный металл обладает серебристым цветом, плотность его 7 *г/см*^{3}.

Б е р к л и й (элемент 97). Берклий был получен искусственно в 1950 г. (Томпсоном, Гиорсо и Сиборгом) при бомбардировке ^{241}Am α-частицами:

$$^{241}_{95}Am + ^{4}_{2}He \rightarrow ^{243}_{97}Bk + 2^{1}_{0}n$$

Известны изотопы Bk с массовым числом 243—250 и второй изомер изотопа ^{250}Bk. Наиболее устойчивы ^{247}Bk ($T_{1/2}$ = 7000 лет) и ^{249}Bk ($T_{1/2}$ = 290 суток). Из них первый получается при облучении α-частицами кюрия, а второй под действием тепловых нейтронов реактора на уран или плутоний. Аналогично тербию может проявлять валентность 3 и 4.

Берклий Bk назван по имени города, где он был впервые получен.

К а л и ф о р н и й (элемент 98). Получен в 1950 г. (Томпсоном, Стретом, Гиорсо, Сиборгом) при бомбардировке ^{242}Cm α-частицами с энергией 35 *Мэв*:

$$^{242}_{96}Cm + ^{4}_{2}He \rightarrow ^{244}_{98}Cf + 2^{1}_{0}n$$

Калифорний Cf назван по имени штата, где он впервые получен.

Берклий и калифорний могут быть также получены при бомбардировке ядер урана ядрами углерода.

Выделение берклия и калифорния химическим путем явилось триумфом хроматографического метода.

Изучение химических свойств берклия и калифорния показало, что берклий проявляет валентность 3 и 4, а калифорний может быть только в трехвалентном состоянии.

Э й н ш т е й н и й (элемент 99). Первые сообщения о получении элемента с порядковым номером 99 и о присвоении ему названия «афиний», появившиеся в 1951 г., оказались ошибочными.

Эйнштейний был впервые получен в декабре 1952 г. группой американских ученых (из шестнадцати человек). Новый элемент был назван эйнштейнием в честь автора теории относительности и закона о соотношении между энергией и массой Альберта Эйнштейна.

Ныне известно уже 11 изотопов в интервале массовых чисел от 246 до 256. Наиболее долгоживущим изотопом является ^{254}Es.

Легкий изотоп этого элемента (^{246}Es) может быть синтезирован при бомбардировке урана ионами азота:

$$^{238}_{92}\mathrm{U} + {}^{14}_{7}\mathrm{N} \rightarrow {}^{246}_{99}\mathrm{Es} + 6{}^{1}_{0}n$$

Более тяжелые изотопы получаются в ядерных реакторах при длительном облучении плутония медленными нейтронами.

Отделение эйнштейния от других элементов осуществляется методом соосаждения и ионного обмена. Причем при вымывании его из катионообменной колонки он предшествует калифорнию и занимает положение, эквивалентное положению гольмия при вымывании лантаноидов.

По химическим свойствам он является аналогом гольмия и относится к третьей группе периодической системы Д. И. Менделеева.

Ф е р м и й (элемент 100). Появившееся в 1951 г. сообщение об искусственном получении элемента с порядковым номером 100 и о присвоении ему названия «центурий» оказалось ошибочным. Изотоп фермия ^{255}Fm был получен в 1953 г. группой американских ученых путем ионнообменного разделения продуктов облучения урана мощным мгновенным потоком нейтронов, выделенных при термоядерном взрыве.

Изотоп фермия ^{250}Fm получен на циклотроне при бомбардировке урана-238 шестизарядными ионами кислорода:

$$^{238}_{92}\mathrm{U} + {}^{16}_{8}\mathrm{O} \rightarrow {}^{250}_{100}\mathrm{Fm} + 4{}^{1}_{0}n$$

Изотопы фермия могут быть также получены в ядерных реакторах при длительном облучении плутония или медленными нейтронами в результате многократного повторения радиационного захвата нейтронов и β^--распада или при бомбардировке эйнштейния нейтронами.

Получено 7 изотопов фермия с атомными весами 250—256. Фермий относится к семейству актиноидов, является гомологом эрбия и химически близок к кюрию.

Он так же, как и эйнштейний, соосаждается с соединениями лантана (LaF_3 и $La(OH)_3$), извлекается трибутилфосфатом и т. д. Назван в 1955 г. в честь итальянского физика Энрико Ферми, впервые открывшего метод искусственного получения радиоактивных изотопов.

М е н д е л е е в и й (элемент 101). Менделеевий получен в 1955 г. группой американских ученых: Сиборгом, Гиорсо, Харви, Чоппином и Томпсоном путем бомбардировки эйнштейния ионами гелия.

На тонкую золотую фольгу наносились атомы эйнштейния (около миллиарда) и через фольгу пропускался поток α-частиц с энергией 41 *Мэв*. Протекала ядерная реакция:

$$^{253}_{99}\mathrm{Es} + {}^{4}_{2}\mathrm{He} \rightarrow {}^{256}_{101}\mathrm{Md} + {}^{1}_{0}n$$

Образующиеся в результате реакции атомы менделеевия испытывали отдачу и с бомбардируемой золотой фольги отбрасывались на

соседнюю золотую фольгу. После окончания облучения золото экстрагировалось этилацетатом и разделение актиноидов производилось на катионнообменной колонке.

По своим свойствам менделеевий является аналогом тулия и относится к III группе периодической системы Д. И. Менделеева. В водных растворах менделеевий проявляет только трехвалентное состояние.

Элемент назван в честь великого русского химика Дмитрия Ивановича Менделеева.

Нобелий (элемент 102). В 1957 г. группа ученых — Фильдс и Фридман из Аргонской национальной лаборатории (США), Милстед и Бидл из научно-исследовательского центра по атомной энергии в Харуэлле (Англия) и Аттерлинг, Форслинг, Хольм и Астром из Нобелевского Физического института (Швеция) сообщили об открытии изотопа элемента 102 с массовым числом 253 и 251 в результате бомбардировки изотопа ^{244}Cm ионами ^{13}C с энергией приблизительно 90 *Мэв*, ускоренными на шведском 225-сантиметровом циклотроне:

$$^{244}\mathrm{Cm}(^{13}\mathrm{C},\ 6n)^{251}102 \quad \text{или} \quad \mathrm{Cm}\,(^{13}\mathrm{C},\ 4n)^{253}102$$

Всего было зарегистрировано 20 атомов. Элемент 102 был назван ими нобелием в честь Альфреда Нобеля.

В том же 1957 г. в Беркли (США) были поставлены опыты, аналогичные шведским, по получению элемента 102. После тщательно проведенных опытов Гиорсо, Сикленд, Уолтен и Сиборг пришли к выводу, что результаты стокгольмской группы ошибочны.

Осенью 1957 г. в Москве Г. Н. Флеров с сотрудниками получил элемент 102 при облучении плутония ^{241}Pu и ^{239}Pu ионами кислорода ^{16}O, ускоренными до энергии $\sim$ 100 *Мэв*. В опытах установлено, что образующийся изотоп элемента 102 испускает α-частицы с энергией $\sim$ 8,8 *Мэв*.

Данные Г. Н. Флерова с сотрудниками также не подтвердили результатов, полученных группой ученых в Швеции.

В апреле 1958 г. Сиборг, Гиорсо, Сикленд и Уолтен получили изотоп 102 при бомбардировке ^{246}Cm ионами ^{12}C, ускоренными на новом линейном ускорителе тяжелых ионов в Беркли:

$$^{246}_{96}\mathrm{Cm} + {}^{12}_{6}\mathrm{C} \rightarrow {}^{254}102 + 4{}^{1}_{0}n$$

Период полураспада элемента ^{254}102 оказался равным 3 *сек*.

В 1959 г. эта группа ученых при облучении ^{244}Cm ионами ^{13}C получила изотоп ^{253}102, имеющий период полураспада $\sim$ 15 *сек* и $E\alpha \sim 8{,}8$ *Мэв*. Эти значения хорошо совпадают с результатами, полученными Г. Н. Флеровым с сотрудниками.

Химические свойства элемента пока детально не изучены. Результаты экспериментальных данных по отделению его от других трансурановых элементов в катионнообменной колонке показывают,

что он в периодической системе следует за менделеевием и, следовательно, является гомологом иттербия.

Вопрос о приоритете открытия элемента 102 остается открытым.

Лоуренсий (элемент 103). Лоуренсий получили в 1961 г. Гиорсо, Сиккеланд, Ларш и Латимер путем бомбардировки калифорния ускоренными ионами бора ^{10}B или ^{11}B. Среди α-активных изотопов, получающихся при такой бомбардировке, был обнаружен изотоп с периодом полураспада 8 ± 2 *сек*, ядра последнего испускали α-частицы с энергией 8,6 *Мэв*. В результате ядерной реакции ^{252}Cf (^{10}B, $5n$) или ^{252}Cf (^{11}B, $6n$) получен элемент с массовым числом 257. Новый элемент назван лоуренсием Lr в честь изобретателя циклотрона Э. О. Лоуренса.

По заполнению электронных слоев он принадлежит к *f*-элементам ($...5f^{14}$ $...6d^{1}7s^{2}$).

Курчатовий (элемент 104). В лаборатории ядерных реакций Объединенного института ядерных исследований в Дубне (СССР) в 1965 г. под руководством Г. Н. Флерова получен новый элемент. Этот элемент предложено назвать курчатовием Ku в честь выдающегося советского физика И. В. Курчатова. Эксперименты были выполнены на мощном циклическом ускорителе многозарядных ионов, в котором плутониевая мишень облучалась ускоренными ионами неона. По своим химическим свойствам курчатовий является аналогом гафния и резко отличается от остальных трансурановых элементов. Его электронная структура ($...5f^{14}6d^{2}7s^{2}$).

В заключение укажем, что у актиноидов, так же как у лантаноидов, происходит заполнение более глубокого третьего слоя, и основное отличие их заключается лишь в том, что среди первых актиноидов вплоть до америция прочность связи 5*f*- и 6*d*-электронов различается меньше, чем 4*f*- и 5*d*-электронов у лантаноидов начальной группы, благодаря чему у первых актиноидов преобладает переменная валентность, и, только начиная с элемента америция, трехвалентное состояние является наиболее устойчивым.

Ниже приводим расположение электронов (на последних трех энергетических уровнях) в атомах лантаноидов и актиноидов * (табл. 30).

Наиболее важные твердые соединения урана, нептуния, плутония и америция перечислены ниже.

Окислы UO, U_2O_3, UO_2, U_3O_8, UO_3, NpO, Np_2O_3, NpO_2, Np_3O_8, PuO, Pu_2O_3, PuO_2, AmO, AmO_2

Фториды UF_3, UF_4, UF_5, UF_6, NpF_3, NpF_4, NpF_5, NpF_6, PuF_3, PuF_4, PuF_6, AmF_3

Хлориды UCl_3, UCl_4, UCl_5, UCl_6, $NpCl_3$, $NpCl_4$, $PuCl_3$, $AmCl_3$

Бромиды UBr_3, UBr_4, $NpBr_3$, $NpBr_4$, $PuBr_3$, $AmBr_3$

---

* В. И. Спицын. Современное состояние периодического закона Д. И. Менделеева. Доклад на VIII Менделеевском съезде по общей химии. Изд-во АН СССР, М., 1959.

Таблица 30

Расположение электронов в атомах лантаноидов и актиноидов

Лантаноиды		58 Ce	59 Pr	60 Nd	61 Pm	62 Sm	63 Eu	64 Gd	65 Tb	66 Dy	67 Ho	68 Er	69 Tu	70 Yb	71 Lu
Слои электронов	6*s*	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2
	5*d*	—	—	—	—	—	—	1	—	—	—	—	—	—	1
	4*f*	2	3	4	5	6	7	7	9	10	11	12	13	14	14
	7*s*	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2
	6*d*	2	1	1	—	—	—	1	—	—	—	—	—	—	1
	5*f*	—	2	3	5	6	7	7	9	10	11	12	13	14	14
Актиноиды		90 Th	91 Pa	92 U	93 Np	94 Pu	95 Am	96 Cm	97 Bk	98 Cf	99 Es	100 Fm	101 Md	102 No	103 Lr

Ниже кратко описаны полученные искусственным путем элементы технеций, прометий, астат и франций, которые относятся к различным периодам и группам периодической системы Д. И. Менделеева.

Технеций (элемент 43). Существование технеция (экамарганца), являющегося аналогом марганца, и его основные свойства были предсказаны Д. И. Менделеевым.

В 1937 г. технеций был искусственно получен Сегре и Перрье при бомбардировке изотопов молибдена с массами 94—97 дейтронами:

$$^{94-97}_{42}\mathrm{Mo} + {}^{2}_{1}\mathrm{H} \rightarrow {}^{95-98}_{43}\mathrm{Tc} + {}^{1}_{0}n$$

В дальнейшем большое число радиоактивных изотопов технеция было получено посредством различных ядерных реакций. Полученные 17 изотопов технеция неустойчивы (радиоактивны). Из них наиболее долговечны

$$^{98}_{43}\mathrm{Tc}(T = 2{,}1 \cdot 10^{6} \text{ лет}) \quad \text{и} \quad {}^{97}_{43}\mathrm{Tc}(T = 10^{4} \text{ лет})$$

По своим химическим свойствам технеций похож на марганец и рений. Проявляет валентность 2, 4, 6, 7.

Его соли пертехнаты ($KTcO_4$) являются сильными окислителями, как и перманганаты. У технеция металлическая решетка изоморфна с таковой у рения, его плотность 11,5.

Прометий (элемент 61). Радиоактивный химический элемент III группы периодической системы Д. И. Менделеева.

Первые данные о получении прометия при бомбардировке неодима дейтронами были опубликованы в 1938 г. Пулом и Куиллом, но существование наблюдавшегося ими изотопа с периодом полураспада $T = 12{,}5$ *ч* оказалось недостоверным.

В 1941—1946 гг. ими и другими американскими учеными были получены посредством ядерных реакций различные изотопы прометия, но выделить и изучить их им не удалось.

Прометий (изотоп $^{147}_{61}Pm$) был впервые выделен в 1947 г. Маринским и Гленденином из продуктов деления урана в урановом котле.

Он может быть также получен по реакции:

$$^{146}_{59}Pr + ^{4}_{2}He \rightarrow ^{149}_{61}Pm + ^{1}_{0}n$$

Получено 13 изотопов прометия, которые все радиоактивны. Наиболее устойчивым изотопом является $^{145}_{61}Pm$ ($T = 30$ лет). По химическим свойствам прометий сходен с неодимом и другими лантаноидами.

А с т а т (элемент 85). Неустойчивый радиоактивный элемент VII группы периодической системы Д. И. Менделеева является элементом, предсказанным Д. И. Менделеевым в 1840 г. экаиодом — первым после иода галогеном.

Получили его в 1940 г. Корсон, Маккензи и Сегре бомбардировкой изотопа висмута α-частицами

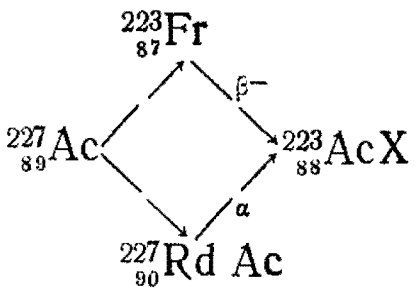
$$^{209}_{83}Bi + ^{4}_{2}He \rightarrow ^{211}_{85}At + 2^{1}_{0}n$$

В скором времени различные изотопы астата были обнаружены при подробном изучении радиоактивных превращений в природных радиоактивных семействах. Известно много изотопов астата (202—219). Все они весьма недолговечны. Из них наиболее долговечный α-радиоактивный $^{210}_{85}At$ ($T = 8{,}3$ *ч*).

По своим химическим свойствам астат, с одной стороны, является аналогом галогенов, так как образует неустойчивое газообразное соединение HAt, растворяется в органических растворителях, образует соли AgAt, $NaAtO_3$ и т. д. С другой стороны, астат, подобно металлам, осаждается сероводородом из раствора его солей в виде осадка AtS, вытесняется цинком в свободном состоянии, выделяется на катоде при электролизе его солей.

Ф р а н ц и й (элемент 87). Радиоактивный химический элемент подгруппы щелочных металлов. Существование франция, являющегося аналогом цезия — экацезия, и его основные свойства были предсказаны Д. И. Менделеевым.

В 1939 г. франций (изотоп $^{223}_{87}Fr$) был обнаружен Пере при изучении природных радиоактивных семейств как продукт α-распада одного из членов семейства актиноурана:



Известно 8 изотопов франция (212—223), все они весьма неустойчивы. Из них наиболее долгоживущий изотоп $^{223}_{87}Fr$ ($T =$ $= 21$ *мин*).

По химическим свойствам франций — аналог щелочных металлов, причем самый активный.

Упражнения

Закончить уравнения следующих ядерных реакций:

1. $^{19}_{9}\mathrm{F} + {}^{4}_{2}\mathrm{He} \rightarrow {}^{1}_{1}p$
2. $^{27}_{13}\mathrm{Al} + {}^{4}_{2}\mathrm{He} \rightarrow {}^{1}_{0}n$
3. $^{70}_{30}\mathrm{Ln} + {}^{1}_{1}p \rightarrow {}^{1}_{0}n$
4. $^{89}_{39}\mathrm{Y} + {}^{1}_{0}n \rightarrow {}^{1}_{1}p$
5. $^{32}_{16}\mathrm{S} + {}^{2}_{1}d \rightarrow {}^{4}_{2}\mathrm{He}$
6. $^{19}_{9}\mathrm{F} + \gamma \rightarrow {}^{1}_{0}n$
7. $^{42}_{20}\mathrm{Ca} + {}^{2}_{1}d \rightarrow {}^{43}_{21}\mathrm{Sc}$
8. $^{197}_{79}\mathrm{Au} + {}^{1}_{0}n \rightarrow \gamma$
9. $^{27}_{13}\mathrm{Al} + {}^{1}_{1}p \rightarrow {}^{4}_{2}\mathrm{He}$
10. $^{7}_{3}\mathrm{Li} + {}^{2}_{1}d \rightarrow {}^{1}_{0}n$
11. $^{25}_{12}\mathrm{Mg} + \gamma \rightarrow {}^{24}_{11}\mathrm{Na}$
12. $^{23}_{11}\mathrm{Na} + {}^{2}_{1}d \rightarrow {}^{1}_{1}p$
13. $^{55}_{25}\mathrm{Mn} + {}^{1}_{0}n \rightarrow {}^{52}_{23}\mathrm{V}$
14. $^{50}_{24}\mathrm{Cu} + {}^{1}_{1}p \rightarrow \gamma$
15. $^{14}_{7}\mathrm{N} + {}^{1}_{1}p \rightarrow {}^{4}_{2}\mathrm{He}$
16. $^{32}_{16}\mathrm{S} + {}^{4}_{2}\mathrm{He} \rightarrow {}^{2}_{1}d$
17. $^{56}_{26}\mathrm{Fe} + {}^{2}_{1}d \rightarrow {}^{1}_{0}n$
18. $^{10}_{5}\mathrm{B} + {}^{1}_{0}n \rightarrow {}^{4}_{2}\mathrm{He}$
19. $^{51}_{23}\mathrm{V} + {}^{4}_{2}\mathrm{He} \rightarrow {}^{54}_{25}\mathrm{Mn}$
20. $^{209}_{83}\mathrm{Bi} + {}^{4}_{2}\mathrm{He} \rightarrow {}^{1}_{0}n$
21. $^{82}_{34}\mathrm{Se} + {}^{1}_{1}p \rightarrow {}^{1}_{0}n$
22. $^{238}_{92}\mathrm{U} + {}^{1}_{0}n \rightarrow 2{}^{1}_{0}n$
23. $^{1}_{1}\mathrm{H} + {}^{1}_{0}n \rightarrow \gamma$
24. $^{81}_{35}\mathrm{Br} + \gamma \rightarrow {}^{4}_{2}\mathrm{He}$
25. $^{253}_{99}\mathrm{Es} + {}^{4}_{2}\mathrm{He} \rightarrow {}^{256}_{101}\mathrm{Md}$

Часть IV

УПРАЖНЕНИЯ ПО СОСТАВЛЕНИЮ ХИМИЧЕСКИХ УРАВНЕНИЙ

При составлении химических уравнений нужно:

1) не только правильно составить или закончить данное уравнение, но и указать на важнейшие условия реакции (реакцию среды, концентрацию участвующих веществ, температуру, катализатор и т. д.);

2) уметь направить реакцию в желательную сторону (т. е. сознательно управлять процессом);

3) понимать сущность и значение химической реакции в технике и лабораторной практике;

4) уметь читать и писать как обычные, так и структурные формулы.

Водород, кислород, перекись водорода *

1. В лабораторной практике водород обычно получают действием металлов на разбавленные кислоты, воду и растворы щелочей. Составить уравнения реакций получения водорода из кислот, воды и растворов щелочей.

2. С помощью таблицы окислительно-восстановительных потенциалов определить, какие металлы будут выделять водород из кислот и какие нет.

3. * Закончить уравнения реакций получения водорода:

$$1)\ {*Fe} + H_2O \rightarrow$$

$$2)\ C + H_2O \rightarrow$$

Указать условия протекания реакций и написать выражение для константы равновесия.

---

* См. Практикум по общей и неорганической химии. Под редакцией М. Х. Карапетьянца и С. И. Дракина. Изд-во «Высшая школа», М., 1964. Звездочкой отмечены вопросы и задачи, на которые в части V книги даны решения. Двумя звездочками отмечены вопросы, на которые в части V даны ответы.

4. Составить уравнения реакций, в которых водород проявляет восстановительные или окислительные свойства.

5. В лабораторных условиях кислород часто получают разложением кислотосодержащих соединений. К таким веществам относятся: бертолетова соль, перманганат калия, нитрат калия, бихромат калия и др. Написать уравнения реакций получения кислорода разложением $KMnO_4$, $K_2Cr_2O_7$, HgO.

6. Составить уравнение реакции получения кислорода при электролизе воды в присутствии серной кислоты.

7. Составить уравнения реакций окисления кислородом нескольких металлов и неметаллов.

8. С точки зрения теории Баха — Энглера написать уравнения реакций окисления кислородом воздуха лития, бария и магния.

9. С помощью таблицы окислительно-восстановительных потенциалов определить, какой окислитель более сильный: кислород или озон.

Составить уравнения реакций, в которых кислород и озон проявляют окислительные свойства.

10. Составить уравнение реакции окисления озоном иодида калия в водном растворе.

11. Что происходит при воспламенении смеси, состоящей из двух объемов водорода и одного объема кислорода? Написать уравнение реакции.

12. Закончить следующие уравнения реакций получения перекиси водорода:

1) $Zn + O_2 + H_2O \rightarrow Zn(OH)_2$
2) $Na_2O_2 + H_2O \rightarrow NaOH$
3) $H_2S_2O_8 + H_2O \rightarrow H_2SO_4$
4) $BaO_2 + H_2SO_4 \rightarrow$
5) $BaO_2 + CO_2 + H_2O \rightarrow BaCO_3$

Указать условия проведения, сущность и практическое значение каждой реакции.

13. Закончить уравнения реакций, в которых H_2O_2 является окислителем:

1) $**KI + H_2O_2 + H_2SO_4 \rightarrow$
2) $NaCrO_2 + H_2O_2 + NaOH \rightarrow Na_2CrO_4$
3) $MnO + H_2O_2 \rightarrow MnO_2$
4) $MgI_2 + H_2O_2 + H_2SO_4 \rightarrow$

14. Закончить уравнения реакций, в которых H_2O_2 является восстановителем:

1) $**H_2O_2 + KMnO_4 + H_2SO_4 \rightarrow$
2) $H_2O_2 + K_2Cr_2O_7 + H_2SO_4 \rightarrow$
3) $**AgNO_3 + H_2O_2 + NH_4OH \rightarrow$

15. Составить уравнение реакции самоокисления — самовосстановления перекиси водорода.

16. Указать, при производстве какого горючего вещества вода является одним из исходных продуктов. Написать уравнение реакции.

17. Какие вещества (кроме щелочных металлов) воспламеняются при действии на них воды. Составить уравнения соответствующих реакций.

Щелочные металлы

1. Как относятся щелочные металлы к воде, кислороду и кислотам: соляной, серной и азотной? Написать уравнения соответствующих реакций.

2. Составить уравнения реакций получения в свободном виде лития, натрия, калия, рубидия и цезия. Указать условия и сущность реакций.

3. Написать уравнения реакций между рубидием и бромом, цезием и селеном, францием и серой, литием и азотом, калием и водородом.

4. Составить уравнения реакций гидролиза следующих солей: Na_2Se, CH_3COOK, $NaHCO_3$.

5. При взаимодействии ионов любой растворимой соли натрия ($NaCl$, $NaNO_3$, Na_2SO_4 и т. д.) с ионами KH_2SbO_4 или $K_2H_2Sb_2O_7$ образуются соответственно белые кристаллические осадки солей NaH_2SbO_4 или $Na_2H_2Sb_2O_7$. Составить уравнения реакций и написать структурные формулы образующихся солей.

6. Если к раствору соли натрия (например, $NaC_2H_3O_2$) прибавить избыток двойной соли цинкуранилацетата $(UO_2)_3Zn(C_2H_3O_2)_8$, то выпадает желтый кристаллический осадок $(UO_2)_3ZnNa(C_2H_3O_2)_9$. Написать уравнение реакции и назвать полученное вещество.

7.* Составить уравнение реакции между растворами хлорида калия и винной кислоты (при этом выпадает белый кристаллический осадок $KHC_4H_4O_6$).

8. ** При сливании раствора KNO_3 с раствором соли гексанитрокобальтиат натрия $Na_3[Co(NO_2)_6]$ образуется желтый кристаллический осадок гексанитрокобальтиат натрий-калия $K_2Na[Co(NO_2)_6]$ или, если KNO_3 присутствует в избытке, получается осадок того же цвета $K_3[Co(NO_2)_6]$. Написать уравнения соответствующих реакций.

9. Закончить уравнения реакций:

$$KHC_4H_4O_6 + KOH \rightarrow K_2C_4H_4O_6$$
$$KHC_4H_4O_6 + NaOH \rightarrow KNaC_4H_4O_6$$

10. Что получается при действии гидроокисей щелочных металлов на соли тяжелых металлов? Написать четыре уравнения. Указать условия протекания, суть и практическое значение каждой реакции.

11. Какой из металлов — Li, Na, K, Rb, Cs или Fr — легче окисляется и почему?

12. Какие соли получаются при насыщении раствора KOH двуокисью углерода, хлором, сероводородом и двуокисью серы. Составить уравнения соответствующих реакций.

13. Как получить KOH, исходя из KCl? Написать уравнение реакции.

14. ** Составить уравнение реакции между Na_2O_2 и CO_2.

15. При каких условиях в результате электролиза хлорида натрия можно получить NaOH, NaOCl, $NaClO_3$? Написать уравнения соответствующих реакций, происходящих у катода и у анода.

16. Составить уравнения реакций получения соды по способам Леблана и Сольвэ. Указать условия, сущность и значение каждой реакции.

17. Как в технике получают K_2CO_3? Объяснить, почему его нельзя готовить по способу Сольвэ? Ответ подтвердить написанием уравнения реакции.

18. Как получить из металлического натрия: 1) окись натрия, 2) перекись натрия, 3) карбонат натрия?

19. Как взаимодействует гидрид натрия с водой?

20. Каким путем можно превратить друг в друга следующие соли натрия: 1) хлорид в сульфат, 2) сульфат в нитрат, 3) сульфит в сульфат? Написать уравнения соответствующих реакций.

21. Написать уравнение реакции гидролиза Na_2O_2.

22. Каким образом, не прибегая к нагреванию, превратить питьевую соду в карбонат натрия?

23. Что представляет собой по составу: 1) сода техническая, 2) сода кальцинированная, 3) сода кристаллическая, 4) сода питьевая, 5) сода каустическая?

24. Написать уравнение реакции между гидридом калия и хлором.

Медь, серебро, золото

1. Как получают медь в технике, исходя из следующих веществ: а) сульфида меди, б) окиси меди, в) карбонат дигидроксомеди? Составить уравнения реакций и указать условия их протекания.

2. Закончить уравнения реакций, лежащих в основе изученного П. Р. Багратионом (1843) цианистого способа получения серебра и золота:

1) $Ag_2S + NaCN \rightarrow Na[Ag(CN)_2] + Na_2S$

2) $Zn + Na[Ag(CN)_2] \rightarrow Ag + Na_2[Zn(CN)_4]$

3) $Au + O_2 + NaCN + H_2O \rightarrow Na[Au(CN)_2] + NaOH$

4) $Zn + Na[Au(CN)_2] \rightarrow Au$

Указать условия и сущность каждой реакции.

3. Как относятся медь, серебро и золото к воде, кислороду воздуха, кислотам и щелочам? Написать уравнения соответствующих реакций.

4. Что получится при взаимодействии сульфата меди и едкого натра? Написать уравнение реакции.

5. Составить уравнения реакций растворения $Cu(OH)_2$ в кислотах и щелочах.

6. Что произойдет с голубым осадком $Cu(OH)_2$ в растворе, если нагреть последний до кипения? Написать уравнение реакции.

7.** Как получить Cu_2O? Составить уравнение реакции.

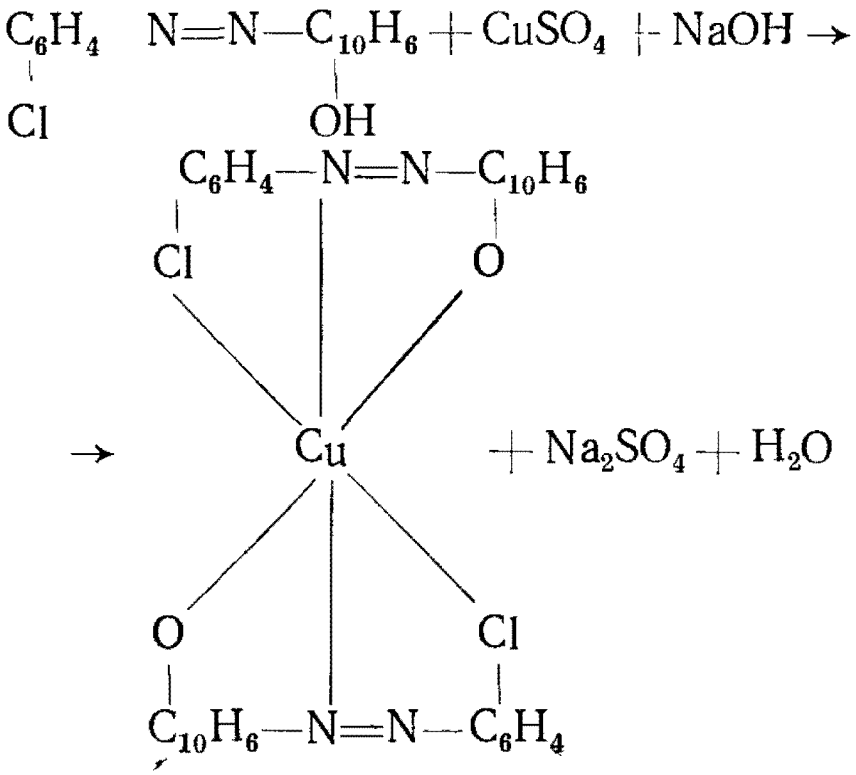
8. Как получить монохлорид меди, исходя из $CuCl_2$ и Cu? Написать уравнение реакции.

9. ** Дописать уравнения реакций:

$$1)\ CuCl + HCl \rightarrow$$
$$2)\ CuCl + NH_4OH \rightarrow$$

10. В производстве азокрасителей большое значение имеет реакция комплексообразования их с медью, значительно повышающая прочность окрасок. Внутрикомплексное соединение азокрасителей и меди с координационным числом шесть изучено Б. И. Степановым (1962).

Закончить уравнение реакции:



11. Составить уравнения реакций растворения хлорида серебра в растворе аммиака и обратного его выделения азотной кислотой. Указать условия и сущность реакций.

12. Составить уравнения реакций образования осадков AgCl, AgBr и AgI. Какие из них растворимы в тиосульфате натрия?

13. Написать реакции гидролиза $CuSeO_4$, $CuCl_2$, $Cu(NO_3)_2$.

14.** При сливании растворов солей $CuSO_4$ (или другой какой-либо растворимой соли меди) и Na_2CO_3 образуется зеленый осадок основного карбоната меди $Cu_2(OH)_2CO_3$ (или $CuCO_3 \cdot Cu(OH)_2$). Составить уравнения реакций получения $Cu_2(OH)_2CO_3$ по стадиям с учетом гидролиза и по суммарному уравнению:

$$2CuSO_4 + 2Na_2CO_3 + H_2O \rightarrow$$

15. Иногда зеленый налет гидроксикарбоната меди можно видеть на медных предметах (например, водопроводных кранах). Написать уравнение реакции между Cu, H_2O, O_2 и CO_2.

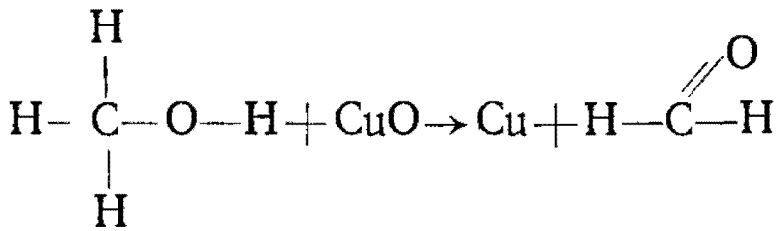
16. Как получить Cu_2S и Ag_2S? Написать уравнения реакций. Указать условия, сущность и значение каждой реакции.

17. При добавлении к разбавленному раствору $CuSO_4$ раствора иодида калия образуется иодид одновалентной меди CuI с одновременным выделением свободного иода. Написать уравнение реакции.

18. Закончить уравнения следующих реакций:

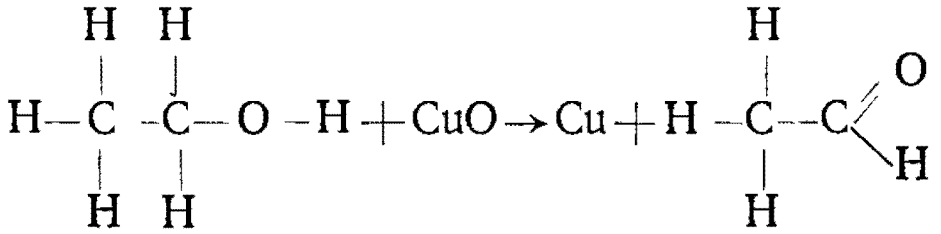
1) $Cu + HNO_{3\,конц} \rightarrow NO_2$
2) $Ag + HNO_{3\,разб} \rightarrow NO$
3) $Ag + HNO_{3\,конц} \rightarrow$
4) $Cu + H_2SO_{4\,конц} \rightarrow SO_2$
5) $Ag + H_2SeO_{4\,конц} \rightarrow H_2SeO_3$
6) $Pb + AuCl_3 \rightarrow$
7) $H_2 + Cu(NO_3)_2 \rightarrow$

19. Закончить уравнение реакции восстановления окиси меди метиловым или этиловым спиртом, имея в виду, что метиловый (или древесный) спирт окисляется до формальдегида, а этиловый (или винный) до уксусного альдегида:



формальдегид

или



уксусный альдегид

20.** Если к раствору $AgNO_3$ прибавлять по каплям разбавленный раствор NH_4OH до растворения образующегося вначале осадка, а затем прилить несколько капель одного из трех растворов: форма-

лина, 10%-ного раствора глюкозы ($C_6H_{12}O_6$), сегнетовой соли ($KNaC_4H_4O_6$) — осторожно нагреть, то внутренняя поверхность стекла покрывается блестящим слоем металлического серебра. Составить уравнения реакций, которыми можно выразить процесс серебрения стекла.

21. Закончить уравнения следующих реакций:

1) $H_2O_2 + AuCl_3 + KOH \rightarrow Au + O_2 + KCl + H_2O$

2) $SnCl_2 + AuCl_3 \rightarrow Au + SnCl_4$

($SnCl_4 + H_2O \rightarrow HCl + H_4SnO_4$)

3) $K_2CuO_2 + Na_2O_2 \rightarrow Cu_2O_3 + K_2O + Na_2O$

4) $CuS + HNO_{3\,конц} \rightarrow CuSO_4$

5) $CuS + HNO_{3\,разб} \rightarrow S + Cu(NO_3)_2$

6) $Ag + O_2 + KCN + H_2O \rightarrow K[Ag(CN)_2] + KOH$

7) $\begin{matrix} H \\ \diagdown \\ \quad C=O \\ \diagup \\ H \end{matrix} + AuCl_3 + H_2O \rightarrow Au + HCl + HCOOH$

8) $Cu + O_2 + NH_4OH \rightarrow [Cu(NH_3)_4](OH)_2 + H_2O$

Указать условия проведения и сущность каждой реакции.

22. На основании таблицы окислительно-восстановительных потенциалов определить, слабыми или сильными окислителями являются ионы: Cu^+, Cu^{2+}, Ag^+, Au^+, Au^{3+}; расположить их в порядке возрастания окислительной способности.

23. С помощью той же таблицы установить, какие кислоты окисляют Cu, Ag, Au.

24. Закончить уравнения реакций, на которых основана в фотографии сущность процессов проявления и фиксирования:

$$\underset{\text{гидрохинон}}{AgBr + C_6H_4(OH)_2} \rightarrow \underset{\text{хинон}}{C_6H_4O_2} + HBr + Ag$$

$$AgBr + Na_2S_2O_3 \rightarrow Na_3[Ag(S_2O_3)_2]$$

25. Перечислить наиболее часто употребляющиеся для восстановления меди, серебра и золота из их солей металлы.

26. ** Чем объясняется почернение на воздухе серебряных предметов? Составить уравнение реакции.

27. ** Чем объяснить выпадение белого осадка, если к насыщенному раствору $CuSO_4$ прилить насыщенный раствор NaCl, а затем через раствор пропустить двуокись серы? Написать уравнения соответствующих реакций.

28. При пропускании электрического тока через раствор $K[Au(CN)_2]$, который обычно применяется для золочения металлов, на катоде выделяется золото. Какие химические процессы происходят у анода и у катода?

1. Как бериллий, магний и щелочноземельные металлы относятся к воде, кислороду воздуха, кислотам и щелочам? Составить уравнения соответствующих реакций.

2. Почему реакция металлов Sr, Ba и Ra с водой протекает энергичнее, чем та же самая реакция с Mg и Ca?

3. Составить уравнения реакций получения в технике бериллия, магния и щелочноземельных металлов. Указать условия и сущность реакций.

4. Что получится, если на гидроокись магния подействовать NH_4Cl, а на гидроокись бериллия — кислотой или щелочью? Написать уравнения соответствующих реакций.

5. ** Что произойдет при сливании растворов $Mg(NO_3)_2$ и Na_2CO_3 и пропускании затем в раствор с выпавшим осадком двуокиси углерода? Составить уравнения соответствующих реакций.

6. Из труднорастворимых солей магния особо важны ортофосфат и ортоарсенат. В аналитической химии образованием последних пользуются для открытия, с одной стороны, иона Mg^{2+}, а с другой, — фосфорной и мышьяковой кислот. Так, например, если к раствору какой-либо соли магния ($MgCl_2$) прибавлять понемногу гидроокись аммония и хлорид аммония (до растворения осадка) и затем по каплям раствор моногидрофосфата натрия Na_2HPO_4, то тотчас же образуется белый мелкокристаллический осадок ортофосфата магния-аммония $MgNH_4PO_4$. Написать уравнение этой реакции.

7. Составить уравнения реакций получения растворимых гидроокисей $Ca(OH)_2$, $Sr(OH)_2$, $Ba(OH)_2$, $Ra(OH)_2$.

8. Что получится, если через растворы известковой или баритовой воды пропустить двуокись углерода до растворения образующихся вначале осадков средних солей? Написать уравнения реакций.

9. Реакция любой растворимой соли магния (например, $MgCl_2$) с небольшим количеством раствора Na_2CO_3 протекает с образованием белого осадка основного карбоната магния $Mg_2(OH)_2CO_3$.

Дописать уравнение реакции:

$$MgCl_2 + Na_2CO_3 + H_2O \rightarrow$$

10. Закончить уравнения реакций:

1) $CaCl_2 + Na_2CO_3 \rightarrow$

2) $Sr(NO_3)_2 + K_2CO_3 \rightarrow$

При этом нужно иметь в виду следующее.

Реакции растворимых солей с содой не всегда сопровождаются получением средних карбонатов. В зависимости от природы иона металла, входящего в состав соли, реагирующей с карбонатом, могут также получаться основные соли и гидроокиси. В этом отношении все металлы можно разделить на следующие группы:

а) металлы, обладающие основным характером, соли которых с карбонат-ионами образуют средние соли; к данной группе относятся: Ca^{2+}, Sr^{2+}, Ba^{2+}, Cd^{2+}, Mn^{2+}, Fe^{2+};

б) металлы, обладающие менее выраженными основными свойствами, соли которых более гидролизованы и с карбонат-ионами образуют основные соли; к данной группе относятся: Mg^{2+}, Cu^{2+} и др;

в) металлы, гидроокиси которых обладают амфотерным характером, не образуют углекислых солей и при реакции с растворимыми углекислыми солями дают гидроокиси; к данной группе относятся: Al^{3+}, Cr^{3+}, Sn^{2+} и др.

11. Что произойдет при взаимодействии растворов нитрата (или хлорида) кальция, стронция и бария с насыщенным раствором $CaSO_4$? Написать уравнения реакций. Объяснить, какие выводы можно сделать, исходя из величин произведения растворимости.

12. Закончить уравнения реакций:

1) $BaCl_2 + Na_2HPO_4 \rightarrow \downarrow Ba_3(PO_4)_2$

2) $Ba(NO_3)_2 + K_2Cr_2O_7 \rightarrow \downarrow BaCrO_4$

3) $Ca(HCO_3)_2 + Ca(OH)_2 \rightarrow$

4) $Mg(OH)_2 + NH_4Cl \rightarrow NH_3 + MgCl_2 + H_2O$

5) $CaCl_2 + (NH_4)_2C_2O_4 \rightarrow \downarrow CaC_2O_4 + NH_4Cl$

6) $MgSO_4 + K_2H_2Sb_2O_7 \rightarrow MgH_2Sb_2O_7$

Указать сущность каждой реакции и назвать получившиеся продукты (см. приложение 1).

13. Закончить уравнения реакций окисления кальция различными веществами:

1) $Ca + P \rightarrow$

2) $Ca + H_2SeO_{4\,разб} \rightarrow$

3) $Ca + H_2SO_{4\,конц} \rightarrow H_2S$

4) $Ca + HNO_{3\,разб} \rightarrow$

5) $Ca + HNO_{3\,конц} \rightarrow$

14. Закончить уравнения реакций:

1) $Ba + N_2 \rightarrow Ba_3N_2$

2) $Ba_3N_2 + H_2O \rightarrow NH_3 + Ba(OH)_2$

3) $Sr(NO_3)_2 + K_2CrO_4 \rightarrow$

15. Почему реакция окисления магния ионом водорода воды не идет до конца в отсутствие NH_4Cl или $CuCl_2$? Написать уравнения реакций.

16**. Какие процессы происходят: а) при сгорании гидрида кальция на воздухе и б) при взаимодействии его с водой? Написать соответствующие уравнения.

17. Написать выражение для константы равновесия следующей реакции: $MgCl_2 + Cu(NO_3)_2 \rightleftarrows Mg(NO_3)_2 + CuCl_2$

Указать, каким образом эту реакцию можно заставить идти по преимуществу слева направо и, наоборот, справа налево.

18. Какая реакция протекает при нагревании смеси кристаллического сульфата магния $MgSO_4 \cdot 7H_2O$ и хлорида натрия? Составить уравнение реакции.

19. В трех пробирках налиты разбавленные растворы солей: $CaCl_2$, $MgCl_2$, $BaCl_2$. Как узнать, в какой из пробирок находится раствор $CaCl_2$ и в какой $BaCl_2$, если в вашем распоряжении имеются растворы сульфатов натрия и кальция?

20. Закончить уравнения следующих реакций:

1) $CaCO_3 + HNO_3 \rightarrow$
2) $CaF_2 + H_3PO_4 \rightarrow$
3) $CaH_2 + H_2SO_4 \rightarrow$

21. Что такое алебастр? На какой реакции основано его применение?

22. Что такое жесткость воды? Написать уравнения реакций устранения временной и постоянной жесткости воды.

23. Закончить уравнения реакций:

1) $SrCO_3 + H_3PO_4 \rightarrow$
2) $SrCl_2 + CaSO_4 \rightarrow$
3) $SrO + CO_2 + NaOH \rightarrow$
4) $Sr(HCO_3)_2 + CaO \rightarrow$
5) $Ba(HCO_3)_2 + Sr(OH)_2 \rightarrow$

Указать сущность каждой реакции и назвать получившиеся вещества.

24. Что представляет собой по химическому составу «баритовая вода» и почему она мутнеет при стоянии на воздухе? Ответ мотивировать составлением соответствующего уравнения реакции.

25. Закончить уравнения реакций:

1) $Mg + H_2O \rightarrow$
2) $Mg(OH)_2 + NH_4Cl \rightarrow$
3) $Mg_2(OH)_2CO_3 + HCl \rightarrow$
4) $BaCO_3 + H_2O + CO_2 \rightarrow$

Указать сущность каждой реакции.

Цинк, кадмий, ртуть

1. Пользуясь периодической системой Д. И. Менделеева и таблицей окислительно-восстановительных потенциалов, охарактеризовать химические свойства Zn, Cd и Hg.

2.** Если металлическая ртуть содержит примесь металлов Zn, Sn и Pb, то для их удаления ртуть взбалтывают с насыщенным

раствором сульфата ртути. Что здесь происходит? Составить уравнения соответствующих реакций.

3. Составить уравнения реакций получения в промышленности цинка, кадмия и ртути. Указать условия и сущность реакций.

4. Закончить уравнения реакций:

1) $ZnCl_2 + KOH \rightarrow Zn(OH)_2$
2) $CdSO_4 + KOH \rightarrow$
3) $Hg(NO_3)_2 + KOH \rightarrow HgO$

5. Составить уравнения реакций взаимодействия гидроокиси цинка с кислотой и щелочью.

6. Написать уравнения реакций получения хлорида ртути (II) (или сулемы) $HgCl_2$ и хлорида ртути (или каломели) Hg_2Cl_2.

7. Составить уравнения реакций гидролиза следующих солей цинка, кадмия и ртути: $ZnSO_4$, $CdSO_4$, $HgSO_4$, $Zn(NO_3)_2$, $Hg_2(NO_3)_2$.

