

З. ТУРАЕВ

# ХИМИЯ

Учебник



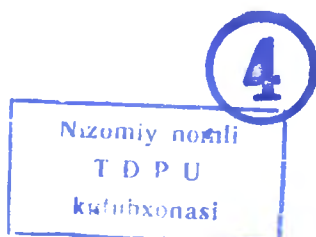
МИНИСТЕРСТВО ВЫСШЕГО И СРЕДНЕГО  
СПЕЦИАЛЬНОГО ОБРАЗОВАНИЯ

НАМАНГАНСКИЙ ИНЖЕНЕРНО-СТРОИТЕЛЬНЫЙ  
ИНСТИТУТ

З. ТУРАЕВ

# ХИМИЯ

УЧЕБНИК



ТАШКЕНТ – 2021

УДК: 541.2(075)

ББК: 24.5я72

З.Тураев. Химия. Учебник. Издательство «Lesson Press». Ташкент., 2021. 398 стр.

Учебник предназначен для студентов нехимических специальностей высших учебных заведений. В учебнике изложены теоретические основы по специальным разделам химии, представляющим интерес для инженерно-техническим специальностям. В каждой главе представлены индивидуальные задания для самостоятельной работы. Содержание учебника соответствует актуальным требованиям государственного образовательного стандарта для студентов образовательных учреждений высшего образования, обучающихся по инженерно-техническим специальностям. На современном уровне рассмотрены основные понятия и законы химии: строение вещества, химическая связь, важнейшие положения химической термодинамики и химической кинетики, методы исследования структуры веществ.

Несмотря на то, что книга предназначена для студентов инженерно-техническим специальностям учебных заведений, она будет также интересна, полезна и может служить пособием для лиц, самостоятельно изучающих основы химии.

Дарслик олий ўқув юртларининг нокимё мутахассисликлари талабалари учун мўлжалланган. Дарсликда муҳандис-техник мутахассисликлари учун кимёнинг махсус бўлимлари назарий асослари баён қилинган. Ҳар бир бобда мустақил ишлаш учун индивидуал топшириқлар берилган. Дарсликнинг мазмуни олий ўқув юртлари талабалари, муҳандис-техник мутахассисликлари талабалари учун давлат таълим стандартининг амалдаги талабларига жавоб беради.

Ҳозирги замон талабалари даражасида кимёнинг асосий тушунчалари ва қонуниятлари: модданинг тузилиши, кимёвий боғланиш, кимёвий термодинамиканинг муҳим қоидалари ва кимёвий кинетика, моддалар тузилишини ўрганиш усуллари қўриб чиқилган.

Китоб олий ўқув юртларининг муҳандис-техник мутахассисликлари талабалари учун мўлжалланганлигига қарамай, кимё асосларини мустақил равишда ўрганадиганлар учун қизиқарли, фойдали қўлланма бўлиб хизмат қилиши мумкин.

ISBN 978-9943-7883-0-5

© З.Тураев, 2021  
Издательство «LESSON PRESS», 2021

## ВВЕДЕНИЕ

Химия изучает состав, строение, свойства и превращения веществ. Объектом химии являются все химические элементы и их соединения, другие вещества на их основе. Химия является общетеоретической дисциплиной. Она призвана дать студентам современное научное представление о веществе как одном из видов движущейся материи, о путях, механизмах и способах превращения одних веществ в другие. Знание основных химических законов, владение техникой химических расчетов, понимание возможностей, предоставляемых химией с помощью других специалистов, работающих в отдельных и узких ее областях, значительно ускоряют получение нужного результата в различных сферах инженерной и научной деятельности.

Итак, химия – это наука о химической форме движения материи. Ее можно также определить как науку о превращениях веществ, сопровождающихся перераспределением химических связей между атомами, входящими в состав химических частиц (молекул, ионов, радикалов и др.), и свободными атомами. Краткое определение химии – это наука о веществах, их свойствах и превращениях.

Химическая отрасль – одна из важнейших отраслей промышленности в нашей стране. Производимые ею химические соединения, различные композиции и материалы применяются повсюду: в машиностроении, металлургии, сельском хозяйстве, строительстве, электротехнической и электронной промышленности, связи, транспорте, космической технике, медицине, быту, и др. Главными направлениями развития современной химической промышленности являются: производство новых соединений



и материалов и повышение эффективности существующих производств.

Знание законов химии вносит свой вклад в решении экологических вопросов и развитии миропониманий студентов.

