

**А. А. Кудрявцев**

**Составление химических  
уравнений**

**Москва  
«Книга по Требованию»**

УДК 54  
ББК 24  
А11

А11 **А. А. Кудрявцев**  
Составление химических уравнений / А. А. Кудрявцев – М.: Книга по Требованию, 2012. – 358 с.

**ISBN 978-5-458-33194-4**

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.

**ISBN 978-5-458-33194-4**

© Издание на русском языке, оформление  
«YOYO Media», 2012

© Издание на русском языке, оцифровка,  
«Книга по Требованию», 2012

Эта книга является репринтом оригинала, который мы создали специально для Вас, используя запатентованные технологии производства репринтных книг и печати по требованию.

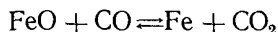
Сначала мы отсканировали каждую страницу оригинала этой редкой книги на профессиональном оборудовании. Затем с помощью специально разработанных программ мы произвели очистку изображения от пятен, клякс, перегибов и попытались отбелить и выровнять каждую страницу книги. К сожалению, некоторые страницы нельзя вернуть в изначальное состояние, и если их было трудно читать в оригинале, то даже при цифровой реставрации их невозможно улучшить.

Разумеется, автоматизированная программная обработка репринтных книг – не самое лучшее решение для восстановления текста в его первозданном виде, однако, наша цель – вернуть читателю точную копию книги, которой может быть несколько веков.

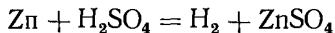
Поэтому мы предупреждаем о возможных погрешностях восстановленного репринтного издания. В издании могут отсутствовать одна или несколько страниц текста, могут встретиться невыводимые пятна и кляксы, надписи на полях или подчеркивания в тексте, нечитаемые фрагменты текста или загибы страниц. Покупать или не покупать подобные издания – решать Вам, мы же делаем все возможное, чтобы редкие и ценные книги, еще недавно утраченные и несправедливо забытые, вновь стали доступными для всех читателей.



присутствуют три фазы — две твердые ( $\text{CaCO}_3$  и  $\text{CaO}$ ) и одна газообразная ( $\text{CO}_2$ ); в реакции



присутствуют три фазы — две твердые ( $\text{FeO}$  и  $\text{Fe}$ ) и одна газообразная ( $\text{CO}$  и  $\text{CO}_2$ ); в реакции



имеются три фазы — твердая ( $\text{Zn}$ ), жидкая (раствор  $\text{ZnSO}_4$ ) и газообразная ( $\text{H}_2$ ).

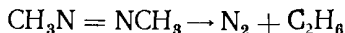
Гомогенные и гетерогенные реакции могут быть простыми и сложными.

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.

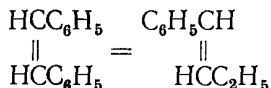
*Мономолекулярными* (одномолекулярными) называются такие реакции, в элементарном акте которых участвует лишь одна молекула (один вид молекул) исходного вещества, например разложение молекул иода в газообразном состоянии



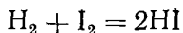
или азометана



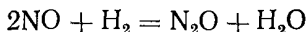
изомеризация *цис*-стильбена в *транс*-стильбен



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

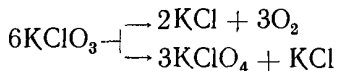


К *тримолекулярным* относятся химические реакции, в элементарном акте которых участвуют одновременно три молекулы, например:

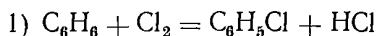


Если в системе одновременно протекает несколько химических реакций, то такие реакции называются сложными. Сложные реакции бывают параллельные, последовательные (консекутивные), сопряженные и др.

*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

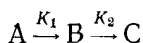


Между бензолом и хлором могут протекать две реакции



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

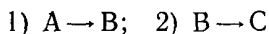
*Последовательными* (консекутивными) называются реакции, в которых превращение исходных веществ в конечные продукты проходит в несколько последовательных стадий с образованием промежуточных продуктов. Общая схема последовательной реакции может быть записана так:



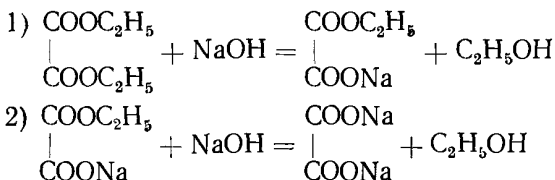
Вещество А превращается в вещество В, а вещество В (промежуточный продукт) в свою очередь испытывает превращение и дает вещество С;  $K_1$  и  $K_2$  — константы скоростей двух стадий превращения.

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:



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:



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

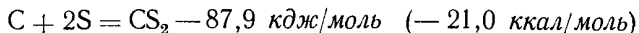
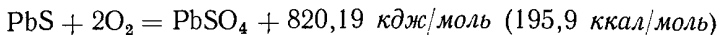
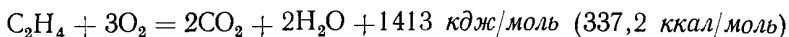
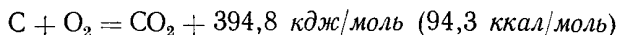
Это совместные реакции вида: 1)  $A + B \rightarrow M$  и 2)  $A + C \rightarrow N$ , из которых одна, например вторая, протекает лишь в присутствии первой (т. е. идет при условии, если взяты вещества А, В и С). Если вторая реакция индуцируется первой, то вещество А (участвующее в обеих реакциях) называется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



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.