8. При реакции между растворами солей $Zn(NO_3)_2$ и $Hg(NO_3)_2$ с Na_2CO_3 (или K_2CO_3) получаются осадки основных карбонатов: $Zn_2(OH)_2CO_3$, $HgO \cdot HgCO_3$. Закончить уравнения реакций:

1) $Zn(NO_3)_2 + Na_2CO_3 \rightarrow$
2) $ZnCO_3 + H_2O \rightarrow Zn_2(OH)_2CO_3 + CO_2$
3) $Zn(NO_3)_2 + Na_2CO_3 + H_2O \rightarrow$
4) $Hg(NO_3)_2 + Na_2CO_3 \rightarrow$
5) $HgCO_3 + H_2O \rightarrow HgO \cdot HgCO_3$

9. Составить уравнение реакции между растворами солей $CdSO_4$ и K_2CO_3.

10. Написать уравнения реакций взаимодействия основных солей цинка и ртути с кислотами HCl и HNO_3.

11. Написать уравнения реакций получения сульфидов ZnS, CdS, HgS.

12. Закончить уравнения реакций:

1) $CdS + HNO_{3\,разб} \rightarrow Cd(NO_3)_2 + NO + S$
2) $HgCl_2 + NH_4OH \rightarrow NH_2HgCl + NH_4Cl$
3) $ZnS + HNO_{3\,разб} \rightarrow$

Указать сущность каждой реакции и назвать получившиеся вещества.

13. Если к растворам солей $ZnSO_4$, $CdSO_4$ и $Hg(NO_3)_2$ приливать сначала немного, а затем избыток сильно концентрированного раствора аммиака, то образуются комплексы:

$$[Zn(NH_3)_4]^{2+}, \quad [Cd(NH_3)_4]^{2+}, \quad [Hg(NH_3)_4]^{2+}$$

Написать уравнения соответствующих реакций.

14.** Щелочной раствор $K_2[HgI_4]$ (так называемый реактив Несслера) служит для обнаружения следов аммиака (или ионов NH_4^+),

так как образует с последним красновато-коричневый осадок $[NH_2Hg_2O]I$ (присутствие весьма малых количеств ионов NH_4^+ окрашивает раствор в желтый или оранжевый цвет).

Закончить уравнение реакции:

$$K_2[HgI_4] + KOH + NH_4Cl \rightarrow \underset{\text{иодистый меркураммоний}}{\downarrow [NH_2Hg_2O]I}$$

15. Закончить уравнения реакций:

1) $Hg_2Cl_2 + NH_3 \rightarrow NH_2HgCl + Hg$
2) $Hg_2(NO_3)_2 + KI \rightarrow$
3) $SnCl_2 + HgCl_2 \rightarrow Hg_2Cl_2 + SnCl_4$
4) $SnCl_2 + Hg_2Cl_2 \rightarrow Hg$

Указать условия и сущность каждой реакции.

16. Закончить уравнения реакций действия разбавленных кислот на металлы цинк, кадмий и ртуть:

1) $Cd + H_2SO_4 \rightarrow$
2) $Zn + HNO_3 \rightarrow$
3) $Hg + HNO_3 \rightarrow$
4) $Hg_{\text{избыток}} + HNO_3 \rightarrow Hg_2(NO_3)_2$

17. Закончить уравнения реакций между концентрированными растворами кислот и металлами Zn, Cd, Hg:

1) $Zn + H_2SeO_3 \rightarrow$
2) $Cd + H_2SO_4 \rightarrow SO_2$
3) $Zn + HNO_3 \rightarrow$
4) $Hg + HNO_3 \rightarrow$

18. Закончить уравнения реакций:

1) $Zn + KOH + H_2O \rightarrow H_2$
2) $Hg + AgNO_3 \rightarrow$
3) $^{**}HgS + HCl + HNO_3 \rightarrow S + HgCl_2 + NO$

19. Закончить уравнение реакции получения минеральной белой краски литопон:

$$ZnSO_4 + BaS \rightarrow$$

20. Что представляют собой по химическому составу цинковые белила?

21. Как отличить цинковые белила от литопона?

22. Что получается при растворении металлического цинка в концентрированном растворе аммиака? Написать уравнение реакции.

23. Написать уравнение реакции гидролиза цинката калия.

24. Каким путем можно выделить кадмий из смеси кадмия и цинка? Ответ подтвердить составлением уравнения реакции.

Бор, алюминий и элементы подгруппы скандия

1. По учебникам или таблице окислительно-восстановительных потенциалов выяснить отношение бора и алюминия к воде, кислороду, кислотам и щелочам.

2. Из каких природных соединений получается металлический алюминий?

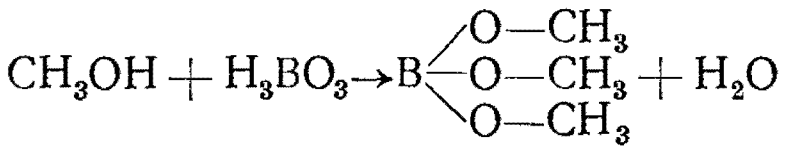
Написать уравнения реакций, происходящих у катода и анода при его получении.

3. Составить уравнения реакций получения ортоборной кислоты.

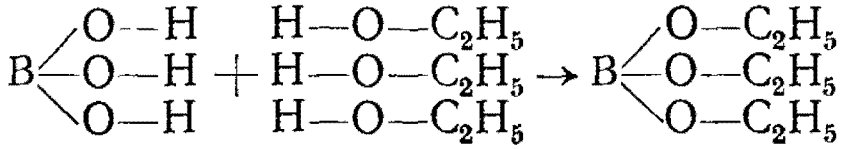
4. Закончить уравнение реакции гидролиза буры:

$$Na_2B_4O_7 + H_2O \rightarrow H_3BO_3$$

5. Реакция обнаружения борной кислоты заключается в следующем: в фарфоровую чашку кладут 2—3 кристаллика H_3BO_3 (или $Na_2B_4O_7$) и приливают к ним 2 *мл* метилового (или этилового) спирта и 1 *мл* концентрированной H_2SO_4; после этого поджигают спиртовой раствор и наблюдают зеленую окраску пламени (горящего эфира), характерную для соединения бора. Закончить уравнения реакций:



борнометиловый эфир



борноэтиловый эфир

6. Составить уравнения реакций получения перлов буры с солями ионов кобальта, хрома и марганца (Co^{2+}, Cr^{3+}, Mn^{2+}).

7. Закончить уравнение реакции нейтрализации борной кислоты едким натром:

$$H_3BO_3 + NaOH \rightarrow$$

8. Закончить уравнения следующих реакций:

1) $B + O_2 \rightarrow$

2) $B + H_2O_{(пар)} \rightarrow H_2$

3) $B + HNO_{3\,разб} + H_2O \rightarrow NO + H_3BO_3$

4) $B + HNO_{3\,конц} \rightarrow NO_2$

5) $B + H_2SO_{4\,конц} \rightarrow SO_2$

6) $Mg + B \rightarrow$

7) $HBO_2 + H_2O \rightarrow$

8) $H_2B_4O_7 + H_2O \rightarrow$

Указать условия, сущность реакции и назвать получившиеся вещества.

9. Написать структурные формулы мета- и тетраборной кислот. Составить уравнения реакций их получения.

10. Составить уравнения реакций получения B_2H_6 и B_4H_{10}. Написать структурные формулы бороводородов B_2H_6 и B_4H_{10}*.

11. Закончить уравнения реакций:

1) $BCl_3 + H_2O \rightarrow$
2) $B_2O_3 + CaF_2 + H_2SO_4 \rightarrow BF_3 + CaSO_4$
3) $BF_3 + H_2O \rightarrow HBF_4 + H_3BO_3$
4) $BCl_3 + NH_3 \rightarrow B(NH_2)_3 + HCl$
5) $B_2H_6 + Br_2 \rightarrow B_2H_5Br$
6) $B_2H_5Br + H_2O \rightarrow H_3BO_3 + HBr + H_2$
7) $B_4H_{10} + NH_3 \rightarrow$

Указать условия реакций и назвать получившиеся продукты.

12. Составить уравнения реакций взаимодействия алюминия с разбавленными кислотами HCl, H_2SO_4, HNO_3.

13. Закончить уравнения реакций:

1) $Al + K_2Cr_2O_7 + H_2SO_4 \rightarrow$
2) $Al + KMnO_4 + H_2SO_4 \rightarrow$

14. Закончить уравнение реакции взаимодействия металлического алюминия с водным раствором щелочи:

$$Al + NaOH + H_2O \rightarrow H_2$$

15. Составить уравнения реакций получения $Al(OH)_3$ и отношения ее к H_2SO_4 и KOH.

16. Почему при реакции раствора $AlCl_3$ с кристаллической солью K_2CO_3 выделяется CO_2? Написать уравнение реакции.

17. В основе действия некоторых старых типов огнетушителей лежит реакция взаимодействия раствора алюминиевокалиевых квасцов $K_2SO_4 \cdot Al_2(SO_4)_3 \cdot 24H_2O$ с содой. Написать уравнение реакции.

18. Чем объяснить различное действие избытка гидроокисей NH_4OH и NaOH на раствор $Al_2(SO_4)_3$? Написать уравнения реакций.

19. Закончить уравнения реакций гидролиза следующих солей:

1) $Al_2(SO_4)_3 + H_2O \rightarrow$
2) $Al(C_2H_3O_2)_3 + H_2O \rightarrow Al(OH)(C_2H_3O_2)_2$

$$Al(OH)(C_2H_3O_2)_2 + H_2O \rightarrow$$

---

* Н. С. Ахметов. Неорганическая химия. Казань, 1966.

20.** Закончить уравнения реакций (сплавление) алюминия с $KClO_3$, Na_2O_2 и $KMnO_4$:

1) $Al + KClO_3 \rightarrow Al_2O_3$
2) $Al + Na_2O_2 \rightarrow$
3) $Al + KMnO_4 \rightarrow MnO_2$

21. Закончить уравнения реакций:

1) $Sc + H_2SO_4 \rightarrow H_2$
2) $Y + HCl \rightarrow$
3) $La + Cl_2 \rightarrow$
4) $La + H_2 \rightarrow$
5) $La + N_2 \rightarrow$

Назвать получившиеся вещества.

22. Составить уравнения реакций образования гидроокисей скандия, иттрия и лантана.

23. Как получить нитрат скандия и сульфат иттрия?

24. Сульфиды иттрия и лантана можно получить накаливанием их окислов (Y_2O_3, La_2O_3) в токе сероводорода при высокой температуре. Написать уравнения соответствующих реакций.

Углерод, кремний, олово, свинец и элементы подгруппы титана

1. Составить уравнения реакций получения CO_2.

2. Как получить $NaHCO_3$? Составить уравнение реакции.

3. Огнетушитель заполнен концентрированным раствором $NaHCO_3$ (содержащим обычно примеси веществ, способствующих образованию пены) и концентрированной H_2SO_4 (в стеклянной ампуле). Что произойдет при взаимодействии указанных веществ? Составить уравнение реакции. Какую роль играет образующаяся CO_2?

4. Составить уравнения реакций между баритовой водой и двуокисью углерода.

5. Что произойдет, если в двуокись углерода внести горящий магний? Написать уравнение реакции.

6.** Составить уравнения реакций образования основных солей кобальта и никеля $CoCO_3 \cdot Co(OH)_2$, $NiCO_3 \cdot Ni(OH)_2$.

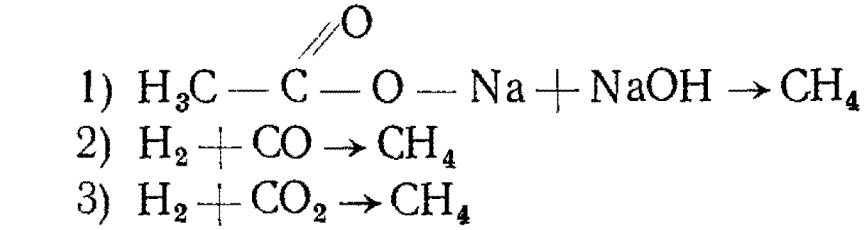
7. Составить уравнения реакций получения окиси углерода.

8. Для обнаружения окиси углерода пользуются ее способностью восстанавливать металлы. Закончить уравнения следующих реакций:

1) $CO + PdCl_2 + H_2O \rightarrow Pd + CO_2 + HCl$
2) $AgNO_3 + NH_4OH \rightarrow [Ag(NH_3)_2]OH$
3) $CO + 2[Ag(NH_3)_2]OH \rightarrow Ag + CO_2 + NH_3$

В первой реакции CO обнаруживается (в смеси газов) по темному окрашиванию раствора вследствие выделения металлического Pd. Аналогично обнаруживается CO и в третьей реакции.

9. Закончить уравнения реакций получения метана:



1) $H_3C-\overset{\overset{O}{\parallel}}{C}-O-Na+NaOH \rightarrow CH_4$

2) $H_2+CO \rightarrow CH_4$

3) $H_2+CO_2 \rightarrow CH_4$

10. Закончить уравнения реакций получения четыреххлористого углерода CCl_4, который применяется в качестве органического растворителя:

1) $CH_4+Cl_2 \rightarrow$

2) $CS_2+Cl_2 \rightarrow$

11. Смесь газов CO_2, N_2, SO_2 пропустили через склянку, наполненную водным раствором брома. Каков состав газа, выходящего из склянки? Написать уравнение реакции.

12. Закончить уравнения реакций и назвать полученные продукты:

1) $CO+Cl_2 \rightarrow$

2) $CS_2+K_2S \rightarrow$

3) $CO+S \rightarrow$

4) $C+S \rightarrow$

5) $CS_2+BaS \rightarrow$

6) $Fe+CO \rightarrow$

7) $BaCS_3+H_2SO_4 \rightarrow$

8) $Ba(CN)_2+H_2SO_4 \rightarrow$

9) $CH_4+O_2 \rightarrow CO_2+H_2O$

10) $CCl_4+H_2O \rightarrow$

13. Мыло — это натриевая или калиевая соль стеариновой кислоты ($C_{17}H_{35}COOH$). Получается оно взаимодействием сложного эфира (жира) с раствором едкой щелочи при кипячении. Закончить уравнения реакций:

1) $C_3H_5(OOCC_{17}H_{35})_3+NaOH \rightarrow C_{17}H_{35}COONa+C_3H_5(OH)_3$

тристеарин (жир) — стеарат натрия (мыло) — глицерин

2) $C_{17}H_{35}COONa+H_2O \rightarrow NaOH$

3) $C_{17}H_{35}COOH+Ca(HCO_3)_2 \rightarrow \downarrow Ca(C_{17}H_{35}COO)_2+CO_2+H_2O$

Указать сущность и значение этих реакций.

14. Составить уравнения реакций: а) получения карбида кальция и б) действия на него воды.

15. В пробирках находятся растворы: NaOH, $NaHCO_3$, Na_2CO_3. С помощью каких реакций можно отличить их друг от друга? Составить соответствующие уравнения.

16. Закончить уравнения реакций:

1) $C + H_2SeO_4 \rightarrow$
2) $C + HNO_3 \rightarrow NO_2$
3) $Al + C \rightarrow$
4) $3C_2H_5OH + 4KMnO_4 \rightarrow KC_2H_3O_2 + MnO_2 + KOH + H_2O$
5) $5C_6H_{12}O_6 + 24KMnO_4 + H_2SO_4 \rightarrow 30CO_2 + MnSO_4 + K_2SO_4 + H_2O$

Указать сущность каждой реакции и назвать получившиеся вещества.

17. Закончить уравнения реакций:

1) $CO + NH_3 \rightarrow HCN$
2) $CaCN_2 + C + Na_2CO_3 \rightarrow NaCN + CaCO_3$
3) $CaCN_2 + H_2O \rightarrow Ca(HCN_2)_2 + Ca(OH)_2$
4) $C + NH_3 + K_2CO_3 \rightarrow KCN + H_2O$
5) $NH_3 + CS_2 + Ca(OH)_2 \rightarrow NH_4CNS + CaS + H_2O$
6) $KCN + (NH_4)_2S_2 \rightarrow KCNS + (NH_4)_2S$
7) $AgSCN + Br_2 \rightarrow AgBr + (SCN)_2$

Указать сущность каждой реакции и назвать получившиеся вещества.

18. Объяснить сущность теории химического строения Бутлерова, используя приведенные ниже химические формулы и уравнения.

Написать структурные формулы указанных веществ:

C_2H_6	C_2H_4	CH_3NO_2	C_5H_{12}	C_6H_{14}
этан	этилен	нитрометан	пентан	гексан

Уравнения:

1) $C_2H_4 + H_2O \xrightarrow{H_2SO_4} C_2H_5OH$
этилен — этиловый спирт

2) $CH_3COCl + 2Zn(CH_3)_2 \rightarrow CH_3-C(OZnCH_3)(CH_3)-CH_3 + ZnClCH_3$
хлористый ацетил — цинкдиметил — цинкметилтриметилкарбинол — цинкхлорметил

3) $CH_3-C(OZnCH_3)(CH_3)-CH_3 + 2H_2O \rightarrow Zn(OH)_2 + CH_4 + CH_3-C(OH)(CH_3)-CH_3$
третичный бутиловый спирт, или триметилкарбинол

19. Составить уравнения реакций получения свободного кремния. Указать условия протекания и сущность каждой реакции.

20. Как получить силикат натрия, исходя из SiO_2 и NaOH?

21. Закончить уравнения реакций получения метакремниевой кислоты.

1) $Na_2SiO_3 + HCl_{конц} \rightarrow$
2) $Na_2SiO_3 + NH_4Cl + H_2O \rightarrow$

22. Закончить уравнения реакций:

1) $H_2SiO_3 + NaOH \rightarrow$
2) $AgNO_3 + Na_2SiO_3 \rightarrow$
3) $BaCl_2 + K_2SiO_3 \rightarrow$

23. Какие соединения нужно взять для получения силиката железа $FeSiO_3$ и силиката никеля $NiSiO_3$? Составить уравнения реакций.

24. Метасиликат натрия Na_2SiO_3 и ортосиликат кальция Ca_2SiO_4 подвергаются гидролизу. Одним из продуктов гидролиза первого является двуметасиликат натрия ($Na_2Si_2O_5$), второго — метасиликат кальция ($CaSiO_3$) Написать уравнения реакций. Написать структурную формулу $Na_2Si_2O_5$.

25. Закончить уравнения реакций получения силицида магния Mg_2Si, кремневодорода (силана) SiH_4, двуокиси кремния SiO_2 фторида кремния SiF_4 и кремнефтористоводородной кислоты $H_2[SiF_6]$:

1) $Mg + Si \rightarrow$
2) $Mg_2Si + HCl \rightarrow$
3) $SiH_4 + O_2 \rightarrow SiO_2$
4) $SiO_2 + 2F_2 \rightarrow O_2$
5) $H_2F_2 + SiF_4 \rightarrow$

26. Закончить уравнения реакций получения стекла:

$$Na_2CO_3 + CaCO_3 + SiO_2 \rightarrow \uparrow CO_2 + Na_2O \cdot CaO \cdot 6SiO_2$$

$$C + Na_2SO_4 + CaCO_3 + SiO_2 \rightarrow Na_2O \cdot CaO \cdot 6SiO_2 + \uparrow CO + \uparrow CO_2$$

Указать условия и сущность каждой реакции.

27. Закончить уравнение реакции растворения стекла в плавиковой кислоте:

$$Na_2CaSi_6O_{14} + 28HF \rightarrow NaF + CaF_2 + SiF_4 + H_2O$$

28. Закончить уравнения реакций:

1) $Si + KOH + H_2O \rightarrow H_2$
2) $C + SiO_2 \rightarrow SiC$
3) $\underset{\text{ортоклаз}}{K_2Al_2Si_6O_{16}} + CO_2 + H_2O \rightarrow \underset{\text{каолин}}{H_4Al_2Si_2O_9} + SiO_2 + K_2CO_3$

Указать условия и сущность реакций.

29. Закончить уравнение реакции, детально изученной В. И. Спицыным (1930):

$$C + SiO_2 + Cl_2 + 5\ ккал \rightleftarrows SiCl_4 + CO$$

Указать сущность реакции и факторы, влияющие на сдвиг равновесия.

30. Закончить уравнения реакций:

1) $SiCl_4 + H_2O \rightarrow SiO_2$

2) $SiF_4 + H_2O \rightarrow SiO_2 + H_2SiF_6$

3) $Si(OC_2H_5)_4 + H_2O \rightarrow H_4SiO_4 + C_2H_5OH$

Указать сущность реакций и назвать исходные и получившиеся вещества.

31. Закончить уравнения реакций окисления олова и свинца в кислотах:

1) $Sn + \underset{\text{разб.}}{H_2SeO_4} \rightarrow$

2) $Pb + \underset{\text{конц.}}{H_2SeO_4} \rightarrow$

3) $Sn + \underset{\text{конц.}}{H_2SO_4} \rightarrow SO_2 + Sn(SO_4)_2$

4) $Pb + \underset{\text{конц.}}{H_2SO_4} \rightarrow SO_2 + Pb(HSO_4)_2$ *

5) $Sn + \underset{\text{конц.}}{HNO_3} \rightarrow NO_2 + \underset{(x SnO_2 \cdot y H_2O)}{H_2SnO_3} + H_2O$

6) $Sn + \underset{\text{очень разб.}}{HNO_3} \rightarrow Sn(NO_3)_2$

7) $Pb + \underset{\text{разб.}}{HNO_3} \rightarrow Pb(NO_3)_2$

32. Одинаково ли действует горячий раствор щелочей на олово и свинец? Составить уравнения реакций.

33. Могут ли одновременно находиться в растворе $SnCl_2$ и $FeCl_3$, $FeCl_2$ и $Co(NO_3)_2$? Ответ подтвердить составлением уравнений соответствующих реакций.

34. Составить уравнения реакций получения $Sn(OH)_2$ и $Pb(OH)_2$ и взаимодействия их с кислотой (H_2SO_4) и щелочью (NaOH).

35.** Какие свойства проявляют в растворе ионы двухвалентного олова, трехвалентного висмута при реакции Na_2SnO_2 с $Bi(OH)_3$? Написать уравнение реакции.

36. Как в лабораторных условиях можно получить сернистые соединения: SnS, PdS, PdS_2? Написать уравнения реакций.

37. Составить уравнение реакции между SnS и двухсернистым аммонием $(NH_4)_2S_2$ (с образованием сульфосоли — сульфостанната аммония $(NH_4)_2SnS_3$).

38. Какой процесс произойдет при действии на $(NH_4)_2SnS_3$ соляной кислоты (один из получающихся продуктов — SnS_2)? Написать уравнение реакции.

---

* В случае концентрации H_2SO_4 более 80%.

39. Закончить уравнение реакции образования основного карбоната свинца (свинцовых белил) — $2PbCO_3 \cdot Pb(OH)_2$, или $Pb_3(OH)_2(CO_3)_2$:

$$Pb(NO_3)_2 + Na_2CO_3 + H_2O \rightarrow CO_2$$

Указать условия реакций и написать структурную формулу основного карбоната свинца.

40. Закончить уравнение реакции окисления SnS_2 раствором концентрированной азотной кислоты.

$$SnS_2 + HNO_3 \rightarrow H_2SnO_3 + H_2SO_4 + NO_2$$

41. Закончить уравнения реакций:

1) $SnCl_4 + NaOH \rightarrow$
2) $Sn(OH)_4 + NaOH \rightarrow$
3) $Sn(OH)_4 + HCl \rightarrow$

42. Почему хлорид олова может быть использован для получения дымовой завесы? Ответ подтвердить составлением уравнения реакции.

43. Составить уравнение реакции получения PbO_2.

44. Составить уравнения реакций образования Pb_2O_3 и Pb_3O_4, причем для сурика указать технический способ получения.

45. Каким путем из PbO_2 можно получить Pb_3O_4 и наоборот?

46. Закончить уравнения реакций, в которых PbO_2 и Pb_3O_4 проявляют окислительные свойства:

1) $KI + Pb_3O_4 + H_2SO_4 \rightarrow PbSO_4$
2) $MnSO_4 + Pb_3O_4 + HNO_3 \rightarrow HMnO_4 + PbSO_4 + Pb(NO_3)_2$
3) $HCl + PbO_2 \rightarrow Cl_2$
4) $MnSO_4 + PbO_2 + H_2SO_4 \rightarrow HMnO_4 + PbSO_4$

47. Какие окислительно-восстановительные процессы происходят при зарядке и разрядке свинцового аккумулятора*? Ответ мотивировать составлением уравнений соответствующих реакций.

48. Составить уравнения реакций получения Sn и Pb в технике.

49.** Написать уравнение реакции получения $(NH_4)_2[SnCl_6]$.

50. Закончить уравнения реакций получения титана и циркония:

1) $Ca + TiO_2 \rightarrow Ti + CaO$
2) $CaCl_2 + TiO_2 \rightarrow TiCl_4 + CaO$
3) $TiCl_4 + Ca \rightarrow Ti + CaCl_2$
4) $CaH_2 + TiO_2 \rightarrow TiH_2 + CaO + H_2$
5) $Na + TiCl_4 \rightarrow Ti + NaCl$
6) $Mg + TiCl_4 \rightarrow Ti + MgCl_2$
7) $Mg + ZrCl_4 \rightarrow Zr$
8) $Na + K_2ZrF_6 \rightarrow Zr + NaF + KF$

---

* И. Н. Путилова, Г. Е. Левант, Р. А. Райцин, М. А. Менковский, И. В. Кротов, Б. И. Лосев. Курс общей химии. Изд-во «Высшая школа», 1964.

Указать условия и сущность реакций.

51. Как относятся Ti, Zr и Hf к воде, кислороду и кислотам (HCl, H_2SO_4, HNO_3)?

Написать уравнения соответствующих реакций.

52. Составить уравнения реакций получения гидроокисей $Ti(OH)_4$, $Zr(OH)_4$ и $Hf(OH)_4$.

53. Написать уравнение взаимодействия $Ti(OH)_4$ с HNO_3.

54. Составить уравнения реакций получения $(TiO)SO_4$ и $(ZrO)Cl_2 \cdot 8H_2O$.

55. Закончить уравнение реакции получения галогенида титана:

$$TiO_2 + C + Cl_2 \rightarrow TiCl_4$$

56. Закончить уравнения реакций:

1) $TiCl_4 + H_2O \rightleftarrows TiO_2 + HCl$

2) $ZrBr_4 + H_2O \rightleftarrows ZrOBr_2 + HBr$

Указать условия протекания реакций и назвать получившиеся вещества.

57. Закончить уравнение реакции получения белого осадка ортотитановой кислоты H_4TiO_4:

$$Ti(SO_4)_2 + (NH_4)_2S + H_2O \rightarrow \downarrow H_4TiO_4 + (NH_4)_2SO_4 + H_2S$$

58. Закончить уравнение реакции восстановления Ti^{4+} до Ti^{3+} действием металлического цинка на $Ti(SO_4)_2$ в кислой среде:

$$Zn + Ti(SO_4)_2 \rightarrow Ti_2(SO_4)_3 + ZnSO_4$$

(данная реакция сопровождается появлением бледно-фиолетовой окраски, характерной для иона Ti^{3+}).

Азот, фосфор, мышьяк, сурьма, висмут и элементы подгруппы ванадия

1. В лабораторных условиях азот может быть получен по одному из следующих способов:

а) из селитры. При осторожном нагревании смеси, состоящей из мелкого порошка калийной селитры и железных опилок, выделяется газ (азот). Составить уравнение реакции между KNO_3 и Fe, имея в виду, что в этой реакции, кроме азота, образуются еще K_2O и Fe_2O_3;

б) из аммиака действием на него окисью меди. Газообразный аммиак реагирует с окисью меди, причем образуются азот, медь и вода. Написать уравнение реакции между аммиаком и окисью меди;

в) действием брома на аммиак. Если к раствору аммиака прилить бромную воду, то образуется азот и бромистый

водород. Что получится, если бромистый водород будет реагировать с избытком аммиака? Составить уравнение реакции;

г) при взаимодействии растворов хлорида аммония и нитрата натрия. Если насыщенный раствор хлорида аммония нагреть в колбе до 80—90°, а затем из воронки по каплям приливать к нему раствор нитрата натрия, то образующийся вначале нитрит аммония подвергается внутримолекулярной реакции окисления — восстановления с выделением азота. Написать уравнения соответствующих реакций;

д) из воздуха. При горении фосфора под колоколом по мере использования кислорода пламя постепенно затухает; образующийся белый дым фосфорного ангидрида растворяется в воде с образованием метафосфорной кислоты (Как в этом убедиться?). Горящая лучина при опускании в колокол гаснет, так как оставшиеся 0,8 воздуха представляют собой главным образом азот. Составить уравнения реакций: 1) сгорания фосфора под колоколом и 2) образования метафосфорной кислоты.

2. Каково значение азота в природе, сельском хозяйстве и промышленности?

3. Закончить уравнения реакций получения аммиака:

1) $H_2 + N_2 \rightarrow$ 2) $CaCN_2 + H_2O \rightarrow$

3) $AlN + H_2O \rightarrow$ 4) $NH_4OH \rightarrow$ 5) $NH_4Cl + Ca(OH)_2$

Отметить условия протекания реакций. Указать, на каких приведенных здесь реакциях основаны технические и лабораторные способы получения аммиака.

4. Что применяется для осушки аммиака? Почему нельзя использовать для этой цели $CaCl_2$? Написать уравнение реакции между $CaCl_2$ и NH_3.

5. Какое равновесие существует в водном растворе аммиака? Как оно будет смещаться от прибавления кислоты (HCl) и щелочи (NaOH)?

Составить уравнения соответствующих реакций.

6. Из газообразного аммиака под действием света в присутствии дейтерия образуются дейтероаммиаки. Написать уравнения реакций.

7. Как получить «дым» хлорида аммония, не сливая вместе концентрированные растворы аммиака и соляной кислоты? Составить уравнение реакции.

8. Что образуется при прибавлении раствора NH_4OH к растворам $Pb(C_2H_3O_2)_2$, $SnCl_2$, $Al_2(SO_4)_3$, $CdSO_4$? Написать уравнения реакций и указать, к какому типу они относятся (к обменным или окислительно-восстановительным).

9. Как получаются аммиакаты $[Co(NH_3)_6]Cl_3$, $[Ni(NH_3)_6](OH)_2$, $[Zn(NH_3)_6]SO_4$?

Написать уравнения соответствующих реакций.

10. Закончить уравнения реакций:

1) $NH_4Cl + NaHC_4H_4O_6 \rightarrow NH_4HC_4H_4O_6$

2) $NH_4Cl + Na_3[Co(NO_2)_6] \rightarrow (NH_4)_2Na[Co(NO_2)_6]$

Назвать исходные и полученные продукты.

11. Закончить уравнения реакций получения гидразина:

1) $NH_3 + NaOCl \rightarrow \underset{\text{хлорамин}}{NH_2Cl}$

2) $NH_2Cl + NH_3 \rightarrow N_2H_4$

Указать условия проведения реакций.

12.** При окислении гидразина перманганатом калия в кислой среде образуются N_2, $MnSO_4$, K_2SO_4, H_2O.

Написать уравнение реакции.

13. Закончить уравнения реакций получения азотоводородной кислоты:

1) $N_2H_4 + HNO_2 \rightarrow HN_3 + H_2O$

2) $N_2O + KH_2N \rightarrow KN_3$

3) $KN_3 + H_2SO_4 \rightarrow HN_3 + K_2SO_4$

Указать условия реакций.

14. Пары азотоводородной кислоты при нагревании разлагаются с сильным взрывом. Написать уравнение реакции.

15. Написать уравнение реакции получения азида свинца $Pb(N_3)_2$.

16. Закончить уравнения реакций получения нитрида алюминия и амида натрия:

1) $Al + NH_3 \rightarrow AlN + H_2$

2) $Na + NH_3 \rightarrow NaNH_2$

17. Закончить уравнения реакций горения аммиака в кислороде (в присутствии катализатора и без него):

1) $NH_3 + O_2 \rightarrow NO$

2) $NH_3 + O_2 \rightarrow$

18. Гидроксиламин NH_2OH находит применение в химической практике как сильный восстановитель (окисляется в зависимости от условий реакции до N_2 или N_2O). Закончить уравнение реакции:

$$NH_2OH + KMnO_4 + H_2SO_4 \rightarrow N_2 + MnSO_4 + K_2SO_4 + H_2O$$

19. Закончить уравнения реакций:

1) $NH_3 + O_2 \rightarrow NO$

2) $NO + O_2 \rightarrow$

3) $NO_2 + H_2O \rightarrow HNO_3 + HNO_2$

4) $HNO_2 + HNO_2 \rightarrow HNO_3 + NO$

Указать условия проведения и сущность реакций.

20. Как получаются азотные удобрения NH_4NO_3, $(NH_4)_2SO_4$, $CaCN_2$, KNO_3?

Написать уравнения реакций и указать условия выполнения этих реакций.

21. Азотная кислота является сильным окислителем. Составить уравнения реакций, где HNO_3 восстанавливалась бы до NO, NO_2, NH_3, NH_4^+, N_2, N_2O.

22. Многие взрывчатые вещества готовят взаимодействием некоторых органических соединений с азотной кислотой. Закончить уравнения реакций:

$$\underset{\text{целлюлоза}}{C_6H_{10}O_5} + HNO_3 \rightarrow \underset{\text{пироксилин}}{C_6H_7O_2(ONO_2)_3} + H_2O$$

$$C_6H_7O_2(ONO_2)_3 \rightarrow N_2 + CO + CO_2 + H_2O$$

23. При нагревании азотная кислота подвергается внутримолекулярной реакции окисления — восстановления с образованием NO_2, O_2, H_2O. Составить уравнение реакции.

24. Серебро взаимодействует с концентрированной и разбавленной HNO_3. Какая из них будет расходоваться меньше? Написать уравнения соответствующих реакций.

25.** Чем объяснить, что азотной кислотой можно воспользоваться для получения CO_2 из Na_2CO_3, но не для получения SO_2 из Na_2SO_3? Ответ подтвердить составлением уравнений соответствующих реакций.

26. Закончить уравнения реакций, в которых соли азотной кислоты являются окислителями:

1) $Zn + KNO_3 + KOH \rightarrow NH_3 + K_2ZnO_2$
2) $Cr_2O_3 + KNO_3 + KOH \rightarrow KNO_2$
3) $C + KNO_3 \rightarrow CO_2 + KNO_2$
4) $MnSO_4 + NaNO_3 + Na_2CO_3 \rightarrow CO_2 + Na_2MnO_4 + NaNO_2$
5) $MnO_2 + KNO_3 + KOH \rightarrow K_2MnO_4$
6) $Pb + KNO_3 \rightarrow PbO + KNO_2$

Указать условия протекания и сущность каждой реакции.

27. Закончить уравнения реакций разложения солей азотной кислоты:

1) $KNO_3 \rightarrow KNO_2$
2) $AgNO_3 \rightarrow Ag + NO_2$
3) $Pb(NO_3)_2 \rightarrow PbO + O_2 + NO_2$

28. Составить уравнение реакции получения азотистой кислоты.

29. Азотистая кислота может проявлять окислительные и восстановительные свойства, а потому способна к реакции самоокисления — самовосстановления.

Закончить уравнения реакций:

1) $KI + HNO_2 + H_2SO_4 \rightarrow NO$

2) $Na_2S + NaNO_2 + H_2SO_4 \rightarrow S + NO$

3) $Zn + KNO_2 + KOH \rightarrow NH_3 + K_2ZnO_2 + H_2O$

4) $NaNO_2 + PbO_2 + H_2SO_4 \rightarrow NaNO_3 + Pb(NO_3)_2$

5) $HNO_2 + KMnO_4 + H_2SO_4 \rightarrow HNO_3 + MnSO_4$

Указать, какими окислительно-восстановительными свойствами обладает HNO_2 и ее соли.

30. При каких условиях происходит разложение нитрата аммония с образованием N_2O и N_2? Написать уравнения реакций.

31. Закись азота N_2O является сильным окислителем.

Закончить уравнения реакций горения серы, фосфора и водорода в закиси азота:

1) $S + N_2O \rightarrow N_2$

2) $P + N_2O \rightarrow$

3) $H_2 + N_2O \rightarrow$

32. Как, исходя из калийной селитры, можно получить HNO_2, NO, NO_2? Написать уравнения реакций.

33. Окись азота может быть получена при взаимодействии $FeCl_2$, $NaNO_2$ и HCl. Написать уравнение реакции.

34. Что получится, если к раствору, содержащему KNO_2 и KI, прибавить H_2SO_4? Написать уравнение реакции.

35. Как повлияет повышение температуры, концентрации и давления на равновесие следующих обратимых реакций:

1) $N_2 + O_2 \rightleftarrows 2NO - 43{,}2$ *ккал*

2) $NH_3 + HCl \rightleftarrows NH_4Cl + 42$ *ккал*

3) $N_2O_3 + 10$ *ккал* $\rightleftarrows NO + NO_2$

4) $NO_2 + NO_2 \rightleftarrows N_2O_4 + 13$ *ккал*

36. Если в колбу с кусочками мышьяковистого ангидрида прилить азотной кислоты и осторожно подогреть, то начинается реакция с образованием азотистого ангидрида и ортомышьяковой кислоты. Составить уравнение реакции. Объяснить процесс.

37. Закончить уравнения реакций:

1) $N_2O_3 + H_2O \rightarrow HNO_2$

2) $N_2O_3 + H_2O \rightarrow HNO_3 + NO$

3) $N_2O_3 + KOH \rightarrow KNO_2 + H_2O$

4) $N_2O_3 + O_2 \rightarrow N_2O_4 \rightleftarrows NO_2$

Объяснить, какими свойствами обладает азотистый ангидрид.

38. Составить уравнение реакции получения двуокиси азота.

39**. Каковы окислительно-восстановительные свойства двуокиси азота. Ответ подтвердить составлением уравнений реакций.

40. Составить уравнение реакции получения $[Fe(NO)]SO_4$.

41. Даны: NO, HNO_2, N_2O, NO_2. Все эти вещества восстанавливаются до N_2. С помощью приложения 6 объяснить, что в реакциях окисления — восстановления является наиболее сильным окислителем.

42. Закончить уравнения реакций:*

1) $Ca_3(PO_4)_2 + 8C \rightarrow Ca_3P_2 + CO$

2) $Ca_3(PO_4)_2 + Ca_3P_2 \rightarrow P + CaO$

3) $CaO + SiO_2 \rightarrow$

Указать условия и сущность реакций.

43. Почему раствор ортофосфата натрия Na_3PO_4 на воздухе постепенно превращается в Na_2HPO_4 и Na_2CO_3?

Ответ подтвердить составлением уравнений соответствующих реакций.

44.** Что окисляется и что восстанавливается в том случае, когда фосфористая кислота при нагревании превращается в ортофосфорную кислоту и фосфористый водород? Составить уравнение реакции.

45. Закончить уравнения реакций:

1) $PCl_3 + HOH \rightarrow H_3PO_3 + HCl$

2) $PCl_3 + NH_3 + H_2O \rightarrow (NH_4)_2HPO_3 + NH_4Cl$

3) $H_3PO_3 + HgCl_2 + H_2O \rightarrow Hg_2Cl_2 + H_3PO_4 + HCl$

46. При нагревании Ag_2HPO_3 распадается с образованием Ag и H_3PO_4.

Составить уравнение реакции и объяснить, к какому типу окислительно-восстановительных реакций она относится?

47. Закончить уравнения реакций:

$$H_3PO_4 + MgCl_2 + NH_4Cl + NH_4OH \rightarrow MgNH_4PO_4 + NH_4Cl + H_2O + HCl$$

$$Na_2HPO_4 + MgCl_2 + NH_4OH + NH_4Cl \rightarrow MgNH_4PO_4 + NaCl$$

Указать условия, сущность и значение реакций.

48. При сливании растворов H_3PO_3 и $HgCl_2$ образуется вначале белый осадок каломели Hg_2Cl_2, а затем он чернеет вследствие восстановления иона $[Hg_2]^{2+}$ до металлической ртути. Написать уравнения обеих стадий реакций.

49. Закончить уравнения реакций получения ортофосфорной кислоты:

1) $Ca_3(PO_4)_2 + H_2SO_4 \rightarrow$

2) $P + HNO_3 \xrightarrow{\text{конц.}} NO_2$

3) $P + H_2O \xrightarrow{\text{давление}}$

4) $P_2O_5 + H_2O \rightarrow$

5) $HPO_3 + H_2O \rightarrow$

6) $Na_3PO_4 + H_2SO_4 \rightarrow$

---

* Н. М. Селиванова, И. И. Рузавин. Неорганическая химия. Изд-во «Высшая школа», 1965.

Указать, на какой реакции основан технический способ получения H_3PO_4.

50. Составить уравнения реакций получения Ag_3PO_4, $AgPO_3$, $Ag_4P_2O_7$.

51.** В аналитической химии для открытия иона PO_4^{3-} (ортофосфорной кислоты и ее солей) нередко пользуются получением желтого осадка $(NH_4)_3H_4[P(Mo_2O_7)_6]$.

Закончить уравнение реакции между Na_2HPO_4 и «молибденовой жидкостью» (раствором молибдата аммония в азотной кислоте):

$$Na_2HPO_4 + (NH_4)_2MoO_4 + HNO_3 \rightarrow \downarrow (NH_4)_3H_4[P(Mo_2O_7)_6] + NH_4NO_3$$

52. Кем и когда были открыты месторождения фосфоритов на Кольском полуострове?

53. Закончить уравнения реакций:

1) $NaPO_3 + CoO \rightarrow$
2) $NaPO_3 + Cr_2O_3 \rightarrow CrPO_4 + Na_3PO_4$
3) $NaH_2PO_4 \rightarrow NaPO_3$
4) $NaNH_4HPO_4 \rightarrow NaPO_3 + NH_3$
5) $Na_2HPO_4 \rightarrow Na_4P_2O_7$

54. Составить уравнения реакций получения мета- и пирофосфорной кислот*. Указать условия, при которых идут реакции.

55. Как получаются фосфиды кальция и магния? Написать уравнения реакций. Указать условия реакций и объяснить эти реакции с точки зрения окислительно-восстановительных процессов.

56. Смесь PH_3 и P_2H_4 может быть получена при взаимодействии фосфида кальция с соляной кислотой или водой. Закончить уравнения реакций:

1) $Ca_3P_2 + HCl \rightarrow PH_3$
2) $Ca_3P_2 + H_2O \rightarrow Ca(OH)_2$
3) $Ca_2P_2 + H_2O \rightarrow P_2H_4$
4) $Ca_2P_2 + HCl \rightarrow CaCl_2$

Смесь PH_3 и P_2H_4 может быть получена и при взаимодействии концентрированного раствора едкого кали с белым фосфором. Закончить уравнение реакции:

$$P + KOH + H_2O \rightarrow PH_3 + KH_2PO_2$$

При данной реакции в небольшом количестве получается также жидкий P_2H_4.

Закончить уравнение реакции:

$$P + KOH + H_2O \rightarrow P_2H_4 + KH_2PO_2$$

57. Какие вещества образуются при взаимодействии едкого кали с иодидом фосфония? Написать уравнение реакции.

---

* Г. П. Хомченко. Практикум по общей химии и качественному анализу. Изд-во МГУ, 1961.

58. Написать уравнение реакции получения хлорида фосфония $[PH_4]Cl$.

59. Кислоты H_3PO_2 и H_3PO_3 являются сильными восстановителями. Составить уравнения реакций взаимодействия H_3PO_2 и H_3PO_3 с раствором $AgNO_3$.

60. Закончить уравнения реакций получения простого суперфосфата, двойного суперфосфата и преципитата:

1) $Ca_3(PO_4)_2 + H_2SO_4 \rightarrow Ca(H_2PO_4)_2$

2) $Ca_3(PO_4)_2 + H_3PO_4 \rightarrow Ca(H_2PO_4)_2$

3) $H_3PO_4 + Ca(OH)_2 \rightarrow CaHPO_4 \cdot 2H_2O$

Указать условия, сущность и значение каждой реакции.

61. Хлорокись фосфора может быть получена по уравнению:

$$3PCl_5 + P_2O_5 = 5POCl_3$$

В технике П. П. Будников и Е. А. Шилов (1924) $POCl_3$ предложили получать действием смеси CO и Cl_2 на $Ca_3(PO_4)_2$, а Б. А. Рождественский (1934) — взаимодействием хлора со смесью $Ca_3(PO_4)$ с углем.

Составить уравнения соответствующих реакций.

62. Закончить уравнение реакции, которая лежит в основе метода открытия мышьяка (этот метод широко применяется при различных судебномедицинских и санитарных анализах):

$$Zn + As_2O_3 + HCl \rightarrow AsH_3 + ZnCl_2 + H_2O$$
$$(AsH_3 \rightarrow As + H_2)$$

Указать условия и сущность реакции.

63. Аналогично мышьяку «зеркало черного цвета» дает и Sb. Чтобы отличить их одно от другого, действуют гипохлоритом натрия NaOCl, в котором мышьяковое зеркало растворяется, а сурьмяное нет. Закончить уравнение реакции:

$$As + NaOCl + H_2O \rightarrow H_3AsO_4 + NaCl$$

64. Составить уравнения реакций получения $As(OH)_3$ и растворения его в кислотах и щелочах.

65. Закончить уравнения реакций:

1) $As_2O_3 + NaOH \rightarrow NaAsO_2$

2) $Bi + HNO_{3\,конц} \rightarrow Bi(NO_3)_3 + NO_2$

66.** Составить уравнение реакции окисления As_2O_3 хлорноватистой кислотой.

67. Закончить уравнения реакций, которые используются для открытия иона AsO_4^{3-}:

1) $Na_2HAsO_4 + AgNO_3 \rightarrow \underset{\text{шоколадного цвета}}{\downarrow Ag_3AsO_4}$

2) $Na_2HAsO_4 + (NH_4)_2MoO_4 + HNO_3 \rightarrow \underset{\text{желтого цвета}}{\downarrow (NH_4)_3H_4[As(Mo_2O_7)_6]}$

3) $Na_2HAsO_4 + MgCl_2 + NH_4OH + NH_4Cl \rightarrow \underset{\text{белого цвета}}{\downarrow MgNH_4AsO_4}$

Указать условия реакций и назвать получившиеся вещества.

68. Составить уравнения реакций образования $Sb(OH)_3$ и растворения его в избытке щелочи.

69. Составить уравнение реакции образования $Bi(OH)_3$. Указать, будет ли $Bi(OH)_3$ взаимодействовать с избытком щелочи.

70. Как из раствора $Bi(NO_3)_3$ получить висмут в свободном виде? Составить уравнение реакции.