Данный учебник соответствует примерной программе предмета Химия, утвержденного приказом №744 МВСО Республики Узбекистан от 25.08.2018 г. Приложением № 6.

Химия относится к числу естественных наук, особенность выделяющая химию в естествознания, состоит в том, что она рассматривает вещество и процессы его превращения на уровне атомов, молекул. Химия ограничивается только теми превращениями, которые затрагивают так называемые валентные электроны атомов, свободных или входящих в соединения. Теоретические основы химии объединяют учение о строении атомов и молекул(квантовая химия) и законы их взаимодействия.

К настоящему времени химия в такой степени вошла в жизнь каждого человека, что нельзя назвать такую область деятельности, где не использовались бы химические процессы или вещества, полученные их помощью.

Химия как единая наука обладает специфическими методами исследования, применяемыми во всех ее разделах. Вместе с тем в химии широко используются физические и математические методы.

Как уже отмечалось, химия тесно связана с физикой. Химия соприкасается также с другими естественными науками и особенно с геологией и биологией. Чтобы полнее охарактеризовать положение химии в системе естественных наук, нужно определить то, что всегда для нее являлось, главной задачей во все времена было получение веществ с

заданными свойствами. Осуществление превращений одних веществ в другие требует знания законов, по которым происходят такие превращения.

В учебнике рассмотрены вопросы об важнейших стехиометрических законах химии, о строении атома, химической связи, термодинамике, химической кинетике и химическом равновесии, растворах электролитов и неэлектролитов, способах выражения концентрации растворов, составлении уравнений окислительно-восстановительных реакций, общих свойствах металлов, электро-химических процессах, коррозии металлов.

Автор полагает, что усвоение предлагаемого материала позволит студентам свободно ориентироваться в химии при решении практических задач. Предлагаемый материал может помочь обучающимся студентам проводить осознанные лабораторные эксперименты, а также может помочь в предсказании реакционной способности получаемых соединений в процессах проведения различных химических реакций.

Автор благодарен доценту М.Т.Абдуллаеву и преподавателю Б.А.Хаитову за инициативу написания настоящего учебника, коллективу кафедры Химической и пищевой технологии Наманганского инженерно-строительного института за ценные замечания, весьма признателен профессорам И.Т.Шамшидинову, О.К.Эргашеву за полезные советы и замечания по книге, моим коллегам за доброжелательную критику, которые будут приняты с благодарностью.

# МОДУЛЬ 1. АТОМНО-МОЛЕКУЛЯРНОЕ УЧЕНИЕ. СТРОЕНИЕ АТОМА

## ТЕМА 1. ВВЕДЕНИЕ В ПРЕДМЕТ ХИМИИ

**Опорные слова и выражения:** предмет химии, вещество, тело, химические явления, физические явления, простые вещества, сложные вещества, смеси, значение предмета химии, химическая промышленность, значение предмета химии, химия и экология, Атомно-молекулярное учение, атом, относительная атомная масса, относительная молекулярная масса, Закон сохранения массы, Закон постоянства состава, Закон кратных отношений, Закон объемных отношений, Закон Авогадро, молярный объём, Закон эквивалентов, эквивалент.

### 1.1. История зарождения химии

Зачатки химии возникли ещё со времён появления человека. Поскольку человек всегда, так или иначе, имел дело с химическими веществами, его первые эксперименты с огнём, дублением шкур, приготовлением пищи можно назвать зачатками практической химии. Постепенно практические знания накапливались, и в самом начале развития цивилизации люди умели готовить некоторые краски, эмали, яды и лекарства. Вначале человек использовал биологические процессы, такие, как брожение, гниение; позже, с освоением огня, начал использовать процессы горения, спекания, сплавления.

Использовались окислительно - восстановительные реакции, не протекающие в живой природе - например, восстановле - ние металлов из их соединений. Такие ремёсла,

как металлургия, гончарство, стеклоделие, крашение, парфюмерия, косметика, достигли значительного развития ещё до начала нашей эры. Например, состав современного бутылочного стекла практически не отличается от состава стекла, применявшегося в 4000 году до н.э. в Египте. Хотя химические знания тщательно скрывались жрецами от непосвящённых, они всё равно медленно проникали в другие страны. К европейцам химическая наука попала главным образом от арабов после завоевания ими Испании в 711 году. Они называли эту науку «алхимией», от них это название распространилось и в Европе.