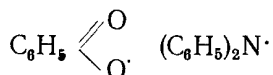
Заряды ионов обозначаются числом, показывающим количество зарядов, и знаками плюс (катионы) или минус (анионы) справа от химических символов или формул ионов вверху. Например,  $K^+$ ,  $Ca^{2+}$ ,  $Al^{3+}$ ,  $Cl^-$ ,  $SO_4^{2-}$ ,  $PO_4^{3-}$ .

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.

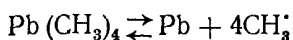
Сложные кислородсодержащие ионы  $NO_3^-$ ,  $SO_4^{2-}$ ,  $CrO_4^{2-}$ ,  $MnO_4^-$  и др. реагируют как целые частицы, не распадающиеся на элементарные ионы. Это объясняется тем, что связь между атомами, образующими сложные ионы, неионогенная (ковалентная).

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,  $\text{HNO}_3^{+5}$ ,  $\text{KClO}_3^{+5}$ ,  $\text{K}_2\text{C}_2\text{O}_4^{+6}$ ,  $\text{KMnO}_4^{+7}$ .

**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 реакционной 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,  $\text{CH}_3\cdot$ ,  $\text{CH}_3\text{CH}_2\cdot$ .



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



Спектроскопическим и масс-спектрометрическим методами в различных реакциях обнаружены такие свободные радикалы, как  $\text{CN}\cdot$ ,  $\text{NH}_2\cdot$ ,  $\text{PH}_2\cdot$ ,  $\text{C}_6\text{H}_5\text{S}\cdot$  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  $\text{Cl} + \text{H}_2 = \text{HCl} + \text{H}\cdot$ , а атомы водорода с молекулами хлора снова образуют атомы хлора  $\text{H}\cdot + \text{Cl}_2 = \text{HCl} + \text{Cl}\cdot$ . Таким образом возникает цепная реакция, в результате которой происходит непрерывная регенерация активных атомов  $\text{Cl}\cdot$  и  $\text{H}\cdot$ .

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  $(\text{C}_6\text{H}_5\text{COO})_2 \rightarrow \text{C}_6\text{H}_5\text{COO}\cdot + \text{C}_6\text{H}_5\cdot + \text{CO}_2$  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 большая активация. Разумеется, при этом процессе потребуются и более высокая температура.

Реакции с энергиями активации  $41,86 \text{ кДж/моль}$  ( $10 \text{ ккал/моль}$ ) при обычных температурах протекают, как правило, неизмеримо быстро, а при энергиях активации более  $125,60 \text{ кДж/моль}$  ( $30 \text{ ккал/моль}$ ), 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

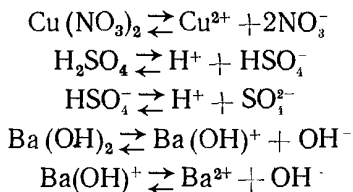
# РЕАКЦИИ ОБМЕНА В РАСТВОРАХ ЭЛЕКТРОЛИТОВ

### 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:



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 (катоде), 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 ( $\alpha$ ), 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,  $\alpha$  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 ( $\alpha$ ) в 0,1 н. растворах\***

| Сильные электролиты<br>( $\alpha > 30\%$ ) | $\alpha$ , % | Средние электролиты<br>( $\alpha = 2 \div 30\%$ ) | $\alpha$ , % | Слабые электролиты<br>( $\alpha < 2\%$ ) | $\alpha$ , %      |
|--------------------------------------------|--------------|---------------------------------------------------|--------------|------------------------------------------|-------------------|
| $HNO_3$                                    | 93           | $H_3PO_4$                                         | 29           | $NH_4OH$                                 | 1,4               |
| $HCl$                                      | 92           | $H_2SO_3$                                         | 20           | $CH_3COOH$                               | 1,36              |
| $H_2SO_4$                                  | 60           | $HF$                                              | 8            | $H_2CO_3$                                | 0,17              |
| $KOH$                                      | 95           | —                                                 | —            | $H_2S$                                   | 0,07              |
| $NaOH$                                     | 93           | —                                                 | —            | $HCN$                                    | 0,01              |
| $Ba(OH)_2$                                 | 77           | —                                                 | —            | $H_3BO_3$                                | 0,01              |
| Соли                                       |              |                                                   |              | $H_2O$                                   | $2 \cdot 10^{-7}$ |
| типа $M^+A^-$                              | 80—90        | —                                                 | —            | —                                        | —                 |
| » $M^{2+}A_2^-$                            |              | —                                                 | —            | —                                        | —                 |
| » $M_3^+A^{2-}$                            | 70—80        | —                                                 | —            | —                                        | —                 |
| » $M^2+A^{2-}$                             | 35—45        | —                                                 | —            | —                                        | —                 |

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