Следует иметь в виду, что основные свойства гидроокисей $Sb(OH)_3$ и $Bi(OH)_3$ выражены значительно сильнее, чем у $As(OH)_3$; поэтому гидролиз их солей (например, $SbCl_3$) протекает не с образованием свободной гидроокиси, а с образованием основной соли согласно уравнениям:

1) $SbCl_3 + H_2O \rightleftarrows Sb(OH)Cl_2 + HCl$

2) $Sb(OH)Cl_2 + H_2O \rightleftarrows Sb(OH)_2Cl + HCl$

3) $Sb(OH)_2Cl \rightarrow SbOCl + H_2O$

71. Составить уравнения реакций гидролиза $BiCl_3$ и $Bi(NO_3)_3$.

72. Написать структурные формулы сульфидов As_2S_3, Sb_2S_3, Bi_2S_3, As_2S_5.

Составить уравнения реакций получения этих сульфидов.

73. Закончить уравнения реакций получения тиоарсенита аммония и тиоарсената аммония:

1) $As_2S_3 + (NH_4)_2S \rightarrow (NH_4)_3AsS_3$

2) $As_2S_5 + (NH_4)_2S \rightarrow (NH_4)_3AsS_4$

Указать условия и сущность каждой реакции.

74. Составить уравнения реакций получения $(NH_4)_3SbS_3$ и $(NH_4)_3SbS_4$.

75. Закончить уравнения реакций:

1) $(NH_4)_3AsS_3 + HCl \rightarrow As_2S_3 + NH_4Cl + H_2S$

2) $As_2S_5 + KOH \rightarrow K_3AsO_4 + K_3AsS_4$

76. Закончить уравнение реакции окисления иодида калия арсенатом натрия (в кислой среде):

$$KI + Na_3AsO_4 + HCl \rightarrow AsCl_3 + NaCl$$

77. Составить уравнение реакции окисления Na_3AsO_3 иодом в щелочной среде.

78. Закончить уравнения реакций:

1) $As + \underset{\text{конц.}}{HNO_3} \rightarrow H_3AsO_4 + NO_2$

2) $Ca + As \rightarrow$

3) $Ca_3As_2 + HCl \rightarrow AsH_3$

4) $Ca_3As_2 + H_2O \rightarrow Ca(OH)_2$

5) $SbOCl + H_2C_4H_4C_6 \rightarrow (SbO)HC_4H_4O_6$

6) $SbCl_5 + H_2O \rightarrow Sb(OH)_4Cl + HCl$

7) $Sb(OH)_4Cl \rightarrow SbO_2Cl + H_2O$

Указать, к какому типу относится каждая реакция.

79. Как относятся V, Nb, Ta к воде, кислороду, кислотам и щелочам? Написать возможные уравнения реакций.

80. Закончить уравнения реакций:

1) $NaVO_3 + (NH_4)_2S + H_2O \rightarrow NaVS_3 + NH_4OH$

2) $V + Cl_2 \xrightarrow{\text{нагрев}}$

Указать, к какому типу относится каждая реакция и назвать получившиеся вещества.

81. Написать уравнение реакции восстановления VO_3^- до V^{3+} действием KI на $NaVO_3$ в кислой среде:

$$KI + NaVO_3 + H_2SO_4 \rightarrow V_2(SO_4)_3$$

82.** Надванадиевая кислота HVO_4 получается, если к подкисленному раствору ванадата натрия прибавить небольшое количество раствора H_2O_2. Написать уравнение реакции.

83. Закончить уравнение реакции окисления металлического цинка ванадатом натрия в кислой среде:

$$Zn + NaVO_3 + HCl \rightarrow VCl_2 + ZnCl_2 + NaCl + H_2O$$

84. Составить уравнение реакции образования поливанадата натрия $Na_4V_6O_{17}$, имея $NaVO_3$ и HCl.

85. Составить уравнения реакций получения VCl_4, $TaCl_5$, $NbCl_5$ и TaF_5.

86. Оксихлорид ванадия $VOCl_3$ получается при действии сухого хлора на пятиокись ванадия при 600—700°. Закончить уравнение реакции:

$$V_2O_5 + Cl_2 \rightarrow O_2$$

87. Хлорирование окислов ниобия и тантала проводят при 1000—1100°. При этом хлорирование протекает с выделением кислорода. Закончить уравнения реакций:

$$Nb_2O_5 + Cl_2 \rightarrow NbOCl_3$$
$$Ta_2O_5 + Cl_2 \rightarrow TaCl_5$$

88. Закончить уравнения реакций:

1) $VCl_4 + H_2O \rightarrow VOCl_2$

2) $TaCl_4 + H_2O \rightarrow TaCl_3 + Ta(OH)_5 + HCl$

89. Как получить $Ta(OH)_5$ и H_2, исходя из $Ta(OH)_3$? Составить уравнение реакции.

Сера, селен, теллур, полоний

1. В свободном виде серу можно получить, имея в своем распоряжении CaS, H_2O, CO_2, O_2. Написать уравнения соответствующих реакций, приняв во внимание, что CaS с CO_2 и H_2O образует H_2S и $CaCO_3$.

2. Составить уравнение реакции получения свободной серы, исходя из SO_2 и C. Указать условия протекания реакции.

3. Как получить серу, имея в своем распоряжении C, $BaSO_4$, CO_2, H_2O и O_2?

Написать уравнения соответствующих реакций.

4. Закончить уравнения реакций получения селена и теллура*:

1) $SO_2 + SeO_2 + H_2O \rightarrow Se$
2) $2NaHSO_3 + H_2SeO_3 \rightarrow Se$
3) $3C + Na_2SeO_3 \rightarrow Na_2Se$
4) $Na_2Se + {}^1/_2O_2 \rightarrow Se$
5) $2SO_2 + TeCl_4 + 4H_2O \rightarrow Te$
6) $H_2 + TeO_2 \rightarrow$

5. Какими тремя способами можно получить сероводород, имея в своем распоряжении цинк, серу, водород и серную кислоту? Составить уравнения соответствующих реакций.

6. Составить уравнения реакций получения селеноводорода и теллуроводорода всеми известными вам способами.

7. Какие химические процессы произойдут при пропускании H_2S в водные растворы солей: KCl, $Pb(NO_3)_2$, $CdCl_2$, $ZnSO_4$, $BaCl_2$, $HgCl_2$? Составить уравнения соответствующих реакций.

8. Гидросульфид натрия получают в технике насыщением раствора Na_2S сероводородом. Написать уравнение реакции.

Указать условия, сущность и значение этой реакции.

9. Бумажка, смоченная раствором оксалата свинца $Pb(C_2H_3O_2)_2$ применяется как реактив на присутствие в газообразной среде сероводорода. Бумажка чернеет. Какой здесь происходит процесс? Написать уравнение реакции.

10. Закончить уравнения реакций окисления H_2S и H_2Se различными веществами:

1) $H_2S + O_2 \rightarrow SO_2$ (при избытке кислорода)
2) $H_2S + O_2 \rightarrow S$ (при недостатке кислорода)
3) $H_2S + I_2 \rightarrow HI$
4) $H_2S + KMnO_4 + H_2SO_4 \rightarrow S + MnSO_4$
5) $H_2Se + K_2Cr_2O_7 + H_2SO_4 \rightarrow$
6) $H_2Se + Br_2 \rightarrow$

11. Можно ли H_2S в реакциях п. 10 заменить Na_2S или $(NH_4)_2S$?

12. Какая окислительно-восстановительная реакция произойдет, если через раствор сероводорода в воде пропускать озон? Составить уравнение реакции.

13. Чем объяснить, что сероводородная вода при стоянии мутнеет?

---

* А. А. Кудрявцев. Химия и технология селена и теллура. Изд-во «Металлургия», М., 1968.

14. С помощью периодической системы Д. И. Менделеева и таблицы окислительно-восстановительных потенциалов показать, какие атомы и молекулы будут окислять сероводород и селеноводород*.

15. Закончить уравнения реакций получения SO_2:

1) $Na_2SO_3 + HCl \rightarrow$

2) $Cu + H_2SO_{4\ конц} \rightarrow$

3) $C + H_2SO_4 \rightarrow$

4) $S + O_2 \rightarrow$

5) $*FeS_2 + O_2 \rightarrow$

16. Закончить уравнения реакций:

1) $Pb(C_2H_3O_2)_2 + H_2Se \rightarrow$

2) $NaHSO_3 + Br_2 + H_2O \rightarrow NaHSO_4 + HBr$

17. Закончить уравнения реакций:

1) $*SO_2 + O_2 \rightarrow$

2) $I_2 + SO_2 + H_2O \rightarrow$

3) $H_2SO_3 + Br_2 + H_2O \rightarrow$

4) $**H_2SO_3 + KMnO_4 + H_2SO_4 \rightarrow$

5) $SO_2 + K_2Cr_2O_7 + H_2SO_4 \rightarrow$

Указать, какие окислительно-восстановительные процессы при этом происходят.

18. Какие свойства, окислительные или восстановительные, проявляет сернистая кислота при ее взаимодействии: а) с магнием, б) с иодом, в) с сероводородом?

Составить уравнения соответствующих реакций.

19. Что образуется при пропускании SO_2 паров воды и кислорода (из воздуха) через нагретый хлорид натрия? Написать уравнения реакций.

20. Закончить уравнения реакций:

1) $AgNO_3 + Na_2SO_3 \rightarrow$

2) $K_2SO_3 + I_2 + H_2O \rightarrow$

21. Сульфит натрия Na_2SO_3 в технике получают взаимодействием раствора $NaHSO_3$ с раствором соды. Составить уравнение реакции.

22. Почему осадок, образующийся при прибавлении раствора $BaCl_2$ к раствору Na_2SO_3, не всегда полностью растворяется в соляной кислоте? Ответ подтвердить составлением уравнений соответствующих реакций.

23. Что произойдет, если в раствор Na_2SO_3, имеющий щелочную среду, добавить раствор иода?** Составить уравнение реакции.

---

* Курс химии. Часть I. Под ред. Г. А. Дмитриева, Г. П. Лучинского и В. И. Семишина. Изд-во «Высшая школа», М., 1967.

** М. К. Стругацкий, Б. П. Надеинский. Общая химия. Изд-во «Высшая школа», 1965.

24. Закончить уравнения реакций:

1) $PCl_5 + SO_2 \rightarrow SOCl_2 + POCl_3$
2) $SOCl_2 + H_2O \rightarrow H_2SO_3$
3) $SO_3 + HCl \rightarrow$
4) $SO_2(OH)Cl + H_2O \rightarrow$

Назвать исходные и полученные вещества.

25. Закончить уравнения реакций получения гидросульфита натрия $Na_2S_2O_4$ и его окисления перманганатом калия в кислой среде:

1) $Zn + NaHSO_3 + H_2SO_3 \rightarrow Na_2S_2O_4 + ZnSO_3$
2) $5Na_2S_2O_4 + 6KMnO_4 + H_2SO_4 \rightarrow Na_2SO_4 + K_2SO_4$

26. Как действует разбавленная серная кислота на металлы Cs, Sr, Ga, Ln. Составить уравнения соответствующих реакций.

27. Закончить уравнения реакций окисления концентрированной серной кислотой следующих веществ:

1) $Zn + H_2SO_4 \rightarrow$*
2) $S + H_2SO_4 \rightarrow$
3) $KI + H_2SO_4 \rightarrow$
4) $H_2Po + H_2SO_4 \rightarrow$

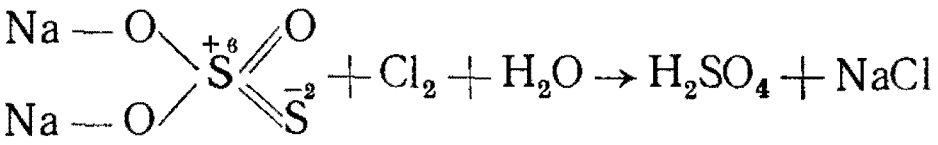
28. Закончить уравнения реакций:

1) $Na_2SO_3 + S \rightarrow$
2) $SO_2 + H_2S + NaOH \rightarrow Na_2S_2O_3$
3) $BaCl_2 + Na_2S_2O_3 \rightarrow$

Указать условия и сущность каждой реакции.

29. Как получается и разлагается тиосерная кислота? Написать уравнения реакций.

30. Закончить уравнение реакции окисления тиосульфата натрия хлором:



$+ Cl_2 + H_2O \rightarrow H_2SO_4 + NaCl$

31. Как, пользуясь соответствующей кислотой, различить растворы тиосульфата и сульфата натрия? Написать уравнения реакций.

32. Составить уравнения реакций получения серной кислоты по контактному и нитрозному способам. Указать условия выполнения и сущность каждой реакции.

33. Закончить уравнения реакций:

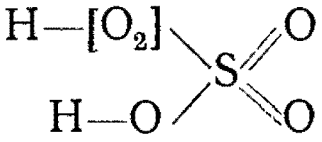
1) $SO_3 + H_2SO_4 \rightarrow$
2) $KHSO_4 \rightarrow K_2S_2O_7$

---

* При слабом нагревании выделяется SO_2, при дальнейшем нагревании образуются сера и сероводород.

При каких условиях идут реакции? Назвать получившиеся продукты.

34. Закончить уравнения реакций получения перкислот мононадсерной кислоты H_2SO_5 и надсерной (или перпиросерной) кислоты $H_2S_2O_8$:

1) $H_2O_2 + H_2SO_4 \rightarrow$ 

2) $H_2O_2 + SO_3 \rightarrow$

3) $SO_2OHCl + H_2O_2 \rightarrow$

35. Соли надсерной кислоты находят применение в практике как окислители.

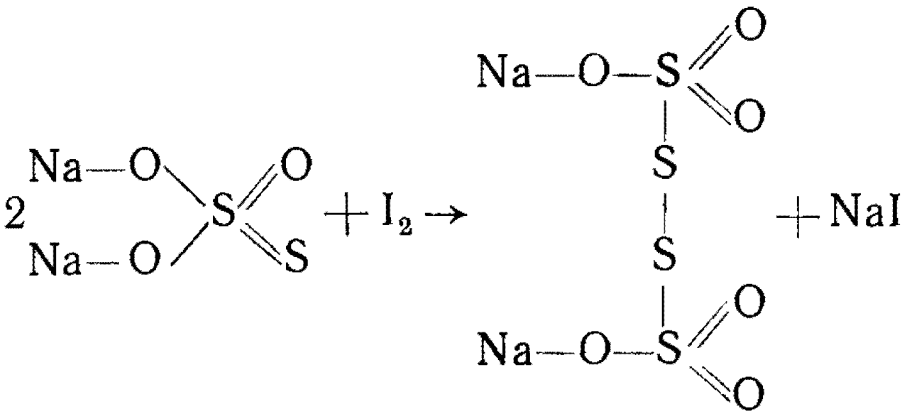
Закончить уравнения реакций:

1) $Mn(NO_3)_2 + K_2S_2O_8 + H_2O \rightarrow$
$\rightarrow HMnO_4 + HNO_3 + KHSO_4$

2) $FeSO_4 + (NH_4)_2S_2O_8 \rightarrow Fe_2(SO_4)_3 + (NH_4)_2SO_4$

36. Составить уравнение реакции получения дитионовой кислоты $H_2S_2O_6$, строение которой (HO — SO_2 — SO_2 — OH) впервые (1870) установил Д. И. Менделеев. Указать условия выполнения и сущность реакции.

37. Тетратионат натрия получается при окислении тиосульфата слабыми окислителями, как, например, иод. Закончить уравнение реакции получения $Na_2S_4O_6$*:



38. Закончить уравнения реакций окисления селена:

1) $Se + HNO_3 + H_2O \rightarrow H_2SeO_3 + NO$

2) $Se + K_2Cr_2O_7 + H_2SO_4 \rightarrow$
$\rightarrow H_2SeO_3 + Cr_2(SeO_4)_3 + K_2SO_4 + H_2O$

3) $Se + O_3 + H_2O \rightarrow H_2SeO_3 + O_2$

4) $Se + KOH \rightarrow K_2Se + K_2SeO_3 + H_2O$

5) $Se + AuCl_3 + H_2O \rightarrow Au + H_2SeO_3 + HCl$

---

* В аналитической химии эта реакция лежит в основе одного из наиболее точных методов объемного анализа (иодометрии).

39. Закончить уравнения реакций:

1) $HI + H_2SeO_3 \rightarrow I_2 + Se$
2) $H_2S + SeCl_4 \rightarrow Se + S + HCl$
3) $FeO + Na_2SeO_3 \rightarrow Fe_2O_3 + Se + Na_2O$

40. Сильными окислителями соединения четырехвалентного селена могут быть сами окислены до валентности селена +6. Закончить уравнения реакций:

1) $K_2SeO_3 + Cl_2 + H_2O \rightarrow K_2SeO_4 + HCl$
2) $H_2SeO_3 + KMnO_4 + KOH \rightarrow H_2SeO_4 + K_2MnO_3 + H_2O$
3) $SeO_2 + H_2O_2 \rightarrow$

41. Производные шестивалентного селена (H_2SeO_4 и ее соли) являются окислителями, но менее активными, и восстанавливаются значительно труднее. Из восстановителей относительно быстрее других окисляются производными шестивалентного селена ионы галогенов I^-, Br^-, Cl^-. Закончить уравнения реакций:

1) $HBr + H_2SeO_4 \rightarrow Br_2 + H_2SeO_3$
2) $HCl + BaSeO_4 \rightarrow Cl_2 + H_2SeO_3 + BaCl_2$

42. Селеновая кислота может быть получена окислением селена хлорной водой. Написать уравнения реакции.

43. Концентрированная селеновая кислота (в горячем виде) взаимодействует с палладием. Составить уравнение реакции.

44. Закончить уравнения реакций окисления теллура:

1) $Te + HNO_3 \rightarrow Te_2O_3(OH)NO_3 + NO_2 + H_2O$
$Te_2O_3(OH)NO_3 \rightarrow TeO_2 + HNO_3$
2) $Te + HClO_3 + H_2O \rightarrow H_6TeO_6 + Cl_2$
3) $Te + AuCl_3 \rightarrow TeCl_4 + Au$

45. Характерным свойством теллура (аналогично селену) является легкое восстановление двуокиси теллура, теллуристой кислоты и ее солей.

Закончить уравнения реакций:

1) $SnCl_2 + TeO_2 + HCl \rightarrow Te + SnCl_4$
2) $Na_3AsO_3 + Na_2TeO_3 \rightarrow Na_2Te + Na_3AsO_4$
3) $SnCl_2 + TeCl_4 \rightarrow Te + SnCl_4$

46. Соединения шестивалентного теллура, проявляя окислительные свойства, восстанавливаются до элементарного состояния или до четырехвалентного.

Закончить уравнения реакций:

1) $HCl + H_2TeO_4 \rightarrow Cl_2 + TeCl_4$
2) $Se + H_2TeO_4 + H_2O \rightarrow H_2TeO_3 + H_2SeO_3$
3) $H_2S + H_2TeO_4 \rightarrow Te + S + H_2O$

Хром, молибден, вольфрам

1. Закончить уравнения реакций:

1) $Fe(CrO_2)_2 + 7O_2 + Na_2CO_3 \rightarrow CO_2 + Fe_2O_3 + Na_2CrO_4$

2) $C + Na_2CrO_4 \rightarrow CO + Cr_2O_3$

3) $Al + Cr_2O_3 \rightarrow$

4) $Fe(CrO_2)_2 + C \rightarrow Fe + Cr + CO$

Указать условия, сущность и значение каждой реакции.

2. Составить уравнения реакций получения в свободном состоянии Mo и W путем восстановления их окислов углем или водородом.

3. Что происходит при действии кислорода на гидроокись хрома (II)?

Составить уравнение реакции.

4. Гидроокись хрома (III) может быть получена действием на соль хрома (III) щелочью. Написать уравнение реакции.

5. Что получится при взаимодействии Na_2CO_3 и $CrCl_3$; $(NH_4)_2S$ и $Cr_2(SO_4)_3$? Составить уравнения соответствующих реакций.

6. Как действуют кислоты и щелочи на $Cr(OH)_3$? Написать уравнения соответствующих реакций.

7. Составить уравнение реакции получения хромовых квасцов*.

8. Закончить уравнения реакций окисления соединений трехвалентного хрома в щелочном растворе:

1) $KCrO_2 + Cl_2 + KOH \rightarrow$

2) $Na_3CrO_3 + CaOCl_2 + NaOH \rightarrow Na_2CrO_4$

3) $Na_3CrO_3 + PbO_2 + NaOH \rightarrow$

9. Составить уравнение реакции окисления трехвалентного хрома в кислой среде.

10. Как наиболее простым способом получить хромовый ангидрид? Написать уравнение реакции.

11. Хроматы в кислой среде переходят в бихроматы; последние в щелочной среде вновь переходят в хроматы. Составить уравнения реакций перехода хромата в бихромат и обратно, пользуясь схемой:

$$CrO_4^{2-} \underset{OH^-}{\overset{H^+}{\rightleftarrows}} Cr_2O_7^{2-}$$

---

* См. С. А. Балезин, Г. С. Разумовский, А. И. Филько. Практикум по неорганической химии. Изд-во «Просвещение», М., 1967; Н. С. Тихонов. Руководство к лабораторным работам по неорганической химии, М., 1962.

12. Закончить характерные уравнения реакций на открытие ионов CrO_4^{2-} и $Cr_2O_7^{2-}$:

1) $K_2CrO_4 + AgNO_3 \rightarrow \underset{\text{красно-бурый осадок}}{Ag_2CrO_4}$

2) $K_2Cr_2O_7 + AgNO_3 + H_2O \rightarrow Ag_2CrO_4$

3) $K_2CrO_4 + BaCl_2 \rightarrow \underset{\text{желтый осадок}}{BaCrO_4}$

4) $K_2Cr_2O_7 + BaCl_2 + H_2O \rightarrow BaCrO_4$

Указать условия происхождения и сущность каждой реакции.

13. Закончить уравнения реакций, в которых соединения шестивалентного хрома проявляют окислительные свойства:

1) $**NaNO_2 + K_2Cr_2O_7 + H_2SO_4 \rightarrow$

2) $Na_2SO_3 + K_2Cr_2O_7 + H_2SO_4 \rightarrow$

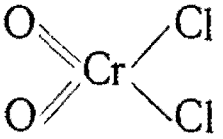
3) $**HCl + K_2Cr_2O_7 \rightarrow$

4) $3C_2H_5OH + 4CrO_3 + H_2SO_4 \rightarrow$
$\rightarrow CH_3COOH + Cr_2(SO_4)_3 + H_2O$

Последняя реакция применяется для обнаружения небольших следов алкоголя, так как хромовый ангидрид желтого цвета восстанавливается спиртом до Cr^{3+} — зеленого цвета.

14. Закончить уравнения реакций получения хлористого хромила CrO_2Cl_2 и действия на него воды:

1) $K_2Cr_2O_7 + KCl + H_2SO_4 \rightarrow K_2SO_4$

2)  $+ H_2O \rightarrow H_2CrO_4$

15. Как, исходя из кристаллического $K_2Cr_2O_7$ и концентрированной HCl, получить хлорохромат калия $KCrO_3Cl$? Написать уравнение реакции.

16. Закончить уравнения реакций образования молибденового ангидрида и его растворения в щелочи:

1) $(NH_4)_2MoO_4 \xrightarrow{\text{при нагревании}} MoO_3$

2) $MoO_3 + KOH \rightarrow K_2MoO_4$

17. Составить уравнение реакции получения молибденовой сини $MoO_3 \cdot Mo_2O_5 \cdot H_2O$

18. **Закончить уравнения реакций восстановления соединений молибдена и вольфрама:

1) $Zn + (NH_4)_2MoO_4 + HCl \rightarrow MoCl_3$

2) $Na_2WO_4 + Zn + HCl \rightarrow W_2O_5$

3) $K_2Cr_2O_7 + H_2O_2 + H_2SO_4 \rightarrow CrO_5$

Галогены

1. Закончить уравнения реакций получения в свободном виде хлора, брома и иода:

1) $HCl + MnO_2 \rightarrow MnCl_4 + H_2O$, $MnCl_4 \rightarrow MnCl_2 + Cl_2$

2) $HCl + KMnO_4 \rightarrow Cl_2 + MnCl_2$

3) $HCl + CaOCl_2 \rightarrow Cl_2$

4) $NaBr + Cl_2 \rightarrow$

5) $NaI + Cl_2 \rightarrow$

6) $KHSO_3 + NaIO_3 + H_2SO_4 \rightarrow NaHSO_4 + I_2$

7) Окисление газообразного хлористого водорода кислородом воздуха: $HCl + O_2 \rightarrow Cl_2$

8) $NaBr + MnO_2 + H_2SO_{4\ конц} \rightarrow Br_2$

9) $NaI + MnO_2 + H_2SO_{4\ конц} \rightarrow$

10) $KBr + K_2Cr_2O_7 + H_2SO_4 \rightarrow$

Указать условия, сущность и значение каждой реакции.

2. А. А. Яковкин доказал (1899), что равновесие реакции хлора с водой значительно сдвинуто влево:

$$Cl_2 + H_2O \rightleftarrows HOCl + HCl$$

Какими внешними воздействиями можно нарушить это равновесие?

3. Как реагируют между собой Cu и F_2, Fe и Cl_2, Ca и Br_2, Zn и I_2? Написать уравнения соответствующих реакций.

4. Составить уравнения реакций, в которых водные растворы хлора, брома и иода проявляют окислительные свойства.

5. Как в основной подгруппе галогенов изменяются окислительно-восстановительные свойства фтора, хлора, брома и иода с увеличением порядкового номера?

6. Составить уравнения реакций получения Cl_2O, ClO_2, Cl_2O_7.

7. Закончить уравнения реакций получения галогеноводородов и галогеноводородных кислот:

1) $CaF_2 + \underset{конц.}{H_2SO_4} \rightarrow$

2) $H_2 + F_2 \rightarrow$

3) $NaCl + \underset{конц.}{H_2SO_4} \rightarrow NaHSO_4$

4) $NaCl + NaHSO_4 \rightarrow$

5) $H_2 + Cl_2 \rightarrow$

6) $PBr_3 + H_2O \rightarrow HBr + H_3PO_3$

7) $PI_3 + H_2O \rightarrow$

8) $H_2S + Br_2$ (бромная вода) $\rightarrow S + HBr$

9) $H_2S + I_2$ (иодная вода) $\rightarrow$

Указать условия каждой реакции; сравнить эти условия.

8. В склянке содержится смесь двух солей AgF и AgCl. Объяснить, как их можно разделить.

9. Что получится при действии серной кислоты на криолит? Написать уравнение реакции.

10. Составить уравнения реакций на открытие ионов Cl^-, Br^-, I^-.

11. Закончить уравнения реакций, в которых отрицательные ионы Cl^-, Br^-, I^- являются восстановителями:

1) $HCl + KClO_3 \rightarrow Cl_2$

2) $HBr + K_2Cr_2O_7 \rightarrow$

3) $HI + \underset{\text{конц.}}{H_2SO_4} \rightarrow$

4) $KI + KNO_2 + HCl \rightarrow NO$

12. Закончить уравнения реакций:

1) $HI + FeCl_3 \rightarrow$

2) $HI + Zn \rightarrow$

13. Закончить уравнения реакций получения хлорной (белильной извести и ее взаимодействия с CO_2 и HCl:

1) $Ca(OH)_2 + Cl_2 \rightarrow Ca(OCl)_2 + CaCl_2 + H_2O$

2) $Ca(OH)_2 + Cl_2 \rightarrow Ca\begin{matrix}\diagup OCl \\ \diagdown Cl\end{matrix}$

3) $CaCl(OCl) + CO_2 \rightarrow Cl_2O + CaCO_3$

4) $Ca(Cl)OCl + HCl \rightarrow Cl_2 + CaCl_2$

Указать условия выполнения и сущность реакций.

14. Закончить уравнения цепных реакций*.

1) $Cl_2 + \text{свет} \rightarrow Cl + Cl$

$Cl + H_2 \rightarrow HCl$

$H + Cl_2 \rightarrow Cl$

$Cl + H_2 \rightarrow HCl + H$ и т. д.

2) $H_2 + O_2 \rightarrow OH$

$OH + H_2 \rightarrow H_2O + H$

$H + O_2 \rightarrow OH + O$

$O + H_2 \rightarrow OH + H$ и т. д.

3) $H_2SO_3 + HIO_3 \rightarrow H_2SO_4 + HI$

$HI + HIO_3 \rightarrow I_2 + H_2O$

$H_2SO_3 + I_2 + H_2O \rightarrow H_2SO_4 + HI$

Указать условия, сущность и значение этих реакций.

15. Закончить уравнения реакций, в которых галогены (в соединениях) проявляют окислительные свойства:

1) $**KI + NaOCl + H_2SO_4 \rightarrow$

2) $Na_2S + NaOBr + H_2SO_4 \rightarrow$

3) $**Na_2S + HOI$

4) $**H_3AsO_3 + CaOCl_2 + KOH \rightarrow$

---

* Б. В. Некрасов. Курс общей химии. Госхимиздат, М., 1962, стр. 236; Н. Н. Семенов. Усп. химии, 20, 6, 673, 1951.

16. Составить уравнение реакции получения $KClO_3$.

17. Как доказать, что в состав бертолетовой соли входит калий, хлор и кислород?

18. Что получится при взаимодействии двуокиси хлора и едкого кали? Написать уравнение реакции.

19. Как получить иодистоводородную и иодноватую кислоты, а также пятиокись иода, исходя из молекулярного иода? Составить уравнения соответствующих реакций.

20. Закончить уравнения реакций получения хлорноватой, бромноватой и иодноватой кислот:

1) $^{**}I_2 + HNO_3 \xrightarrow[\text{конц.}]{}$ 3) $^{**}Br_2 + Cl_2 + H_2O \rightarrow HCl$

2) $NaIO_3 + H_2SO_4 \rightarrow$ 4) $Ba(BrO_3)_2 + H_2SO_4 \rightarrow$

5) $KClO_3 + H_2SO_4 \rightarrow$

21. Как получить иодноватую кислоту, исходя из двуокиси марганца, соляной кислоты и иода? Написать уравнения реакций.

22. Какой кислотой рациональнее действовать на иодид натрия для получения иодистого водорода?

23.** Каким образом $KBrO_3$ отличить от KIO_3 и $KClO_3$? Составить уравнения соответствующих реакций.

24. Как изменяется сила кислоты и окислительные свойства в ряду кислот HOCl, HOBr, HOI?

25. Почему фтор не может быть получен из его соединений химическим путем?

26. Составить уравнение реакции:

$$F_2 + KOH \rightarrow$$

Указать сущность ее.

27. Объяснить, в чем заключается сущность процесса травления стекла?

28. Каким образом можно сдвинуть равновесие реакции

$$O_2 + 4HCl \rightleftarrows 2Cl_2 + 2H_2O$$

слева направо и наоборот — справа налево?

29. Как изменяются сила и окислительные свойства кислородных кислот хлора HOCl, $HClO_2$, $HClO_3$, $HClO_4$?

30. Написать структурные формулы кислородных кислот хлора.

Марганец

1. Составить уравнения реакций между C и MnO_2, Al и MnO_2. Указать условия и сущность реакций.

2. Как марганец относится к воде, кислороду и кислотам (HCl, H_2SO_4, HNO_3)? Написать уравнения реакций.

3. Составить уравнения реакций получения дигидроксида марганца и окисления его кислородом воздуха.

4.** Почему полученный в лабораторных условиях осадок MnS (телесного цвета) при стоянии на воздухе буреет? Написать уравнение реакции.

5. Что получается при действии серной кислоты на Mn_2O_3, MnO_2, $MnCO_3$ и $Mn(OH)_2$? Составить уравнения соответствующих реакций.

6.** Закончить уравнения реакций окисления двухвалентного марганца в четырехвалентный:

1) $MnSO_4 + CaOCl_2 + NaOH \rightarrow MnO_2$
2) $MnCl_2 + KOCl + KOH \rightarrow$
3) $MnSO_4 + H_2O_2 + KOH \rightarrow$
4) $*Mn(NO_3)_2 + [Ag(NH_3)_2]OH + H_2O \rightarrow$
$\rightarrow H_2MnO_3 + Ag + NH_4NO_3$

7. Составить уравнение реакции окисления двухвалентного марганца бромной водой в щелочном растворе. Вычислить э. д. с. гальванического элемента, в котором протекает эта реакция.

8. Каким путем, имея двуокись марганца, получить окись марганца? Написать уравнения реакций.

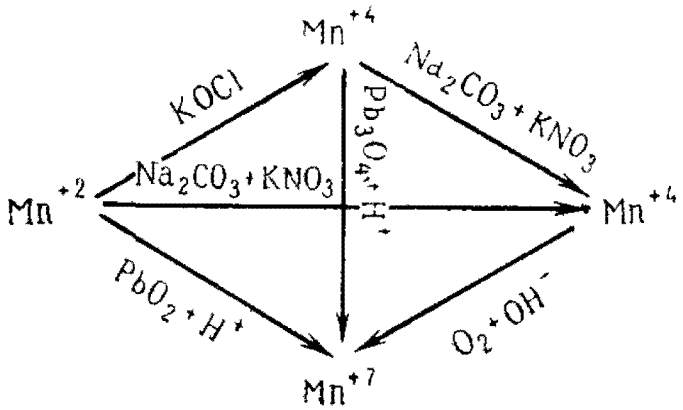
9. Закончить уравнения реакций окисления соединений двухвалентного и четырехвалентного марганца в соединения шестивалентного марганца:

1) $**MnSO_4 + NaNO_3 + Na_2CO_3 \rightarrow$
2) $MnO_2 + KNO_3 + Na_2CO_3 \rightarrow$

Указать условия и сущность реакций.

10. Составить уравнение реакции окисления MnO_2 в K_2MnO_4 в щелочной среде (KOH) селитрой.

11. Осуществить переходы соединений марганца низшей валентности в высшие, составив уравнения соответствующих реакций по схеме**:

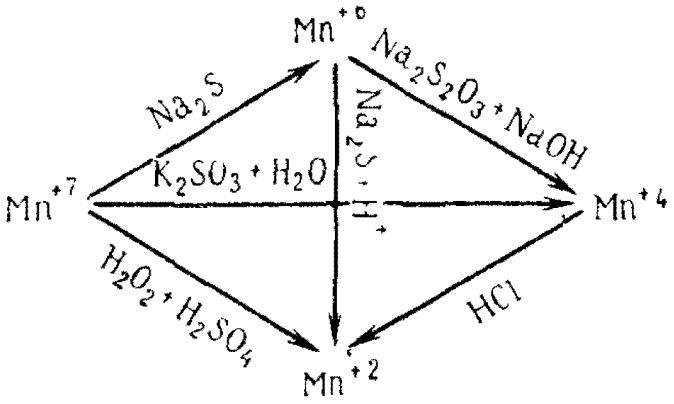


---

* Данная реакция применяется для открытия ионов марганца при помощи аммиаката серебра по Тананаеву.

** Я. И. Михайленко и Н. М. Покровский. Практические занятия, параллельные курсу общей и неорганической химии. МХТИ им. Д. И. Менделеева, ч. III, 1938, стр. 120.

12. Осуществить переходы соединений марганца высшей валентности в низшие, составив уравнения соответствующих реакций по схеме:



13. Закончить уравнения реакций окисления K_2MnO_4 хлором и белильной известью:

1) $K_2MnO_4 + Cl_2 \rightarrow KMnO_4$
2) $K_2MnO_4 + CaOCl_2 + H_2SO_4 \rightarrow$

14. Закончить уравнение реакции получения марганцовистой кислоты:

$$K_2MnO_4 + H_2SO_4 \rightarrow$$

Марганцовистая кислота весьма неустойчива, так как подвергается реакции самоокисления — самовосстановления:

$$2H_2MnO_4 + H_2MnO_4 \rightarrow 2HMnO_4 + MnO_2 + 2H_2O$$

15. Каким путем из $MnCl_2$ получить K_2MnO_4 и $KMnO_4$? Написать уравнения соответствующих реакций.

16. Закончить уравнения реакций, в которых $KMnO_4$, K_2MnO_4, MnO_2 проявляют окислительные свойства:

1) $Na_2S_2O_3 + KMnO_4 + KOH \rightarrow K_2MnO_4 + Na_2S_4O_6$
(недостаток)
2) $Na_2S_2O_3 + KMnO_4 + KOH \rightarrow MnO_2 + Na_2S_4O_6$
(избыток)
3) $H_2O_2 + KMnO_4 + KOH \rightarrow K_2MnO_4$
4) $KI + K_2MnO_4 + H_2O \rightarrow MnO_2$
5) $Na_2SO_3 + K_2MnO_4 + H_2O \rightarrow$
6) $KI + MnO_2 + H_2SO_4 \rightarrow MnSO_4$

Указать условия и сущность каждой реакции.

17. Что образуется при взаимодействии буры с $MnCl_2$? Написать уравнение реакции.

18. П. М. Лукьянов показал, что манганат калия можно получить электролизом расплавленного едкого кали, содержащего взвесь пиролюзита. Написать уравнение реакции.

19. Имеется перманганат калия. Какие еще потребуются реактивы для получения K_2MnO_4, K_2MnO_3, MnO_2, $MnCl_2$ и Mn? Составить уравнения соответствующих реакций.

Железо, кобальт, никель и платиновые металлы

1. Составить уравнения реакций, происходящих в доменной печи при выплавке чугуна. Указать условия и сущность реакций.

2. Как относится металлическое железо к воде, кислороду воздуха и кислотам HCl, H_2SO_4, HNO_3 разбавленным и концентрированным? Написать уравнения соответствующих реакций.

3. Какие растворы нужно взять для получения $Fe(OH)_2$, $FeCO_3$ и FeS? Что с ними происходит при стоянии на воздухе? Написать уравнения реакций.

4. Закончить уравнения реакций, в которых соединения двухвалентного железа проявляют восстановительные свойства:

1) $FeSO_4 \cdot 7H_2O + \underset{\text{конц.}}{HNO_3} \rightarrow Fe(NO_3)_3$

2) $FeSO_4 \cdot 7H_2O + Br_2 + H_2SO_4 \rightarrow$

3) $(NH_4)_2SO_4 \cdot FeSO_4 \cdot 6H_2O + KMnO_4 + H_2SO_4 \rightarrow Fe_2(SO_4)_3$

4) $(NH_4)_2SO_4 \cdot FeSO_4 \cdot 6H_2O + K_2Cr_2O_7 + H_2SO_4 \rightarrow$

5. Закончить уравнения реакций на ион железа Fe^{2+}:

1) $FeCl_2 + K_3[Fe(CN)_6] \rightarrow \underset{\text{турнбулева синь}}{Fe_3[Fe(CN)_6]_2} + KCl$

2) $Fe(NO_3)_2 + NaOH \rightarrow$

6. Закончить уравнения реакций на ион железа Fe^{3+}:

1) $*FeCl_3 + K_4[Fe(CN)_6] \rightarrow$

2) $FeCl_3 + KOH \rightarrow$

7.** Каким образом, исходя из железистосинеродистого калия, получить железосинеродистый калий? Написать уравнение реакции.

8. Закончить уравнения реакций, в которых трехвалентное железо является окислителем:

1) $Fe(CNS)_3 + Na_2S_2O_3 \rightarrow Na_2S_4O_6 + Fe(CNS)_2 + NaCNS$

2) $Na_2SO_3 + Fe_2(SO_4)_3 + H_2O \rightarrow$

9. Составить уравнение реакции гидролиза $FeCl_3$.

10. Закончить уравнения реакций получения ферратов калия и бария (K_2FeO_4, $BaFeO_4$):

1) $KOH + FeCl_3 + Br_2 \rightarrow \underset{\substack{\text{раствор фиолетово-}\\\text{красного цвета}}}{K_2FeO_4}$

2) $K_2FeO_4 + BaCl_2 \rightarrow \underset{\substack{\text{осадок фиолетово-}\\\text{красного цвета}}}{\downarrow BaFeO_4}$

3) $Fe_2O_3 + KNO_3 + KOH \rightarrow KNO_2$

Указать условия и сущность каждой реакции.

11. Как хлористое железо превратить в хлорное, и наоборот? Составить уравнения соответствующих реакций.

12.** Написать уравнения реакций получения гидрата закиси кобальта и его окисления кислородом воздуха.

13.** Что получается при действии на раствор $Co(NO_3)_2$ сначала небольшого количества, а затем избытка NH_4OH? Написать уравнения реакций.

14. Составить уравнения реакций образования основного карбоната кобальта $Co_2(OH)_2CO_3$ и растворения его в H_2SO_4.

15. Как получается сульфид кобальта (CoS)? Составить уравнение реакции*.

16. Характерной реакцией на ион Co^{2+} является образование комплекса синего цвета $K_2[Co(CSN)_4]$ (или $(NH_4)_2[Co(CSN)_4]$). Последний получается, если к нескольким каплям концентрированного раствора $Co(NO_3)_2$ прибавить немного амилового спирта и эфира, а также несколько капель раствора KCNS (или NH_4CNS). После взбалтывания жидкости слой амилового спирта окрашивается в синий цвет. Написать уравнение реакции между $Co(NO_3)_2$ и KCNS.

17. Какой процесс происходит при нагревании кристаллов соли $CoCl_2 \cdot 6H_2O$? Написать уравнения реакций.

18. Как получить $Co(OH)_3$? Какие свойства проявляет $Co(OH)_3$ в реакции с соляной кислотой? Составить уравнения соответствующих реакций.

19. Закончить уравнение реакции получения гексанитрокобальтиата калия $K_3[Co(NO_2)_6]$, протекающей в несколько стадий**:

1) $CoCl_2 + 2KNO_2 \rightarrow Co(NO_2)_2$
2) $KNO_2 + HC_2H_3O_2 \rightarrow HNO_2 + KC_2H_3O_2$
3) $Co(NO_2)_2 + HNO_2 + HNO_2 \rightarrow Co(NO_2)_3 + NO$
4) $Co(NO_2)_3 + KNO_2 \rightarrow \underset{\text{желтый осадок}}{\downarrow K_3[Co(NO_2)_6]}$

20. Какими двумя способами можно получить хлорид никеля, исходя из металлического никеля? Написать уравнения реакций.

21. Составить уравнения реакций образования $Ni(OH)_2$ и растворения ее в HNO_3.

22. **Что образуется при окислении $Ni(OH)_2$ бромной водой и белильной известью? Написать уравнения соответствующих реакций.

23. Как получить комплексное соединение $[Ni(NH_3)_6]SO_4$? Написать уравнение реакции.

24.** Для качественного открытия никеля пользуются реактивом Л.А. Чугаева — диметилглиоксимом $C_4H_8N_2O_2$, который с солями никеля (в аммиачной среде) образует характерный розово-красный

---

* Следует иметь в виду, что CoS (и NiS) при нагревании может взаимодействовать со смесью HCl и H_2O_2 («смесь Комаровского») с образованием хлористого кобальта, свободной серы и воды.

** См. В. И. Семишин. Практикум по общей химии. Госхимиздат, 1967.

осадок димитилглиоксима никеля $Ni(C_4H_7N_2O_2)_2$. Закончить уравнение реакции диметилглиоксима с гидроокисью никеля (II):

$$C_4H_8N_2 + Ni(OH)_2 \rightarrow Ni(C_4H_7N_2O_2)_2$$

25. Как платиновые металлы — платина, рутений, родий, палладий, осмий и иридий относятся к воде, кислороду, кислотам и щелочам? Написать уравнения возможных реакций.

26. Платиновые металлы проявляют различную валентность (от единицы до восьми). Составить уравнения реакций образования соединений, в которых $Pt,^{+}$ Ir^{+}, Pt^{2+}, Pt^{4+}, Ru^{8+} и Os^{8+} обладают указанными валентностями.

27. Составить уравнение реакции получения платинохлористоводородной кислоты $H_2[PtCl_6]$.

28. Закончить уравнения реакций:

1) $H_2[PtCl_6] + KCl \rightarrow K_2[PtCl_6]$

2) $H_2[PtCl_6] + NH_4Cl \rightarrow (NH_4)_2[PtCl_6]$

29. Сульфат железа (II) восстанавливает платину из $H_2[PtCl_6]$ в слабощелочном растворе (сода). Закончить уравнение реакции

$$Fe^{2+} + CO_3^{2-} + H_2O + [PtCl_6]^{2-} \rightarrow$$

30. Составить уравнения реакций образования Rh_2S_3, $Rh(OH)_3$, $Os(OH)_4$.

31. Какой элемент был назван в честь России? Кем, где и когда он был открыт? Описать его химические свойства и составить уравнения реакций, в которых он проявляет низшую и высшую валентность.

32. Написать уравнения реакций образования $Pd(OH)_2$, PdS, $[Pd(NH_3)_4]Cl_2$.

33. Составить уравнение реакции окисления иодистого калия восьмивалентным осмием (восстанавливается до четырехвалентного осмия).

34. Закончить уравнения реакций:

1) $RuCl_3 + H_2S \rightarrow$

2) $K_2RuO_4 + HNO_3 \rightarrow KNO_3 + Ru(OH)_4 + RuO_4$

35. Составить уравнения реакций получения Ir_2S_3 и $K_2[IrCl_6]$, исходя из $Na_2[IrCl_6]$.

Лантаноиды *

Лантаноиды химически активны. Они разлагают воду с выделением водорода, окисляются ионами водорода обычных кислот, при высокой температуре реагируют со всеми типичными неметаллами.

---

* Из элементов, относящихся к лантаноидам, рассматриваются только наиболее изученные.

В семейство лантаноидов входят элементы, приведенные в табл. 31.

Таблица 31

Лантаноиды

Элемент	Символ	Ионный радиус R^{3+}, Å	Энергия ионизации $R^0 \rightarrow R^{3+}$, *эв*	Стандартный электродный потенциал $R^0 \rightarrow R^{3+}$, *в*	Валентность
58. Церий	Ce	1,00	37,2	—2,33	3 и 4
59. Празеодим	Pr	1,00	37,5	—2,2	3, 4 (5)
60. Неодим	Nd	0,99	37,8	—2,246	3
61. Прометий	Pm	0,98	38,2	—2,2	3
62. Самарий	Sm	0,97	38,2	—2,2	3 и 2
63. Европий	Eu	0,96	38,8	—2,2	3 и 2
64. Гадолиний	Gd	0,94	38,6	—2,2	3
65. Тербий	Tb	0,92	39,4	—2,2	3 (4)
66. Диспрозий	Dy	0,91	39,5	—2,2	3 (4)
67. Гольмий	Ho	0,89	40,0	—2,1	3
68. Эрбий	Er	0,87	40,2	—2,1	3
69. Тулий	Tu	0,86	40,3	—2,1	3 (2)
70. Иттербий	Yb	0,85	40,8	—2,1	3 и 2
71. Лютеций	Lu	0,84	41,0	—2,1	3

В скобках указана валентность, не вполне установленная или мало изученная.