Известно, что в Египте уже в 3000 году до н. э. умели получать медь из её соединений, используя древесный уголь в качестве восстановителя, а также получали серебро и свинец. Постепенно в Египте и Месопотамии было развито производство бронзы, а в северных странах - железа. Делались также теоретические находки. Например, в Китае с XXII века до н. э. существовала теория об основных элементах (Вода, Огонь, Дерево, Золото, Земля). В Месопотамии возникла идея о противоположностях, из которых построен мир: огонь - вода, тепло - холод, сухость - влажность и т. д.

Место химии в системе естественных наук определяется специфичной только для нее формой движения материи. Химическая форма движения материи определяется движением атомов внутри молекул, протекающим при качественном изменении молекул.

Атомы, молекулы, макромолекулы, ионы, радикалы, а также и другие образования являются материальными носителями химической формы движения материи. Ассоциация и диссоциации молекул также следует отнести к

химической форме движения молекул. Химическая форма движения качественно неисчерпаема, бесконечна в своих проявлениях.

В природе и в искусственных условиях приходится постоянно наблюдать взаимосвязь между всеми естественными науками (физика, химия, биология, геология, математика и др.). Химия, физика, биология широко пользуются методами и понятиями, выработанными физикой: расшифровка сложных биологических образований возможна лишь при участии химии, математики и биологии.

Зарождение химии связано с развитием химических процессов и ремесел, таких как выплавка металла, пивоварение, дубление кож и крашение. которые давали практические сведения о поведении веществ.

Долог, поучителен и интересен путь ее развития.

К основным этапам в истории химической науки можно отнести:

1-й этап. С древних времен до конца XVIII века. Алхимический период, работы Р.Бойля.

2-й этап. Химия как наука. Работы Ломоносова, Дальтона, Лавуазье.

3-й этап. XIX и. Атомно-молекулярная теория, формирование фундаментальных теоретических основ химии. Открытие русским ученым Д.И.Менделеевым периодического закона 1869 году.

4-й этап. Современный период успешного возрождения химии. Научные и практические исследования в области химии. Химия играет огромную роль в жизни современного общества.



С. Н. Наумов – русский  
(советский) химик-органик

Химия вторгается во все области науки, техники, производства, сельского хозяйства, быта, внося революционные преобразования в привычные процессы и методы, экономя труд, средства, время и материалы, увеличивая народное богатство. Преподавание химии в высших учебных заведениях имеет своей задачей не только сообщить студенту определенный комплекс химических знаний и подготовить его к изучению целого ряда специальных

дисциплин, но и способствовала развитию у студента диалектико-материалистического мировоззрения. Химия является не только общеобразовательной, но и общетехнической наукой. Инженер, работающий в любой отрасли промышленности, должен владеть основами химической науки. Химия служит теоретической основой получения минеральных удобрений, аммиака, кислот, солей, полупроводниковых материалов, сплавов металлов и других многочисленных продуктов.

Химия играет огромную роль в расширении наиболее актуальных проблем современного общества. К их числу относят: а) синтез новых веществ и композиций,



А. С. Садьков -  
узбекский химик- органик,  
академик

необходимых для решения технических задач; б) увеличение эффективности искусственных удобрений для повышения урожайности сельскохозяйственных культур; в) синтез продуктов питания из несельскохозяйственного сырья (искусственная пища); г) разработка и создание новых источников энергии; д) охрана окружающей среды; е) выяснение механизма важнейших биохимических процессов; ж) освоение огромных океанических источников сырья.

Изучая свойства веществ, химия не ограничивается изучением только их внешних качественных или количественных характеристик (температуры плавления и кипения, плотность и т.д.). Главная задача химии - выявление и описание химических свойств веществ, благодаря которым становится возможным превращение одних веществ в другие в результате химических реакций.

Знание природы веществ позволяет понять превращения этих веществ с позиции основных законов, которым подчиняются эти превращения. Наконец, ознакомившись с основными понятиями и законами химии, можно объяснить и даже пытаться прогнозировать принципы и условия работы современных химических производств.



Я. Х. Туракулов –  
советский,  
узбекский ученый,  
академик

Глубокое знание химии совершенно необходимо специалистам всех отраслей народного хозяйства. Наряду с физикой



и математикой она составляет основу профессиональной подготовки специалистов высокой квалификации.

В развитие химии в Узбекистане внесли огромный вклад отечественные ученые – С.Н.Наумов, А.С.Садиков, С.Ю.Юнусов, Я.Х.Туракулов, М.И.Набиев, Ш.Т.Толипов, Х.У.Усманов, К.С.Ахмедов, З.С.Салимов, Н.А.Парпиев, С.Ш.Рашидова, Б.М. Беглов, С.Тухтаев, Ш.С. Намазов и др.