1. Закончить уравнения реакций:

1) $Ce + H_2O \rightarrow$
2) $Eu + H_2O \rightarrow$
3) $Lu + H_2SO_4 \rightarrow$
4) $Tu + S \rightarrow$
5) $Ho + N_2 \rightarrow$

2. В металлическом виде лантаноиды получаются электролизом расплавленных хлористых солей. Какие реакции протекают у катода и у анода при электролизе $NdCl_3$?

3. Написать уравнения реакций получения Ce_2O_3 и CeO_2.

4. Составить уравнения реакций образования гидроокисей празеодима, неодима и европия и взаимодействия их с кислотами (HCl и H_2SO_4).

5. Составить уравнения реакций образования карбидов Ce, Pr и Nd.

6. Составить уравнения реакций образования солей $Ce(NO_3)_3$ и $Ce_2(C_2O_4)_3$, из которых первая применяется в производстве сеток для газокалильных и керосинокалильных ламп, вторая в медицине.

7. Закончить уравнение реакции восстановления галогенида $EuCl_3$ водородом:

$$H_2 + EuCl_3 \rightarrow$$

8.** Двухвалентные соединения Sm, Eu и Yb (галогениды и сульфаты) являются сильными восстановителями. Составить уравнения соответствующих реакций.

9. Составить уравнения реакций образования Nd_2S_3 и CeN.

10. Как получить соль церия $Ce(OH)_2NO_3 \cdot 3H_2O$?

11. Как получается и где применяется соль $Ce(SO_4)_2$? Составить уравнение реакции.

12. Закончить уравнения реакций:

1) $Ce(NO_3)_3 + NH_4OH \rightarrow$

2) $Ce(OH)_3 + O_2 + H_2O \rightarrow$

13.** Четырехвалентный церий является сильным окислителем (заменяет $KMnO_4$ или $K_2Cr_2O_7$). Закончить уравнения реакций, в которых Ce^{4+} проявляет окислительные свойства:

1) $H_2O_2 + Ce(SO_4)_2 \rightarrow Ce_2(SO_4)_3$

2) $KI + CeO_2 + HCl \rightarrow$

14. Какой металл из семейства лантаноидов наиболее распространен в природе?

15. Закончить уравнение реакции:

$$Ce(OH)_4 + HCl \rightarrow$$

16. Чем объясняются относительно близкие химические свойства лантаноидов?

17. Составить уравнение реакции получения цератa натрия.

18. Написать химические формулы следующих соединений: 1) азотнокислого тербия; 2) хлористого лютеция; 3) сульфида диспрозия; 4) окиси гадолиния; 5) двуокиси празеодима.

Актиноиды

В семейство актиноидов входят элементы, приведенные в табл.32.

1.** При прокаливании металлического урана на воздухе образуется окись урана U_3O_8 ($2UO_3 \cdot UO_2$), которая растворяется в сильных кислотах с образованием урановых и ураниловых солей. Закончить уравнения реакций:

1) $U_3O_8 + H_2SO_4 \rightarrow UO_2SO_4$

2) $U_3O_8 + HCl + HNO_3 \rightarrow UO_2Cl_2$

2. Двуокись урана растворяется в сильных кислотах. Закончить уравнения реакций:

1) $UO_2 + HCl \rightarrow$

2) $UO_2 + H_2SO_4 \rightarrow$

3.** Урановые соли весьма нестойки и кислородом воздуха окисляются, образуя ураниловые соли. Закончить уравнения реакций:

1) $UCl_4 + O_2 + H_2O \rightarrow UO_2Cl_2$

2) $U(SO_4)_2 + O_2 + H_2O \rightarrow UO_2SO_4$

Таблица 32

Актиноиды

Элемент	Символ	Атомный вес	Валентности	Примечание
90. Торий	Th	232, 038	3, 4	
91. Протактиний	Pa	[231]	3, 4, 5	В квадратных скобках указан атомный вес наиболее долгоживущего радиоактивного изотопа
92. Уран	U	238, 03	3, 4, 5, 6	
93. Нептуний	Np	[237]	3, 4, 5, 6	
94. Плутоний	Pu	[242]	3, 4, 5, 6	
95. Америций	Am	[243]	(2), 3, (4), 5, 6	Америций известен в соединениях, где он двухвалентен. Такая валентность для этого элемента возможна благодаря наличию семи электронов в 5*f*-слое оболочки подобно европию, который способен образовать двухвалентные соединения благодаря присутствию семи электронов в 4*f*-слое оболочки
96. Кюрий	Cm	[247]	3	
97. Берклий	Bk	[247]	3, 4	
98. Калифорний	Cf	[249]	3	
99. Эйнштейний	Es	[254]	3	
100. Фермий	Fm	[253]	3	
101. Менделеевий	Md	[256]	3	
102. Нобелий	No	[256]	(3)	
103. Лоуренсий	Lr	[257]	(3)	

4. Закончить уравнение реакции:

$$UO_3 + HCl \rightarrow$$

5. Диуранат калия $K_2U_2O_7$ может быть получен взаимодействием нитрата уранила $UO_2(NO_3)_2$ со щелочью. Написать уравнение реакции.

6. Если к полученному желтому осадку $K_2U_2O_7$ добавить концентрированного раствора $(NH_4)_2CO_3$, то осадок растворяется вследствие образования комплексного иона $[UO_2(CO_3)_3]^{4-}$. Составить уравнение реакции.

7. Составить уравнение реакции получения сульфида уранила UO_2S (бурый цвет), исходя из нитрата уранила $UO_2(NO_3)_2$ и сульфида аммония $(NH_4)_2S$.

8. Что получится при взаимодействии трехокиси урана UO_3 с азотной кислотой, хлорида уранила UO_2Cl_2 со щелочью? Написать уравнения соответствующих реакций.

9. Закончить уравнение реакции получения бариевой соли уранилкарбоната:

$$UO_2(NO_3)_2 + BaCO_3 \rightarrow Ba_2[UO_2(CO_3)_3]$$

10. При реакции $UO_2(NO_3)_2$ с Na_2HPO_4 в числе продуктов образуется желтовато-белый фосфат уранила UO_2HPO_4. Составить уравнение реакции.

11.**Закончить уравнения реакций и назвать полученные продукты:

1) $K_4[Fe(CN)_6] + UO_2Cl_2 \rightarrow (UO_2)_2[Fe(CN)_6]$
2) $(UO_2)_2[Fe(CN)_6] + KOH \rightarrow K_4[Fe(CN)_6] + K_2U_2O_7$

12.** Закончить уравнения реакций осаждения уранатa аммония и растворения его в углекислом аммонии:

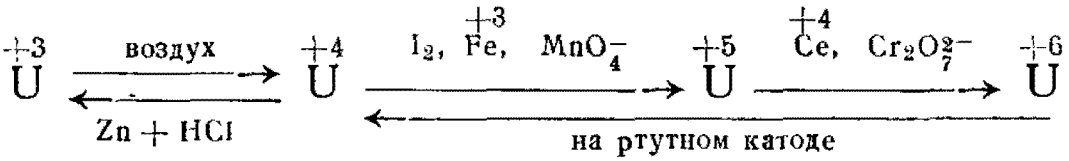
1) $UO_2Cl_2 + NH_4OH \rightarrow (NH_4)_2U_2O_7$
2) $(NH_4)_2U_2O_7 + (NH_4)_2CO_3 + H_2O \rightarrow (NH_4)_4[UO_2(CO_3)_3]$

13. При взаимодействии нитрата уранила $UO_2(NO_3)_2$ с карбонатом натрия (Na_2CO_3) в числе продуктов реакции получается оранжево-желтый осадок натриевой соли карбоната уранила $Na_4[UO_2(CO_3)_3]$. Составить уравнение реакции.

14. Закончить уравнения реакций, в которых соединения урана являются восстановителями или окислителями:

1) $U(SO_4)_2 + KMnO_4 + H_2O \rightarrow UO_2SO_4 + KHSO_4 + MnO_2 + H_2SO_4$
2) $Zn + UO_2Cl_2 + H_2SO_4 \rightarrow U(SO_4)_2 + ZnCl_2$

15. Осуществить переходы урана в соединениях от низшей валентности в высшие и наоборот (от высшей валентности в низшие), составив уравнения соответствующих реакций по схеме:



16. Составить уравнение реакции восстановления двуокиси нептуния (до NpO) в токе водорода.

17. Закончить уравнение реакции:

$$H_2 + NpF_4 \xrightarrow{HF} NpF_3$$

18. Написать формулу нитрата нептуния и сульфата плутонила.

19. Назвать следующие соединения:

1) Pa_2O_5
2) H_2UO_4
3) K_2NpO_4
4) Np_2O_3
5) PuO_2SO_4
6) $Cm_2(SO_4)_3$

20. Составить уравнения реакций последовательного превращения Np^{+3} в Np^{+4}, Np^{+5} и Np^{+6}.

21. Осуществить переходы плутония в соединениях от низшей степени окисления в высшие и, наоборот, от высшей степени окисления в низшие.

22. Составить уравнения реакций последовательного окисления Am^{+2} в Am^{+3}, Am^{+4}, Am^{+5} и Am^{+6}.

23. Составить уравнения реакций последовательного восстановления Am^{+6} в Am^{+5}, Am^{+4}, Am^{+3} и Am^{+2}.

24. Объяснить сущность, значение и условия протекания следующих ядерных реакций:

1) $^{14}_{7}N + {}^{1}_{0}n \rightarrow {}^{11}_{5}B + {}^{4}_{2}He$

2) $^{7}_{3}Li + {}^{2}_{1}H \rightarrow {}^{1}_{0}n + 2{}^{4}_{2}He$

3) $^{7}_{3}Li + {}^{4}_{2}He \rightarrow {}^{1}_{0}n + {}^{10}_{5}B$

4) $^{94}_{42}Mo + {}^{2}_{1}H \rightarrow {}^{95}_{43}Tc + {}^{1}_{0}n$

5) $^{209}_{83}Bi + {}^{4}_{2}He \rightarrow {}^{211}_{85}At + 2{}^{1}_{0}n$

6) $^{227}_{89}Ac \xrightarrow{\alpha} {}^{223}_{87}Fr \xrightarrow{\beta} {}^{223}_{88}Acx$; $^{227}_{89}Ac \xrightarrow{\beta} {}^{227}_{90}RdAc \xrightarrow{\alpha} {}^{223}_{88}Acx$

7) $^{27}_{13}Al + {}^{4}_{2}He \rightarrow {}^{30}_{15}P + {}^{1}_{0}n$

$$^{30}_{15}P \rightarrow {}^{30}_{14}Si + \overset{+}{e}$$

8) $^{10}_{5}B + \alpha \rightarrow {}^{13}_{7}N + {}^{1}_{0}n$

$$^{13}_{7}N \rightarrow {}^{13}_{6}C + \overset{+}{e}.$$

25. Каким уравнением выражается взаимосвязь массы и энергии?

26. Какие различают два основных типа ядерных превращений?

27. Энергия, выделяющаяся при ядерных реакциях, в миллионы раз больше энергии обыкновенных химических реакций, например:

$$^{7}_{3}Li + {}^{1}_{1}H = 2{}^{4}_{2}He + 400\,000\,000 \text{ } ккал/моль$$

$$4{}^{1}_{1}H = 2{}^{4}_{2}He + 2\overset{+}{e} + 650\,000\,000 \text{ } ккал/моль.$$

Указать сущность, значение и условия протекания вышеуказанных реакций.

28. Закончить уравнение цепной реакции:

$$^{1}_{0}n + {}^{235}_{92}U \rightarrow$$

Объяснить сущность, значение и условия ее протекания.

29. Какие вещества используются в качестве ядерного горючего?

30. Известны два пути использования атомной энергии:

1) взрывная реакция, т. е. мгновенное разложение ^{235}U или ^{239}Pu — атомная бомба; или синтез гелия из тяжелых изотопов водорода ^{2}H и ^{3}H, если использовать температуру и давление атомной бомбы;

2) медленная цепная реакция, при которой ^{238}U превращается в изотоп плутония ^{239}Pu — атомный котел.

Составить возможные уравнения реакций, протекающих при первом и втором пути использования атомной энергии.

Указать при этом их сущность, значение и условия протекания.

Дополнительные (смешанные) упражнения

1. Какие реакции называются: 1) обратимыми; 2) необратимыми; 3) цепными; 4) сопряженными.

Привести примеры.

2. Какой химический характер имеют гидроокиси: 1) цезия; 2) бериллия; 3) лантана; 4) сурьмы; 5) бора; 6) рутения.

3. Составить уравнения реакций получения окислов металлов и неметаллов всеми известными способами. Указать условия, сущность и значение реакций.

4. Составить уравнения реакций получения основных солей всеми известными вам способами.

5. В свободном виде металлы могут быть получены следующими способами:

1) электролизом водных растворов и расплавов солей;

2) восстановлением при помощи углерода природных руд типа $Э_2O_3$;

3) обжигом природных руд типа ЭS и $ЭS_2$;

4) прокаливанием карбонатов типа $ЭCO_3 \cdot Э(OH)_2$;

5) алюминотермией;

6) восстановлением окислов металлов при помощи водорода.

Составить по уравнению на каждый способ. Указать условия и сущность реакций.

6. Составить уравнения реакций получения сульфидов металлов (CuS, SnS_2, Sb_2S_3, BaS, Al_2S_3) одним из указанных ниже способов:

1) действием на раствор соли сероводородом, сульфидом натрия или аммония:

2) непосредственным взаимодействием металла с серой;

3) действием углерода на сульфат.

Указать условия, сущность и значение каждой реакции.

7. Указать все известные способы получения хлоридов, сульфатов и нитратов. Составить уравнения соответствующих реакций.

8. Перечислить общие способы получения водородистых соединений азота, фосфора, мышьяка, сурьмы и висмута. Написать уравнения соответствующих реакций. Указать условия, сущность и значение реакций.

9. Составить уравнения реакций получения галогенангидридов: PI_3, BCl_3, $SOCl_2$, SO_2Cl_2, $AsCl_5$ и растворения их в воде.

10. Написать математическое выражение константы химического равновесия для следующих обратимых реакций:

1) $N_2 + O_2 \rightleftarrows 2NO$

2) $2NO + O_2 \rightleftarrows 2NO_2$

3) $H_2 + CuO \rightleftarrows H_2O + Cu$

4) $H_2 + I_2 \rightleftarrows 2HI$

5) $CaCO_3 \rightleftarrows CaO + CO_2$

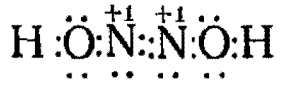
6) $NaCl + KNO_3 \rightleftarrows NaNO_3 + KCl$

7) $CH_3COOH + C_2H_5OH \rightleftarrows CH_3COOC_2H_5 + H_2O$

Указать влияние температуры и давления.

11. Как доказать, что атомы свинца в Pb_2O_3 имеют различную валентность?

12. Молекуле азотноватистой кислоты $H_2N_2O_2$ приписывают структурную формулу H—O—N=N—O—H. Ей соответствует следующая электронная формула:

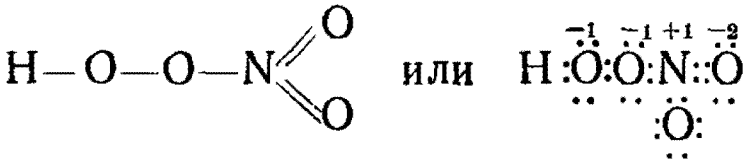


Степень окисления атомов азота равна +1. Азотноватистая кислота разлагается со взрывом:

$$H_2N_2O_2 = N_2O + H_2O$$

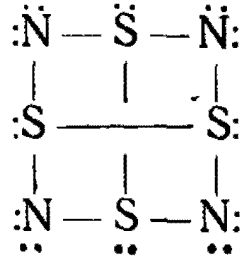
Составить уравнение реакции получения $H_2N_2O_2$ взаимодействием гидроксиламина и азотистой кислоты.

13. Надазотная кислота HNO_4 является перекисным соединением



Составить уравнение реакции получения HNO_4 действием H_2O_2 на N_2O_5.

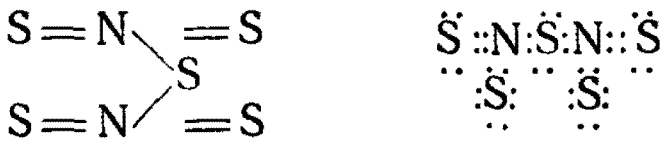
14. Азотистой сере N_4S_4 придают строение



Степень окисления N в азотистой сере —3, а серы +3. Составить уравнение реакции получения N_4S_4 взаимодействием жидкого аммиака и серы.

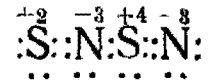
15. Пентасульфонитрид N_2S_5 образуется при осторожном нагревании азотистой серы.

Структурная и электронная формула его следующая:



В молекуле N_2S_5 атомы азота имеют степень окисления —3, три атома серы имеют степень окисления +2 и 2 атома серы 0. Составить уравнение реакции гидролиза N_2S_5.

16. Дисульфодинитрид N_2S_2 получается наряду с N_2S_5 при нагревании N_2S_4. Молекуле дисульфодинитрида N_2S_2 придают следующее электронное строение:



Написать уравнение реакции гидролиза N_2S_2.

17. Цианистоводородная или синильная кислота известна в двух таутомерных формах:

$$\underset{\text{нормальная форма}}{H-C\equiv N} \rightleftarrows \underset{\text{изоформа}}{H-N=C}$$

$$\overset{+1}{H}:\overset{+2}{C}:::\overset{-3}{N}:, \qquad \overset{+1}{H}:\overset{-3}{N}:::\overset{+2}{C}:$$

При обычной температуре доминирует нормальная форма (ее содержание $> 90\%$). Составить уравнения реакций получения синильной кислоты.

18. Структурная и электронная формулы молекулы циана или дициана C_2N_2 могут быть представлены в следующем виде:

$$N\equiv C-C\equiv N, \qquad :N:::C:C:::N:$$

Из последней формулы можно сделать вывод, что степень окисления азота в C_2N_2 равна —3, а углерода +3. Закончить уравнение реакции окисления циана кислородом воздуха (при горении):

$$C_2N_2 + O_2 \rightarrow CO_2$$

19. Молекулы галогенцианов имеют следующие структурные и электронные формулы:

$$Cl-C\equiv N \qquad Br-C\equiv N \qquad I-C\equiv N$$

$$\overset{-1}{:\ddot{\underset{\cdot\cdot}{Cl}}:}\ \overset{+1}{\overbrace{C:::N:}} \qquad \overset{-1}{:\ddot{\underset{\cdot\cdot}{Br}}:}\ \overset{+1}{\overbrace{C:::N:}} \qquad \overset{+1}{:\ddot{\underset{\cdot\cdot}{I}}:}\ \overset{-1}{\overbrace{C:::N:}}$$

Закончить уравнения реакций получения галогенцианов:

1) $NaCN + Cl_2 \rightarrow CNCl$
2) $NaCN + Br_2 \rightarrow NaBr$
3) $NaCN + I_2 \rightarrow CNI$
4) $KCN + H_2SO_4 + Br_2 + Cl_2 \rightarrow CNBr + KCl + HCl + K_2SO_4$
5) $KCN + I_2 + Cl_2 \rightarrow ICN + KCl$

20. Структурная и электронная формулы цианамида H_2CN_2 следующие:

$$\begin{matrix} H \\ \\ H \end{matrix}\!\!\diagdown\!\!\!>N-C\equiv N, \qquad \overset{-3}{\underset{\cdot\cdot}{H}}:\overset{-3}{\underset{\cdot\cdot}{N}}:\overset{+4}{C}:::\overset{-3}{N}:$$

Закончить уравнение реакции гидролиза цианамида кальция:

$$CaCN_2 + H_2O \rightarrow$$

21. Для циановой кислоты известны две таутомерные формы:

$$H-N=C=O \rightleftarrows H-O-C\equiv N$$

$$H:N:::C:\ddot{\underset{\cdot\cdot}{O}}: \rightleftarrows H:\ddot{\underset{\cdot\cdot}{O}}:C:::N:$$

циановая кислота — изоциановая кислота

Электроотрицательности элементов, входящих в состав кислот, по их величине располагаются следующим образом:

$$э_O > э_N > э_C > э_H$$

Следовательно, степень окисления элементов в кислотах будет

$$\overset{+1}{H},\ \overset{-3}{N},\ \overset{+4}{C}\ и\ \overset{-2}{O}$$

Написать уравнение реакции гидролиза циановой кислоты.

22. По своему составу изомером циановой и изоциановой кислот является гремучая кислота HONC, имеющая следующие структурную и электронную формулы:

$$H—O—N=O, \qquad \overset{+1}{H}:\overset{\cdot\cdot}{\underset{\cdot\cdot}{\overset{-2}{O}}}:\overset{-1}{N}:::\overset{+2}{C}:$$

Составить уравнение реакции разложения гремучей ртути $Hg(ONC)_2$.

23. Структурная и электронная формулы роданистой кислоты:

$$H—S—C\equiv N \qquad \overset{+1}{H}:\overset{\cdot\cdot}{\underset{\cdot\cdot}{\overset{-2}{S}}}:\overset{+4}{C}:::\overset{-3}{N}:$$

Закончить уравнение реакции растворения галогенида серебра

$$AgBr + NH_4SCN \rightarrow NH_4Ag(SCN)_2$$

24. Структурная и электронная формулы молекулы родана $(SCN)_2$ приведены ниже:

$$N\equiv C—S—S—C\equiv N, \qquad \overset{-3}{:N}:::\overset{+4}{C}:\overset{\cdot\cdot}{\underset{\cdot\cdot}{\overset{+1}{S}}}:\overset{\cdot\cdot}{\underset{\cdot\cdot}{\overset{+1}{S}}}:\overset{+4}{C}:::\overset{-3}{N}:$$

Закончить уравнение реакции окисления роданистого серебра бромом:

$$AgSCN + Br_2 \rightarrow (SCN)_2$$

Часть V

РЕШЕНИЯ ЗАДАЧ НА СОСТАВЛЕНИЕ УРАВНЕНИЙ

I. РЕАКЦИИ ОБМЕНА В РАСТВОРАХ ЭЛЕКТРОЛИТОВ

Реакции с образованием газов

1. 1) Сернистое железо реагирует с соляной кислотой по уравнению:

$$FeS + 2HCl \rightleftarrows \uparrow H_2S + FeCl_2 + Q$$

или

$$FeS + 2H^+ + 2Cl^- \rightleftarrows \uparrow H_2S + Fe^{2+} + 2Cl^- + Q$$

Данная реакция требует таких условий, при которых процесс образования сероводорода и его удаления шел бы как можно полнее. Для этого сульфид железа следует брать в как можно более измельченном виде, а соляную кислоту концентрированную. Так как эта реакция экзотермическая, то процесс протекает при обыкновенных условиях, быстрый отвод из сферы реакции H_2S ускоряет его.

Если процесс вести в замкнутом сосуде, то равновесие реакции будет сдвигаться, согласно принципу Ле-Шателье.

Сущность процесса (ведущая реакция) заключается в образовании сероводорода, который, удаляясь из сферы реакции, нарушает равновесие, сдвигая его слева направо.

В лабораторной практике данная реакция широко применяется для получения сероводорода.

Следует заметить, что хотя в рассмотренной реакции FeS находится в твердом состоянии и весьма малорастворим в воде, все же некоторое количество его находится в растворе в виде ионов; ионы S^{2-} с ионами водорода H^+ образуют сероводород, уходящий из сферы реакции.

Реакции с образованием и растворением осадков

6. Образование осадков. Руководствуясь произведением растворимости, делаем заключение, что осадок труднорастворимого электролита может образоваться при условии, если в результате реак-

ции произведение концентраций ионов данного электролита превысит величину его произведения растворимости (при данной температуре). Это осаждение будет продолжаться до тех пор, пока ионное произведение, уменьшаясь в ходе реакции, не сделается равным величине ПР осадка. Когда это произойдет, то между раствором и осадком установится равновесие. Так, например, если мы желаем добиться более полного осаждения ионов Sr^{2+} в виде $SrSO_4$ или ионов Mg^{2+} в виде $Mg(OH)_2$, то для этого нужно действовать избытком осаждающих реактивов, т. е. в первом случае Na_2SO_4, а во втором NaOH или KOH. Однако следует отметить, что слишком большой избыток реактива иногда может вызвать растворение осадка. Это происходит вследствие образования комплексных и кислых солей, амфотерности, получающихся гидратов окисей и т. д.

На полноту осаждения влияет также степень диссоциации прибавляемого реактива. Например, в случае замены сильной щелочи (NaOH или KOH) при осаждении (Mg^{2+} или Fe^{3+}) гидроокисью (NH_4OH) осаждение будет менее полным, так как NH_4OH дает значительно меньше ионов OH^-.

Если концентрацию ионов OH^- в растворе NH_4OH уменьшить прибавлением, например соли NH_4Cl, то в растворе ионное произведение $[Mg^{2+}]\,[OH^-]^2$ уменьшится.

Влияние растворимости на направление ионных реакций выступает особенно отчетливо, когда какой-либо ион может образовать с находящимися в растворе ионами (противоположного знака) не одно, а два или более труднорастворимых соединений. Опыт показывает, что в этом случае в первую очередь образуется то вещество, которое наименее растворимо. Так, например, если слить вместе растворы NaCl и Na_2CrO_4 и на смесь подействовать раствором $AgNO_3$, то получим:

$$NaCl + AgNO_3 = \downarrow AgCl + NaNO_3$$
$$Na_2CrO_4 + 2AgNO_3 = \downarrow Ag_2CrO_4 + 2NaNO_3$$

Хлорид серебра и хромат серебра малорастворимы в воде: растворимость $AgCl \approx 0{,}00001$ *моль/л*, $Ag_2CrO_4 \approx 0{,}000075$ *моль/л*, т. е. растворимость первой соли в 7,5 раза меньше второй.

Преимущественное протекание той или иной реакции легко может быть установлено опытным путем: хлорид серебра — осадок белого цвета, хромат серебра — темно-красного. При приливании $AgNO_3$ к растворам NaCl и Na_2CrO_4 образуется вначале белый осадок AgCl. После того как все ионы Cl^- окажутся осажденными, начинает выпадать в осадок Ag_2CrO_4 (красного цвета). В данном случае при медленном повышении концентрации Ag^+ в первый момент, когда произведение растворимости ни одного из веществ не достигнуто, осадка не образуется. Когда же $ПР_{AgCl}$ станет равным $1{,}56 \cdot 10^{-10}$, количество прибавляемых ионов Ag^+ идет на образование осадка AgCl. После того как все ионы Cl^- будут осаждены, прибавление $AgNO_3$ настолько увеличит концентрацию ионов Ag^+, что

будет достигнуто произведение растворимости Ag_2CrO_4, а затем и образование осадка Ag_2CrO_4.

Растворение осадков. Если в растворе произведение концентрации свободных ионов по той или иной причине станет меньше произведения растворимости, то это вызовет растворение осадка.

Для растворения какого-либо практически нерастворимого в воде вещества нужно взять такой реактив, один из ионов которого давал бы малодиссоциирующее соединение с одним из ионов труднорастворимого электролита.

Допустим, что нам необходимо осадок гидроокиси магния $Mg(OH)_2$ растворить в насыщенном растворе другого вещества. Между осадком и насыщенным водным раствором существует равновесие:

$$\underset{\text{осадок}}{Mg(OH)_2} \rightleftarrows \underset{\text{раствор}}{Mg^{2+} + 2OH^-}$$

ионное произведение $[Mg^{2+}]\,[OH^-]^2 = ПР_{Mg(OH)_2} = 5{,}5 \cdot 10^{-12}$.

Что произойдет, если мы прибавим в этот раствор небольшое количество какой-либо кислоты? Ионы водорода кислоты, образующиеся при ее диссоциации, встречаясь в растворе с ионами OH^- основания, образуют почти недиссоциированные молекулы H_2O и делают тем самым ионное произведение $[Mg^{2+}]\,[OH^-]^2$ меньшим величины $ПР_{Mg(OH)_2}$. В силу этого раствор станет ненасыщенным относительно гидроокиси магния и начнет растворять соприкасающийся с ним осадок. Растворение будет продолжаться до тех пор, пока ионное произведение $[Mg^{2+}] \cdot [OH^-]^2$ не станет снова равным величине $ПР_{Mg(OH)_2}$, вслед за чем установится равновесие. При прибавлении кислоты (например, HCl) равновесие

$$Mg(OH)_2 \rightleftarrows Mg^{2+} + 2OH^- + 2H^+ + 2Cl^- \rightleftarrows H_2O + Mg^{2+} + 2Cl^-$$

все время будет смещаться слева направо, пока весь осадок не растворится.

Аналогично взаимодействуют с кислотами и другие труднорастворимые основания:

$$Zn(OH)_2 \rightleftarrows Zn^{2+} + 2OH^- + 2H^+ + SO_4^{2-} \rightleftarrows 2H_2O + Zn^{2+} + SO_4^{2-}$$

$$Fe(OH)_3 \rightleftarrows Fe^{3+} + 3OH^- + 3H^+ + 3Cl^- \rightleftarrows 3H_2O + Fe^{3+} + 3Cl^-$$

Из рассмотренных примеров видно, что практически нерастворимые в воде основания взаимодействуют с кислотами потому, что во всех этих случаях происходит уменьшение концентрации ионов OH^- вследствие соединения их с ионами H^+ (кислоты) и образования почти недиссоциированных молекул H_2O.

Некоторые основания взаимодействуют не только с кислотами, но и с солями аммония, например:

$$Mn(OH)_2 \rightleftarrows Mn^{2+} + 2OH^- + 2NH_4^+ + 2Cl^- \rightleftarrows 2NH_4OH + Mn^{2+} + 2Cl^-$$

Образующаяся здесь гидроокись NH_4OH диссоциирует значительно сильнее, чем H_2O, поэтому в данном случае не происходит

такого сильного понижения концентрации ионов OH^- в растворе, как при добавлении кислоты.

С солями аммония взаимодействуют только более растворимые основания. Такие труднорастворимые основания, как $Fe(OH)_3$, $Cr(OH)_3$, $Al(OH)_3$ и др., с ними не взаимодействуют.

Труднорастворимые в воде кислоты (H^+) взаимодействуют со щелочами (OH^-) с образованием молекул H_2O и соответствующих солей.

Труднорастворимые соли слабых кислот взаимодействуют с кислотами благодаря тому, что ионы H^+ кислоты с анионами соли образуют слабодиссоциированные молекулы (соответствующей слабой кислоты):

$$CaC_2O_4 \rightleftarrows Ca^{2+} + C_2O_4^{2-} + 2H^+ + 2Cl^- \rightleftarrows H_2C_2O_4 + Ca^{2+} + 2Cl^-$$

$$KHC_4H_4O_6 \rightleftarrows K^+ + HC_4H_4O_6^- + H^+ + Cl^- \rightleftarrows H_2C_4H_4O_6 + K^+ + Cl^-$$

Осадки кислых солей, например $KHC_4H_4O_6$, взаимодействуют и со щелочами вследствие того, что соль частично диссоциирует:

$$KHC_4H_4O_6 \rightleftarrows K^+ + HC_4H_4O_6^- \rightleftarrows H^+ + C_4H_4O_6^{2-}$$

При действии на такой осадок щелочью в сферу реакции вводятся ионы OH^-, которые с ионами H^+ образуют молекулы воды:

$$KHC_4H_4O_6 \rightleftarrows K^+ + HC_4H_4O_6^- \rightleftarrows H^+ + C_4H_4O_6^{2-} +$$
$$+ K^+ + OH^- \rightleftarrows H_2O + 2K^+ + C_4H_4O_6^{2-}$$

Взаимодействие сульфидов с кислотами различно. Так, например, MnS взаимодействует с уксусной кислотой; ZnS — с соляной; CuS не взаимодействует не только с уксусной, но и практически с соляной, однако взаимодействует с азотной кислотой; HgS взаимодействует только с царской водкой. Это зависит от величины константы произведения растворимости того или иного сульфида и от концентрации ионов S^{2-}.

В случае, если константа произведения растворимости сульфида $ПР_{kts}$ * является сравнительно большой величиной, как, например, $ПР_{MnS} = 5{,}6 \cdot 10^{-16}$, то произведение концентрации ионов $C_{kt} \cdot C_s$ остается меньше константы произведения растворимости $ПР_{kts}$, и поэтому взаимодействие сульфида с кислотой протекает до конца, например:

$$MnS \rightleftarrows Mn^{2+} + S^{2-} + 2H^+ + 2Cl^- \rightleftarrows H_2S + Mn^{2+} + 2Cl^-$$

Наоборот, если константа произведения растворимости сульфида весьма мала (например, $ПР_{HgS} = 4{,}0 \cdot 10^{-53}$), то произведение концентраций свободных ионов ($C_{kt} \cdot C_s$) в самом начале взаимодействия перестает быть меньше константы произведения растворимо-

---

* Где kt означает любой катион, s — анион сероводородной кислоты.

сти, вследствие чего такие сульфиды практически не взаимодействуют с HCl. Так, например, в реакциях

$$FeS + 2H^+ \rightleftarrows H_2S + Fe^{2+}$$
$$CuS + 2H^+ \rightleftarrows H_2S + Cu^{2+}$$

слабо диссоциированным веществом является сероводород. Однако в первой реакции равновесие практически сдвинуто вправо, во второй — влево. Это объясняется тем, что ионы S^{2-} в H_2S связаны полнее, чем в FeS; что же касается CuS, то она в несколько раз менее растворима, чем FeS, и у нее ионы S^{2-} связаны еще более полно, чем в сероводороде.

Нередко причиной растворения осадков является образование комплексных соединений, например:

$$AgCl + 2NH_3 = [Ag(NH_3)_2Cl]$$

Очень часто растворение осадков связано также с течением окислительно-восстановительных процессов. Так, например, сернистые соединения (CuS, Bi_2S_3, CoS, NiS и др.), не растворимые в кислотах, не являющихся окислителями, растворяются при нагревании в HNO_3 и в других сильных окислителях.

Рассмотрим несколько примеров *.

Пример 1. Чему равна растворимость AgCl (*мг/л*), если произведение растворимости $ПР_{AgCl}$ равно $1{,}56 \cdot 10^{-10}$?

Решение. В растворе хлорид серебра диссоциирует полностью по схеме: $AgCl \rightleftarrows Ag^+ + Cl^-$. Каждая молекула AgCl в растворе дает один ион Ag^+ и один ион Cl^-. Следовательно, концентрация ионов Ag^+ равна концентрации ионов Cl^-, т. е. $[Ag^+] = [Cl^-]$.

Если молекулярную концентрацию обозначим через X, то на основании уравнения диссоциации концентрация ионов $[Ag^+]$ и $[Cl^-]$ равна общей концентрации AgCl, выраженной в молях: $[Ag^+] = X$; $[Cl^-] = X$. Подставив концентрацию ионов, выраженную через X, в уравнение $[Ag^+]\,[Cl^-] = 1{,}56 \cdot 10^{-10}$, получим:

$$X \cdot X = 1{,}56 \cdot 10^{-10};\ X^2 = 1{,}56 \cdot 10^{-10} \quad \text{или} \quad X = \sqrt{1{,}56 \cdot 10^{-10}} = 1{,}25 \cdot 10^{-5}.$$

Следовательно, растворимость равняется $1{,}25 \cdot 10^{-5}$ *моль/л*. Молекулярный вес AgCl = 143,34 *г*, поэтому растворимость в граммах на литр раствора равна: $1{,}25 \cdot 10^{-5} \cdot 143{,}34 = 179{,}2 \cdot 10^{-5}$ *г* $\approx 1{,}79 \cdot 10^{-3}$ *г/л*, или 1,79 *мл/л*.

Пример 2. Вычислить произведение растворимости углекислого магния, если 1 *л* насыщенного раствора содержит 0,27 *г* соли.

Решение. Определим прежде всего молярную концентрацию насыщенного раствора $MgCO_3$. Грамм-молекулярный вес $MgCO_3$ = 84,33, поэтому молярная растворимость соли будет равна:

$$\frac{0{,}27}{84{,}33} = 0{,}0032 \text{ } м/л, \quad \text{или} \quad 3{,}2 \cdot 10^{-3} \text{ } м/л.$$

Будем считать, что углекислый магний диссоциирует полностью по схеме:

$$MgCO_3 \rightleftarrows Mg^{2+} + CO_3^{2-}$$

Следовательно, при электролитической диссоциации каждая грамм-молекула дает при растворении по 1 грамм-иону Mg^{2+} и CO_3^{2-}

* З. Е. Гольбрайх. Сборник задач и упражнений по химии. Изд-во «Высшая школа», М., 1968.

Поэтому концентрация ионов Mg^{2+} равна $[Mg^{2+}] = 3{,}2 \cdot 10^{-3}$ *г-ион/л*, концентрация ионов CO_3^{2-} равна $[CO_3^{2-}] = 3{,}2 \cdot 10^{-3}$ *г-ион/л*,

$$ПР_{MgCO_3} = [Mg^{2+}]\,[CO_3^{2-}].$$

Подставляя в приведенное уравнение концентрации ионов, получим $ПР_{MgCO_3} = 3{,}2 \cdot 10^{-3} \cdot 3{,}2 \cdot 10^{-3} = 10{,}24 \cdot 10^{-6} \approx 1 \cdot 10^{-5}$.

Пример 3. Выяснить, получится ли осадок $CaSO_4$ при взаимодействии равных объемов 0,02 н. раствора $CaCl_2$ и 0,4 н. раствора Na_2SO_4. Произведение растворимости $CaSO_4$ равно $6{,}0 \cdot 10^{-5}$.

Решение. При вычислении в формулу произведения растворимости необходимо подставлять концентрации реагирующих ионов, выраженные в *г-ион/л*. Поэтому вначале определим молярность растворов $CaCl_2$ и Na_2SO_4:

$$C_{CaCl_2} = \frac{0{,}02}{2} = 0{,}01 \text{ моль/л}, \quad C_{Na_2SO_4} = \frac{0{,}4}{2} = 0{,}2 \text{ моль/л}.$$

После смешения растворов увеличится объем смеси в 2 раза, а следовательно, в 2 раза станут меньше концентрации ионов. Вычислим концентрации ионов Ca^{2+} и SO_4^{2-} в растворе после смешения:

$$[Ca^{2+}] = 0{,}01 \cdot 0{,}5 = 0{,}005 \text{ г} \cdot \text{ион/л},$$
$$[SO_4^{2-}] = 0{,}2 \cdot 0{,}5 = 0{,}1 \text{ г} \cdot \text{ион/л}.$$

Откуда произведение концентраций этих ионов

$$[Ca^{2+}]\,[SO_4^{2-}] = 0{,}005 \cdot 0{,}1 = 5 \cdot 10^{-4}.$$

Таким образом, в полученном растворе после смешения растворов произведение концентраций ионов Ca^{2+} и SO_4^{2-} больше величины произведения растворимости $CaSO_4$ ($5 \cdot 10^{-4} > 6{,}0 \cdot 10^{-5}$), поэтому осадок образуется.

Реакции с образованием слабых электролитов

8. 1) Ортофосфорная кислота реагирует с гидроокисью кальция по уравнению:

$$2H_3PO_4 + 3Ca(OH)_2 = 6H_2O + Ca_3(PO_4)_2$$
$$6H^+ + 2PO_4^{3-} + 3Ca^{2+} + 6OH^- = 6H_2O + Ca_3(PO_4)_2$$

Для протекания реакции в точном соответствии с уравнением вещества берутся в эквивалентных количествах.

Если вещества взяты не в эквивалентных количествах (избыток H_3PO_4), вместо нормальной соли получится кислая соль:

$$2H_3PO_4 + Ca(OH)_2 = 2H_2O + Ca(H_2PO_4)_2$$

Сущность данной реакции заключается в образовании слабодиссоциированного вещества — воды:

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

Это уравнение выражает общий процесс нейтрализации и показывает, что во всех случаях, когда ионы H^+ встречаются с ионами OH^-, они образуют почти недиссоциированные молекулы воды. В результате реакции исчезают как кислотные (H^+), так и основные (OH^-) свойства, и полученный раствор становится нейтральным.

Если в реакции нейтрализации оба действующих вещества — сильные электролиты, то всегда образуется слабодиссоциированное вещество (вода) и соль — сильный электролит. Поэтому равновесие в вышерассмотренной реакции сдвинуто практически нацело слева направо.

Процесс распада воды на ионы идет с поглощением тепла, а образование воды из ионов H^+ и OH^- происходит с выделением тепла. Опыт подтверждает, что количество тепла, выделяющегося при нейтрализации сильных кислот сильными основаниями, всегда практически одно и то же и равно теплоте образования воды (из ионов H^+ и OH^-), т. е. 13,7 *ккал* на каждую грамм-молекулу. Это объясняется тем, что сильные электролиты в разбавленных растворах почти нацело диссоциированы, а поэтому суммарный тепловой эффект реакции обусловлен образованием практически недиссоциированных молекул воды.

Реакции нейтрализации имеют большое значение как в технике, так и в лабораторной практике. Так, например, при нейтрализации фосфорной кислоты гидроокисью кальция могут быть, в зависимости от условий проведения реакции, получены три соли: $Ca(H_2PO_4)_2$, $CaHPO_4$, $Ca_3(PO_4)_2$, которые применяются как фосфорные удобрения (последняя только на кислых почвах — почему?).

Реакции с образованием комплексных ионов

21. 1) Роданистый кобальт $Co(CNS)_2$ с роданистым аммонием NH_4CNS реагирует по уравнению:

$$Co(CNS)_2 + 2NH_4CNS \rightleftarrows (NH_4)_2[Co(CNS)_4]$$

$$Co^{2+} + 2CNS^- + 2NH_4^+ + 2CNS^- \rightleftarrows 2NH_4^+ + [Co(CNS)_4]^{2-}$$

Ввиду того, что эта реакция обратима и комплекс $[Co(CNS)_4]^{2-}$ не очень устойчив, необходимо уменьшить его диссоциацию на ионы введением избытка концентрированного раствора NH_4CNS.

Сущность данной реакции заключается в образовании из находящихся в растворе ионов Co^{2+} и CNS^- комплексного иона $[Co(CNS)_4]^{2-}$:

$$Co^{2+} + 4CNS^- \rightleftarrows [Co(CNS)_4]^{2-}$$

На образовании роданистого комплекса кобальта основан в аналитической химии метод открытия двухвалентного иона кобальта.

Примечание. Характерное для комплекса $[Co(CNS)_4]^{2-}$ синее окрашивание хорошо видно, если комплекс находится в органическом растворителе, поэтому к раствору $[Co(CNS)_2 + NH_4CNS]$ добавляют небольшое количество амилового спирта (или смесь равных частей амилового спирта с этиловым эфиром) и затем всю смесь взбалтывают; амиловый спирт извлекает комплексное соединение кобальта из раствора, и вследствие этого сам раствор обесцвечивается, а слой амилового спирта окрашивается в красивый синий цвет. При подкислении раствора концентрированной соляной кислотой (при взбалтывании) посинение верхнего слоя увеличивается вследствие образования (частично) кислоты $H_2[Co(CNS)_4]$,

которая в нем лучше растворнма, чем ее соль. Большое разбавление раствора водой обусловливает исчезновение (при встряхнванни) снней окраскн вследствне гндролнза полученного комплекса.

II. ОКИСЛИТЕЛЬНО-ВОССТАНОВИТЕЛЬНЫЕ РЕАКЦИИ

Качественная характеристика окислительно-восстановительных реакций

5. 21) Окисление хлорида хрома бромом в щелочной среде протекает по уравнению:

$$2CrCl_3 + 3Br_2 + 16KOH \rightleftarrows 2K_2CrO_4 + 6KBr + 6KCl + 8H_2O$$

Данная реакция может происходить как «мокрым» путем (т. е. в растворе), так и сухим (сплавлением твердых веществ).

Окисление хрома в щелочной среде происходит легче, чем в кислой. Рассматриваемая реакция подчиняется принципу Ле-Шателье и закону действия масс.

Сущность реакции заключается в том, что ион Cr^{3+} под влиянием окислителя Br_2 отдает три электрона и переходит в шестивалентный Cr^{6+}. Но Cr^{6+} не может существовать самостоятельно, поэтому он присоединяет к себе четыре кислорода (O^{2-}) и превращается в анион CrO_4^{2-}:

$$Cr^{3+} - 3e \rightarrow CrO_4^{2-} \text{ (реакция окисления)}$$

Молекула Br_2, являясь окислителем, принимает два электрона и переходит в ионы брома $2Br^-$:

$$Br_2 + 2e^- \rightarrow 2Br^- \text{ (реакция восстановления)}$$

Уравнение реакции с подбором коэффициентов и перемещением электронов можно выразить следующим образом:

$$\underset{3}{2CrCl_3} + \underset{2}{3Br_2} + 16KOH = 2K_2CrO_4 + 6KBr + 6KCl + 8H_2O$$

Рассмотренная реакция (как и другие) окисления иона трехвалентного хрома в анион CrO_4^{2-} особенно важна, так как она служит характерной качественной реакцией для обнаружения хрома.

Раствор солей трехвалентного хрома Cr^{3+} окрашен в зеленый цвет (или сине-фиолетовый), тогда как растворы солей хромовой кислоты, содержащие ион CrO_4^{2-}, окрашены в желтый цвет, растворы солей двухромовой кислоты, содержащие ион $Cr_2O_7^{2-}$ — в оранжево-красный.

5. 100) Окисление нитрата марганца $Mn(NO_3)_2$ персульфатом аммония $(NH_4)_2S_2O_8$ в нейтральной среде (H_2O) протекает по уравнению:

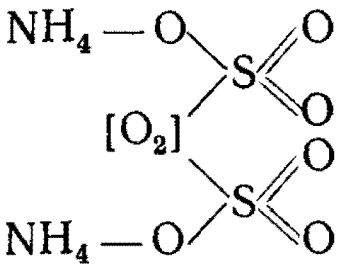
$$2Mn(NO_3)_2 + 5(NH_4)_2S_2O_8 + 8H_2O =$$
$$= 2HMnO_4 + 5(NH_4)_2SO_4 + 5H_2SO_4 + 4HNO_3$$

Данная реакция протекает по такому уравнению только в присутствии небольшого количества $AgNO_3$ как катализатора. В отсутствие же $AgNO_3$ окисление Mn^{2+} доходит только до MnO_2 и фиолетового окрашивания не наблюдается. Реакция протекает в кислой среде (H_2SO_4) при нагревании и небольшом количестве раствора $Mn(NO_3)_2$, так как в случае избытка последнего он начнет окисляться в четырехвалентный Mn^{4+} за счет образующегося в результате реакции аниона MnO_4^-.

Сущность реакции заключается в перемещении электронов: Mn^{2+} (в молекуле $Mn(NO_3)_2$ является восстановителем, отдает пять электронов и переходит в MnO_4^- (фиолетовый цвет):

$$Mn^{2+} - 5e^- \rightarrow MnO_4^- \text{ (реакция окисления)}$$

В молекуле $(NH_4)_2S_2O_8$:



$[O_2]^{2-}$ является окислителем; он принимает два электрона:

$$[S_2O_8]^{2-} + 2e^- \rightarrow 2SO_4^{2-} \text{ (реакция восстановления).}$$

Уравнение реакции с коэффициентами можно выразить так:

$$\underset{5}{2}Mn(NO_3)_2 + 5(NH_4)_2\underset{2}{[S_2O_8]} + 8H_2O =$$

$$= 2HMnO_4 + 5(NH_4)_2SO_4 + 5H_2SO_4 + 4HNO_3$$

Эта реакция имеет большое значение в аналитической химии для открытия иона Mn^{2+}, который из бесцветного превращается в красно-фиолетовый MnO_4^-.

Количественная характеристика окислительно-восстановительных реакций

29. При работе гальванического элемента, составленного из цинка и свинца, погруженных соответственно в растворы их солей $Zn(NO_8)_2$ и $Pb(NO_3)_2$, у электродов происходят следующие процессы:

на катоде $Zn - 2e^- \rightarrow Zn^{2+}$ (окисление)

на аноде $Pb^{2+} + 2e^- \rightarrow Pb$ (восстановление)

В целом в цепи происходит следующая окислительно-восстановительная реакция:

$$Zn + Pb^{2+} \rightarrow Zn^{2+} + Pb$$

или

$$Zn + Pb(NO_3)_2 = Pb + Zn(NO_3)_2$$

Э. д. с. данного гальванического элемента равна разности электродных потенциалов окислителя и восстановителя:

$$E = E_{0\,Pb^{2+}|Pb} - E_{0\,Zn|Zn^{2+}} = 0{,}13 - (-0{,}76) = 0{,}89в.$$

Следовательно, данная реакция возможна, так как ее э. д. с. является величиной положительной. Конечно, при других концентрациях растворов $Zn(NO_3)_2$ и $Pb(NO_3)_2$ величина э. д. с. будет иной.

III. УПРАЖНЕНИЯ ПО СОСТАВЛЕНИЮ ХИМИЧЕСКИХ УРАВНЕНИЙ

Водород, кислород, перекись водорода

3. 1) $3Fe + 4H_2O \rightleftarrows 4H_2 + Fe_3O_4 + 35{,}6$ *ккал.*

Реакция Fe с H_2O протекает по указанному уравнению при действии паров воды на раскаленное железо. Реакция протекает с выделением тепла, поэтому в соответствии с принципом Ле-Шателье понижение температуры должно сдвигать равновесие в сторону образования большего количества водорода, и наоборот — повышение температуры будет сдвигать равновесие справа налево. Однако если вести процесс при низких температурах, то вследствие малой скорости реакции равновесие устанавливается очень медленно, и поэтому выход водорода в единицу времени будет весьма небольшой.

На практике эту реакцию ведут при температуре 700°.

Константа равновесия для данной реакции будет иметь следующий вид:

$$K = \frac{[H_2]^4}{[H_2O]^4}.$$

Константа равновесия показывает, что равновесие реакции может быть нарушено только путем увеличения или уменьшения концентрации водорода или водяного пара. Количества Fe и Fe_3O_4 (твердые вещества) не оказывают влияния на состояние равновесия.

Сущность реакции заключается в перемещении электронов: железо отдает электроны и переходит в положительные ионы $3Fe - 8e^- \rightleftarrows Fe^{2+} \cdot 2Fe^{3+}$ (окисляется); ионы водорода в молекуле воды проявляют окислительные свойства, принимают электроны $8H^+ + 8e^- \rightleftarrows 4H_2$ (восстанавливаются).

В промышленности на рассмотренной реакции основан железопаровой метод получения водорода.

Щелочные металлы

7. Если к раствору соли KCl прибавить раствор винной кислоты $H_2C_4H_4O_6$ (или ее соли $NaHC_4H_4O_6$), то образуется белый кристаллический осадок кислого виннокислого калия (гидротартрата) $KHC_4H_4O_6$:

$$KCl + H_2C_4H_4O_6 \rightleftarrows \downarrow KHC_4H_4O_6 + HCl$$

Этот осадок растворим в холодной воде, хорошо растворим в горячей воде, а также в сильных кислотах и щелочах.

Указанными свойствами определяются и необходимые условия для проведения реакции в желательном для нас направлении (получение осадка). Осадок $KHC_4H_4O_6$ растворим даже в холодной воде, поэтому для осуществления реакции необходимо, чтобы раствор был достаточно концентрированным; так как растворение проходит в горячей воде лучше, чем в холодной, то реакцию нужно вести на холоду. Поскольку осадок растворим в минеральных кислотах и щелочах, среда должна быть нейтральной.

В правой части приведенного нами уравнения образуется соляная кислота, которая мешает реакции, делая ее обратимой. Чтобы избежать этого, в реакцию вводят раствор $NaC_2H_3O_2$, вследствие чего сильная кислота (HCl) замещается слабой (HCH_3COO), которая не растворяет осадка:

$$NaC_2H_3O_2 + HCl = HC_2H_3O_2 + NaCl$$

Общее уравнение реакции, с учетом первого и второго уравнений, можно представить следующим образом:

$$KCl + H_2C_4H_4O_6 + NaC_2H_3O_2 = \downarrow KHC_4H_4O_6 + NaCl + HC_2H_3O_2$$

Сущность данной реакции заключается в образовании осадка $KHC_4H_4O_6$ из находящихся в растворе ионов:

$$KCl \rightleftarrows K^+ + Cl^-$$

$$H_2C_4H_4O_6 \rightleftarrows H^+ + HC_4H_4O_6^-$$

$$K^+ + HC_4H_4O_6^- = \downarrow KHC_4H_4O_6$$

По выпадению этого осадка в аналитической химии судят о присутствии калия в растворе.

Сера, селен, теллур, полоний

15. 5) Реакция окисления железного колчедана (пирита) кислородом может быть выражена следующим суммарным уравнением:

$$4FeS_2 + 11O_2 \rightleftarrows 8SO_2 + 2Fe_2O_3 + Q \ (815{,}2 \ ккал)$$

Реакция экзотермическая, поэтому количество выделяющегося тепла вполне достаточно для сжигания колчедана без подвода тепла извне.

Хорошим условием протекания данной реакции является применение колчедана более мелкого помола и непрерывный приток воздуха с повышенным процентом кислорода.

Константа равновесия будет иметь следующий вид:

$$K = \frac{[SO_2]^8}{[O_2]^{11}} \quad \text{или} \quad K = \frac{[O_2]^{11}}{[SO_2]^8}$$

Твердые вещества FeS_2 и Fe_2O_3 реагируют только с поверхности, поэтому их концентрации не входят в выражение константы равновесия. Равновесие реакции может быть нарушено только изменением концентрации кислорода или SO_2.

Сущность реакции заключается в перемещении электронов: молекула пирита FeS_2 является восстановителем, ее можно рассматривать, как $Fe^{2+}[S_2]^{2-}$, в которой Fe^{2+} отдает 1 электрон и переходит в Fe^{3+}, $[S_2]^{2-}$ суммарно отдает 10 электронов и переходит в $2SO_2$. Всего, следовательно, молекула FeS_2 отдает 11 электронов, окисляясь в Fe_2O_3 и SO_2, молекула кислорода O_2 принимает 4 электрона, восстанавливаясь в $2O^{2-}$.

Таким образом, уравнение данной реакции можно представить в следующем виде:

$$\frac{4Fe\,[S_2]}{11} + \frac{11}{4}O_2 = 8SO_2 + 2Fe_2O_3 + 815{,}2\ ккал$$

В технике эта реакция применяется для получения SO_2.

16. 1) Окисление двуокиси серы (SO_2) кислородом воздуха в трехокись серы (SO_3) протекает по уравнению:

$$2SO_2 + O_2 \rightleftarrows 2SO_3 + 46\ ккал$$

Эта реакция является обратимой, идет с большим выделением тепла и с уменьшением объема.

По принципу Ле-Шателье выход SO_3 должен увеличиваться с понижением температуры, так как реакция протекает с выделением тепла. Увеличение давления также способствует протеканию реакции слева направо вследствие того, что в левой части уравнения три объема, а в правой — два. Поэтому, чем давление в системе выше, тем чаще будут сталкиваться молекулы SO_2 и O_2 с образованием SO_3.

Увеличение температуры или понижение давления смещает равновесие реакции справа налево.

Следует иметь в виду, что процесс окисления SO_2 в SO_3 с достаточной скоростью протекает только в присутствии катализатора (V_2O_5, Ag_3VO_4 и др.).

В заводских условиях подбираются такие оптимальные условия, при которых достигается высокий процент контактирования и относительно высокая скорость процесса (например, 96%-ный выход при 440°).

По закону действия масс константа равновесия реакции равна

$$K = \frac{C^2_{SO_2} \cdot C_{O_2}}{C^2_{SO_3}},\ \text{или}\ K = \frac{C^2_{SO_2}}{C^2_{SO_2} \cdot C_{O_2}},\ \text{или}\ K = \frac{[SO_3]^2}{[SO_2]^2\,[O_2]},$$

где C — равновесные концентрации SO_2 и O_2 и SO_3 в газе, выраженные в грамм-молекулах на 1 *л*.

При увеличении концентрации SO_2 или O_2 увеличивается числитель, а чтобы K осталась постоянной, должен увеличиться зна-

менатель, т. е. произойдет смещение равновесия слева направо. Напротив, при увеличении концентрации SO_3, т. е. знаменателя, должен увеличиться числитель, чтобы по-прежнему K осталась постоянной, т. е. реакция пойдет справа налево.

Сущность рассматриваемой реакции заключается в перераспределении электронов: SO_2, являясь восстановителем, отдает два электрона (окисляется) и переходит в SO_3: $SO_2 - 2e^- \rightarrow SO_3$ (реакция окисления); O_2 — являясь окислителем, принимает четыре электрона (восстанавливается) и превращается в $2O^{2-}$:

$$O_2 + 2e^- \rightarrow 2O^{2-} \text{ (реакция восстановления)}$$

Значение данной реакции исключительно велико: она лежит в основе контактного способа получения серной кислоты.

Железо, кобальт, никель и платиновые металлы

6. 1) При реакции хлорида железа ($FeCl_3$) с ферроцианидом калия $K_4[Fe(CN)_6]$ образуется осадок берлинской лазури интенсивно синего цвета:

$$4FeCl_3 + 3K_4[Fe(CN)_6] \rightleftarrows \downarrow Fe_4[Fe(CN)_6]_3 + 12KCl$$

$$4Fe^{3+} + 12Cl^- + 12K^+ + 3[Fe(CN)_6]^{4-} \rightleftarrows$$

$$\rightleftarrows \downarrow Fe_4^{3+}[Fe(CN)_6]_3^{4-} + 12K^+ + 12Cl^-$$

Берлинская лазурь нерастворима в воде, но растворима в щавелевой кислоте (синие чернила) и в концентрированной соляной кислоте.

Являясь солью трехвалентного железа и железистосинеродистоводородной кислоты, она ведет себя по отношению к едким щелочам аналогично другим солям трехвалентного железа, образуя гидроокись железа и основную соль железистосинеродистоводородной кислоты:

$$Fe_4[Fe(CN)_6]_3 + 12KOH \rightleftarrows \downarrow 4Fe(OH)_3 + 3K_4[Fe(CN)_6]$$

Подкисление жидкости вызывает возникновение берлинской лазури.

На основании вышеизложенного можно сделать заключение, что необходимым условием для успешного проведения реакции является нейтральная среда, а еще лучше (во избежание гидролиза) несколько подкисленная. Однако слишком большое подкисление не рекомендуется, так как осадок при этом растворяется. В щелочной среде реакцию вести нельзя ввиду разрушения берлинской лазури.

Растворы желательно брать в стехиометрическом соотношении согласно приведенному уравнению (4 : 3), так как при избытке $K_4[Fe(CN)_6]$ образуются растворимые соли:

$$4K_4[Fe(CN)_6] + 4FeCl_3 \rightleftarrows 12KCl + 4KFe[Fe(CN)_6]$$

Сущность реакции заключается в образовании железной соли железистосинеродистой кислоты, или ферроцианида железа $Fe_4^{3+}[Fe^{2+}[CN)_6^-]_3^{4-}$ из находящихся в растворе ионов $[Fe(CN)_6]^{4-}$ и Fe^{3+}, сдвигающих равновесие слева направо:

$$3[Fe(CN)_6]_3^{4-} + 4\overrightarrow{Fe^{3+}} \rightleftarrows \downarrow Fe_4[Fe(CN)_6]_3$$

В технике берлинская лазурь применяется в качестве краски. В аналитической химии эта реакция используется для открытия иона трехвалентного железа.

ОТВЕТЫ

I. РЕАКЦИИ ОБМЕНА В РАСТВОРАХ ЭЛЕКТРОЛИТОВ

10. 1) $Rb_2S + H_2O \rightleftarrows RbOH + RbHS$ (среда щелочная)

2) $Na_3PO_4 + H_2O \rightleftarrows NaOH + Na_2HPO_4$ (среда щелочная)

При избытке воды гидролиз идет дальше, но до образования H_3PO_4 не доходит вследствие накопления в растворе ионов OH^-:

$$Na_2HPO_4 + H_2O \rightleftarrows NaH_2PO_4 + NaOH$$

3) $2CuSO_4 + 2H_2O \rightleftarrows Cu_2(OH)_2SO_4 + H_2SO_4$ (среда кислая)

4) $Al(NO_3)_3 + H_2O \rightleftarrows Al(OH)(NO_3)_2 + HNO_3$ (кислая)

5) $Zn(NO_3) + H_2O \rightleftarrows Zn(OH)NO_3 + HNO_3$ (кислая)

6) $MgCl_2 + H_2O \rightleftarrows Mg(OH)Cl + HCl$ (кислая)

7) $Cr_2S_3 + 6H_2O \rightarrow 3H_2S + 2Cr(OH)_3$

8) $Fe(C_2H_3O_2)_3 + H_2O \rightleftarrows$

$\rightleftarrows Fe(OH)(C_2H_3O_2)_2 + HC_2H_3O_2$ (первая ступень)

$Fe(OH)(C_2H_3O_2)_2 + H_2O \rightleftarrows$

$\rightleftarrows Fe(OH)_2(C_2H_3O_2) + HC_2H_3O_2$ (вторая ступень)

$Fe(OH)_2(C_2H_3O_2) + H_2O \rightleftarrows$

$\rightleftarrows Fe(OH)_3 + HC_2H_3O_2$ (третья ступень)

(слабо кислая)

II. ОКИСЛИТЕЛЬНО-ВОССТАНОВИТЕЛЬНЫЕ РЕАКЦИИ

1. Качественная характеристика окислительно-восстановительных реакций

1. 1) $138{,}553 : 4 = 34{,}6$;

2) $138{,}553 : 7 = 19{,}7$;

3) $138{,}553 : 8 = 17{,}3$.

2. 1) $47 : 1 = 47$;

2) $52 : 2 = 26$; 3) $98 : 2 = 49$.

3. 1) 6 грамм-молекул.

2) 2 грамм-молекулы.

4. $\frac{H_2S}{I_2} = \frac{34,06}{253,84} \approx 0,134$ *г*

5. 1) $Al + KClO_4 + H_2SO_4 \rightarrow KCl + Al_2(SO_4)_3 + H_2O$

2) $H_2S + SO_2 \rightarrow S + H_2O$

3) $HCl + HNO_3 \rightarrow Cl_2 + NO + H_2O$

4) $Fe + KNO_3 \rightarrow Fe_2O_3 + N_2 + K_2O$

5) $AsH_3 + HClO_3 \rightarrow H_3AsO_4 + HCl$

6) $C + AlPO_4 \rightarrow CO + Al_2O_3 + P$

7) $KI + Cl_2 \rightarrow I_2$

8) $H_2S + Br_2 \rightarrow HBr$

9) $H_2SO_3 + I_2 + H_2O \rightarrow H_2SO_4$

10) $Al + Fe_2O_3 \rightarrow Fe$

11) $Co + \underset{\text{разб.}}{HNO_3} \rightarrow Co(NO_3)_2 + NO$

12) $As + \underset{\text{конц.}}{HNO_3} \rightarrow H_3AsO_4 + NO_2$

13) $FeO + \underset{\text{конц.}}{HNO_3} \rightarrow Fe(NO_3)_3 + NO_2$

14) $Se + Cl_2 + H_2O \rightarrow H_2SeO_4 + HCl$

15) $As_2O_3 + \underset{\text{конц.}}{HNO_3} \rightarrow H_3AsO_4 + NO_2$

16) $Na_2S + Br_2 \rightarrow S + NaBr$

17) $H_2S + HOCl \rightarrow H_2SO_4$

18) $Zn + KMnO_4 + H_2SO_4 \rightarrow ZnSO_4 + MnSO_4$

19) $Al + K_2Cr_2O_7 + H_2SO_4 \rightarrow Al_2(SO_4)_3 + Cr_2(SO_4)_3$

20) $NaOCl + KI + H_2SO_4 \rightarrow NaCl + I_2$

21) $CrCl_3 + Br_2 + KOH \rightarrow K_2CrO_4 + KBr$

22) $CaOCl_2 + NaBr + H_2O \rightarrow CaCl_2 + Br_2$

23) $H_2C_2O_4 + MnO_2 + H_2SO_4 \rightarrow CO_2 + MnSO_4 + H_2O$

24) $Na_2S + Na_2Cr_2O_7 + H_2SO_4 \rightarrow S$

25) $Sb + KClO_4 + H_2SO_4 \rightarrow Sb_2(SO_4)_3 + KCl$

26) $Na_2S_2O_3 + KOCl \rightarrow Na_2SO_4 + KCl$

27) $MgI_2 + H_2O_2 + H_2SO_4 \rightarrow I_2 + MgSO_4$

28) $I_2 + H_2O_2 \rightarrow HIO_3 + H_2O$

29) $HIO_3 + H_2O_2 \rightarrow I_2 + O_2 + H_2O$

30) $H_2O_2 + H_2S \rightarrow H_2SO_4 + H_2O$

31) $MnS + \underset{\text{разб.}}{HNO_3} \rightarrow Mn(NO_3)_2 + S + NO$

32) $MnS + \underset{\text{конц.}}{HNO_3} \rightarrow MnSO_4 + NO_2$

33) $Cu_2O + \underset{\text{конц.}}{HNO_3} \rightarrow Cu(NO_3)_2 + NO_2$

34) $Mn(NO_3)_2 + PbO_2 + HNO_3 \rightarrow HMnO_4 + Pb(NO_3)_2 + H_2O$

35) $Se + HNO_3 + H_2O \rightarrow H_2SeO_3 + NO$

36) $H_2SeO_3 + H_2O_2 \rightarrow H_2SeO_4 + H_2O$

37) $NaVO_3 + H_2S + HCl \rightarrow S + VOCl_2$

38) $NaAsO_2 + I_2 + Na_2CO_3 + H_2O \rightarrow NaH_2AsO_4 + NaI$

39) $SnCl_2 + Na_2WO_4 + HCl \rightarrow W_2O_5 + SnCl_4$

40) $KI + H_2SO_5 \rightarrow I_2 + K_2SO_4$

41) $CaOCl_2 + H_2O_2 \rightarrow O_2 + CaCl_2$

42) $MnSO_4 + KClO_3 + KOH \rightarrow K_2MnO_4 + KCl$

43) $Na_3CrO_3 + PbO_2 + NaOH \rightarrow Na_2CrO_4$

44) $H_2C_2O_4 + KClO_3 \rightarrow K_2CO_3 + CO_2 + ClO_2 + H_2O$

45) $Hg + NaNO_3 + H_2SO_4 \rightarrow Na_2SO_4 + Hg_2SO_4 + NO + H_2O$

46) $AsH_3 + KMnO_4 + H_2SO_4 \rightarrow H_3AsO_4 + MnSO_4$

47) $Na_2SO_3 + K_2Cr_2O_7 + H_2SO_4 \rightarrow Na_2SO_4 + Cr_2(SO_4)_3$

48) $FeSO_4 + HNO_3 \rightarrow Fe(NO_3)_3$

49) $Na_2SeO_3 + Cl_2 + NaOH \rightarrow Na_2SeO_4 + NaCl + H_2O$

50) $NaNO_2 + O_3 \rightarrow NaNO_3 + O_2$

51) $H_2O_2 + Ag_2O \rightarrow O_2 + Ag$

52) $H_2SO_3 + H_3AsO_4 \rightarrow H_2SO_4 + H_3AsO_3$

53) $SO_2 + V_2O_5 \rightarrow V_2O_4$

54) $FeSO_4 + O_2 + H_2SO_4 \rightarrow Fe_2(SO_4)_3$

55) $SO_2 + SeO_2 + H_2O \rightarrow Se + H_2SO_4$

56) $Na_3AsO_3 + K_2Cr_2O_7 + H_2SO_4 \rightarrow Na_3AsO_4 + Cr_2(SO_4)_3$

57) $Na_3AsO_3 + AgNO_3 \rightarrow Na_3AsO_4 + Ag$

58) $SO_2 + NaIO_3 + H_2O \rightarrow I_2 + Na_2SO_4 + H_2SO_4$

59) $Cd + \underset{\text{разб.}}{HNO_3} \rightarrow NO + Cd(NO_3)_2$

60) $Sn + \underset{\text{разб.}}{HNO_3} \rightarrow N_2O + Sn(NO_3)_2 + H_2O$

61) $Co + \underset{\text{очень разб.}}{HNO_3} \rightarrow N_2 + Co(NO_3)_2$

62) $Na_2S_2O_4 + AgCl + NH_4OH \rightarrow (NH_4)_2SO_3 + NaCl + Ag + H_2O$

63) $Au + \underset{\text{конц. нагр.}}{H_2SeO_4} \rightarrow Au_2(SeO_4)_3 + H_2SeO_3$

64) $Sb_2O_3 + Br_2 + KOH \rightarrow KSbO_3 + KBr$

65) $NH_3 + SeO_2 \rightarrow Se + N_2 + H_2O$

66) $AgNO_3 + AsH_3 + H_2O \rightarrow Ag + H_3AsO_4 + HNO_3$

67) $SnCl_2 + HNO_2 + HCl \rightarrow SnCl_4 + NO$

68) $HNO_2 + Br_2 + H_2O \rightarrow HNO_3 + HBr$

69) $Cr_2(SO_4)_3 + Br_2 + NaOH \rightarrow Na_2CrO_4 + NaBr$

70) $Na_2S_2O_3 + SeO_2 + H_2O \rightarrow Se + Na_2S_4O_6 + NaOH$

71) $CrBr_3 + H_2O_2 + NaOH \rightarrow Na_2CrO_4 + NaBr$

72) $C + Ag_2SeO_3 \rightarrow Ag_2Se + CO_2$
73) $Cr_2(SO_4)_3 + K_2S_2O_8 + H_2O \rightarrow K_2Cr_2O_7 + K_2SO_4 + H_2SO_4$
74) $FeCl_2 + HNO_3 + HCl \rightarrow FeCl_3 + NO$
75) $MnSO_4 + NaBiO_3 + HNO_3 \rightarrow KMnO_4 + Na_2SO_4 + Bi(NO_3)_3 + NaNO_3 + H_2O$
76) $NiS + H_2O_2 + H_2SO_4 \rightarrow S + NiSO_4 + H_2O$
77) $Bi_2S_3 + HNO_3 \rightarrow Bi(NO_3)_3 + NO + S + H_2O$
78) $H_2SeO_3 + HClO_3 \rightarrow H_2SeO_4 + HCl$
79) $NaCrO_2 + H_2O_2 + NaOH \rightarrow Na_2CrO_4 + H_2O$
80) $Cu(NO_3)_2 + KI \rightarrow CuI + I_2 + KNO_3$
81) $H_2O_2 + AuCl_3 + NaOH \rightarrow O_2 + Au$
82) $Se + AuCl_3 + H_2O \rightarrow Au + H_2SeO_3 + HCl$
83) $PH_3 + KMnO_4 + H_2SO_4 \rightarrow H_3PO_4 + MnSO_4 + K_2SO_4 + H_2O$
84) $HCl + K_2SeO_4 \rightarrow K_2SeO_3$
85) $HI + MoO_3 \rightarrow I_2 + Mo_2O_5$
86) $FeS_2 + HNO_3 \rightarrow Fe(NO_3)_3 + NO + H_2SO_4$
87) $H_2S + C_6H_5NO_2 \rightarrow S + C_6H_5NH_2 + H_2O$
88) $As_2Se_5 + HNO_3 + H_2O \rightarrow H_3AsO_4 + H_2SeO_4 + NO$
89) $C_2H_5OH + KMnO_4 \rightarrow KC_2H_3O_2 + MnO_2 + KOH + H_2O$
90) $Cr_2(SO_4)_3 + H_2O_2 + KOH \rightarrow K_2CrO_4$
91) $Sb_2S_5 + HNO_3 + H_2O \rightarrow H_3SbO_4 + H_2SO_4 + NO$
92) $K_4[Fe(CN_6)] + Br_2 \rightarrow K_3[Fe(CN)_6]$
93) $Sn + C_6H_5NO_2 + HCl \rightarrow C_6H_5NH_2 + SnCl_4 + H_2O$
94) $C_2H_5OH + Na \rightarrow C_2H_5ONa + H_2$
95) $Ag_2SeO_3 + Br_2 + H_2O \rightarrow H_2SeO_4 + HBr$
96) $KI + (NH_4)_2Cr_2O_7 + H_2SO_4 \rightarrow I_2 + Cr_2(SO_4)_3$
97) $As_2S_5 + HNO_3 \rightarrow H_3AsO_4 + H_2SO_4 + NO_2$
98) $As_2S_3 + H_2O_2 + NH_4OH \rightarrow (NH_4)_3AsO_4 + (NH_4)_2SO_4 + H_2O$
99) $Mn(NO_3)_2 + AgNO_3 + NH_4OH \rightarrow MnO_2 + Ag + NH_4NO_3$
100) $Mn(NO_3)_2 + (NH_4)_2S_2O_8 + H_2O \rightarrow HMnO_4 + (NH_4)_2SO_4 + H_2SO_4 + HNO_3$

9. 1) $2I^- + 2Fe^{3+} = I_2 + 2Fe^{2+}$
2) $3Fe^{2+} + AuCl_4^- = 3Fe^{3+} + Au + 4Cl^-$
3) $AsO_4^{3-} + S^{2-} + 2H^+ = AsO_3^{3-} + S + H_2O$
4) $5Sb^{3+} + 2MnO_4^- + 16H^+ = 5Sb^{+5} + 2Mn^{2+} + 8H_2O$
5) $2SO_3^{2-} + MnO_2 + 4H^+ = S_2O_6^{2-} + Mn^{2+} + 2H_2O$
6) $2S_2O_3^{2-} + 2[Fe(CN)_6]^{3-} = S_4O_6^{2-} + 2[Fe(CN)_6]^{4-}$
7) $2I^- + SbO_3^- + 6H^+ = I_2 + Sb^{3+} + 3H_2O$
8) $2VO_3^- + 2I^- + 2H^+ = 2V^{4+} + I_2 + 6H_2O$

9) $Bi + NO_3^- + 4H^+ = Bi^{3+} + NO + 2H_2O$

10) $2Cl^- + Pb_3O_4 + 8H^+ = Cl_2 + 3Pb^{2+} + 4H_2O$

11) $2NH_2OH + Br_2 = N_2 + 2HBr + 2H_2O$

12) $AsH_3 + 2Au^{3+} + 9OH^- = AsO_3^{3-} + 2Au + 6H_2O$

13) $2Cr^{3+} + 3BiO_3^- + 4H^+ \rightarrow Cr_2O_7^{2-} + 3Bi + 2H_2O$

14) $BrO_3^- + 3AsO_3^{3-} = Br^- + 3AsO_4^{3-}$

15) $HPO_3^{2-} + SO_4^{2-} = HPO_4^{2-} + SO_3^{2-}$

16) $H_2O_2 + 2Ce^{4+} + 2OH^- = O_2 + 2Ce^{3+} + 2H_2O$

17) $3NO_2^- + ClO_3^- = 3NO_3^- + Cl^-$

18) $2SO_3^{2-} + SeO_3^{2-} + 2H^+ = 2SO_4^{2-} + Se + H_2O$

19) $SO_3^{2-} + 2Ag^+ + 2OH^- = SO_4^{2-} + 2Ag + H_2O$

20) $S_2O_3^{2-} + 4ClO^- + 2OH^- = 2SO_4^{2-} + 4Cl^- + H_2O$

21) $I_2 + 2N_3^- = 2I^- + 3N_2$

22) $2Fe^{2+} + ClO_3^- + 2H^+ = 2Fe^{3+} + Cl^- + H_2O$

23) $3Zn + NO_3^- + 7H^+ = 3Zn^{2+} + NH_2OH + 2H_2O$

24) $4I^- + H_2Sb_2O_7^{2-} + 12H^+ = 2I_2 + 2Sb^{3+} + 7H_2O$

25) $5Sb^{3+} + 2MnO_4^- + 16H^+ = 5Sb^{5+} + 2Mn^{2+} + 8H_2O$

26) $C_6H_4O_2^{2-} + I_2 = C_6H_4O_2 + 2I^-$

27) $C_6H_5NO_2 + 6Ti^{3+} + 6H^+ = 6Ti^{4+} + C_6H_5NH_2 + 2H_2O$

28) $3Zn + 2MoO_4^{2-} + 16H^+ = 3Zn^{2+} + 2Mo^{3+} + 8H_2O$

29) $2Fe^{2+} + Pb_3O_4 + 8H^+ = 2Fe^{3+} + 3Pb^{2+} + 4H_2O$

30) $2Cl^- + Pb_2O_3 + 6H^+ = Cl_2 + 2Pb^{2+} + 3H_2O$

31) $H_2PO_2^- + 2Cu^{2+} + 6OH^- = PO_4^{3-} + 2Cu + 4H_2O$

32) $CH_2O + 2Ag^+ + 3OH^- = 2Ag + CHO_2^- + 2H_2O$

33) $N_2H_4 + 2I_2 + 4OH^- = N_2 + 4I^- + 4H_2O$

34) $5CO + 2IO_3^- + 2H^+ = I_2 + 5CO_2 + H_2O$

35) $4Cu^{2+} + 2NH_2OH + 4OH^- = N_2O + 4Cu^+ + 5H_2O$

36) $2Al + NO_2^- + H_2O + OH^- = NH_3 + 2AlO_2^-$

37) $6P + 5IO_3^- + 18OH^- = 6PO_4^{3-} + 5I^- + 9H_2O$

38) $10P + 6IO_3^- + 14OH^- = 10HPO_3^{2-} + 3I_2 + 2H_2O$

39) $2NH_3 + BrO_3^- = N_2 + Br^-$

40) $NH_4^+ + NO_2^- = N_2 + 2H_2O$

41) $CrO_2^- + MnO_4^- = CrO_4^{2-} + MnO_2$

42) $3FeCuS_2 + 17NO_3^- + 2OH^- = 3Fe^{3+} + 3Cu^{2+} + 6SO_4^{2-} + + 17NO + 10H_2O$

43) $2[Fe(CN)_6]^{3-} + H_2O_2 + 2OH^- = 2[Fe(CN)_6]^{4-} + O_2 + + 2H_2O$

44) $[Fe(CN)_6]^{4-} + H_2O_2 + 2H^+ = 2[Fe(CN)_6]^{3-} + 2H_2O$

45) $2Rh^{3+} + 3HCO_2^- + 3OH^- = 2Rh + 3CO_2 + 3H_2O$

46) $4H_2O_2 + Cr_2O_7^{2-} + 2H^+ = 2CrO_5 + 5H_2O$

47) $7H_2O_2 + 2CrO_4^{2-} + 2OH^- = 2CrO_8^{3-} + 8H_2O$

48) $5H_2O_2 + 2MnO_4^- + 6H^+ = 5O_2 + 2Mn^{2+} + 8H_2O$

49) $3Cu_2S + 10NO_3^- + 16H^+ = 6Cu^{2+} + 3SO_4^{2-} + 10NO +$
$+ 8H_2O$

50) $FeAsS + 14NO_3^- + 12H^+ = Fe^{3+} + AsO_4^{3+} + SO_4^{2+} +$
$+ 14NO_2 + 6H_2O$

2. Количественная характеристика окислительно-восстановительных реакций

4. Находим потенциалы пар: $Hg/Hg^{2+} = +0{,}854$ *в*, $Cu/Cu^{2+} = +0{,}344$ *в* определяем э. д. с. (E) реакции ($Hg + Cu^{2+} \rightarrow$): $E = E_{0Cu\,|\,Cu^{2+}} - E_{Hg/Hg^{2+}} = +0{,}344 - (+0{,}854) = -0{,}510$ *в*.

Величина э. д. с. имеет отрицательное значение, следовательно, ртуть не может восстановить ион меди из ее соединений, а медь может выделить ртуть из ее соединений.

15. Составляем уравнение реакции:

$$5FeBr_2 + KMnO_4 + 4H_2SO_4 =$$
$$= Fe_2(SO_4)_3 + 3FeBr_3 + MnSO_4 + KBr + 4H_2O$$

Пишем схему элемента:

$$Fe^{2+}\,|\,Fe^{3+}\,\|\,MnO_4^-\,|\,Mn^{2+}$$

Находим потенциалы пар:

$$Fe^{2+}\,|\,Fe^{3+} \quad E_0 = +0{,}15\ в$$
$$MnO_4^-\,|\,Mn^{2+} \quad E_0 = +1{,}51\ в$$

Вычисляем электродвижущую силу реакции:

$$\text{э. д. с.} = 1{,}51 - (+0{,}15) = 1{,}36\ в$$

Устанавливаем, что $KMnO_4$ в кислой среде может окислить $FeBr_2$, так как э. д. с. реакции имеет положительную величину.

III. ЯДЕРНЫЕ РЕАКЦИИ

1) ${}^{19}_{9}F + {}^{4}_{2}He \rightarrow {}^{1}_{1}p + {}^{22}_{10}Ne$

2) ${}^{27}_{13}Al + {}^{4}_{2}He \rightarrow {}^{1}_{0}n + {}^{30}_{15}P$

${}^{30}_{15}P \rightarrow {}^{30}_{14}Si + {}^{+}_{}e$

3) ${}^{70}_{30}Zn + {}^{1}_{1}p \rightarrow {}^{1}_{0}n + {}^{70}_{31}Ga$

4) ${}^{89}_{39}Y + {}^{1}_{0}n \rightarrow {}^{1}_{1}p + {}^{89}_{38}Sr$

5) ${}^{32}_{16}S + {}^{2}_{1}d \rightarrow {}^{4}_{2}He + {}^{30}_{15}P$

6) ${}^{19}_{9}F + \gamma \rightarrow {}^{1}_{0}n + {}^{18}_{9}F$

7) ${}^{42}_{20}Ca + {}^{2}_{1}d \rightarrow {}^{43}_{21}Sc + {}^{1}_{0}n$

8) ${}^{197}_{79}Au + {}^{1}_{0}n \rightarrow \gamma + {}^{198}_{79}Au$

9) ${}^{27}_{13}Al + {}^{1}_{1}p \rightarrow {}^{4}_{2}He + {}^{24}_{12}Mg$

10) ${}^{7}_{3}Li + {}^{2}_{1}d \rightarrow {}^{1}_{0}n + {}^{8}_{4}Be$

11) ${}^{25}_{12}Mg + \gamma \rightarrow {}^{24}_{11}Na + {}^{1}_{1}p$

12) $^{23}_{11}Na + {}^{2}_{1}d \rightarrow {}^{1}_{1}p + {}^{24}_{11}Na$

13) $^{55}_{25}Mn + {}^{1}_{0}n \rightarrow {}^{52}_{23}V + {}^{4}_{2}He$

14) $^{50}_{24}Cr + {}^{1}_{1}p \rightarrow \gamma + {}^{51}_{25}Mn$

15) $^{14}_{7}N + {}^{1}_{1}p \rightarrow {}^{4}_{2}He + {}^{11}_{6}C$

16) $^{32}_{16}S + {}^{4}_{2}He \rightarrow {}^{2}_{1}d + {}^{34}_{17}Cl$

17) $^{56}_{26}Fe + {}^{2}_{1}d \rightarrow {}^{1}_{0}n + {}^{57}_{27}Co$

18) $^{10}_{5}B + {}^{1}_{0}n \rightarrow {}^{4}_{2}He + {}^{7}_{3}Li$

19) $^{51}_{23}V + {}^{4}_{2}He \rightarrow {}^{54}_{25}Mn + {}^{1}_{0}n$

20) $^{209}_{83}Bi + {}^{4}_{2}He \rightarrow {}^{1}_{0}n + {}^{212}_{85}At$

21) $^{82}_{34}Se + {}^{1}_{1}p \rightarrow {}^{1}_{0}n + {}^{82}_{35}Br$

22) $^{238}_{92}U + {}^{1}_{0}n \rightarrow 2{}^{1}_{0}n + {}^{237}_{92}U$

23) $^{1}_{1}H + {}^{1}_{0}n \rightarrow \gamma + {}^{2}_{1}H$

24) $^{81}_{35}Br + \gamma \rightarrow {}^{4}_{2}He + {}^{77}_{33}As$

25) $^{253}_{99}Es + {}^{4}_{2}He \rightarrow {}^{256}_{101}Md + {}^{1}_{0}n$

IV. УПРАЖНЕНИЯ ПО СОСТАВЛЕНИЮ ХИМИЧЕСКИХ УРАВНЕНИЙ

Водород, кислород, перекись водорода

10. $2KI + O_3 + H_2O = I_2 + O_2 + 2KOH$

13. 1) $2KI + H_2O_2 + H_2SO_4 = I_2 + K_2SO_4 + 2H_2O$

14. 1) $5H_2O_2 + 2KMnO_4 + 3H_2SO_4 = 5O_2 + 2MnSO_4 + K_2SO_4 + 8H_2O$

3) $H_2O_2 + 2AgNO_3 + 2NH_4OH = O_2 + 2Ag + 2NH_4NO_3 + 2H_2O$

Щелочные металлы

8. $2KNO_3 + Na_3[Co(NO_2)_6] = K_2Na[Co(NO_2)_6] + 2NaNO_3$

$K_2Na[Co(NO_2)_6] + KNO_3 = K_3[Co(NO_2)_6] + NaNO_3$

14. $2Na_2O_2 + 2CO_2 = O_2 + 2Na_2CO_3$

Медь, серебро, золото

7. Окись меди (I) получают следующим образом.

К 2 *мл* жидкости Фелинга прибавляют равный объем 1%-ного раствора глюкозы и кипятят. При этом образуется красный осадок Cu_2O. Жидкость Фелинга составляется из двух растворов: 34,63 *г* медного купороса ($CuSO_4 \cdot 5H_2O$) в 500 *мл* воды; 173 *г* сегнетовой соли или тартрата натрия-калия ($KNaC_4H_4O_6$) и 52 *г* едкого натра в 500 *мл* воды.

Растворы смешивают в равных объемах перед самым употреблением. Процесс получения Cu_2O можно изобразить следующими уравнениями:

1) $KOOC-CHOH$ / $NaOOC-CHOH$ (тартрат натрия) $+ CuSO_4 =$ $KOOC-CHO$ / $NaOOC-CHO$ $>Cu$ (двойная меднощелочная соль винной кислоты) $+ H_2SO_4$

2) Образующаяся при реакции H_2SO_4 нейтрализуется избытком NaOH в растворе:

$$H_2SO_4 + 2NaOH = H_2O + Na_2SO_4$$

3) Под действием восстановителя — глюкозы двухвалентная медь восстанавливается в одновалентную с образованием Cu_2O

$$C_6H_{12}O_6 + 2Cu\begin{cases} OHC-COOK \\ | \\ OHC-COONa \end{cases} + 2H_2O =$$

$$= Cu_2O + C_6H_{12}O_7 + 2\begin{vmatrix} CH(OH)\cdot COOK \\ | \\ CH(OH)\cdot COONa \end{vmatrix}$$

Ход реакции получения Cu_2O представляют также следующим образом.

При взаимодействии жидкости Фелинга с глюкозой вначале образуется желтый осадок Cu(OH), который при дальнейшем кипячении теряет воду, превращаясь в окись меди (I)

$$CH_2OH-(CHOH)_4-\underset{\text{глюкоза}}{}C\begin{cases} =O \\ -H \end{cases} + 2Cu(OH)_2 =$$

$$= \underset{\text{глюконовая кислота}}{CH_2OH-(CHOH)_4-COOH} + 2Cu(OH) + H_2O$$

$$2Cu(OH) = Cu_2O + H_2O$$

или

$$C_6H_{12}O_6 + 2Cu(OH)_2 = Cu_2O + C_6H_{12}O_7 + 2H_2O$$

9. 1) $CuCl + HCl = H[CuCl_2]$

2) $CuCl + 2NH_4OH = [Cu(NH_3)_2]Cl + 2H_2O$

14. $CuSO_4 + Na_2CO_3 = CuCO_3 + Na_2SO_4$

$CuCO_3 + 2H_2O = Cu(OH)_2 + H_2O + CO_2$

$CuCO_3 + Cu(OH)_2 = CuCO_3\cdot Cu(OH)_2$, или $Cu_2(OH)_2CO_3$

$2CuSO_4 + 2Na_2CO_3 + H_2O = \downarrow Cu_2(OH)_2CO_3 + 2Na_2SO_4 + CO_2$

20. Процесс серебрения стекла, если брать в качестве восстановителя формальдегид H_2CO, можно выразить следующими уравнениями:

1) $2AgNO_3 + 2NH_4OH = 2Ag(OH) + 2NH_4NO_3$

$$\uparrow\downarrow$$

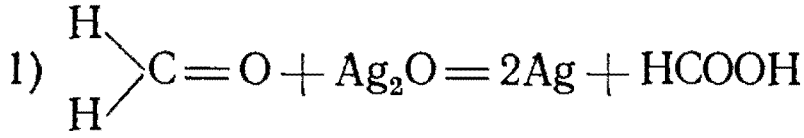
$$Ag_2O + H_2O$$

2) $Ag_2O + 4NH_4OH = 2[Ag(NH_3)_2]OH + 3H_2O$

3) $\begin{matrix} H \\ \\ H \end{matrix}\!\!>\!C=O + 4[Ag(NH_3)_2]OH = 4Ag + CO_2 + 8NH_3 + 3H_2O$

$$(NH_3 + H_2O \rightleftarrows NH_4^+ + OH^-)$$

В некоторых учебных пособиях реакцию «серебряного зеркала» выражают при помощи следующих уравнений:



1) $\mathrm{H_2C{=}O + Ag_2O = 2Ag + HCOOH}$

2) $\mathrm{HCOOH + 2\,[Ag(NH_3)_2]\,OH = NH_3 + 2Ag + (NH_4)_2CO_3 + NH_4OH}$

26. Почернение серебряных предметов на воздухе происходит вследствие образования Ag_2S под действием сероводорода, содержащегося в воздухе (в присутствии кислорода и влаги):

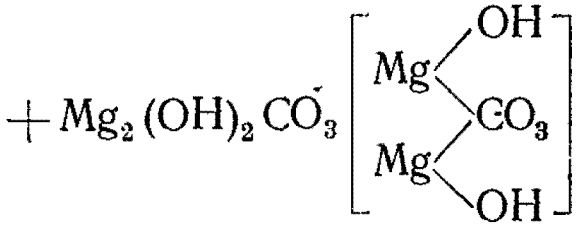
$$4Ag + 2H_2S + O_2 = 2Ag_2S + 2H_2O$$

27. $CuSO_4 + 2NaCl = CuCl_2 + Na_2SO_4$;

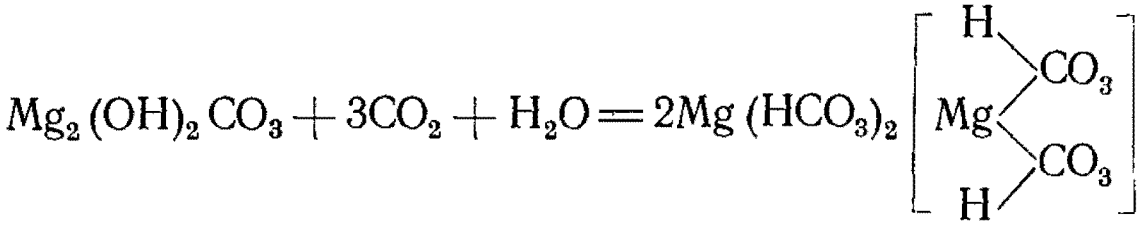
$SO_2 + 2CuCl_2 + 2H_2O = Cu\,[CuCl_2] + H_2SO_4 + 2HCl$

Бериллий, магний и щелочноземельные металлы

$$2Mg(NO_3)_2 + 2Na_2CO_3 + H_2O = CO_2 + 4NaNO_3$$



$$+ Mg_2(OH)_2CO_3 \left[\begin{array}{l} Mg\langle^{OH}_{CO_3} \\ Mg\langle^{CO_3}_{OH} \end{array}\right]$$



$$Mg_2(OH)_2CO_3 + 3CO_2 + H_2O = 2Mg(HCO_3)_2 \left[\begin{array}{l} H\langle^{CO_3} \\ Mg \\ H\langle^{CO_3} \end{array}\right]$$

16. 1) $CaH_2 + O_2 = CaO + H_2O$

2) $CaH_2 + 2H_2O = 2H_2 + Ca(OH)_2$

Цинк, кадмий, ртуть

2. Примеси металлов Zn, Sn и Pb, находящиеся в металлической ртути, можно удалить взбалтыванием ртути с раствором сульфата (или нитрата) ртути. При этом протекают следующие окислительно-восстановительные реакции:

$$Zn + HgSO_4 = Hg + ZnSO_4$$
$$Sn + HgSO_4 = Hg + SnSO_4$$
$$Pb + HgSO_4 = Hg + PbSO_4$$

В лаборатории обычно ртуть для очистки пропускают через фильтр в раствор разбавленной HNO_3, содержащий около 5% азотнокислой закиси ртути. Проходя через фильтр, ртуть очищается от пыли, в растворе — от примесей всех металлов, стоящих в ряду напряжений выше ее, например:

$$Cd + Hg_2(NO_3)_2 = 2Hg + Cd(NO_3)_2$$

14. $2K_2[HgI_4] + 4KOH + NH_4Cl = 3H_2O + KCl + 7KI +$

$$+ \downarrow [NH_2Hg_2O]I \left[O \begin{array}{c} Hg \\ \diagup \quad \diagdown \\ Hg \end{array} NH_2 \right] I$$

18. $3HgS + 6HCl + 2HNO_3 = 3S + 3HgCl_2 + 2NO + 4H_2O$

Бор, алюминий и подгруппа скандия

20. 1) $2Al + KClO_3 = Al_2O_3 + KCl$
    2) $2Al + 3Na_2O_2 = Al_2O_3 + 3Na_2O$
    3) $2Al + 2KMnO_4 = 2MnO_2 + Al_2O_3 + K_2O$

Углерод, кремний, олово, свинец и подгруппа титана

6. $2Co(NO_3)_2 + 2Na_2CO_3 + H_2O = Co_2(OH)_2CO_3 +$
   $+ 4NaNO_3 + CO_2$
35. $3Na_2SnO_2 + 2Bi(OH)_3 = 2Bi + 3Na_2SnO_3 + 3H_2O$
49. $SnCl_4 + 2NH_4Cl = (NH_4)_2[SnCl_6]$

Азот, фосфор, мышьяк, сурьма, висмут и подгруппа ванадия

12. $5N_2H_4 + 4KMnO_4 + 6H_2SO_4 = 5N_2 + 4MnSO_4 +$
    $+ 2K_2SO_4 + 16H_2O$
25. $Na_2CO_3 + 2HNO_3 = \uparrow CO_2 + 2NaNO_3 + H_2O$
    $3Na_2SO_3 + 2HNO_3 = 3Na_2SO_4 + 2NO + H_2O$
39. $2NO_2 + O_3 = N_2O_5 + O_2$
    $2S + 2NO_2 = 2SO_2 + N_2$
    $SO_2 + NO_2 = SO_3 + NO$
    $2KI + 2NO_2 = I_2 + 2KNO_2$
44. $3H_3PO_3 + H_3PO_3 = 3H_3PO_4 + PH_3$
51. $Na_2HPO_4 + 12(NH_4)_2MoO_4 + 23HNO_3 =$
    $= (NH_4)_3H_4[P(Mo_2O_7)_6] + 21NH_4NO_3 + 2NaNO_3 + 10H_2O$
66. $As_2O_3 + 2HOCl + 3H_2O = 2H_3AsO_4 + 2HCl$
82. $2NaVO_3 + 2H_2O_2 + H_2SO_4 = 2HVO_4 + Na_2SO_4 + 2H_2O$

Сера, селен, теллур, полоний

17. 4) $5H_2SO_3 + 2KMnO_4 + 3H_2SO_4 = 5H_2SO_4 + K_2SO_4 + 2MnSO_4 + 3H_2O$

Хром, молибден, вольфрам

13. 1) $3NaNO_2 + K_2Cr_2O_7 + 4H_2SO_4 = 3NaNO_3 + Cr_2(SO_4)_3 + K_2SO_4 + 4H_2O$

    3) $6HCl + K_2Cr_2O_7 + 8HCl = 3Cl_2 + 2KCl + 2CrCl_3 + 7H_2O$

18. 1) $3Zn + 2(NH_4)_2MoO_4 + 16HCl = 2MoCl_3 + 3ZnCl_2 + 4NH_4Cl + 8H_2O$

    2) $Zn + 2Na_2WO_4 + 6HCl = W_2O_5 + ZnCl_2 + 4NaCl + 3H_2O$

    3) $K_2Cr_2O_7 + 4H_2O_2 + H_2SO_4 = 2CrO_5 + K_2SO_4 + 5H_2O$

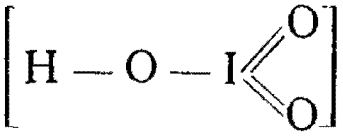
Галогены

15. 1) $2KI + NaOCl + H_2SO_4 = I_2 + NaCl + K_2SO_4 + H_2O$

    3) $Na_2S + HOI = S + NaI + NaOH$

    4) а) $H_3AsO_3 + 3KOH = K_3AsO_3 + 3H_2O$

       б) $K_3AsO_3 + CaOCl_2 = K_3AsO_4 + CaCl_2$

20. 1) $3I_2 + 10HNO_3 = 10NO + 2H_2O + 6HIO_3$ 

    3) $Br_2 + 5Cl_2 + 6H_2O = 2HBrO_3 + 10HCl$

23. $3Zn + KBrO_3 + 3H_2SO_4 = 3ZnSO_4 + KBr + 3H_2O$

    $KBr + AgNO_3 = \underset{\text{желтоватый}}{\downarrow AgBr} + KNO_3$

    $3Zn + KIO_3 + 3H_2SO_4 = 3ZnSO_4 + KI + 3H_2O$

    $KI + AgNO_3 = \underset{\text{желтый}}{\downarrow AgI} + KNO_3$

    $3Zn + KClO_3 + 3H_2SO_4 = 3ZnSO_4 + KCl + 3H_2O$

    $KCl + AgNO_3 = \underset{\text{белый}}{\downarrow AgCl} + KNO_3$

Можно также отличить $KBrO_3$ от KIO_3 и $KClO_3$ при помощи следующих реакций:

$$5KBr + KBrO_3 + 3H_2SO_4 = 3Br_2 + 3K_2SO_4 + 3H_2O$$

$Br_2 + H_2O + C_6H_6$—получается раствор желтого цвета (бром в бензоле).

$$5KI + KIO_3 + 3H_2SO_4 = 3I_2 + 3K_2SO_4 + 3H_2O$$

$I_2 + H_2O + C_6H_6$ — получается раствор лилового цвета.