Узбекистан признан государством, на территории которого еще с древних времен началось развитие науки и культуры. В частности, широкое развитие получили такие науки и ремесла, как астрономия, математика, медицина, химия, ткачество, скульптурное мастерство, источниковедение, философия, музыка, языковедение, литературоведение. В настоящее время ученые Узбекистана с интересом изучают научное наследие, оставленное учеными древности, и обогащают узбекскую науку своими произведениями и научными открытиями, тем самым внося значительный вклад в развитие мировой науки и культуры.



Х.У. Усманов академик АН  
Республики Узбекистан

Сегодня Узбекистан является крупным в Центральной Азии научным центром, обладающим развитой исследовательской материальной базой, обширным научным фондом, квалифицированными научными кадрами, чьи труды нашли признание во всем мире.

В области химических наук проводятся фундаментальные и прикладные исследования методов комплексной переработки топливно-минерального сырья, процессов в организмах животных и растений, создаются новые биологически активные вещества, удобрения, полимеры, катализаторы, огнеупорные материалы, дефолианты, гормоны и изучаются их свойства и механизмы действия; а также липиды, ферменты и создаются новые высокоэффективные химические и медицинские препараты и вещества.



С. Ю. Юнусов – видный советский ученый, академик



З. С. Салимов - советский и узбекский ученый-химик, академик

Химическая промышленность является одной из базовых отраслей экономики Узбекистана и вносит существенный вклад в развитие всех сфер экономики республики. Страна имеет все необходимые условия для развития данной отрасли. Есть довольно крупные месторождения сырьевых ресурсов, это в первую очередь: природного газа и газового конденсата, серы, фосфорита,

хлористого натрия, известняка, сильвинита, которые широко используются в данной отрасли промышленности.

## 1.2. Цель и задачи химии

При химических процессах происходит обмен атомами между различными веществами, перераспределение электронов между атомами, разрушение одних соединений и возникновение других. В результате химических процессов возникают новые вещества с новыми химическими и физическими свойствами. Таким образом, химия – это наука о веществах и законах их превращений.

Современная химия - это разветвленная система многих наук: общей, неорганической, органической, физической, аналитической химии, электрохимии, биохимии и т.д. Общая химия изучает наиболее общие законы и концепции химии, включая периодический закон, теорию химической связи, основные закономерности химических процессов, учение о растворах, окислительно-восстановительные реакции и др.

Если же принять во внимание, что химикам приходится иметь дело не только с чистыми химическими веществами, но и с разно-образными растворами и механическими смесями, то число объектов химического исследования становится неопределенно большим и, несомненно, требует системного подхода, основанного на грамотном использовании фундаментальных химических законов, установленных в результате обобщения многочисленных экспериментальных данных. В их число входят основные законы химической термодинамики и кинетики, периодический закон Д.И.Менделеева и его графическое изображение в виде Периодической системы химических элементов, квантовые законы,

описывающие поведение микробъектов, включая электроны, атомы и молекулы, модели химической связи в молекулах, кристаллах, координационных соединениях и т.д.

При всех условиях следует иметь в виду, что химия - не математика и помимо логических построений требует обширных эмпирических знаний и интуиции, роль которой важна. В химии по-прежнему существуют такие области исследования, успех которых определяется творческими способностями отдельных личностей, и в этом отношении химическое творчество оказывается сродни художественному. В условиях дефицита энергии, минерального сырья, воды и экологически чистой окружающей среды человечество не в силах справиться с социальными проблемами без интенсивного развития химии и применения ее достижений. Достаточно сказать, что свыше 90% потребляемой энергии общество получает, используя химические превращения. И если современная энергетика создает множество экологических проблем, то виновата в этом отнюдь не химическая наука, а неграмотное или недобросовестное использование того, что является продуктом ее деятельности, будь то химические процессы, продукты или материалы.

Важную роль играет химия в жизни каждого человека, в его практической деятельности. Особенно велико значение науки о веществе в технике, развитие которой немыслимо без понимания процессов превращения веществ. Глубокое понимание законов химии и их применение позволяют как совершенствовать существующие, так и создавать новые процессы, машины, установки и приборы. Химизация народного хозяйства является одним из важнейших путей интенсификации его развития. Химические реакции широко используются во многих производственных процессах. Они

(например, процессы окисления, коррозии и др.) протекают при работе установок, машин и приборов. Получение электроэнергии, топлива, металлов, различных материалов, продуктов питания и т.п. непосредственно связано с химическими реакциями. В настоящее время, например, электрическую и механическую энергии получают в основном преобразованием химической энергии природного топлива. В процессе этого преобразования происходят сложные химические реакции горения, взаимодействия воды и ее примесей с металлами и т.п. Без понимания этих процессов невозможно обеспечить эффективную работу электростанций и двигателей внутреннего сгорания.