$5HCl + KClO_3 + HCl \rightarrow \uparrow 3Cl_2 + KCl + 3H_2O$ — выделяется газ желто-зеленого цвета.

Марганец

4. $MnS + O_2 + 2H_2O = Mn(OH)_4 + S$
$\uparrow\downarrow$
$MnO_2 + 2H_2O$

6. 1) $MnSO_4 + CaOCl_2 + 2NaOH = MnO_2 + CaCl_2 +$
$+ Na_2SO_4 + H_2O$
2) $MnCl_2 + KOCl + 2KOH = MnO_2 + 3KCl + H_2O$
3) $MnSO_4 + H_2O_2 + 2KOH = MnO_2 + K_2SO_4 + 2H_2O$
4) $Mn(NO_3)_2 + 2[Ag(NH_3)_2]OH + 3H_2O = H_2MnO_3 +$
$+ 2Ag + 2NH_4NO_3 + 3NH_4OH$

9. 1) $MnSO_4 + 2NaNO_3 + 2Na_2CO_3 = Na_2MnO_4 + 2CO_2 +$
$+ 2NaNO_2 + Na_2SO_4$

Железо, кобальт, никель и платиновые металлы

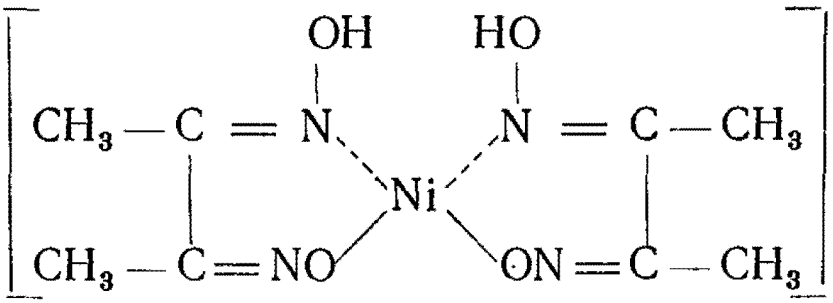
7. $2K_4[Fe(CN)_6] + Cl_2 = 2K_3[Fe(CN)_6] + 2KCl$
$5K_4[Fe(CN)_6] + KMnO_4 + 4H_2SO_4 = 5K_3[Fe(CN)_6] +$
$+ MnSO_4 + 3K_2SO_4 + 4H_2O$

12. $CoCl_2 + KOH = \downarrow Co(OH)Cl + KCl$
$Co(OH)Cl + KOH = \downarrow Co(OH)_2 + KCl$
$4Co(OH)_2 + O_2 + 2H_2O = \downarrow 4Co(OH)_3$

13. $Co(NO_3)_2 + NH_4OH = \downarrow Co(OH)NO_3 + NH_4NO_3$
$Co(OH)NO_3 + 7NH_4OH = [Co(NH_3)_6](OH)_2 +$
$+ NH_4NO_3 + 3H_2O$

22. $2Ni(OH)_2 + Br_2 + 2H_2O = \downarrow 2Ni(OH)_3 + 2HBr$
$2Ni(OH)_2 + CaOCl_2 + H_2O = \downarrow 2Ni(OH)_3 + CaCl_2$

24. $2C_4H_8N_2O_2 + Ni(OH)_2 = 2H_2O + Ni(C_4H_7N_2O_2)_2$



Лантаноиды

8. 1) $5SmCl_2 + KMnO_4 + 6H_2SO_4 = 2Sm_2(SO_4)_3 + SmCl_3 + KCl +$
$+ MnCl_2 + 4HCl + 4H_2O$
2) $6EuSO_4 + K_2Cr_2O_7 + 7H_2SO_4 = 3Eu_2(SO_4)_3 + K_2SO_4 +$
$+ Cr_2(SO_4)_3 + 7H_2O$

3) $2YbCl_2 + KOCl + 3H_2SO_4 = Yb_2(SO_4)_3 + KCl + 4HCl + H_2O$

13. 1) $H_2O_2 + 2Ce(SO_4)_2 = O_2 + Ce_2(SO_4)_3 + H_2SO_4$

2) $2KI + 2CeO_2 + 8HCl = I_2 + 2CeCl_3 + 2KCl + 4H_2O$

Актиноиды

1. 1) $U_3O_8 + 4H_2SO_4 = 2UO_2SO_4 + U(SO_4)_2 + 4H_2O$

2) $3U_3O_8 + 18HCl + 2HNO_3 = 9UO_2Cl_2 + 2NO + 10H_2O$

3. 1) $2UCl_4 + O_2 + 2H_2O = 2UO_2Cl_2 + 4HCl$

2) $2U(SO_4)_2 + O_2 + 2H_2O = 2UO_2SO_4 + 2H_2SO_4$

11. 1) $K_4[Fe(CN)_6] + 2UO_2Cl_2 + (UO_2)_2[Fe(CN)_6] + 4KCl$

2) $(UO_2)_2[Fe(CN_6)] + 6KOH = K_4[Fe(CN)_6] + K_2U_2O_7 + 3H_2O$

12. 1) $2UO_2Cl_2 + 6NH_4OH = (NH_4)_2U_2O_7 + 4NH_4Cl + 3H_2O$

2) $(NH_4)_2U_2O_7 + 6(NH_4)_2CO_3 + 3H_2O = 2(NH_4)_4[UO_2(CO_3)_3] + 6NH_4OH$

ПРИЛОЖЕНИЯ

I. Номенклатура неорганических соединений

С целью упорядочения номенклатуры, т. е. системы наименований неорганических соединений, за последние годы химиками проведена большая работа.

В настоящее время предложения, изложенные ниже, уже начали применяться в учебной и научной литературе.

1. Приняты изменения в названиях и символах следующих элементов: астат At (вместо астатин), иод I (вместо йод J), менделеевий Md (вместо Mv), эйнштейний Es (вместо En), лоуренсий Lr (вместо Lw).

2. Для изотопов водорода с массовыми числами 1, 2, 3 приняты названия: протий p, дейтерий (символ D), тритий (символ T).

В химической литературе для изотопов водорода используются также символы ^{1}H, ^{2}H и ^{3}H.

Изотопы радона 219 и 220 получили названия соответственно актинон (Ап) и торон (Тп).

3. Массовое число, атомный (порядковый) номер, число атомов и заряд (состояние окисления или валентность) элемента указываются посредством четырех индексов, располагающихся симметрично около химического знака следующим порядком: вверху слева — массовое число, внизу слева — атомный номер, внизу справа — число атомов, вверху справа — заряд. Например, $^{18}_{8}O^{2-}_{2}$.

4. Для отдельных групп элементов применяются следующие групповые названия:

Li, Na, K, Rb, Cs, Fr — щелочные металлы
Mg, Ca, Sr, Ba, Ra — щелочноземельные металлы
Ce ($Z = 58$) — Lu ($Z = 71$) — лантаноиды
Th ($Z = 20$) — Lr ($Z = 103$) — актиноиды
Ru, Rh, Pd, Os, Ir, Pt — платиновые металлы
O, S, Se, Te — халькогены
F, Cl, Br, I, At — галогены
He, Ne, Ar, Kr, Xe, Rn — инертные элементы (благородные газы)

Все галогены, халькогены, а также N, P, As, H, C, Si, B условно называют кислотообразующими элементами или ацидогенами. Все элементы, кроме ацидогенов и инертных, называют металлическими или металлами.

5. Ионы металлов обозначаются следующим образом: Cr^{2+} — хром (II)-ион, Cr^{3+} — хром (III)-ион. Катионы, полученные из атомов кислотообразующих элементов, обозначаются таким образом: I^{+} — иод (I)-катион.

6. Одноатомные анионы F^{-}, Cl^{-}, O^{2-} и т. д. называют фторид-ион, хлорид-ион, оксид-ион.

7. Для простейших соединений водорода с неметаллами, водные растворы которых являются кислотами, рекомендуются следующие названия: HF — фтороводород, HCl — хлороводород, H_2O — вода, H_2S — сероводород, H_2Se — селеноводород, AsH_3 — арсин, PH_3 — фосфин, SiH_4 — силан.

Соединения HF, HCl, HB, HI, HAt объединяются под общим названием галоводороды; H_2O, H_2S, H_2Se, H_2Te — хальководороды. Фториды, хлориды, бромиды,

иодиды и астатиды объединяются под общим названием галиды. Оксиды, сульфиды, селениды и теллуриды — халькиды.

8. Для соединений с электроотрицательными группами рекомендуются следующие названия:

ЭОН — гидроксиды, ЭNH — имиды, $ЭNH_2$ — амиды, ЭSH — гидросульфиды, ЭООН — гидропероксиды, ЭCN — цианиды.

Названия соединений элементов с кислородом. Для соединений элементов с кислородом применяют международные названия — оксиды. Например, оксиды углерода, оксиды азота, оксиды марганца и т. д. В русской номенклатуре слово «окись» используется в индивидуальных названиях как, например, окись натрия, окись кальция, окись цинка и др.

Соединения элементов с кислородом подразделяют на группы

1. Соединения, в молекулах которых все атомы кислорода связаны ионно или ковалентно с атомами электроположительного элемента. Такие соединения называются нормальными оксидами или окисями. В их названиях используются префиксы, обозначающие число атомов кислорода, которое приходится на атом данного элемента. При этом перед словом «оксид» ставятся префиксы греческих числительных, а перед словом «окись» — русских.

Таблица 33

Названия некоторых оксидов

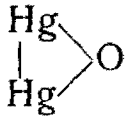
Формула	Номенклатура	
	международная	русская
$Э_2O$	гемиоксид	полуокись
ЭО	моноксид	одноокись
$Э_2O_3$	сесквиоксид	полутораокись
$ЭO_2$	диоксид	двуокись
$Э_2O_5$	гемипентоксид	полупятиокись
$ЭO_3$	триоксид	трехокись
$Э_2O_7$	гемигептоксид	полусемиокись
$ЭO_4$	тетроксид	четырехокись

2. Соединения, содержащие перекисную группу атомов —О—О— или анион O_2^{2-}, в международной номенклатуре получили название пероксиды, а в русской — перекиси. Например, Na_2O_2 — пероксид натрия или перекись натрия, BaO_2 — пероксид бария или перекись бария.

3. Соединения, содержащие в кристаллической решетке анион O_2^-, в международной номенклатуре называются супероксидами, а в русской — надперекисями. Так, например, NaO_2 — супероксид натрия или надперекись натрия.

4. Соединения, содержащие анион O_3^-, называются озонидами, например, KO_3 — озонид калия.

5 Соединения, в которых атомы электроположительного элемента связаны между собой, получили название субоксидов. Например,



(Hg_2O) — субоксид ртути

Названия кислот. Названия кислородных кислот (оксокислот) могут составляться по тем же правилам, что и для кислот с комплексными анионами. Название кислородной кислоты по русской номенклатуре состоит из двух слов: прилагательного, образуемого из корня русского названия центрального элемента, и суффикса, характеризующего степень его окисления, и существительного кислота. Максимальной степени окисления кислотообразующего элемента соответствует суффикс *ная, овая* или *евая*; средней (промежуточной) степени окисления *нистая*

или *истая*, *новатая* или *оватая*; низшей степени окисления *новатистая*. Например: $HClO_4$ — хлорная кислота, $HClO_3$ — хлорноватая кислота, HClO — хлорноватистая кислота.

В тех случаях, когда при одной и той же степени окисления элемент образует несколько кислот, то в названии кислоты, содержащей наименьшее число кислородных атомов, перед словом кислота ставится префикс *мета*. В названии кислоты, содержащей наибольшее число кислородных атомов, перед словом кислота ставится префикс *орто*. В промежуточных случаях (среднее количество атомов кислорода и водорода) ставится префикс *мезо*.

Если при данной степени окисления кислотообразующий элемент образует несколько кислот, молекулы которых отличаются числом атомов кислотообразующего элемента (изополикислоты), то в названия кислот вводятся соответствующие русские числительные, например: $H_2S_2O_7$ — двусерная кислота, $H_2S_3O_{10}$ — трехсерная кислота, $H_2S_2O_5$ — двусернистая кислота, $H_4P_2O_7$ — двуфосфорная кислота, $H_2B_4O_7$ — четырехборная кислота.

В табл. 34 приведены названия важнейших кислот и их анионов.

Название оснований. Группе OH дается название, состоящее из корня латинского названия водорода **гидро** и слова **оксид** в международной номенклатуре или **окись** в русской номенклатуре. Так, например, NaOH — гидроксид натрия или гидроокись натрия, $Ba(OH)_2$ — гидроксид бария или гидроокись бария.

Если металл образует несколько гидроксидов, то они имеют следующие названия: $Fe(OH)_2$ — дигидроксид или, по русской номенклатуре, двугидроокись железа, $Fe(OH)_3$ — тригидроксид или трехгидроокись железа.

Кроме этих названий, применяются и другие, например $Ba(OH)_2$ называют едким баритом.

Амфотерную гидроокись, иапример $Ti(OH)_4$, в зависимости от условий протекания химической реакции можно назвать тетрагидроксид титана или четырехгидроокись титана, если мы подчеркиваем его основные свойства, т. е. способность взаимодействовать с кислотами. В тех случаях, когда мы подчеркиваем его кислотные свойства (способность реагировать со щелочами), ту же гидроокись можно представить формулой H_4TiO_4 и назвать — титановой ортокислотой.

Название солей. Соли можно рассматривать как соединения, состоящие из катионов и анионов. Элементарные катионы обозначаются русскими названиями соответствующих элементов, соединенными посредством дефиса со словом ион. Например, Na^+ — натрий-ион, K^+ — калий-ион, Rb^+ — рубидий-ион. В тех случаях, когда элемент образует катионы различной зарядности, величина заряда указывается римской цифрой в скобках и ставится перед дефисом, например Fe^{2+} — железо(II)-ион, Fe^{3+} — железо(III)-ион.

Сложные катионы, например, основных солей имеют следующие названия: $ZnOH^+$ — гидроксоцинк-ион, $Al(OH)^{2+}$ — гидроксоалюминий-ион, $Al(OH)_2^+$ — дигидроксоалюминий-ион.

Когда металл образует катионы основных солей одинакового состава, но различиой зарядности, перед дефисом римской цифрой в скобках указывается степеиь окисления элемента, образующего катион; так, например, $FeOH^+$ — гидроксожелезо(II)-ион, $FeOH^{2+}$ — гидроксожелезо(III)-ион.

Катионы BiO^+, VO_2^+ и UO_2^{2+} имеют соответственно следующие названия оксовисмут-ион, диоксованадий-ион, диоксоуран-ион.

Названия простейших (элементарных) анионов образуются из корней латинских названий элементов с суффиксом *ид* и слова *ион* соединенных посредством дефиса.

Например: F^- — фторид-ион, I^- — иодид-ион, O^{2-} — оксид-ион, S^{2-} — сульфид-ион, H^- — гидрид-ион.

Аиионы O_2^{2-}, S_2^{2-}, CN^- имеют соответственно названия пероксид-ион, персульфид-ион, цианид-ион.

Если в состав аниона входит атом водорода, к названию иона добавляется префикс *гидро*, например: OH^- — гидроксид-ион, HS^- — гидросульфид-ион, HO_2^- — гидропероксид-ион.

Названия аиионов кислородных кислот составляются из корня латинского названия элемеита (образующего кислоту) с добавлением суффиксов *ат*, если

Названия важнейших кислот и их анионов

Кислота		Анионы	
формула	название	формула	название
H_3BO_3	борная ортокислота	$H_2BO_3^-$	дигидроборат-ион
		HBO_3^{2-}	моногидроборат-ион
		BO_3^{3-}	ортоборат-ион
HBO_2	борная метакислота	BO_2^-	метаборат-ион
$H_2B_4O_7$	четырехборная	$HB_4O_7^-$	гидротетраборат-ион
$HAlO_2$	алюминиевая	AlO_2^-	алюминат-ион
H_2CO_3	угольная	HCO_3^-	гидрокарбонат-ион
		CO_3^{2-}	карбонат-ион
$H_2C_2O_4$	щавелевая	$HC_2O_4^-$	гидрооксалат-ион
		$C_2O_4^{2-}$	оксалат-ион
CH_3CO_2H	уксусная	$CH_3CO_2^-$	ацетат-ион
$C_6H_5CO_2H$	бензойная	$C_6H_5CO_2^-$	бензоат-ион
HCO_2H	муравьиная	HCO_2^-	формиат-ион
$H_2C_4H_4O_6$	винная	$HC_4H_4O_6^-$	гидротартрат-ион
		$C_4H_4O_6^{2-}$	тартрат-ион
H_2SiO_3	кремниевая метакислота	$HSiO_3^-$	гидросиликат-ион
		SiO_3^{2-}	метасиликат-ион
H_2SnO_2	оловянистая	$HSnO_2^-$	гидростаннит-ион
		SnO_2^{2-}	станнит-ион
H_2SnO_3	оловянная	$HSnO_3^-$	гидростаннат-ион
		SnO_3^{2-}	станнат-ион
H_2PbO_2	свинцовистая	$HPbO_2^-$	гидроплюмбит-ион
		PbO_2^{2-}	плюмбит-ион
H_2PbO_3	свинцовая	$HPbO_3^-$	гидроплюмбат-ион
		PbO_3^{2-}	плюмбат-ион
HNO_2	азотистая	NO_2^-	нитрит-ион
HNO_3	азотная	NO_3^-	нитрат-ион
N_3H	азотистоводородная	N_3^-	азид-ион
H_3PO_4	фосфорная ортокислота	$H_2PO_4^-$	дигидроортофосфат-ион
		HPO_4^{2-}	моногидрофосфат-ион
		PO_4^{3-}	ортофосфат-ион
HPO_3	фосфорная метакислота	PO_3^-	метафосфат-ион
$H_4P_2O_7$	двуфосфорная, или пирофосфорная	$H_3P_2O_7^-$	тригидропирофосфат-ион
		$H_2P_2O_7^{2-}$	дигидропирофосфат-ион
		$HP_2O_7^{3-}$	моногидропирофосфат-ион
		$P_2O_7^{4-}$	двуфосфат-ион
H_3PO_3	фосфористая ортокислота	$H_2PO_3^-$	дигидрофосфит-ион
		HPO_3^{2-}	моногидрофосфит-ион

Кислота		Анионы	
формула	название	формула	название
H_3AsO_4	мышьяковая ортокислота	$H_2AsO_4^-$	дигидроарсенат-ион
		$HAsO_4^{2-}$	моногидроарсенат-ион
		AsO_4^{3-}	ортоарсенат-ион
H_3AsO_3	мышьяковистая ортокислота	$H_2AsO_3^-$	дигидроарсенит-ион
		$HAsO_3^{2-}$	моногидроарсенит-ион
		AsO_3^{3-}	ортоарсенит-ион
$HAsO_2$	мышьяковистая метакислота	AsO_2^-	метаарсенит-ион
H_3SbO_4	сурьмяная	SbO_4^{3-}	стибанат-ион
H_7SbO_6	гексаоксосурьмяная	$H_6SbO_6^-$	гексаоксистибанат-ион
H_3SbO_3	сурьмянистая	SbO_3^{3-}	стибиат-ион
$HBiO_3$	висмутовая	BiO_3^-	висмутат-ион
H_2S	сероводородная	HS^-	гидросульфид-ион
		S^{2-}	сульфид-ион
H_2SO_3	сернистая	HSO_3^-	гидросульфит-ион
		SO_3^{2-}	сульфит-ион
H_2SO_4	серная	HSO_4^-	гидросульфат-ион
		SO_4^{2-}	сульфат-ион
$H_2S_2O_3$	тиосерная	$HS_2O_3^-$	гидротиосульфат-ион
		$S_2O_3^{2-}$	тиосульфат-ион
$H_2S_2O_8$	надсерная	$HS_2O_8^-$	гидроперсульфат-ион
		$S_2O_8^{2-}$	персульфат-ион
$HCrO_2$	хромистая	CrO_2^-	хромит-ион
H_2CrO_4	хромовая	$HCrO_4^-$	гидрохромат-ион
		CrO_4^{2-}	хромат-ион
$H_2Cr_2O_7$	двухромовая	$HCr_2O_7^-$	гидродихромат-ион
		$Cr_2O_7^{2-}$	дихромат-ион
H_2Se	селенистоводородная	HSe^-	гидроселенид-ион
		Se^{2-}	селенид-ион
H_2SeO_3	селенистая	$HSeO_3^-$	гидроселенит-ион
		SeO_3^{2-}	селенит-ион
H_2SeO_4	селеновая	SeO_4^{2-}	селенат-ион
H_2MoO_4	молибденовая	MoO_4^{2-}	молибдат-ион
H_2Te	теллуристоводородная	HTe^-	гидротеллурид-ион
		Te^{2-}	теллурид-ион
H_2TeO_3	теллуристая	$HTeO_3^-$	гидротеллурит-ион
		TeO_3^{2-}	теллурит-ион
H_2TeO_4	теллуровая метакислота	$HTeO_4$	гидротеллурат-ион
		TeO_4^{2-}	теллурат-ион
H_6TeO_6	теллуровая ортокислота	TeO_6^{6-}	ортотеллурат-ион

Кислота		Анионы	
формула	название	формула	название
H_2WO_4	вольфрамовая	WO_4^{2-}	вольфрамат-ион
H_2O_2	перекись водорода	HO_2^-	гидропероксид-ион
HF	фтористоводородная	F^-	фторид-ион
HCl	соляная	Cl^-	хлорид-ион
HClO	хлорноватистая	ClO^-	гипохлорит-ион
$HClO_3$	хлорноватая	ClO_3^-	хлорат-ион
$HClO_4$	хлорная	ClO_4^-	перхлорат-ион
H_2MnO_4	марганцоватая	$HMnO_4^-$	гидроманганат-ион
		MnO_4^{2-}	манганат-ион
$HMnO_4$	марганцовая	MnO_4^-	перманганат-ион
HBr	бромистоводородная	Br^-	бромид-ион
HBrO	бромноватистая	BrO^-	гипобромит-ион
$HBrO_3$	бромноватая	BrO_3^-	гипобромат-ион
HI	иодистоводородная	I^-	иодид-ион
HIO	иодноватистая	IO^-	гипоиодит-ион
HIO_3	иодноватая	IO_3^-	гипоиодат-ион
HIO_4	иодная	IO_4^-	тетраоксоиодат-ион
HIO_5	иодная мезокислота	IO_5^{3-}	пентаоксоиодат (мезоиодат)-ион
H_5IO_6	иодная ортокислота	IO_6^{5-}	гексоксоиодат(ортоиодат-ион)
H_4GaO_3	галлиевая	$H_2GaO_3^-$	дигидрогаллиат-ион
		$HGaO_3^{2-}$	моногидрогаллиат-ион
		GaO_3^{3-}	галлиат-ион
H_2GeO_3	германиевая	$HGeO_3^-$	гидрогерманат-ион
		GeO_3^{2-}	германат-ион
H_2OsO_5	надосмиевая	$HOsO_5^-$	гидроперосмиат-ион
$H_4P_2O_8$	дифосфорноватая	$H_3P_2O_6^-$	тригидродисубфосфат-ион
		$H_2P_2O_6^{2-}$	дигидродисубфосфат-ион
		$HP_2O_6^{3-}$	моногидродисубфосфат-ион
		$P_2O_6^{4-}$	дисубфосфат-ион
H_3PO_2	фосфорноватистая	$H_2PO_2^-$	гипофосфит-ион
HAgO	серебряная	AgO^-	аргентаат-ион
H_2ZnO_2	цинковая	$HZnO_2^-$	гидроцинкат-ион
		ZnO_2^{2-}	цинкат-ион
HCN	цианистоводородная	CN^-	цианид-ион
HCNO	циановая	CNO^-	цианат-ион
CH_2ClCO_2H	монохлоруксусная	$CH_2ClCO_2^-$	монохлорацетат-ион
$CHCl_2CO_2H$	дихлоруксусная	$CHCl_2CO_2^-$	дихлорацетат-ион
CCl_3CO_2H	трихлоруксусная	$CCl_3CO_2^-$	трихлорацетат-ион
$C_2H_5CO_2H$	пропионовая	$C_2H_5CO_2^-$	пропионат-ион
$C_6H_4OHCO_2H$	салициловая	$C_6H_4OHCO_2^-$	салицилат-ион
HCNS	роданистоводородная	CNS^-	роданид-ион

Продолжение табл. 34

Кислота		Анионы	
формула	название	формула	название
H_2CdO_2	кадмиевая	$HCdO_2^-$	гидрокадмиоат-ион
$H_4Fe(CN)_6$	гексацианоферро-кислота	$H_3Fe(CN)_6^-$	тригидрогексацианоферроат-ион
$H_2S_2O_4$	гидросернистая	$HS_2O_4^-$	гидрогидросульфит-ион

кислотообразующий элемент проявляет высшую валентность (или степень окисления) (например, SO_4^{2-} — сульфат-ион, NO_3^- — нитрат-ион) и *ит*, если кислотообразующий элемент проявляет более низкую (или промежуточную) степень окисления, например SO_3^{2-} — сульфит-ион.

Если кислотообразующий элемент образует кислоты более чем в двухвалентных состояниях, тогда суффикс *ат* применяется во всех названиях анионов кислот, русские названия которых имеют суффиксы *оватая*, *овая* и *ная*. Так, анионы $HClO_4$ и $HClO_3$ имеют названия перхлорат-ион и хлорат-ион.

В названиях анионов кислот, русские названия которых имеют суффиксы *оватистая* и *истая*, применяют суффикс *ит*. При этом к названию аниона, в котором кислотообразующий элемент имеет низшую степень окисления, добавляется префикс *гипо*. Так, например, анион ClO_2^- кислоты $HClO_2$ называется хлорит-ион, а анион ClO^- кислоты $HClO$ называется гипохлорит-ион.

Названия солей составляют из названия аниона в именительном падеже и катиона в родительном. При этом названия солей, образованных непосредственно соединением металла с неметаллом, имеют окончание *ид*, например: $NaCl$ — хлорид натрия, BaS — сульфид бария, Al_4C_3 — карбид алюминия, Ca_3N_2 — нитрид кальция и т. д.

Ниже приведены примеры названий нормальных солей кислородных кислот: $BaSO_4$ — сульфат бария, Na_2SO_4 — сульфат натрия, Na_3PO_4 — ортофосфат натрия, K_3AsO_4 — ортоарсенат калия, $BaSO_3$ — сульфит бария, Na_2SO_3 — сульфит натрия, KNO_2 — нитрит калия, Na_3AsO_3 — метоарсенит натрия.

Кислые соли $KHSO_4$, Na_2HPO_4, $Ca(H_2PO_4)_2$ соответственно называют: гидросульфат калия, гидроортофосфат натрия, дигидроортофосфат кальция.

Основные соли имеют названия: $CuOHCl$ — хлорид гидроксо-меди, $Al(OH)_2SO_4$ — сульфат дигидроксо-алюминия, $FeOHCl$ — хлорид гидроксо-железа (II), $FeOHSO_4$ — сульфат гидроксо-железа(III), $BiOCl$ — хлорид оксовисмута, $UO_2(NO_3)_2$ — нитрат диоксо-урана.

В двойных (или тройных) солях названия металлов пишутся через дефис (причем оба в родительном падеже), например $KAl(SO_4)_2$ — сульфат калия-алюминия, K_2NaPO_4 — ортофосфат калия-натрия. Номенклатуру комплексных соединений см. на стр. 48.

II. Технические и обыденные названия некоторых веществ

Название	Химическая формула
Аммиачная вода (нашатырный спирт, гидроокись аммония)	NH_4OH (точнее $NH_3 \cdot nH_2O$)
Барит (тяжелый шпат — минерал)	$BaSO_4$
Витерит (минерал)	$BaCO_3$
Белый мышьяк (мышьяковистый ангидрид)	As_2O_3
Бертолетова соль	$KClO_3$
Бура	$Na_2B_4O_7 \cdot 10H_2O$
Глет свинцовый	PbO
Гипосульфит (тиосульфат натрия)	$Na_2S_2O_3 \cdot 5H_2O$
Мирабилит (глауберова соль)	$Na_2SO_4 \cdot 10H_2O$
Глинозем	Al_2O_3
Горькая соль	$MgSO_4 \cdot 7H_2O$
Жидкое стекло	Na_2SiO_3 или K_2SiO_3 ($K_2O \cdot nSiO_2$ или $Na_2O \cdot nSiO_2$)
Жавелева вода	Раствор $KClO$ и KCl в H_2O
Известь белильная (или хлорная)	$Ca(ClO)Cl$ ($CaOCl_2$)
Известь гашеная (едкая)	$Ca(OH)_2$
Известь жженая (негашеная)	CaO
Каломель	Hg_2Cl_2
Карборунд	SiC
Киноварь	HgS
Корунд (минерал)	Al_2O_3
Известь натронная	$2CaO + NaOH$
Квасцы алюмокалиевые	$KAl(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$
железоаммонийные	$NH_4Fe(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$
хромовые	$KCr(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$
Купорос медный	$CuSO_4 \cdot 5H_2O$
железный	$FeSO_4 \cdot 7H_2O$
цинковый	$ZnSO_4 \cdot 7H_2O$
никелевый	$NiSO_4 \cdot 7H_2O$
Криолит (минерал)	$AlF_3 \cdot 3NaF$ (Na_3AlF_6)
Крокус железный	Fe_2O_3
хромовый	Cr_2O_3
Крон желтый	$PbCrO_4$ или $ZnCrO_4$
зеленый	Cr_2O_3

Название	Химическая формула
Кровяная соль желтая	$K_4[Fe(CN)_6] \cdot 3H_2O$
красная	$K_3[Fe(CN)_6]$
Литопон	Смесь ZnS и $BaSO_4$
Ляпис (адский камень)	$AgNO_3$ (обычно сплав 1 ч. $AgNO_3$ и 2 ч. KNO_3)
Магнезия белая (жженая)	MgO
Мел (мрамор, известняк)	$CaCO_3$
Мумия	Fe_2O_3
Нашатырь	NH_4Cl
Пергидрол	H_2O_2 (30-процентный раствор в воде)
Плавиковая кислота	H_2F_2
Поташ	K_2CO_3
Преципитат (удобрение)	$CaHPO_4 \cdot 2H_2O$
Сурик свинцовый	$Pb_3O_4 (Pb_2PbO_4)$
Сурик железный	Fe_2O_3 (с примесью мела, барита, глины и др.)
Белила баритовые (бланфикс)	$BaSO_4$
свинцовые	$2PbCO_3 \cdot Pb(OH)_2$
титановые	TiO_2
цинковые	ZnO
Селитра натровая (чилийская)	$NaNO_3$
калийная	KNO_3
аммонийная (аммиачная)	NH_4NO_3
кальциевая (норвежская)	$Ca(NO_3)_2$
Сода питьевая (двууглекислая) — бикарбонат натрия	$NaHCO_3$
Сода кальцинированная (безводная)	Na_2CO_3
кристаллическая (углекислая, простая, бельевая)	$Na_2CO_3 \cdot 10H_2O$
Сода каустическая (каустик) — едкий натр	$NaOH$
Сулема	$HgCl_2$
ТЭС (тетраэтилсвинец)	$Pb(C_2H_5)_4$
Хромпик калийный	$K_2Cr_2O_7$
натровый	$Na_2Cr_2O_7$
Водка царская	Смесь трех объемов концентрированной HCl с одним объемом концентрированной HNO_3

Название	Химическая формула
Вода тяжелая (окись дейтерия)	D_2O
Боксит	$Al_2O_3 \cdot 2H_2O$
Плавиковый шпат (флюорит)	CaF_2
Свинцовый блеск (галенит)	PbS
Оловянный камень (касситерит)	SnO_2
Пиролюзит	$MnO_2 \cdot nH_2O$
Хромистый железняк (хромит)	$Fe(CrO_2)_2$ или $FeO \cdot Cr_2O_3$
Апатит	$3Ca_3(PO_4)_2 \cdot Ca(F, Cl)_2$
Асбест	$3MgO \cdot CaO \cdot 4SiO_2 = Mg_3CaSi_4O_{12}$
Каолин (белая глина)	$H_4Al_2Si_2O_9 = Al_2O_3 \cdot 2SiO_2 \cdot 2H_2O$
Куприт (красная медная руда)	Cu_2O
Магнитный железняк (магнетит)	Fe_3O_4 или $FeO \cdot Fe_2O_3$
Железный блеск (гематит)	Fe_2O_3
Пирит (железный или серный колчедан)	FeS_2
Халькопирит (медный колчедан)	$CuFeS_2$ или $Fe_2S_3 \cdot Cu_2S$
Арсенопирит (мышьяковистый колчедан)	$FeAsS$
Железный шпат (сидерит)	$FeCO_3$
Цинковый шпат (галмей)	$ZnCO_3$
Малахит	$CuCO_3 \cdot Cu(OH)_2$
Магнезит	$MgCO_3$
Роговое серебро	$AgCl$
Цинковая обманка (сфалерит)	ZnS
Серебряный блеск (аргентит)	Ag_2S
Гипс	$CaSO_4 \cdot 2H_2O$
Доломит	$MgCO_3 \cdot CaCO_3$
Мергель	Глина $+ CaCO_3$
Песчаник	$SiO_2 + CaCO_3$
Сильвинит	$NaCl + KCl$
Карналлит	$KCl \cdot MgCl_2 \cdot 6H_2O$
Кварц, песок	SiO_2
Наждак	Al_2O_3
Алунд	Плавленая масса, содержащая 95—98% Al_2O_3
Золото сусальное	SnS_2
Золото муссивное (золотая краска)	Sn_2S_3
Гидролит	CaH_2

Название	Химическая формула
Хлороформ	$CHCl_3$
Купоросное масло	H_2SO_4 (обычно 90,5—92,5%)
Томасов шлак	$Ca_3(PO_4)_2 \cdot CaO$
Нитрующая смесь	Смесь конц. кислот HNO_3 и H_2SO_4
Хромовая смесь	Раствор $K_2Cr_2O_7$ в конц. H_2SO_4
Бурый железняк (лимонит)	$2Fe_2O_3 \cdot 3H_2O$
Алебастр	Мелкозернистая разновидность гипса
Рутил	TiO_2
Кальцит (известковый шпат)	$CaCO_3$
Поваренная соль	$NaCl$
Цементит (карбид железа)	Fe_3C
Угарный газ (окись углерода)	CO
Сухой лед	CO_2 в твердом состоянии
Углекислый газ (угольный ангидрид)	CO_2
Олеум	Раствор SO_3 в конц. H_2SO_4
Рвотный камень (антимонил)	$K(SbO \cdot C_4H_4O_6)$
Сегнетова соль	$KNaC_4H_4O_6$
Инфузорная земля	$Al_2O_3 \cdot 4SiO_2 \cdot H_2O$
Кизельгур (трепел)	SiO_2 (рыхлый порошок)
Оксиликвит	Смесь жидкого воздуха (или O_2) с каким-нибудь горючим материалом
Оксилит (оксон)	Na_2O_2
Ярь-медянка (краска)	$2Cu(C_2H_3O_2)_2 \cdot Cu(OH)_2 \cdot 5H_2O$
Силан (моносилан)	SiH_4
Арсин (мышьяковистый водород)	AsH_3
Древесный спирт (метиловый спирт, метанол)	CH_3OH
Винный спирт (этиловый спирт, этанол)	C_2H_5OH
Сивушное масло — смесь высших гомологов этилового спирта (пропиловый, изобутиловый, изоамиловый спирты)	Содержится в плохо очищенном спирте
Эссенция уксусная	Концентрированный раствор CH_3COOH (до 80%)

III. Растворимость солей *

Катионы	Анионы																				
	NO_2^-	NO_3^-	Cl^-	Br^-	I^-	F^-	CN^-	SCN^-	S^{2-}	$C_2H_3O_2^-$	OH^-	CO_3^{2-}	$C_2O_4^{2-}$	SO_4^{2-}	CrO_4^{2-}	SiO_3^{2-}	AsO_3^{3-}	AsO_4^{3-}	PO_4^{3-}	$[Fe(CN)_6]^{3-}$	$[Fe(CN)_6]^{4-}$
Na^+	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1
K^+	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1
NH_4^+	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	—	1	1	1	1	1
Mg^{2+}	1	1	1	1	1	4	1	1	2	1	3	3	1	1	1	3	1	3	3	2	1
Ca^{2+}	1	1	1	1	1	5	1	1	2	1	2	3	4	2	2	3	3	3	3	4	3
Sr^{2+}	1	1	1	1	1	5	1	1	1	1	2	3	4	4	3	3	3	3	3	1	1
Ba^{2+}	1	1	1	1	1	5	2	1	1	1	1	3	3	5	4	3	3	3	3	1	4
Al^{3+}	6	1	1	1	1	2	6	1	6	6	3	6	3	1	1	5	6	3	4	—	—
Cr^{3+}	6	1	1	1	1	1	6	1	6	6	3	6	2	1	3	3	6	3	4	—	—
Zn^{2+}	1	1	1	1	1	1	3	1	4	1	3	3	3	1	1	3	3	3	3	3	3
Mn^{2+}	1	1	1	1	1	1	3	1	3	1	3	3	2	1	1	3	3	3	3	5	3
Ni^{2+}	1	1	1	1	1	1	3	1	4	1	3	3	3	1	3	3	3	3	3	5	5
Co^{2+}	1	1	1	1	1	1	3	1	4	1	3	3	3	1	3	3	3	3	3	5	5
Fe^{2+}	1	1	1	1	1	1	3	1	3	1	3	6	3	1	—	3	3	3	3	5	5
Fe^{3+}	6	1	1	1	—	1	3	1	3	6	3	3	3	1	1	3	3	3	4	1	5
Ag^+	2	1	5	5	5	1	3	3	4	2	3	3	3	2	4	3	3	3	3	5	5
Pb^{2+}	1	1	3	4	4	3	3	2	4	1	3	3	3	3	3	3	3	3	3	2	3
$[Hg_2]^{2+}$	2	1	5	5	5	1	3	3	4	2	3	3	3	2	3	3	3	3	3	—	—
Hg^{2+}	1	1	2	2	5	1	1	1	5	1	3	3	3	1	4	3	3	3	3	5	—
Cu^{2+}	1	1	1	1	—	3	3	3	3	1	3	3	3	1	1	3	8	3	3	—	5
Bi^{3+}	6	1	6	6	3	—	—	—	3	6	3	6	3	6	3	6	3	3	4	5	5
Cd^{2+}	1	1	1	1	1	1	3	1	3	1	3	3	3	1	3	3	3	3	3	3	3
Sn^{2+}	6	1	1	1	1	3	—	—	3	1	3	3	3	1	3	3	3	3	3	5	5

Обозначения: 1 — растворимо в воде; 2 — с трудом растворимо в воде; 3 — нерастворимо в воде, но легко растворимо в органических и минеральных кислотах; 4 — нерастворимо в воде и в органических кислотах (главным образом, в уксусной кислоте), но растворимо в минеральных кислотах; 5 — нерастворимо в воде и кислотах; 6 — гидролизуется.

* А. П. Крешков. Основы аналитической химии. Т. 1. Госхимиздат, М., 1961, стр. 618.