Использование химических реакций в ряде производственных процессов позволяет резко повышать производительность труда и качество продукции, получать новые материалы.

Понимание законов химии и их использование исключительно важно при решении проблемы повышения эффективности производства и качества продукции, так как ухудшение качества и надежности продукции во многих случаях вызывается нежелательными химическими процессами, например коррозией металлов, старением полимеров и т.п. Изучение механизмов химических реакций позволяет выбрать рациональные методы охраны окружающей среды, создавать новые безвредные процессы.

Химизация любой отрасли народного хозяйства приносит большой экономический эффект.

Возросла роль химии в развитии электротехники, микроэлектроники, радиотехники, космической техники, автоматики и вычислительной техники.

Для развития новой техники необходимы материалы с особыми свойствами, которых нет в Природе сверхчистые, сверхтвердые, сверхпроводящие, жаростойкие и т.п. Такие материалы поставляет современная химическая промышленность, поэтому можно понять важность изучения химии для любой специальности. В электротехнической промышленности, например, более 80% продукции выпускается с применением полимерных материалов.

### **1.3. Основные понятия о материи, веществе, атоме, молекуле и химическом элементе**

Химия – наука о веществах, закономерностях их превращений (физических и химических свойствах) и применении. В настоящее время известно более 100 тыс. неорганических и более 4 млн. органических соединений.

Вещества – виды материи, дискретные частицы которых имеют конечную массу покоя (сера, кислород, известь и т. Д.).

Из веществ состоят физические тела. Каждое вещество имеет определенные физические свойства: агрегатное состояние (жидкое, твердое, газообразное), температуру плавления, кипения, замерзания, плотность, растворимость. Агрегатное состояние может переходить из одного в другое. Величины, количественно отражающие свойства веществ называются физическими константами. Различают чистые вещества (сера, железо, дистиллированная вода) и смеси (природная вода, содержащая соли, сплавы). Смеси называют по веществу, преобладающему в их составе. В природе абсолютно чистых веществ не встречается. Если количество примесей ничтожно мало, то вещество считается условно чистым. Чистое вещество однородно, смеси бывают

однородные и неоднородные. Однородные смеси - смесь двух или нескольких веществ, которые не обнаруживаются при помощи аппаратуры (смеси газов, многие жидкости, например, кровь, сплавы).

Различают простые и сложные вещества. Вещества, состоящие из атомов одного вида, называются простыми (S - сера, C - графит, O<sub>2</sub> - кислород, H<sub>2</sub> - водород, все металлы). Вещества, состоящие из атомов разного вида, называются сложными (H<sub>2</sub>O - вода, CO<sub>2</sub> - углекислый газ, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> - серная кислота).

Вещества подвержены различным изменениям. Явления, сопровождающиеся коренными изменениями вещества, при которых из одних веществ образуются другие, называются химическими (Fe (железо) + S (сера) = FeS (сульфид железа)), что является предметом изучения неорганической химии. Предметом неорганической химии является изучение химических элементов и образуемых ими простых и сложных веществ (кроме соединений углерода, составляющих предмет органической химии), превращений веществ, сопровождающихся изменениями его состава, свойств и (или) строения.

Атом - мельчайшая частица простого вещества, сохраняющая все его основные химические свойства. В физике установлено, что каждый атом состоит из определенного числа протонов и нейтронов, составляющих ядро, и электронов, количество которых равно числу протонов, т. е. атом электронейтрален. Именно атом не может быть превращен в другие атомы в условиях химических реакций.

Элемент - вид атомов, характеризующихся одинаковым числом протонов; элементу присваивается порядковый номер.



равный числу протонов в его ядре, и ему дается название, первые буквы (латинского названия) которого являются символом элемента и обычно, кроме того, обозначают один атом. Например, элемент с порядковым номером 18 называется Аргон (Argon - лат.) и обозначается Ag; знак одновременно обозначает наличие одного атома (или одного моля атомов - см. ниже).