IV. Растворимость и произведение растворимости малорастворимых веществ (при $t = 25°$ С, если не указана другая температура)

Наименование и формула вещества	Произведение концентраций ионов	Числовые величины	
		произведение растворимости ПР	растворимость, *моль/л*
Хлориды			
$AgCl$	$[Ag^+]\,[Cl^-]$	$1{,}56 \cdot 10^{-10}$	$1{,}2 \cdot 10^{-5}$
Hg_2Cl_2	$[Hg_2^{2+}]\,[Cl^-]^2$	$1{,}1 \cdot 10^{-18}$	$6{,}5 \cdot 10^{-7}$
$PbCl_2$	$[Pb^{2+}]\,[Cl^-]^2$	$2{,}4 \cdot 10^{-4}$	$3{,}9 \cdot 10^{-2}$
Бромиды			
$AgBr$	$[Ag^+]\,[Br^-]$	$7{,}7 \cdot 10^{-13}$	$8{,}8 \cdot 10^{-7}$
Hg_2Br_2	$[Hg_2^{2+}]\,[Br^-]^2$	$5{,}2 \cdot 10^{-23}$	$2{,}8 \cdot 10^{-8}$
$PbBr_2$	$[Pb^{2+}]\,[Br\ ]^2$	$7{,}4 \cdot 10^{5}$	$2{,}6 \cdot 10^{-2}$
Иодиды			
AgI	$[Ag^+]\,[I^-]$	$1{,}5 \cdot 10^{-16}$	$1{,}2 \cdot 10^{-8}$
Hg_2I_2	$[Hg_2^{2+}]\,[I^-]^2$	$4{,}5 \cdot 10^{-29}$	$2{,}2 \cdot 10^{-10}$
PbI_2	$[Pb^{2+}]\,[I^-]^2$	$8{,}7 \cdot 10^{-9}$	$1{,}3 \cdot 10^{-3}$
Иодаты			
$AgIO_3$	$[Ag^+]\,[IO_3^-]$	$0{,}92 \cdot 10^{-8}$	$9{,}6 \cdot 10^{-5}$
$Ba(IO_3)_2 \cdot 2H_2O$	$[Ba^{2+}]\,[IO_3^-]^2$	$1{,}25 \cdot 10^{-9}$	$6{,}8 \cdot 10^{-4}$
$Pb(IO_3)_2$	$[Pb^{2+}]\,[IO_3^-]^2$	$3{,}1 \cdot 10^{-13}$	$4{,}3 \cdot 10^{-5}$
$La(IO_3)_3$	$[La^{3+}]\,[IO_3^-]^2$	$5{,}9 \cdot 10^{-10}$	$2{,}1 \cdot 10^{-3}$
Сульфиды			
Ag_2S	$[Ag^+]^2\,[S^{2-}]$	$1{,}6 \cdot 10^{-49}$	$3{,}4 \cdot 10^{-17}$
Bi_2S_3	$[Bi^{3+}]^2\,[S^{2-}]^3$	$1{,}6 \cdot 10^{-72}$ (18°)	$1{,}7 \cdot 10^{-15}$
CdS	$[Cd^{2+}]\,[S^{2-}]$	$3{,}6 \cdot 10^{-29}$ (18°)	$6 \cdot 10^{-15}$
$CoS\alpha$	$[Co^{2+}]\,[S^{2-}]$	$3{,}1 \cdot 10^{-23}$	$5{,}5 \cdot 10^{-12}$
$CoS\gamma$	$[Co^{2+}]\,[S^{2-}]$	$3{,}0 \cdot 10^{-26}$	$1{,}7 \cdot 10^{-13}$
CuS	$[Cu^{2+}]\,[S^{2-}]$	$3{,}2 \cdot 10^{-38}$	$1{,}8 \cdot 10^{-19}$
Cu_2S	$[Cu^+]^2\,[S^{2-}]$	$2{,}6 \cdot 10^{-49}$	$4{,}1 \cdot 10^{-17}$
FeS	$[Fe^{2+}]\,[S^{2-}]$	$3{,}8 \cdot 10^{-20}$	$2{,}0 \cdot 10^{-10}$
HgS	$[Hg^{2+}]\,[S^{2-}]$	$4 \cdot 10^{-53}$ (18°)	$6{,}3 \cdot 10^{-27}$

Продолжение

Наименование и формула вещества	Произведение концентраций ионов	Числовые величины	
		произведение растворимости ПР	растворимость, *моль/л*
MnS	$[Mn^{2+}]\,[S^{2-}]$	$1{,}4 \cdot 10^{-15}$ (18°)	$3{,}1 \cdot 10^{-8}$
PbS	$[Pb^{2+}]\,[S^{2-}]$	$6{,}8 \cdot 10^{-29}$	$8{,}2 \cdot 10^{-15}$
Sb_2S_3	$[Sb^{3+}]^2\,[S^{2-}]^3$	$3{,}0 \cdot 10^{-27}$	$2{,}0 \cdot 10^{-6}$
SnS	$[Sn^{2+}]\,[S^{2-}]$	$1{,}0 \cdot 10^{-28}$	$1{,}0 \cdot 10^{-14}$
ZnS	$[Zn^{2+}]\,[S^{2-}]$	$7{,}9 \cdot 10^{-26}$ (20°)	$2{,}8 \cdot 10^{-13}$
NiSγ	$[Ni^{2+}]\,[S^{2-}]$	$1{,}4 \cdot 10^{-24}$ (18°)	$1{,}2 \cdot 10^{-12}$
Сульфаты			
Ag_2SO_4	$[Ag^+]^2\,[SO_4^{2-}]$	$7{,}7 \cdot 10^{-5}$	$2{,}6 \cdot 10^{-2}$
$BaSO_4$	$[Ba^{2+}]\,[SO_4^{2-}]$	$1{,}08 \cdot 10^{-10}$	$1{,}0 \cdot 10^{-5}$
$CaSO_4 \cdot 2H_2O$	$[Ca^{2+}]\,[SO_4^{2-}]$	$6{,}1 \cdot 10^{-5}$	$7{,}8 \cdot 10^{-3}$
$PbSO_4$	$[Pb^{2+}]\,[SO_4^{2-}]$	$2{,}2 \cdot 10^{-8}$	$1{,}5 \cdot 10^{-4}$
$SrSO_4$	$[Sr^{2+}]\,[SO_4^{2-}]$	$2{,}8 \cdot 10^{-7}$	$5{,}3 \cdot 10^{-4}$
Hg_2SO_4	$[Hg_2^{2+}]\,[SO_4^{2-}]$	$6{,}3 \cdot 10^{-7}$	$7{,}9 \cdot 10^{-4}$
Карбонаты			
Ag_2CO_3	$[Ag^+]^2\,[CO_3^{2-}]$	$6{,}15 \cdot 10^{-12}$	$1{,}15 \cdot 10^{-4}$
$BaCO_3$	$[Ba^{2+}]\,[CO_3^{2-}]$	$8{,}1 \cdot 10^{-9}$	$9{,}0 \cdot 10^{-5}$
$CaCO_3$	$[Ca^{2+}]\,[CO_3^{2-}]$	$1{,}7 \cdot 10^{-8}$ ($4{,}8 \cdot 10^{-9}$)	$6{,}9 \cdot 10^{-5}$
Hg_2CO_3	$[Hg_2^{2+}]\,[CO_3^{2-}]$	$9{,}0 \cdot 10^{-17}$	$9{,}3 \cdot 10^{-9}$
$MgCO_3$	$[Mg^{2+}]\,[CO_3^{2-}]$	$1{,}0 \cdot 10^{-5}$	$3{,}2 \cdot 10^{-3}$
$PbCO_3$	$[Pb^{2+}]\,[CO_3^{2-}]$	$1{,}5 \cdot 10^{-13}$	$3{,}9 \cdot 10^{-7}$
$SrCO_3$	$[Sr^{2+}]\,[CO_3^{2-}]$	$1{,}6 \cdot 10^{-9}$	$4{,}0 \cdot 10^{-5}$
$ZnCO_3$	$[Zn^{2+}]\,[CO_3^{2-}]$	$2{,}7 \cdot 10^{-8}$	$2{,}7 \cdot 10^{-4}$
$CdCO_3$	$[Cd^{2+}]\,[CO_3^{2-}]$	$2{,}5 \cdot 10^{-14}$	$1{,}6 \cdot 10^{-5}$
$FeCO_3$	$[Fe^{2+}]\,[CO_3^{2-}]$	$2{,}5 \cdot 10^{-11}$ (20°)	$5{,}0 \cdot 10^{-6}$
Оксалаты			
$Ag_2C_2O_4$	$[Ag^+]^2\,[C_2O_4^{2-}]$	$1{,}1 \cdot 10^{-11}$	$1{,}4 \cdot 10^{-4}$
$BaC_2O_4 \cdot 2H_2O$	$[Ba^{2+}]\,[C_2O_4^{2-}]$	$1{,}61 \cdot 10^{-7}$ (18°)	$4{,}0 \cdot 10^{-4}$
$CaC_2O_4 \cdot H_2O$	$[Ca^{2+}]\,[C_2O_4^{2-}]$	$2{,}57 \cdot 10^{-9}$ (18°)	$5{,}0 \cdot 10^{-5}$

Наименование и формула вещества	Произведение концентраций ионов	Числовые величины	
		произведение растворимости ПР	растворимость, *моль/л*
$CdC_2O_4 \cdot 3H_2O$	$[Cd^{2+}]\,[C_2O_4^{2-}]$	$1{,}53 \cdot 10^{-8}$	$1{,}2 \cdot 10^{-4}$
MgC_2O_4	$[Mg^{2+}]\,[C_2O_4^{2-}]$	$8{,}57 \cdot 10^{-5}$ (18°)	$9{,}1 \cdot 10^{-3}$
PbC_2O_4	$[Pb^{2+}]\,[C_2O_4^{2-}]$	$3{,}2 \cdot 10^{-11}$ (18°)	$5{,}6 \cdot 10^{-6}$
$SrC_2O_4 \cdot H_2O$	$[Sr^{2+}]\,[C_2O_4^{2-}]$	$5{,}61 \cdot 10^{-8}$ (18°)	$2{,}3 \cdot 10^{-4}$
ZnC_2O_4	$[Zn^{2+}]\,[C_2O_4^{2-}]$	$7{,}5 \cdot 10^{-9}$	$8{,}7 \cdot 10^{-5}$
Хроматы			
Ag_2CrO_4	$[Ag^{+}]^2\,[CrO_4^{2-}]$	$9 \cdot 10^{-12}$	$1{,}3 \cdot 10^{-4}$
$BaCrO_4$	$[Ba^{2+}]\,[CrO_4^{2-}]$	$2{,}4 \cdot 10^{-10}$	$1{,}5 \cdot 10^{-5}$
$CaCrO_4$	$[Ca^{2+}]\,[CrO_4^{2-}]$	$2{,}3 \cdot 10^{-2}$ (18°)	$1{,}5 \cdot 10^{-1}$
$PbCrO_4$	$[Pb^{2+}]\,[CrO_4^{2-}]$	$1{,}77 \cdot 10^{-14}$ (18°)	$1{,}3 \cdot 10^{-7}$
$SrCrO_4$	$[Sr^{2+}]\,[CrO_4^{2-}]$	$3{,}5 \cdot 10^{-5}$ (15°)	$5{,}9 \cdot 10^{-3}$
Гидроокиси			
$Al(OH)_3$	$[Al^{3+}]\,[OH^{-}]^3$	$1{,}9 \cdot 10^{-33}$	$2{,}9 \cdot 10^{-9}$
$Cd(OH)_2$	$[Cd^{2+}]\,[OH^{-}]^2$	$2{,}4 \cdot 10^{-13}$ (18°)	$3{,}9 \cdot 10^{-5}$
$Ca(OH)_2$	$[Ca^{2+}]\,[OH^{-}]^2$	$3{,}1 \cdot 10^{-5}$	$2 \cdot 10^{-2}$
$Cr(OH)_3$	$[Cr^{3+}]\,[OH^{-}]^3$	$5{,}4 \cdot 10^{-31}$ (17°)	$1{,}2 \cdot 10^{-3}$
$Cu(OH)_2$	$[Cu^{2+}]\,[OH^{-}]^2$	$5{,}6 \cdot 10^{-20}$	$2{,}4 \cdot 10^{-7}$
$Fe(OH)_2$	$[Fe^{2+}]\,[OH^{-}]^2$	$1{,}64 \cdot 10^{-14}$ (18°)	$1{,}6 \cdot 10^{-5}$
$Fe(OH)_3$	$[Fe^{3+}]\,[OH^{-}]^3$	$1{,}1 \cdot 10^{-36}$ (18°)	$4{,}5 \cdot 10^{-10}$
$Mg(OH)_2$	$[Mg^{2+}]\,[OH^{-}]^2$	$1{,}2 \cdot 10^{-11}$ (18°)	$2{,}0 \cdot 10^{-4}$
$Mn(OH)_2$	$[Mn^{2+}]\,[OH^{-}]^2$	$4 \cdot 10^{-14}$ (18°)	$2{,}1 \cdot 10^{-5}$
$Ni(OH)_2$	$[Ni^{2+}]\,[OH^{-}]^2$	$8{,}7 \cdot 10^{-19}$ (17°)	$6{,}0 \cdot 10^{-7}$
$Pb(OH)_2$	$[Pb^{2+}]\,[OH^{-}]^2$	$6{,}8 \cdot 10^{-13}$ (18°)	$5{,}5 \cdot 10^{-5}$
$Zn(OH)_2$	$[Zn^{2+}]\,[OH^{-}]^2$	$1 \cdot 10^{-17}$	$3{,}2 \cdot 10^{-9}$
Фосфаты			
Ag_3PO_4	$[Ag^{+}]^3\,[PO_4^{3-}]$	$1{,}8 \cdot 10^{-13}$ (20°)	$1{,}6 \cdot 10^{-5}$
$MgNH_4PO_4$	$[Mg^{2+}]\,[NH_4^{+}]\,[PO_4^{3-}]$	$2{,}5 \cdot 10^{-13}$	$6{,}3 \cdot 10^{-5}$
$Pb_3(PO_4)_2$	$[Pb^{2+}]^3\,[PO_4^{3-}]^2$	$1{,}5 \cdot 10^{-32}$	$1{,}7 \cdot 10^{-7}$

V. Потенциалы ионизации элементов (*эв*)

Порядковый номер	Элемент	I_1	I_2	I_3
1	H	13,595	—	—
2	He	24,581	54,403	—
3	Li	5,390	75,619	122,419
4	Be	9,320	18,206	153,850
5	B	8,296	25,149	37,920
6	C	11,256	24,376	47,871
7	N	14,53	29,593	47,426
8	O	13,614	35,108	54,886
9	F	17,418	34,98	62,646
10	Ne	21,559	41,07	63,5
11	Na	5,138	47,29	71,65
12	Mg	7,644	15,031	80,12
13	Al	5,984	18,823	28,44
14	Si	8,149	16,34	33,46
15	P	10,484	19,72	30,156
16	S	10,357	23,4	35,0
17	Cl	13,01	23,80	39,90
18	Ar	15,755	27,62	40,90
19	K	4,339	31,81	46
20	Ca	6,111	11,868	51,21
21	Sc	6,54	12,80	24,75
22	Ti	6,82	13,57	27,47
23	V	6,74	14,65	29,31
24	Cr	6,764	16,49	30,95
25	Mn	7,432	15,636	33,69
26	Fe	7,87	16,18	30,643
27	Co	7,86	17,05	33,49
28	Ni	7,633	18,15	35,16
29	Cu	7,724	20,29	36,83
30	Zn	9,391	17,96	39,70
31	Ga	6,00	20,51	30,70
32	Ge	7,88	15,93	34,21
33	As	9,81	18,63	28,34
34	Se	9,75	21,5	32
35	Br	11,84	21,6	35,9
36	Kr	13,996	24,56	36,9
37	Rb	4,176	27,5	40
38	Sr	5,692	11,027	
39	Y	6,38	12,23	20,5
40	Zr	6,84	13,13	22,98

Продолжение

Порядковый номер	Элемент	I_1	I_2	I_3
41	Nb	6,88	14,32	25,04
42	Mo	7,10	16,15	27,13
43	Tc	7,45	15,26	
44	Ru	7,364	16,76	28,46
45	Rh	7,46	18,07	31,05
46	Pd	8,33	19,42	32,92
47	Ag	7,574	21,48	34,82
48	Cd	8,991	16,904	37,47
49	In	5,785	18,86	28,03
50	Sn	7,342	14,628	30,49
51	Sb	8,639	16,5	25,3
52	Te	9,01	18,6	31
53	I	10,454	19,00	
54	Xe	12,127	21,2	32,1
55	Cs	3,893	25,1	
56	Ba	5,210	10,001	
57	La	5,61	11,43	19,17
58	Ce	5,60		
59	Pr	5,48		
60	Nd	5,51		
65	Tb	5,98		
68	Er	6,08		
72	Hf	7	14,9	
73	Ta	7,7	16,2	
74	W	7,98	17,7	
75	Re	7,87	16,6	
76	Os	8,7	17	
77	Ir	9		
78	Pt	9,0	18,56	
79	Au	9,22	20,05	
80	Hg	10,43	18,751	34,2
81	Tl	6,106	20,42	29,8
82	Pb	7,415	15,028	31,93
83	Bi	7,287	16,68	25,56
84	Po	8,43		
86	Rn	10,746		
88	Ra	5,277	10,144	
89	Ac	6,9	12,1	20
90	Th	6,95		
92	U	6,08		

VI. Нормальные (стандартные) окислительно-восстановительные потенциалы E_0 в водных растворах при 25° С по отношению к нормальному водородному электроду*

Название и символ элемента	Электродный процесс	Стандартный электродный потенциал E_0, в
Азот N	$2HN_3 = 3N_2 + 2H^+ + 2\bar{e}$	—3,1
	$2NH_2OH + 2OH^- = N_2 + 4H_2O + 2\bar{e}$	—3,04
	$(2NH_2OH)H^+ = N_2 + 2H_2O + 4H^+ + 2\bar{e}$	—1,87
	$N_2H_4 + 4OH^- = N_2 + 4H_2O + 4\bar{e}$	—1,16
	$(N_2H_4)H^+ = N_2 + 5H^+$	—0,23
	$2NH_3 \underset{\text{газ}}{=} N_2 + 6H^+ + 6\bar{e}$	+0,057
	$2NH_4^+ = N_2 + 8H^+ + 6\bar{e}$	+0,275
	$2NH_4^+ + H_2O = N_2O + 10H^+ + 8\bar{e}$	+0,647
	$H_2N_2O_2 = 2NO + 2H^+ + 2\bar{e}$	+0,71
	$NH_3 \underset{\text{газ}}{} + 2H_2O = HNO_2 + 6H^+ + 6\bar{e}$	+0,755
	$NO_2 + H_2O = HNO_3 + H^+ + \bar{e}$	+0,755
	$NO_2 \underset{\text{газ}}{} + H_2O = NO_3^- + 2H^+ + \bar{e}$	+0,755
	$N_2O_4 + 2H_2O = 2HNO_3 + 2H^+ + 2\bar{e}$	+0,803
	$N_2O_4 + 2H_2O = 2NO_3^- + 4H^+ + 2\bar{e}$	+0,803
	$NO_2^- + H_2O = NO_3^- + 2H^+ + 2\bar{e}$	+0,835
	$NH_4^+ + H_2O = NO + 6H^+ + 5\bar{e}$	+0,836
	$NH_4^+ + 2H_2O = HNO_2 + 7H^+ + 6\bar{e}$	+0,864
	$NH_4^+ + 3H_2O = NO_3^- + 10H^+ + 8\bar{e}$	+0,87
	$HNO_2 + H_2O = HNO_3 + 2H^+ + 2\bar{e}$	+0,934
	$NO + 2H_2O = HNO_3 + 3H^+ + 3\bar{e}$	+0,957
	$NO + 2H_2O = NO_3^- + 4H^+ + 3\bar{e}$	+0,957
	$NO + H_2O = HNO_2 + H^+ + \bar{e}$	+1,004
	$NO + H_2O = NO_2 \underset{\text{газ}}{} + 2H^+ + 2\bar{e}$	+1,049
	$HNO_2 = NO_2 \underset{\text{газ}}{} + 2H^+ + \bar{e}$	+1,093
	$N_2O + 5H_2O = 2HNO_3 + 8H^+ + 8\bar{e}$	+1,116
	$N_2O + 5H_2O = 2NO_3^- + 10H^+ + 8\bar{e}$	+1,116
	$N_2 + 6H_2O = 2HNO_3 + 10H^+ + 10\bar{e}$	+1,246
	$N_2O + 3H_2O = 2HNO_2 + 4H^+ + 4\bar{e}$	+1,297
	$N_2 + 4H_2O = 2NO_2 + 8H^+ + 8\bar{e}$	+1,363
	$N_2 + 4H_2O = 2HNO_2 + 6H^+ + 6\bar{e}$	+1,454
	$N_2 + 2H_2O = 2NO + 4H^+ + 4\bar{e}$	+1,678
	$N_2 + H_2O = N_2O + 2H^+ + 2\bar{e}$	+1,766
	$N_2 + 2H_2O = H_2N_2O_2 + 2H^+ + 2\bar{e}$	+2,65
Актиний Ac	$Ac = Ac^{3+} + 3\bar{e}$	$\sim$ —2,6

* Н. Е. Хомутов. Электрохимия. Вып. 1, М., 1966: Справочник химика. Т. 3. Изд-во «Химия», М., 1964, стр. 740.

Название и символ элемента	Электродный процесс	Стандартный электродный потенциал E_0, *в*
Алюминий Al	$Al + 6F^- = [AlF_6]^{3-} + 3\bar{e}$	—2,07
	$Al = Al^{3+} + 3\bar{e}$	—1,663
	$Al + 3H_2O = Al(OH)_3 + 3H^+ + 3\bar{e}$	—1,471
	$Al + 2H_2O = AlO_2^- + 4H^+ + 3\bar{e}$	—1,262
Америций Am	$Am = Am^{3+} + 3\bar{e}$	—2,320
	$Am + 3H_2O = Am(OH)_3 + 3H^+ + 3\bar{e}$	—1,872
	$2Am + 3H_2O = Am_2O_3 + 6H^+ + 6\bar{e}$	—1,676
	$Am_2O_3 + 5H_2O = 2Am(OH)_4 + 2H^+ + 2\bar{e}$	—0,185
	$Am_2O_3 + H_2O = 2AmO_2 + 2H^+ + 2\bar{e}$	—0,072
	$Am(OH)_3 + H_2O = Am(OH)_4 + H^+ + \bar{e}$	+0,420
	$Am(OH)_3 = AmO_2 + H_2O + H^+ + \bar{e}$	+0,533
	$Am^{4+} + 2H_2O = AmO_2^+ + 4H^+ + \bar{e}$	+1,261
	$2AmO_2 + H_2O = Am_2O_5 + 2H^+ + 2\bar{e}$	+1,418
	$2Am(OH)_4 = Am_2O_5 + 3H_2O + 2H^+ + 2\bar{e}$	+1,530
	$AmO_2^+ = AmO_2^{2+} + \bar{e}$	+1,639
	$2Am^{3+} + 5H_2O = Am_2O_5 + 10H^+ + 4\bar{e}$	+1,639
	$Am^{3+} + 2H_2O = AmO_2^{2+} + 4H^+ + 3\bar{e}$	+1,694
	$Am^{3+} + 2H_2O = AmO_2^+ + 4H^+ + 2\bar{e}$	+1,721
	$Am^{3+} + 4H_2O = Am(OH)_4 + 4H^+ + \bar{e}$	+1,746
	$Am_2O_5 + 2H^+ = 2AmO_2^{2+} + H_2O + 2\bar{e}$	+1,804
	$Am^{3+} + 2H_2O = AmO_2 + 4H^+ + \bar{e}$	+1,856
	$Am_2O_5 + H_2O = 2AmO_3 + 2H^+ + 2\bar{e}$	+1,930
	$Am^{3+} = Am^{4+} + \bar{e}$	+2,181
Барий Ba	$Ba = Ba^{2+} + 2\bar{e}$	—2,905
Бериллий Be	$Be = Be^{2+} + 2\bar{e}$	—1,847
	$Be + 2H_2O = Be(OH)_2 + 2H^+ + 2\bar{e}$	—1,820
	$2Be + 3H_2O = Be_2O_3^{2-} + 6H^+ + 4\bar{e}$	—1,387
	$Be + 2H_2O = BeO_2^{2-} + 4H^+ + 2\bar{e}$	—0,909
Берклий Bk	$Bk^{3+} = Bk^{4+} + \bar{e}$	~1,6
Бор B	$B + 4F^- = [BF_4]^- + 3\bar{e}$	—1,04
	$B + 3H_2O = H_3BO_3 + 3H^+ + 3\bar{e}$	—0,869
	$B + 3H_2O = BO_3^{3-} + 6H^+ + 3\bar{e}$	—0,165

Продолжение

Название и символ элемента	Электродный процесс	Стандартный электродный потенциал E_0, *в*
Бром Br	$Br_2 + 4OH^- = 2BrO^- + 2H_2O + 2\bar{e}$	+0,45
	$BrO^- + 4OH^- = BrO_3^- + 2H_2O + 4\bar{e}$	+0,54
	$Br^- + 6OH^- = BrO_3^- + 3H_2O + 6\bar{e}$	+0,61
	$Br^- + 2OH^- = BrO^- + H_2O + 2\bar{e}$	+0,76
	$3Br^- = Br_3^- + 2\bar{e}$	+1,05
	$Br^- = \underset{\text{жидк.}}{Br_2} + 2\bar{e}$	+1,065
	$2Br^- = \underset{\text{водн.}}{Br_2} + 2\bar{e}$	+1,087
	$Br^- + Cl^- = BrCl + 2\bar{e}$	+1,2
	$Br^- + 3H_2O = BrO_3^- + 6H^+ + 6\bar{e}$	+1,44
	$HBrO + 2H_2O = BrO_3^- + 5H^+ + 4\bar{e}$	+1,49
	$Br_2 + 6H_2O = 2BrO_3^- + 12H^+ + 10\bar{e}$	+1,52
	$Br_2 + 2H_2O = 2HBrO + 2H^+ + 2\bar{e}$	+1,59
Ванадий V	$V = V^{2+} + 2\bar{e}$	—1,175
	$2V + 2H_2O = V_2O_2 + 4H^+ + 4\bar{e}$	—0,820
	$V^{2+} = V^{3+} + \bar{e}$	—0,255
	$VO^+ = VO^2 + \bar{e}$	—0,044
	$V^{3+} + H_2O = VO^{2+} + 2H^+ + \bar{e}$	+0,337
	$2V^{2+} + 5H_2O = HV_2O_5^- + 9H^+ + 4\bar{e}$	+0,338
	$[V(CN)_8]^{4-} = [V(CN)_8]^{3-} + \bar{e}$	+0,51
	$V_2O_4 + 3H_2O = H_3V_2O_7^- + 3H^+ + 2\bar{e}$	+0,806
	$2VO^{2+} + 3H_2O = V_2O_5 + 6H^+ + 2\bar{e}$	+0,958
	$VO^{2+} + H_2O = VO_2^+ + 2H^+ + \bar{e}$	+1,004
	$2VO^{2+} + 5H_2O = H_3V_2O_7^- + 7H^+ + 2\bar{e}$	+1,096
	$VO^+ + 3H_2O = VO_4^{3-} + 6H^+ + 2\bar{e}$	+1,256
	$VO^{2+} + 3H_2O = H_2VO_4^- + 4H^+ + \bar{e}$	+1,314
Висмут Bi	$Bi + H_2O + Cl^- = BiOCl + 2H^+ + 3\bar{e}$	+0,16
	$Bi + 4Cl^- = [BiCl_4]^- + 3\bar{e}$	+0,16
	$Bi = Bi^{3+} + 3\bar{e}$	+0,215
	$Bi + H_2O = BiOH^{2+} + H^+ + 3\bar{e}$	+0,254
	$Bi + H_2O = BiO^+ + 2H^+ + 3\bar{e}$	+0,320
	$2Bi + 3H_2O = Bi_2O_3 + 6H^+ + 6\bar{e}$	+0,371
	$2Bi_2O_3 + H_2O = Bi_4O_7 + 2H^+ + 2\bar{e}$	+1,338
	$Bi_4O_7 + H_2O = 2Bi_2O_4 + 2H^+ + 2\bar{e}$	+1,541
	$Bi_2O_4 + H_2O = Bi_2O_5 + 2H^+ + 2\bar{e}$	+1,607
	$2Bi^{3+} + 5H_2O = Bi_2O_5 + 10H^+ + 4\bar{e}$	+1,759

Название и символ элемента	Электродный процесс	Стандартный электродный потенциал E_0, *в*
Водород H	$2H^- = H_2 + 2\bar{e}$	—2,251
	$H^- = H^+ + 2\bar{e}$	—1,125
	$H_2 = 2H^+ + 2\bar{e}$	+0,000
	$H_2 = H_1 + H^+ + \bar{e}$	+2,106
Вольфрам W	$W + 2H_2O = WO_2 + 4H^+ + 4\bar{e}$	—0,119
	$2WO_2 + H_2O = W_2O_5 + 2H^+ + 2\bar{e}$	—0,031
	$W_2O_5 + H_2O = 2WO_3 + 2H^+ + 2\bar{e}$	—0,029
	$W + 4H_2O = WO_4^{2-} + 8H^+ + 6\bar{e}$	+0,049
	$[W(CN)_8]^{4-} = [W(CN)_8]^{3-} + \bar{e}$	+0,457
	$W_2O_5 + 3H_2O = 2WO_4^{2-} + 6H^+ + 2\bar{e}$	+0,801
Гадолиний Gd	$Gd = Gd^{3+} + 3\bar{e}$	—2,397
	$Gd + 3H_2O = Gd(OH)_3 + 3H^+ + 3\bar{e}$	—1,994
Галлий Ga	$Ga = Ga^{3+} + 3\bar{e}$	—0,529
	$Ga + 3H_2O = Ga(OH)_3 + 3H^+ + 3\bar{e}$	—0,419
	$Ga + 3H_2O = GaO_3^{3-} + 6H^+ + 3\bar{e}$	+0,319
Гафний Hf	$Hf = Hf^{4+} + 4\bar{e}$	—1,700
	$Hf + 4H_2O = HfO_2 \cdot 2H_2O + 4H^+ + 4\bar{e}$	—1,685
	$Hf + 2H_2O = Hf \cdot O_2 + 4H^+ + 4\bar{e}$	—1,505
Германий Ge	$Ge^{2+} + 3H_2O = H_2GeO_3 + 4H^+ + 2\bar{e}$	—0,363
	$Ge + H_2O = \underset{\text{гидр. кор.}}{GeO} + 2H^+ + 2\bar{e}$	—0,286
	$Ge + 2H_2O = GeO_2 + 4H^+ + 4\bar{e}$ (и. р.)	—0,246
	$Ge + 2H_2O = GeO_2 + 4H^+ + 4\bar{e}$ (осажд.)	—0,202
	$Ge + 3H_2O = H_2GeO_3 + 4H^+ + 4\bar{e}$	—0,182
	$Ge + H_2O = \underset{\text{гидр. ж.}}{GeO} + 2H^+ + 2\bar{e}$	—0,130
	$Ge = Ge^{2+} + 2\bar{e}$	0,000
Гольмий Ho	$Ho = Ho^{3+} + 3\bar{e}$	—2,319
	$Ho + 3H_2O = Ho(OH)_3 + 3H^+ + 3\bar{e}$	—1,937
Диспрозий Dy	$Dy = Dy^{3+} + 3\bar{e}$	—2,353
	$Dy + 3H_2O = Dy(OH)_3 + 3H^+ + 3\bar{e}$	—1,956

Название и символ элемента	Электродный процесс	Стандартный электродный потенциал E_0, *в*
Европий Eu	$Eu = Eu^{2+} + 2\bar{e}$	—3,395
	$Eu + 3H_2O = Eu(OH)_3 + 3H^+ + 3\bar{e}$	—2,002
	$Eu^{2+} = Eu^{3+} + \bar{e}$	—0,429
Железо Fe	$Fe + S^{2-} = FeS + 2\bar{e}$	—0,97
	$Fe + CO_3^{2-} = FeCO_3 + 2\bar{e}$	—0,756
	$2FeS + S^{2-} = Fe_2S_3 + 2\bar{e}$	—0,7
	$Fe = Fe^{2+} + 2\bar{e}$	—0,440
	$3Fe + 4H_2O = Fe_3O_4 + 8H^+ + 8\bar{e}$	—0,085
	$2Fe(OH)_2 = Fe_2O_3 + H_2O + 2H^+ + 2\bar{e}$	—0,057
	$2Fe + 3H_2O = Fe_2O_3 + 6H^+ + 6\bar{e}$	—0,051
	$Fe + 2H_2O = Fe(OH)_2 + 2H^+ + 2\bar{e}$	—0,047
	$Fe = Fe^{3+} + 3\bar{e}$	—0,037
	$Fe + 3H_2O = Fe(OH)_3 + 3H^+ + 3\bar{e}$	+0,059
	$Fe(OH)_2 + H_2O = Fe(OH)_3 + H^+ + \bar{e}$	+0,271
	$[Fe(CN)_6]^{4-} = [Fe(CN)_6]^{3-} + \bar{e}$	+0,36
	$Fe^{2+} = Fe^{3+} + \bar{e}$	+0,771
	$Fe^{2+} + H_2O = FeOH^{2+} + H^+ + \bar{e}$	+0,914
	$3Fe^{2+} + 4H_2O = Fe_3O_4 + 8H^+ + 2\bar{e}$	+0,980
	$HFeO_2^- + 2H_2O = FeO_4^{2-} + 5H^+ + 4\bar{e}$	+1,001
	$Fe^{3+} + 4H_2O = FeO_4^{2-} + 8H^+ + 3\bar{e}$	+1,700
Золото Au	$Au + 2CN^- = [Au(CN)_2]^- + \bar{e}$	—0,60
	$Au + I^- = AuI + \bar{e}$	+0,50
	$Au + 2SCN^- = [Au(SCN)_2]^- + \bar{e}$	+0,69
	$AuBr_2^- + 2Br^- = [AuBr_4]^- + 2\bar{e}$	+0,82
	$HAuO_3^{2-} + H^+ = AuO_2 + H_2O + \bar{e}$	+0,822
	$Au + 4Br^- = [AuBr_4]^- + 3\bar{e}$	+0,87
	$Au + 2Br^- = [AuBr_2]^- + \bar{e}$	+0,96
	$Au + 4Cl^- = [AuCl_4]^- + 3\bar{e}$	+1,00
	$Au + Cl^- = AuCl + \bar{e}$	+1,17
	$Au^+ = Au^{3+} + 2\bar{e}$	+1,401
	$2Au + 3H_2O = Au_2O_3 + 6H^+ + 6\bar{e}$	+1,457
	$Au = Au^{3+} + 3\bar{e}$	+1,498
	$Au^+ + 3H_2O = H_3AuO_3 + 3H^+ + 2\bar{e}$	+1,502
	$Au + 3H_2O = H_3AuO_3 + 3H^+ + 3\bar{e}$	+1,565
	$Au = Au^+ + \bar{e}$	+1,692
	$Au + 3H_2O = HAuO_3^{2-} + 5H^+ + 3\bar{e}$	+2,059
	$Au^{3+} + 2H_2O = AuO_2 + 4H^+ + \bar{e}$	+2,507

Название и символ элемента	Электродный процесс	Стандартный электродный потенциал E_0, *в*
Индий In	$In^+ = In^{3+} + 2\bar{e}$	—0,443
	$In + Cl^- = InCl + \bar{e}$	—0,34
	$In + 3H_2O = In(OH)_3 + 3H^+ + 3\bar{e}$	—0,172
	$In = In^+ + \bar{e}$	—0,139
	$In + 2H_2O = InO_2^- + 4H^+ + 3\bar{e}$	+0,146
Иод I	$I^- + 6OH^- = IO_3^- + 3H_2O + 6\bar{e}$	+0,26
	$I^- + 2OH^- = IO^- + H_2O + 2\bar{e}$	+0,49
	$2I^- = I_{2\,тв.} + 2\bar{e}$	+0,536
	$3I^- = I_3^- + 2\bar{e}$	+0,536
	$IO^- + 4OH^- = IO_3^- + 2H_2O + 4\bar{e}$	+0,56
	$I_{2\,водн.} + 2HCN = 2ICN + 2H^+ + 2\bar{e}$	+0,63
	$IO_3^- + 3OH^- = H_3IO_6^{2-} + 2\bar{e}$	+0,7
	$I_{2\,тв.} + 4Br^- = 2IBr_2^- + 2\bar{e}$	+0,87
	$I^- + H_2O = HIO + H^+ + 2e$	+0,99
	$I_{2\,тв.} + 2Br^- = 2IBr_{водн.} + 2\bar{e}$	+1,02
	$I_{2\,тв.} + 2Cl^- = 2ICl_2 + 2\bar{e}$	+1,06
	$I^- + 3H_2O = IO_3^- + 6H^+ + 6\bar{e}$	+1,085
	$I_{2\,тв.} + 2Cl^- = 2ICl_{водн.} + 2\bar{e}$	+1,19
	$I_{2\,тв.} + 6H_2O = 2IO_3^- + 12H^+ + 10\bar{e}$	+1,19
	$I_{2\,тв.} + 6Cl^- = 2ICl_{2\,тв.} + 6\bar{e}$	+1,28
	$I_2 + 2H_2O = 2HIO + 2H^+ + 2\bar{e}$	+1,45
	$IO_3 + 3H_2O = H_5IO_6 + H^+ + 2\bar{e}$	+1,60
Иридий Ir	$[IrI_6]^{3-} = [IrI_6]^{2-} + \bar{e}$	+0,48
	$Ir + 6Cl^- = [IrCl_6]^{3-} + 3\bar{e}$	+0,77
	$Ir + 2H_2O = IrO_2 + 4H^+ + 4\bar{e}$	+0,93
	$[IrBr_6]^{3-} = [IrBr_6]^{2-} + \bar{e}$	+0,947
	$[IrBr_6]^{4-} = [IrBr_6]^{3-} + \bar{e}$	+0,99
	$Ir = Ir^{3+} + 3\bar{e}$	+1,15
Иттербий Yb	$Yb^{2+} = Yb^{3+} + \bar{e}$	—1,205
Иттрий Y	$Y = Y^{3+} + 3\bar{e}$	—2,372
	$2Y + 3H_2O = Y_2O_3 + 6H^+ + 6\bar{e}$	—1,676

Продолжение

Название и символ элемента	Электродный процесс	Стандартный электродный потенциал E_0, *в*
Кадмий Cd	$CdH = Cd + H^+ + \bar{e}$	—2,417
	$Cd + S^{2-} = CdS + 2\bar{e}$	—1,24
	$Cd + 4CN^- = [Cd(CN)_4]^{2-} + 2\bar{e}$	—1,09
	$Cd + 4NH_3 = [Cd(NH_3)_4]^{2+} + 2\bar{e}$	—0,61
	$Cd = Cd^{2+} + 2\bar{e}$	—0,403
	$Cd + 2H_2O = Cd(OH)_2 + 2H^+ + 2\bar{e}$	+0,005
	$Cd + H_2O = CdO + 2H^+ + 2\bar{e}$	+0,063
Калий K	$K = K^+ + \bar{e}$	—2,924
Кальций Ca	$Ca + 2OH^- = Ca(OH)_2 + 2\bar{e}$	—3,03
	$Ca = Ca^{2+} + 2\bar{e}$	—2,866
Кислород O	$O + H_2O = O_2 + 2H^+ + 2\bar{e}$	+0,037
	$HO_2^- = O_2 + H^+ + 2\bar{e}$	+0,338
	$4OH^- = O_2 + 2H_2O + 4\bar{e}$	+0,401
	$H_2O_2 = O_2 + 2H^+ + 2\bar{e}$	+0,682
	$2H_2O = O_2 + 4H^+ + 4\bar{e}$	+1,228
	$3H_2O = O_3 + 6H^+ + 6\bar{e}$	+1,511
	$OH^- + H_2O = HO_2^- + 2H^+ + 2\bar{e}$	+1,706
	$2H_2O = H_2O_2 + 2H^+ + 2\bar{e}$	+1,776
	$O_2 + H_2O = O_3 + 2H^+ + 2\bar{e}$	+2,076
	$H_2O = O + 2H^+ + 2\bar{e}$	+2,421
Кобальт Co	$Co + S^{2-} = \beta\text{-}CoS + 2\bar{e}$	—1,07
	$Co + S^{2-} = \alpha\text{-}CoS + 2\bar{e}$	—0,90
	$[Co(CN)_6]^{4-} = [Co(CN)_6]^{3-} + \bar{e}$	—0,83
	$Co + CO_3^{2-} = CoCO_3 + 2\bar{e}$	—0,64
	$Co + 6NH_3 = [Co(NH_3)_6]^{2+} + 2\bar{e}$	—0,42
	$Co = Co^{2+} + 2\bar{e}$	—0,277
	$Co + 2H_2O = Co(OH)_2 + 2H^+ + 2\bar{e}$	+0,095
	$Co + H_2O = CoO + 2H^+ + 2\bar{e}$	+0,166
	$Co + 2H_2O = HCoO_2^- + 3H^+ + 2\bar{e}$	+0,659
	$Co^{2+} + 2H_2O = CoO_2 + 4H^+ + \bar{e}$	+1,416
	$Co^{2+} + 2H_2O = CoO_2 + 4H^+ + 2\bar{e}$	+1,612
	$Co^{2+} = Co^{3+} + \bar{e}$	+1,808

Название и символ элемента	Электродный процесс	Стандартный электродный потенциал E_0, *в*
Кремний Si	$Si + 6F^- = SiF_6^{2-} + 4\bar{e}$	—1,2
	$Si + 2H_2O = \underset{\text{кварц.}}{SiO_2} + 4H^+ + 4\bar{e}$	—0,857
	$Si + 3H_2O = \underset{\text{тв.}}{H_2SiO_3} + 4H^+ + 4\bar{e}$	—0,807
	$Si + 3H_2O = \underset{\text{водн.}}{H_2SiO_3} + 4H^+ + 4\bar{e}$	—0,789
	$Si + 3H_2O = SiO_3^{2-} + 6H^+ + 4\bar{e}$	—0,455
	$SiH_4 = Si + 4H^+ + 4\bar{e}$	+0,102
Лантан La	$La = La^{3+} + 3\bar{e}$	—2,522
	$2La + 3H_2O = La_2O_3 + 6H^+ + 6\bar{e}$	—1,856
Литий Li	$Li = Li^+ + \bar{e}$	—3,045
Лютеций Lu	$Lu = Lu^{3+} + 3\bar{e}$	—2,255
	$2Lu + 3H_2O = Lu_2O_3 + 6H^+ + 6\bar{e}$	—1,892
Магний Mg	$Mg = Mg^{2+} + 2\bar{e}$	—2,363
	$Mg + 2H_2O = Mg(OH)_2 + 2H^+ + 2\bar{e}$	—1,862
Марганец Mn	$Mn + CO_3^{2-} = MnCO_3 + 2\bar{e}$	—1,48
	$Mn = Mn^{2+} + 2\bar{e}$	—1,179
	$Mn + 2H_2O = Mn(OH)_2 + 2H^+ + 2\bar{e}$	—0,727
	$[Mn(CN)_6]^{4-} = [Mn(CN)_6]^{3-} + \bar{e}$	—0,22
	$MnO_4^{2-} = MnO_4^- + \bar{e}$	+0,564
	$MnO_2 + 4OH^- = MnO_4^{2-} + 2H_2O + 3\bar{e}$	+0,6
	$Mn^{2+} + 2H_2O = MnO_2 + 4H^+ + 2\bar{e}$	+1,228
	$2Mn^{2+} + 3H_2O = Mn_2O_3 + 6H^+ + 2\bar{e}$	+1,443
	$Mn^{2+} + 4H_2O = MnO_4^- + 8H^+ + 5\bar{e}$	+1,507
	$Mn^{2+} = Mn^{3+} + \bar{e}$	+1,509
	$MnO_2 + 2H_2O = MnO_4^- + 4H^+ + 3\bar{e}$	+1,692
	$MnO_2 + 2H_2O = MnO_4^{2-} + 4H^+ + 2\bar{e}$	+2,257
Медь Cu	$CuH = Cu + H^+ + \bar{e}$	—2,775
	$2Cu + S^{2-} = Cu_2S + 2\bar{e}$	—0,93
	$Cu + S^{2-} = CuS + 2\bar{e}$	—0,79
	$Cu + 2CN^- = [Cu(CN)_2]^- + \bar{e}$	—0,43
	$Cu + SCN^- = CuSCN + \bar{e}$	—0,27
	$Cu + I^- = CuI + \bar{e}$	—0,185

Продолжение

Название и символ элемента	Электродный процесс	Стандартный электродный потенциал E_0, *в*
Медь Cu	$Cu + 2NH_3 = [Cu(NH_3)_2]^+ + \bar{e}$	—0,12
	$Cu + 4NH_3 = [Cu(NH_3)_4]^{2+} + 2\bar{e}$	—0,05
	$Cu + 2I^- = CuI_2^- + \bar{e}$	+0,00
	$Cu + Br^- = CuBr + \bar{e}$	+0,03
	$Cu + Cl^- = CuCl + \bar{e}$	+0,137
	$Cu^+ = Cu^{2+} + \bar{e}$	+0,153
	$Cu_2O + 2H^+ = 2Cu^{2+} + H_2O + 2\bar{e}$	+0,203
	$Cu = Cu^{2+} + 2\bar{e}$	+0,337
	$2Cu + H_2O = Cu_2O + 2H^+ + 2\bar{e}$	+0,471
	$Cu = Cu^+ + \bar{e}$	+0,520
	$CuCl = Cu^{2+} + Cl^- + \bar{e}$	+0,538
	$Cu + H_2O = CuO + 2H^+ + 2\bar{e}$	+0,570
	$Cu + 2H_2O = Cu(OH)_2 + 2H^+ + 2\bar{e}$	+0,609
	$CuBr = Cu^{2+} + Br^- + \bar{e}$	+0,640
	$Cu_2O + H_2O = 2CuO + 2H^+ + 2\bar{e}$	+0,669
	$CuI = Cu^{2+} + I^- + \bar{e}$	+0,86
	$CuCN = Cu^{2+} + CN^- + \bar{e}$	+1,12
	$Cu + 2H_2O = HCuO_2^- + 3H^+ + 2\bar{e}$	+1,127
	$Cu + 2H_2O = CuO_2^{2-} + 4H^+ + 2\bar{e}$	+1,515
Молибден Mo	$MoO_2 + 2H_2O = H_2MoO_4 + 2H^+ + 2\bar{e}$ (тв.)	—1,091
	$Mo = Mo^{3+} + 3\bar{e}$	—0,200
	$Mo + 2H_2O = MoO_2 + 4H^+ + 4\bar{e}$	—0,072
	$Mo + 4H_2O = MoO_4^{2-} + 8H^+ + 6\bar{e}$	+0,154
	$MoO_2 + H_2O = MoO_3 + 2H^+ + 2\bar{e}$	+0,320
	$MoO_2 + 2H_2O = MoO_4^{2-} + 4H^+ + 2\bar{e}$	+0,606
	$[Mo(CN)_8]^{4-} = [Mo(CN)_8]^{3-} + \bar{e}$	+0,73
Мышьяк As	$As + 2S^{2-} = AsS_2^- + 3\bar{e}$	—0,8
	$AsH_3 = As + 3H^+ + 3\bar{e}$	—0,608
	$2As + 3H_2O = As_2O_3 + 6H^+ + 6\bar{e}$	+0,234
	$As + H_2O = AsO^+ + 2H^+ + 3\bar{e}$	+0,254
	$AsO^+ + 3H_2O = H_3AsO_4 + 3H^+ + 2\bar{e}$	+0,550
	$HAsO_2 + 2H_2O = H_3AsO_4 + 2H^+ + 2\bar{e}$	+0,560
	$As + 4H_2O = AsO_4^{3-} + 8H^+ + 5\bar{e}$	+0,648
Натрий Na	$Na = Na^+ + \bar{e}$	—2,714

Название и символ элемента	Электродный процесс	Стандартный электродный потенциал E_0, *в*
Неодим Nd	$Nd = Nd^{3+} + 3\bar{e}$	—2,431
	$2Nd + 3H_2O = Nd_2O_3 + 6H^+ + 6\bar{e}$	—1,811
Нептуний Np	$Np = Np^{3+} + 3\bar{e}$	—1,856
	$2Np + 3H_2O = Np_2O_3 + 6H^+ + 6\bar{e}$	—1,420
	$Np_2O_3 + H_2O = 2NpO_2 + 2H^+ + 2\bar{e}$	—0,962
	$Np_2O_3 + 5H_2O = 2Np(OH)_4 + 2H^+ + 2\bar{e}$	—0,982
	$Np^{3+} = Np^{4+} + \bar{e}$	+0,152
	$Np^{3+} + 2H_2O = NpO_2 + 4H^+ + \bar{e}$	+0,337
	$Np^{3+} + 4H_2O = Np(OH)_4 + 4H^+ + \bar{e}$	+0,391
	$Np^{3+} + 2H_2O = NpO_2^+ + 4H^+ + 2\bar{e}$	+0,451
	$Np(OH)_4 = NpO_2^+ + 2H_2O + \bar{e}$	+0,530
	$NpO_2 = NpO_2^+ + \bar{e}$	+0,564
	$Np^{4+} + 2H_2O = NpO_2^+ + 4H^+ + \bar{e}$	+0,749
	$NpO_2^+ = NpO_2^{2+} + \bar{e}$	+1,149
	$2Np(OH)_4 = Np_2O_5 + 3H_2O + 2H^+ + 2\bar{e}$	+1,219
	$2NpO_2 + H_2O = Np_2O_5 + 2H^+ + 2\bar{e}$	+1,253
	$Np_2O_5 + H_2O = 2NpO_3 + 2H^+ + 2\bar{e}$	+1,310
	$NpO_2^+ + H_2O = NpO_3 + 2H^+ + \bar{e}$	+1,998
Никель Ni	$Ni + S^{2-} = \gamma\text{-}NiS + 2\bar{e}$	—0,99
		—1,04
	$Ni + S^{2-} = \alpha\text{-}NiS + 2\bar{e}$	—0,83
	$[Ni(CN)_4]^{3-} = [Ni(CN)_4]^{2-} + \bar{e}$	—0,82
	$Ni + 6NH_3 = [Ni(NH_3)_6]^{2+} + 2\bar{e}$ (водн.)	—0,49
	$Ni + CO_3^{2-} = NiCO_3 + 2\bar{e}$	—0,45
	$Ni = Ni^{2+} + 2\bar{e}$	—0,250
	$Ni + 2H_2O = Ni(OH)_2 + 2H^+ + 2\bar{e}$	+0,110
	$Ni + H_2O = NiO + 2H^+ + 2\bar{e}$	+0,116
	$Ni + 2H_2O = HNiO_2^- + 3H^+ + 2\bar{e}$	+0,648
	$3NiO + H_2O = Ni_3O_4 + 2H^+ + 2\bar{e}$	+0,897
	$2Ni_3O_4 + H_2O = 3Ni_2O_4 + 2H^+ + 2\bar{e}$	+1,305
	$Ni_2O_3 + H_2O = 2NiO_2 + 2H^+ + 2\bar{e}$	+1,434
	$Ni^{2+} + 2H_2O = NiO_2 + 4H^+ + 2\bar{e}$	+1,593
Ниобий Nb	$Nb = Nb^{3+} + 3\bar{e}$	—1,1
	$Nb + H_2O = NbO + 2H^+ + 2\bar{e}$	—0,733
	$NbO + H_2O = NbO_2 + 2H^+ + 2\bar{e}$	—0,625
	$2NbO_2 + H_2O = Nb_2O_5 + 2H^+ + 2\bar{e}$	—0,289

Продолжение

Название и символ элемента	Электродный процесс	Стандартный электродный потенциал E_0, *в*
Олово Sn	$SnH_4 = Sn + 4H^+ + 4\bar{e}$	—1,074
	$Sn + S^{2-} = SnS + 2\bar{e}$	—0,94
	$Sn + 6F^- = SnF_6^{2-} + 4\bar{e}$	—0,25
	$Sn = Sn^{2+} + 2\bar{e}$	—0,136
	$SnO + H_2O = SnO_2 + 2H^+ + 2\bar{e}$	—0,108
	$Sn + 2H_2O = SnO_2 + 4H^+ + 4\bar{e}$	—1,106
	$Sn + H_2O = SnO + 2H^+ + 2\bar{e}$	—0,104
	$Sn + 2H_2O = Sn(OH)_2 + 2H^+ + 2\bar{e}$	—0,091
	$Sn + 4H_2O = Sn(OH)_4 + 4H^+ + 4\bar{e}$	—0,008
	$Sn^{2+} = Sn^{4+} + 2\bar{e}$	+0,151
	$Sn + 2H_2O = HSnO_2^- + 3H^+ + 2\bar{e}$	+0,333
	$HSnO_2^- + H_2O = SnO_3^{2-} + 3H^+ + 2\bar{e}$	+0,374
Осмий Os	$Os + 4OH^- = OsO_2 + 2H_2O + 4\bar{e}$	—0,15
	$Os + 9OH^- = HOsO_5^- + 4H_2O + 8\bar{e}$	+0,02
	$OsO_2 + 4OH^- = OsO_4^{2-} + 2H_2O + 2\bar{e}$	+0,1
	$OsO_4^{2-} + OH^- = HOsO_5^- + 2\bar{e}$	+0,3
	$Os + 4H_2O = OsO_4 + 8H^+ + 8\bar{e}$	+0,85
	$OsO_2 + 2H_2O = OsO_4 + 4H^+ + 4\bar{e}$	+0,96
	$OsCl^{2-} + 4H_2O = OsO_4 + 8H^+ + Cl^- + 4\bar{e}$	+1,00
Палладий Pd	$[PdI_4]^{2-} + 2I^- = [PdI_6]^{2-} + 2\bar{e}$	+0,482
	$Pd + 4Cl^- = [PdCl_4]^{2-} + 2\bar{e}$	+0,623
	$Pd + H_2O = PdO + 2H^+ + 2e$	+0,896
	$Pd = Pd^{2+} + 2\bar{e}$	+0,987
	$[PdBr_4]^{2-} + 2Br^- = [PdBr_6]^{2-} + 2\bar{e}$	+0,993
	$PdO + H_2O = PdO_2 + 2H^+ + 2\bar{e}$	+1,283
	$[PdCl_4]^{2-} + 2Cl^- = [PdCl_6]^{2-} + 2\bar{e}$	+1,288
	$PdO_2 + H_2O = PdO_3 + 2H^+ + 2\bar{e}$	+2,030
Платина Pt	$Pt + S^{2-} = PtS + 2\bar{e}$	—0,95
	$PtS + S^{2-} = PtS_2 + 2\bar{e}$	—0,64
	$Pt + 2OH^- = Pt(OH)_2 + 2\bar{e}$	+0,15
	$[PtI_4]^{2-} + 2I^- = [PtI_6]^{2-} + 2\bar{e}$	+0,393
	$[Pt(SCN)_4]^{2-} + 2SCN^- = [Pt(SCN)_6]^{2-} + 2\bar{e}$	+0,468
	$Pt + 4Br^- = [PtBr_4]^{2-} + 2\bar{e}$	+0,58
	$Pt + 4Cl^- = [PtCl_4]^{2-} + 2\bar{e}$	+0,73
	$Pt + 2H_2O = Pt(OH)_2 + 2H^+ + 2\bar{e}$	+0,980
	$Pt(OH)_2 = PtO_2 + 2H^+ + 2\bar{e}$	+1,045
	$Pt = Pt^{2+} = 2\bar{e}$	+1,188
	$PtO_2 + H_2O = PtO_3 + 2H^+ + 2\bar{e}$	+2,000

Продолжение

Название и символ элемента	Электродный процесс	Стандартный электродный потенциал E_0, в
Плутоний Pu	$Pu = Pu^{3+} + 3\bar{e}$	—2,031
	$2Pu + 3H_2O = Pu_2O_3 + 6H^+ + 6H^+ + 6\bar{e}$	—1,592
	$Pu_2O_3 + H_2O = 2PuO_2 + 2H^+ + 2\bar{e}$	—0,455
	$Pu_2O_3 + 5H_2O = 2Pu(OH)_4 + 2H^+ + 2\bar{e}$	—0,135
	$Pu^{3+} + 2H_2O = PuO_2 + 4H^+ + \bar{e}$	+0,862
	$PuO_2^+ = PuO_2^{2+} + \bar{e}$	+0,928
	$Pu(OH)_4 = PuO_2^{2+} + 2H_2O + 2\bar{e}$	+0,935
	$Pu^{3+} = Pu^{4+} + \bar{e}$	+0,967
	$Pu^{3+} + 2H_2O = PuO_2^{2+} + 4H^+ + 3\bar{e}$	+1,017
	$Pu^{4+} + 2H_2O = PuO_2^{2+} + 4H^+ + 2\bar{e}$	+1,042
	$Pu_2O_5 + H_2O = 2PuO_3 + 2H^+ + 2\bar{e}$	+1,062
	$PuO_2 = PuO_2^{2+} + 2\bar{e}$	+1,095
	$Pu^{4+} + 2H_2O = PuO_2^+ + 4H^+ + \bar{e}$	+1,157
	$Pu^{3+} + 4H_2O = Pu(OH)_4 + 4H^+ + \bar{e}$	+1,182
	$Pu(OH)_4 = PuO_3 + H_2O + 2H^+ + 2\bar{e}$	+1,325
	$PuO_2 + H_2O = PuO_3 + 2H^+ + 2\bar{e}$	+1,485
	$2Pu(OH)_4 = Pu_2O_5 + 3H_2O + 2H^+ + 2\bar{e}$	+1,588
	$2PuO_2 + H_2O = Pu_2O_5 + 2H^+ + 2\bar{e}$	+1,908
Полоний Po	$Po + 6OH^- = PoO_2^{2-} + 3H_2O + 4\bar{e}$	—0,5
	$Po = Po^{2+} + 2\bar{e}$	+0,65
	$Po^{2+} + 2H_2O = PoO_2 + 4H^+ + 2\bar{e}$	~+0,8
Празеодим Pr	$Pr = Pr^{3+} + 3\bar{e}$	—2,462
	$2Pr + 3H_2O = Pr_2O_3 + 6H^+ + 6\bar{e}$	—1,829
	$Pr_2O_3 + H_2O = 2PrO_2 + 2H^+ + 2\bar{e}$	+0,863
	$Pr(OH)_3 = PrO_2 + H_2O + H^+ + \bar{e}$	+1,431
Прометий Pm	$Pm = Pm^{3+} + 3\bar{e}$	—2,423
	$Pm + 3H_2O = Pm(OH)_3 + 3H^+ + 3\bar{e}$	—2,008
Протактиний Pa	$Pa + 2H_2O = PaO_2^+ + 4H^+ + 5\bar{e}$	~—1,0
Радий Ra	$Ra = Ra^{2+} + 2\bar{e}$	—2,92

Продолжение

Название и символ элемента	Электродный процесс	Стандартный электродный потенциал E_0, *в*
Рений Re	$Re^{3+} + 2H_2O = ReO_2 + 4H^+ + \bar{e}$	+0,157
	$Re = Re^{3+} + 3\bar{e}$	+0,300
	$Re^{3+} + 4H_2O = ReO_4^- + 8H^+ + 4\bar{e}$	+0,422
	$ReO_2 + 2H_2O = ReO_4^- + 4H^+ + 3\bar{e}$	+0,510
	$Re^{3+} + 4H_2O = ReO_4^{2-} + 8H^+ + 3\bar{e}$	+0,795
Родий Rh	$Rh + 6Cl^- = [RhCl_6]^{3-} + 3\bar{e}$	+0,44
	$2Rh + 3H_2O = Rh_2O_3 + 6H^+ + 6\bar{e}$	+0,87
	$Rh^{3+} + H_2O = RhO^{2+} + 2H^+ + \bar{e}$	+1,4
	$RhO^{2+} + 3H_2O = RhO_4^{2-} + 6H^+ + 2\bar{e}$	+1,46
Ртуть Hg	$HgH = Hg + H^+ + \bar{e}$	—2,281
	$Hg + S^{2-} = HgS + 2\bar{e}$	—0,75
	$Hg + 4CN^- = [Hg(CN)_4]^{2-} + 2\bar{e}$	—0,37
	$2Hg + 2I^- = Hg_2I_2 + 2\bar{e}$	—0,041
	$Hg + 4I^- = HgI_4 + 4\bar{e}$	—0,04
	$2Hg + 2Br^- = Hg_2Br_2 + 2\bar{e}$	+0,140
	$Hg + 4Br^- = [HgBr_4]^{2-} + 2\bar{e}$	+0,21
	$2Hg + 2Cl^- = Hg_2Cl_2 + 2\bar{e}$	+0,2676
	$Hg + 4Cl^- = [HgCl_4]^{2-} + 2\bar{e}$	+0,48
	$2Hg + SO_4^{2-} = Hg_2SO_4 + 2\bar{e}$	+0,615
	$2Hg = Hg_2^{2+} + 2\bar{e}$	+0,789
	$Hg = Hg^{2+} + 2\bar{e}$	+0,850
	$Hg_2^{2+} = 2Hg^{2+} + 2\bar{e}$	+0,920
	$Hg + H_2O = HgO + 2H^+ + 2\bar{e}$	+0,926
	$Hg + 2H_2O = Hg(OH)_2 + 2H^+ + 2\bar{e}$	+1,034
Рубидий Rb	$Rb = Rb^+ + \bar{e}$	—2,925
Рутений Ru	$Ru + 4OH^- = \underset{\text{крист.}}{RuO_2} + 2H_2O + 4\bar{e}$	—0,04
	$RuO_4^{2-} = RuO_4^- + \bar{e}$	+0,6
	$Ru + 3Cl^- = RuCl_3 + 3\bar{e}$	+0,68
	$Pu + 2H_2O = \underset{\text{крист.}}{RuO_2} + 4H^+ + 4\bar{e}$	+0,79
Самарий Sm	$Sm = Sm^{3+} + 3\bar{e}$	—3,121
	$Sm^{2+} = Sm^{3+} + \bar{e}$	—1,000

Продолжение

Название и символ элемента	Электродный процесс	Стандартный электродный потенциал E_0, в
Свинец Pb	$PbH_2 = Pb + 2H^+ + 2\bar{e}$	—1,507
	$Pb + S^{2-} = PbS + 2\bar{e}$	—0,98
	$Pb + CO_3^{2-} = PbCO_3 + 2\bar{e}$	—0,506
	$Pb + 2I^- = PbI_2 + 2\bar{e}$	—0,365
	$Pb + SO_4^{2-} = PbSO_4 + 2\bar{e}$	—0,356
	$Pb + 2Br^- = PbBr_2 + 2\bar{e}$	—0,280
	$Pb + 2Cl^- = PbC_2 + 2\bar{e}$	—0,268
	$Pb = Pb^{2+} + 2\bar{e}$	—0,126
	$Pb + H_2O = \underset{\text{кр.}}{PbO} + 2H^+ + 2\bar{e}$	+0,248
	$Pb + 2H_2O = Pb(OH)_2 + 2H^+ + 2\bar{e}$	+0,277
	$Pb + 2H_2O = HPbO_2^- + 3H^+ + 2\bar{e}$	+0,702
	$3\underset{\text{кр.}}{PbO} + H_2O = Pb_3O_4 + 2H^+ + 2\bar{e}$	+0,972
	$Pb_3O_4 + 2H_2O = 3PbO_2 + 4H^+ + 2\bar{e}$	+1,127
	$Pb^{2+} + 2H_2O = PbO_2 + 4H^+ + 2\bar{e}$	+1.449
	$HPbO_2^- + H_2O = PbO_3^{2-} + 3H^+ + 2\bar{e}$	+1,547
	$PbSO_4 + 2H_2O = PbO_2 + SO_4^{2-} + 4H^+ + 2\bar{e}$	+1,685
	$Pb^{2+} = Pb^{4+} + 2\bar{e}$	+1,694
	$\underset{\text{кр.}}{PbO} + 2H_2O = PbO_3^{2-} + 4H^+ + 2\bar{e}$	+2,001
	$Pb_3O_4 + 5H_2O = 3PbO_3^{2-} + 10H^+ + 4\bar{e}$	+2,515
Селен Se	$Se^{2-} = Se + 2\bar{e}$	—0,92
	$H_2Se = Se + 2H^+ + 2\bar{e}$	—0,40
	$Se + 6OH^- = SeO_3^{2-} + 3H_2O$	—0,366
	$SeO_3^{2-} + 2OH^- = SeO_4^{2-} + H_2O$	+0,05
	$Se + 3H_2O = H_2SeO_3 + 4H^+ + 4\bar{e}$	+0,741
	$2Se + 2Cl^- = Se_2Cl_2 + 2\bar{e}$	+1,1
	$H_2SeO_3 + 2H_2O = SeO_4^{2-} + 4H^+$	+1,15
Сера S	$SO_3^{2-} + 2OH^- = SO_4^{2-} + H_2O + 2\bar{e}$	—0,93
	$2S^{2-} = S_2^{2-} + 2\bar{e}$	—0,524
	$3S_2^{2-} = 2S_3^{2-} + 2\bar{e}$	—0,506
	$S^{2-} = S + 2\bar{e}$	—0,48
		—0,51
	$4S_3^{2-} = 3S_4^{2-} + 2\bar{e}$	—0,478
	$S_2^{2-} = 2S + 2\bar{e}$	—0,476
	$HS^- = S + H^+ + 2\bar{e}$	—0,065
	$2S^{2-} + 3H_2O = S_2O_3^{2-} + 6H^+ + 8\bar{e}$	—0,006

Продолжение

Название и символ элемента	Электродный процесс	Стандартный электродный потенциал E_0, в
Сера S	$5HS^- = S_5^{2-} + 5H^+ + 8\bar{e}$	+0,003
	$2SO_3^{2-} = S_2O_3^{2-} + 2\bar{e}$	+0,026
	$4HS^- = S_4^{2-} + 4H^+ + 6\bar{e}$	+0,033
	$3HS^- = S_3^{2-} + 3H^+ + 4\bar{e}$	+0,097
	$S^{2-} + 4H_2O = SO_4^{2-} + 8H^+ + 8\bar{e}$	+0,149
	$H_2S_{\text{газ}} = S + 2H^+ + 2\bar{e}$	+0,171
	$H_2SO_3 + H_2O = SO_4^{2-} + 4H^+ + 2\bar{e}$	+0,17
	$S^{2-} + 3H_2O = SO_3^{2-} + 6H^+ + 6\bar{e}$	+0,231
	$H_2S + 4H_2O = HSO_4^- + 9H^+ + 8\bar{e}$	+0,289
	$2HS^- = S_2^{2-} + 2H^+ + 2\bar{e}$	+0,298
	$H_2S + 4H_2O = SO_4^{2-} + 10H^+ + 8\bar{e}$	+0,303
	$H_{2\text{газ}}S + 4H_2O = SO_4^{2-} + 10H^+ + 8\bar{e}$	+0,311
	$S + 4H_2O = SO_4^{2-} + 8H^+ + 6\bar{e}$	+0,357
	$S_2O_4^{2-} + 2H_2O = 2SO_3^{2-} + 4H^+ + 2\bar{e}$	+0,416
	$S + 3H_2O = H_2SO_3 + 4H^+ + 4\bar{e}$	+0,449
	$S + 2H_2O = SO_{2\text{газ}} + 4H^+ + 4\bar{e}$	+0,451
	$S_2O_3^{2-} + 3H_2O = 2SO_3^{2-} + 6H^+ + 4\bar{e}$	+0,705
	$S + H_2O = SO_{\text{газ}} + 2H^+ + 2\bar{e}$	+1,507
	$2SO_4^{2-} = S_2O_4^{2-} + 2\bar{e}$	+2,010
Серебро Ag	$2Ag + S^{2-} = \alpha\text{-}Ag_2S + 2\bar{e}$	—0,69
	$Ag + 2CN^- = [Ag(CN)_2]^- + \bar{e}$	—0,31
	$Ag + I^- = AgI + \bar{e}$	—0,152
	$Ag + CN^- = AgCN + \bar{e}$	—0,017
	$Ag + 2S_2O_3^{2-} = [Ag(S_2O_3)_2]^{3-} + \bar{e}$	+0,01
	$Ag + Br^- = AgBr + \bar{e}$	+0,03
	$Ag + SCN^- = AgSCN + \bar{e}$	+0,09
	$4Ag + [Fe(CN)_6]^{4-} = Ag_4[Fe(CN)_6] + 4\bar{e}$	+0,194
	$Ag + Cl^- = AgCl + \bar{e}$	+0,222
	$Ag + N_3^- = AgN_3 + \bar{e}$	+0,292
	$Ag + IO_3^- = AgIO_3 + \bar{e}$	+0,35
	$Ag + 2NH_{3\text{водн.}} = [Ag(NH_3)_2]^+ + \bar{e}$	+0,373
	$Ag + CNO^- = AgCNO + \bar{e}$	+0,41
	$Ag + 2SO_3^{2-} = [Ag(SO_3)_2]^{3-} + \bar{e}$	+0,43
	$2Ag + CrO_4^{2-} = Ag_2CrO_4 + 2\bar{e}$	+0,446
	$2Ag + C_2O_4^{2-} = Ag_2C_2O_4 + 2\bar{e}$	+0,472
	$Ag + BrO_3^- = AgBrO_3 + \bar{e}$	+0,55

Название и символ элемента	Электродный процесс	Стандартный электродный потенциал E_0, в
Серебро Ag	$Ag + NO_2^- = AgNO_2 + \bar{e}$	+0,562
	$Ag + CH_3COO^- = AgCH_3COO + \bar{e}$	+0,643
	$Ag = Ag^+ + \bar{e}$	+0,799
	$2Ag + H_2O = Ag_2O + 2H^+ + 2\bar{e}$	+1,173
	$Ag_2O + H_2O = 2AgO + 2H^+ + 2\bar{e}$	+1,398
	$2AgO + H_2O = Ag_2O_3 + 2H^+ + 2\bar{e}$	+1,569
	$2Ag^+ + 3H_2O = Ag_2O_3 + 6H^+ + 4\bar{e}$	+1,670
	$Ag^+ + H_2O = AgO^+ + 2H^+ + 2\bar{e}$	+1,998
	$Ag + H_2O = AgO^- + 2H^+ + \bar{e}$	+2,220
Скандий Sc	$Sc = Sc^{3+} + 3\bar{e}$	—2,077
	$Sc + 3H_2O = Sc(OH)_3 + 3H^+ + 3\bar{e}$	—1,784
	$2Sc + 3H_2O = Sc_2O_3 + 6H^+ + 6\bar{e}$	—1,591
Стронций Sr	$Sr = Sr^{2+} + 2\bar{e}$	—2,888
Сурьма Sb	$SbS_2^- + 2S^{2-} = SbS_4^{3-} + 2\bar{e}$	—0,6
	$SbH_3 = Sb + 3H^+ + 3\bar{e}$ (газ)	—0,510
	$2Sb + 3H_2O = Sb_2O_3 + 6H^+ + 6\bar{e}$	+0,152
	$Sb + H_2O = SbO^+ + 2H^+ + 3\bar{e}$	+0,212
	$SbO_2^- + H_2O = SbO_3^- + 2H^+ + 2\bar{e}$	+0,353
	$Sb + 2H_2O = SbO_2^- + 4H^+ + 3\bar{e}$	+0,446
	$Sb_2O_3 + 2H_2O = Sb_2O_5 + 4H^+ + 4\bar{e}$	+0,671
	$SbO^+ + H_2O = SbO_2^+ + 2H^+ + 2\bar{e}$	+0,720
Таллий Tl	$2Tl + S^{2-} = Tl_2S + 2\bar{e}$	—0,93
	$Tl + I^- = TlI + \bar{e}$	—0,753
	$Tl + Br^- = TlBr + \bar{e}$	—0,658
	$Tl + Cl^- = TlCl + \bar{e}$	—0,557
	$Tl = Tl^+ + \bar{e}$	—0,336
	$TlOH_{тв.} + 2OH^- = Tl(OH)_{3\,тв.} + 2\bar{e}$	—0,05
	$Tl + H_2O = TlOH_{тв.} + H^+ + \bar{e}$	+0,778
	$Tl^+ = Tl^{3+} + 2\bar{e}$	+1,252
Тантал Ta	$2Ta + 5H_2O = Ta_2O_5 + 10H^+ + 10\bar{e}$	—0,750

Продолжение

Название и символ элемента	Электродный процесс	Стандартный электродный потенциал E_0, в
Теллур Te	$Te^{2-} = Te + 2\bar{e}$	—1,14
	$Te_2^{2-} = 2Te + 2\bar{e}$	—0,84
	$\underset{\text{газ}}{H_2Te} = Te + 2H^+ + 2\bar{e}$	—0,72
	$Te + 6OH^- = TeO_3^{2-} + 3H_2O + 4\bar{e}$	—0,57
	$Te + 2H_2O = \underset{\text{тв.}}{TeO_2} + 4H^+ + 4\bar{e}$	+0,529
	$Te + 6Cl^- = TeCl_6 + 6\bar{e}$	+0,55
	$Te + 2H_2O = TeOOH^+ + 3H^+ + 4\bar{e}$	+0,559
	$Te = Te^{4+} + 4\bar{e}$	+0,568
	$TeO_3^{2-} + H_2O = TeO_4^{2-} + 2H^+ + 2\bar{e}$	+0,892
	$TeO_2 + 4H_2O = \underset{\text{тв.}}{H_6TeO_6} + 2H^+ + 2\bar{e}$	+1,02
Тербий Tb	$Tb = Tb^{3+} + 3\bar{e}$	—2,391
	$Tb + 3H_2O = Tb(OH)_3 + 3H^+ + 3\bar{e}$	—1,999
Технеций Tc	$Tc^{2+} + 2H_2O = TcO_2 + 4H^+ + 2\bar{e}$	+0,144
	$Tc + 2H_2O = TcO_2 + 4H^+ + 4\bar{e}$	+0,272
	$Tc = Tc^{2+} + 2\bar{e}$	+0,400
	$Tc^{2+} + 4H_2O = TcO_4^- + 8H^+ + 5\bar{e}$	+0,500
	$TcO_3 + H_2O = TcO_4^- + 2H^+ + \bar{e}$	+0,700
	$TcO_2 + 2H_2O = TcO_4^- + 4H^+ + 3\bar{e}$	+0,738
	$TcO_2 + H_2O = TcO_3 + 2H^+ + 2\bar{e}$	+0,757
Титан Ti	$Ti = Ti^{2+} + 2\bar{e}$	—1,630
	$Ti + H_2O = TiO + 2H^+ + 2\bar{e}$	—1,306
	$Ti + 6F^- = TiF_6^{2-} + 4\bar{e}$	—1,19
	$Ti^{3+} + 2H_2O = \underset{\text{рутил}}{TiO_2} + 4H^+ + \bar{e}$	—0,666
	$Ti^{2+} + 2H_2O = \underset{\text{рутил}}{TiO_2} + 4H^+ + 2\bar{e}$	—0,502
	$2Ti^{2+} + 3H_2O = Ti_2O_3 + 6H^+ + 2\bar{e}$	—0,478
	$Ti^{2+} = Ti^{3+} + \bar{e}$	—0,368
	$Ti^{2+} + H_2O = TiO^{2+} + H^+ + 2\bar{e}$	—0,135
	$Ti^{3+} + H_2O = TiO^{2+} + 2H^+ + \bar{e}$	+0,100
	$TiO^{2+} + H_2O = TiO_2^{2+} + 2H^+ + 2\bar{e}$	+1,800
	$\underset{\text{рутил}}{TiO_2} = TiO_2^{2+} + 2\bar{e}$	+2,182

Название и символ элемента	Электродный процесс	Стандартный электродный потенциал E_0, *в*
Торий Th	$Th = Th^{4+} + 4\bar{e}$	—1,899
	$Th + 2H_2O = ThO_2 + 4H^+ + 4\bar{e}$	—1,789
	$Th + 4H_2O = Th(OH)_4 + 4H^+ + 4\bar{e}$	—1,650
Тулий Tu	$Tu = Tu^{3+} + 3\bar{e}$	—2,278
	$Tu + 3H_2O = Tu(OH)_3 + 3H^+ + 3\bar{e}$	—1,913
Углерод C	$H_2C_2O_4 + 2H_2O = 2H_2CO_3 + 2H^+ + 2\bar{e}$	—0,386
	$HCO_2H + H_2O = H_2CO_3 + 2H^+ + 2\bar{e}$	—0,156
	$CH_4 = \underset{\text{графит}}{C} + 4H^+ + 4\bar{e}$	—0,132
	$HCOH + 2H_2O = H_2CO_3 + 4H^+ + 4\bar{e}$	—0,050
	$2HCO_2^- = C_2O_4^{2-} + 2H^+ + 2\bar{e}$	+0,013
	$CH_3OH + 2H_2O = H_2CO_3 + 6H^+ + 6\bar{e}$	+0,044
	$CH_3OH + H_2O = HCO_2H + 4H^+ + 4\bar{e}$	+0,145
	$HCOH + H_2O = HCO_2^- + 3H^+ + 2\bar{e}$	+0,167
	$HCOH + 2H_2O = CO_3^{2-} + 6H^+ + 4\bar{e}$	+0,197
	$CH_3OH + H_2O = HCO_2^- + 5H^+ + 4\bar{e}$	+0,199
	$\underset{\text{графит}}{C} + 2H_2O = \underset{\text{газ}}{CO_2} + 4H^+ + 4\bar{e}$	+0,207
	$CH_3OH + 2H_2O = CO_3^{2-} + 8H^+ + 6\bar{e}$	+0,209
	$HCO_2^- + H_2O = CO_3^{2-} + 3H^+ + 2\bar{e}$	+0,227
	$\underset{\text{графит}}{C} + 3H_2O = H_2CO_3 + 4H^+ + 4\bar{e}$	+0,228
	$CH_3OH = HCOH + 2H^+ + 2\bar{e}$	+0,232
	$C_2O_4^{2-} + 2H_2O = 2CO_3^{2-} + 4H^+ + 2\bar{e}$	+0,441
	$\underset{\text{графит}}{C} + 3H_2O = CO_3^{2-} + 6H^+ + 4\bar{e}$	+0,475
	$CH_4 + H_2O = CO + 6H^+ + 6\bar{e}$	+0,497
	$\underset{\text{графит}}{C} + H_2O = CO + 2H^+ + 2\bar{e}$	+0,518
Уран U	$U = U^{3+} + 3\bar{e}$	—1,798
	$U_2O_3 + H_2O = 2UO_2 + 2H^+ + 2\bar{e}$	—1,738
	$2UO + H_2O = U_2O_3 + 2H^+ + 2\bar{e}$	—1,163
	$U + 2H_2O = UO_2 + 4H^+ + 4\bar{e}$	—1,444
	$U + H_2O = UO + 2H^+ + 2\bar{e}$	—1,438
	$U_2O_3 + 5H_2O = 2U(OH)_4 + 2H^+ + 2\bar{e}$	—1,375
	$U + 4H_2O = U(OH)_4 + 4H^+ + 4\bar{e}$	—1,353
	$2U + 3H_2O = U_2O_3 + 6H^+ + 6\bar{e}$	—1,346
	$UH_3 = U^{3+} + 3H^+ + 6\bar{e}$	—0,772

Продолжение

Название и символ элемента	Электродный процесс	Стандартный электродный потенциал E_0, *в*
Уран U	$UH_3 + 2H_2O = UO_2 + 7H^+ + 7\bar{e}$	—0,716
	$UH_3 + 4H_2O = U(OH)_4 + 7H^+ + 7\bar{e}$	—0,664
	$U^{3+} = U^{4+} + \bar{e}$	—0,607
	$2UH_3 + 3H_2O = U_2O_3 + 12H^+ + 12\bar{e}$	—0,545
	$U^{3+} + H_2O = UOH^{3+} + H^+ + \bar{e}$	—0,538
	$UH_3 + H_2O = UO + 5H^+ + 5\bar{e}$	—0,422
	$U_3O_8 + 4H^+ = 3UO_2^{2+} + 2H_2O + 2\bar{e}$	—0,403
	$U^{3+} + 2H_2O = UO_2 + 4H^+ + \bar{e}$	—0,382
	$U^{3+} + 4H_2O = U(OH)_4 + 4H^+ + \bar{e}$	—0,019
	$U_3O_8 + 2H_2O = 3UO_3 \cdot H_2O + 2H^+ + 2\bar{e}$	+0,038
	$U(OH)_4 = UO_2^{2+} + 2H_2O + 2\bar{e}$	+0,040
	$UO_2^+ = UO_2^{2+} + \bar{e}$	+0,052
	$U(OH)_4 = UO_3 \cdot H_2O + 2H^+ + 2\bar{e}$	+0,186
	$UO_2 = UO_2^{2+} + 2\bar{e}$	+0,221
	$UOH^{3+} + H_2O = UO_2^{2+} + 3H^+ + 2\bar{e}$	+0,299
	$U^{4+} + 2H_2O = UO_2^{2+} + 4H^+ + 2\bar{e}$	+0,333
	$UO_2 + 2H_2O = UO_3 \cdot H_2O + 2H^+ + 2\bar{e}$	+0,368
	$U(OH)_4 = UO_3 + H_2O + 2H^+ + 2\bar{e}$	+0,475
	$3UO_2 + 2H_2O = U_2O_8 + 4H^+ + 4\bar{e}$	+0,533
	$UOH^{3+} + H_2O = UO_2^+ + 3H^+ + \bar{e}$	+0,546
	$U^{4+} + 2H_2O = UO_2^+ + 4H^+ + \bar{e}$	+0,612
	$UO_2 + H_2O = UO_3 + 2H^+ + 2\bar{e}$	+0,657
	$U_3O_8 + H_2O = 3UO_3 + 2H^+ + 2\bar{e}$	+0,904
Фосфор P	$P + 2OH^- = H_2PO_2^- + \bar{e}$	—2,05
	$H_2PO_2^- + 3OH^- = HPO_3^{2-} + 2H_2O + 2\bar{e}$	—1,57
	$PH_3 + 5OH^- = H_2PO_2^- + 3H_2O + 4\bar{e}$	—1,18
	$HPO_3^{2-} + 3OH^- = PO_4^{3-} + 2H_2O + 2\bar{e}$	—1,12
	$H_4P_2O_6 + 2H_2O = 2H_3PO_4 + 2H^+ + 2\bar{e}$	—0,94
	$P + 2H_2O = H_3PO_2 + H^+ + \bar{e}$	—0,51
	$P_{\text{бел.}} + 3H_2O = H_3PO_3 + 3H^+ + 3\bar{e}$	—0,502
	$P_{\text{кр.}} + 3H_2O = H_3PO_3 + 3H^+ + 3\bar{e}$	—0,454
	$P_{\text{бел.}} + 4H_2O = H_3PO_4 + 5H^+ + 5\bar{e}$	—0,411
	$P_{\text{кр.}} + 4H_2O = H_3PO_4 + 5H^+ + 5\bar{e}$	—0,383
	$H_3PO_3 + H_2O = H_3PO_4 + 2H^+ + 2\bar{e}$	—0,276
	$PH_3 = P_{\text{бел.}} + 3H^+ + 3\bar{e}$	+0,06
	$2H_3PO_3 = H_4P_2O_6 + 2H^+ + 2\bar{e}$	+0,38

Название и символ элемента	Электродный процесс	Стандартный электродный потенциал E_0, *в*
Фтор F	$2F^- + H_2O = F_2O + 2H^+ + 4\bar{e}$	+2,1
	$2F^- = F_2 + 2\bar{e}$	+2,87
	$2HF_{\text{водн.}} = F_2 + 2H^+ + 2\bar{e}$	+3,06
Хлор Cl	$Cl^- + 6OH^- = ClO_3^- + 3H_2O + 6\bar{e}$	+0,63
	$2HCl_{\text{газ}} = Cl_{2\,\text{газ}} + 2H^+ + 2\bar{e}$	+0,987
	$ClO_3^- + H_2O = ClO_4^- + 2H^+ + 2\bar{e}$	+1,189
	$2HCl_{\text{газ}} + H_2O = Cl_2O_{\text{газ}} + 4H^+ + 4\bar{e}$	+1,351
	$2Cl^- = Cl_{2\,\text{газ}} + 2\bar{e}$	+1,359
	$Cl_{2\,\text{водн.}} + 8H_2O = 2ClO_4^- + 16H^+ + 14\bar{e}$	+1,385
	$Cl^- + 4H_2O = ClO_4^- + 8H^+ + 8\bar{e}$	+1,389
	$Cl_{2\,\text{газ}} + 8H_2O = 2ClO_4^- + 16H^+ + 14\bar{e}$	+1,389
	$2Cl^- = Cl_{2\,\text{водн.}} + 2\bar{e}$	+1,395
	$HCl_{\text{газ}} + 2H_2O = ClO_{2\,\text{газ}} + 5H^+ + 5\bar{e}$	+1,436
	$Cl^- + 3H_2O = ClO_3^- + 6H^+ + 6\bar{e}$	+1,451
	$Cl_{2\,\text{водн.}} + 6H_2O = 2ClO_3^- + 12H^+ + 10\bar{e}$	+1,463
	$Cl_{2\,\text{газ}} + 6H_2O = 2ClO_3^- + 12H^+ + 10\bar{e}$	+1,470
	$Cl^- + H_2O = HClO + H^+ + 2\bar{e}$	+1,494
	$Cl^- + 2H_2O = ClO_{2\,\text{газ}} + 4H^+ + 5\bar{e}$	+1,511
	$Cl_{2\,\text{водн.}} + 4H_2O = 2ClO_{2\,\text{газ}} + 8H^+ + 8\bar{e}$	+1,540
	$Cl_{2\,\text{газ}} + 4H_2O = 2ClO_{2\,\text{газ}} + 8H^+ + 8\bar{e}$	+1,549
	$Cl^- + 2H_2O = HClO_2 + 3H^+ + 4\bar{e}$	+1,570
	$Cl_{2\,\text{водн.}} + 2H_2O = 2HClO + 2H^+ + 2\bar{e}$	+1,594
	$Cl_{2\,\text{водн.}} + 4H_2O = 2HClO_2 + 6H^+ + 6\bar{e}$	+1,628
	$Cl_{2\,\text{газ}} + 2H_2O = 2HClO + 2H^+ + 2\bar{e}$	+1,630
	$Cl_{\text{газ}} + 4H_2O = 2HClO_2 + 6H^+ + 6\bar{e}$	+1,640
	$Cl_{2\,\text{водн.}} + H_2O = Cl_2O_{\text{газ}} + 2H^+ + 2\bar{e}$	+1,679
	$Cl_{2\,\text{газ}} + H_2O = Cl_2O_{\text{газ}} + 2H^+ + 2\bar{e}$	+1,714
	$2Cl^- + H_2O = Cl_2O_{\text{газ}} + 2H^+ + 4\bar{e}$	+2,152

Продолжение

Название и символ элемента	Электродный процесс	Стандартный электродный потенциал E_0, *в*
Хром Cr	$Cr = Cr^{2+} + 2\bar{e}$	—0,913
	$Cr = Cr^{3+} + 3\bar{e}$	—0,744
	$Cr + 3H_2O = Cr(OH)_3 + 3H^+ + 3\bar{e}$	—0,654
	$Cr + H_2O = CrO + 2H^+ + 2\bar{e}$	—0,588
	$Cr^{2+} = Cr^{3+} + \bar{e}$	—0,407
	$Cr + 2H_2O = CrO_2^- + 4H^+ + 3\bar{e}$	—0,213
	$2Cr + 7H_2O = Cr_2O_7^{2-} + 14H^+ + 12\bar{e}$	+0,294
	$Cr + 4H_2O = H_2CrO_4 + 6H^+ + 6\bar{e}$	+0,295
	$CrO^{3-} + H_2O = CrO_4^{2-} + 2H^+ + 3\bar{e}$	+0,359
	$Cr + 4H_2O = CrO_4^{2-} + 8H^+ + 6\bar{e}$	+0,366
	$Cr + 3H_2O = Cr_3^{3-} + 6H^+ + 3\bar{e}$	+0,374
	$CrO_2^- + 2H_2O = CrO_4^{2-} + 4H^+ + 3\bar{e}$	+0,945
	$Cr^{2+} + 2H_2O = CrO_2^- + 4H^+ + \bar{e}$	+1,188
	$2Cr^{3+} + 7H_2O = Cr_2O_7^{2-} + 14H^+ + 6\bar{e}$	+1,333
	$Cr^{3+} + 4H_2O = H_2CrO_4 + 6H^+ + 3\bar{e}$	+1,335
	$CrO_2 + 2H_2O = CrO_4^{2-} + 4H^+ + 2\bar{e}$	+1,437
	$Cr^{3+} + 4H_2O = CrO_4^{2-} + 8H^+ + 3\bar{e}$	+1,477
	$Cr^{3+} + 2H_2O = CrO_2 + 4H^+ + \bar{e}$	+1,556
Цезий Cs	$Cs = Cs^+ + \bar{e}$	—2,923
Церий Ce	$Ce = Ce^{3+} + 3\bar{e}$	—2,483
	$Ce^{3+} + 2H_2O = Ce(OH)_2^{2+} + 2H^+ + \bar{e}$	+1,731
Цинк Zn	$Zn + S^{2-} = ZnS + 2\bar{e}$	—1,44
	$Zn + 4CN^- = [Zn(CN)_4]^{2-} + 2\bar{e}$	—1,26
	$Zn + CO_3^{2-} = ZnCO_3 + 2\bar{e}$	—1,06
	$Zn + 4NH_3 = [Zn(NH_3)_4]^{2+} + 2\bar{e}$	—1,04
	водн.	
	$Zn = Zn^{2+} + 2\bar{e}$	—0,763
	$Zn + 2H_2O = Zn(OH)_2 + 2H^+ + 2\bar{e}$	—0,439
	орторомб.	
	$Zn + 2H_2O = Zn(OH)_2 + 2\bar{e}$	—0,400
	амф.	
	$Zn + 2H_2O = HZnO_2^- + 3H^+ + 2\bar{e}$	+0,054
	$Zn + 2H_2O = ZnO_2^{2-} + 4H^+ + 2\bar{e}$	+0,441
Цирконий Zr	$Zr + H_2O = ZrO_2^{2+} + 2H^+ + 4\bar{e}$	—1,570
	$Zr + 2H_2O = ZrO_2 + 4H^+ + 4\bar{e}$	—1,553
	$Zr = Zr^{4+} + 4\bar{e}$	—1,539
	$Zr + 3H_2O = HZrO_3^- + 5H^+ + 4\bar{e}$	—1,276
Эрбий Er	$Er = Er^{3+} + 3\bar{e}$	—2,296

VII. Характеристика некоторых элементарных частиц

Группа	Название	Символ	Масса в единицах массы электрона	Ядерный заряд	Спин	Время жизни в сек
	Фотон	γ	0	0	1	Стабилен
Лептоны (легкие)	Нейтрино	ν	$< 0{,}0005$	0	1/2	Стабилен
	Антинейтрино	$\tilde{\nu}$	$< 0{,}0005$	0	1/2	»
	Электрон*	e^-	1	-1	1/2	»
	Позитрон	e^+	1	$+1$	1/2	»
	Мю-мезоны	μ^+	206,7	$+1$	1/2	$2{,}22 \cdot 10^{-6}$
		μ^-	206,7	-1	1/2	$2{,}22 \cdot 10^{-6}$
Мезоны (промежуточные)	Пи-мезоны	π^0	264,2	0	0	$2{,}3 \cdot 10^{-16}$
		π^+	273,2	$+1$	0	$2{,}56 \cdot 10^{-8}$
		π^-	273,2	-1	0	$2{,}56 \cdot 10^{-8}$
	Ка-мезоны	K^0	965	0	0	$9{,}5 \cdot 10^{-11}$
		K^+	966	$+1$	0	$1{,}22 \cdot 10^{-8}$
		K^-	966,5	-1	0	$1{,}22 \cdot 10^{-8}$
Барионы (тяжелые)	Нуклоны ядерные					
	Протон	p	1836,1	$+1$	1/2	Стабилен
	Антипротон	$\bar{p}$	1836,1	-1	1/2	»
	Нейтрон	n	1838,6	0	1/2	1040
	Антинейтрон	$\bar{n}$	1838,6	0	1/2	1040
Гипероны	Ламбда нуль частица	Λ^0	2182	0	1/2	$2{,}51 \cdot 10^{-10}$
	Сигма нуль частица	Σ^0	2331	0	1/2	$< 10^{-11}$
	Сигма плюс частица	Σ^+	2327	$+1$	1/2	$0{,}8 \cdot 10^{-10}$
	Сигма минус частица	Σ^-	2340	-1	1/2	$1{,}61 \cdot 10^{-10}$

* Масса электрона равна $0{,}9108 \cdot 10^{-27}$ *г* (или $9{,}108 \cdot 10^{-28}$ *г*), заряд электрона равен $-1{,}60206 \cdot 10^{-19}$ кулонов (или $4{,}802 \cdot 10^{-10}$ *эл.-ст.ед.*), что принимается за единицу заряда и обозначается -1.

ОГЛАВЛЕНИЕ

Предисловие к четвертому изданию 3
Введение 5

Часть I

Реакции обмена в растворах электролитов

I. Реакции в растворах электролитов 15
1. Реакции, протекающие с образованием газов 24
2. Реакции, протекающие с образованием осадков 25
3. Реакции, протекающие с образованием слабых электролитов 27
4. Реакции, протекающие с образованием комплексных ионов . . . 36
II. Составление уравнений реакций, протекающих в растворах электролитов 51

Часть II

Окислительно-восстановительные реакции

I. Качественная характеристика окислительно-восстановительных реакций 58
Окисление и восстановление. Связь с периодическим законом Д. И. Менделеева 58
Восстановители и окислители 84
Классификация реакций окисления—восстановления 96
II. Составление уравнений реакций окисления—восстановления. 104
Составление уравнений простейших реакций 104
Составление уравнений сложных реакций 106
Составление уравнений реакций диспропорционирования 135
Составление уравнений реакций внутримолекулярного окисления—восстановления 135
Составление уравнений реакций с участием воды 135
Составление уравнений реакций окисления металлов растворами кислот и щелочей 137
III. Количественная характеристика окислительно-восстановительных реакций 146
Электродные потенциалы — мера окислительно-восстановительной способности веществ 146
Окислительно-восстановительные потенциалы 150
Пользование таблицей окислительно-восстановительных потенциалов и выводы из нее 163
Термодинамическое определение направления химических реакций 167

Часть III

Ядерные реакции

Краткие сведения о строении атома и ядра 180
Строение атома 180
Строение ядра 214

Часть IV

Упражнения по составлению химических уравнений

Водород, кислород, перекись водорода 239
Щелочные металлы 241
Медь, серебро, золото 242
Бериллий, магний и щелочноземельные металлы 246
Цинк, кадмий, ртуть 248
Бор, алюминий и элементы подгруппы скандия 251
Углерод, кремний, олово, свинец и элементы подгруппы титана 253
Азот, фосфор, мышьяк, сурьма, висмут и элементы подгруппы ванадия 259
Сера, селен, теллур, полоний 268
Хром, молибден, вольфрам 274
Галогены 276
Марганец 278
Железо, кобальт, никель и платиновые металлы 281
Лантаноиды 283
Актиноиды 285
Дополнительные (смешанные) упражнения 289

Часть V

Решения задач на составление уравнений

I. Реакции обмена в растворах электролитов 293
II. Окислительно-восстановительные реакции 300
III. Упражнения по составлению химических уравнений 302
Ответы 306
I. Реакции обмена в растворах электролитов 306
II. Окислительно-восстановительные реакции 306
III. Ядерные реакции 311
IV. Упражнения по составлению химических уравнений 312

Приложения 319

Александр Андреевич Кудрявцев

СОСТАВЛЕНИЕ ХИМИЧЕСКИХ УРАВНЕНИЙ