Молекулой называют мельчайшую частицу вещества, способную к самостоятельному существованию и обладающую всеми его химическими свойствами. Например, из молекул состоят вещества: хлороводород  $\text{HCl}$  (1 атом водорода соединен с 1 атомом хлора), аммиак  $\text{NH}_3$ , вода  $\text{H}_2\text{O}$ . В то же время во многих конденсированных (жидких и твердых) химических соединениях нельзя выделить молекулы, так как они состоят из прочно связанных между собою атомов, на которые невозможно разделить сложное вещество, не изменив существенно его свойства (например, кристаллические  $\text{NaCl}$ ,  $\text{K}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ). В этом случае вместо молекул используют формульные единицы (ФЕ), например,  $\text{K}_2\text{SO}_4$  обозначает формульную единицу вещества, содержащую 2 атома калия, 1 атом серы и 4 атома кислорода. При описании состава и строения вещества часто используют понятие о структурной единице (СЕ) - это более общее понятие, обозначающее любые атомы или их группы (в том числе и ФЕ), которые используются для описания состава или структуры вещества. Таким образом, состав вещества выражается его химической формулой, которая определяет соотношение между количеством атомов элементов в соединении или количеством атомов в простом веществе; она может соответствовать или не соответствовать составу

молекулы (например:  $Cl$  и  $Cl_2$ ,  $P_2O_3$  и  $P_4O_6$ , где сначала дана формула состава вещества, а потом - молекулы).

Измерения в химии производятся с использованием принятой во всем мире, в том числе и в Узбекистане, Международной системы единиц измерения (СИ). В этой системе имеется семь основных единиц: метр (м, длина), килограмм (кг, масса), секунда (с, время), ампер (А, сила тока), Кельвин (К, температура), кандела (кд, сила света), и моль (количество вещества).

**Относительные атомные и молекулярные массы ( $A_r$ ,  $M_r$ ).** Установление стехиометрических законов позволило приписать атомам химических элементов строго определенную массу. Массы атомов чрезвычайно малы. Так, масса атома водорода составляет  $1,67 \cdot 10^{-27}$  кг, кислорода -  $26,60 \cdot 10^{-27}$  кг, углерода -  $19,93 \cdot 10^{-27}$  кг. Пользоваться такими числами при различных расчетах очень неудобно. Поэтому с 1961 г. За единицу массы атомов принята  $1/12$  массы изотопа углерода  $^{12}C$  - углеродная единица (у. е.) или атомная единица массы (а. е. м.) (Углеродная единица унифицированная атомная единица массы (Атомная единица массы (а. е. м.), единица массы, применяемая для выражения масс микрочастиц.) За 1 а. е. м. принята  $1/12$  часть массы изотопа углерода с массовым числом 12 (т. Н. углеродная шкала). 1 а. е. м. -  $1,66043 \cdot 10^{-27}$  кг.), составляющая массы атома изотопа углерода  $^{12}C$ . Углеродная единица была предложена в 1959 Международным союзом теоретической и прикладной химии (IUPAC), принята в 1960 Международным союзом теоретической и прикладной физики (IUPAP) и утверждена на конгрессе IUPAC в 1961. Углеродная единица равна  $(1,66043 \pm 0,00031) \cdot 10^{-24}$  г.).

Масса у. е. составляет  $1,66043 \cdot 10^{-27}$  кг ( $1,66043 \cdot 10^{-24}$  г.).

Относительной атомной массой элемента ( $A_r$ ) называют отношение абсолютной массы атома к  $1/12$  части абсолютной массы атома изотопа углерода  $^{12}\text{C}$ .

$A_r$  показывает, во сколько раз масса атома данного элемента тяжелее  $1/12$  массы атома  $^{12}\text{C}$ . Например,  $A_r$  кислорода равна

$$1 \text{ у. е.} - 1,66 \cdot 10^{-24} \text{ г}$$

$$X - 26,60 \cdot 10^{-24} \text{ г.}$$

$$\text{Отсюда } X = 16,02.$$

Это означает, что атом кислорода примерно в 16 раз тяжелее  $1/12$  массы атома углерода  $^{12}\text{C}$ . Относительные атомные массы элементов ( $A_r$ ) обычно приводятся в периодической таблице Менделеева.

Относительной молекулярной массой ( $M_r$ ) вещества называется масса его молекулы, выраженная в у. е.

$M_r$  численно равна сумме атомных масс всех атомов, входящих в состав молекулы вещества. Она подсчитывается по формуле вещества. Например, относительная молекулярная масса серной кислоты  $\text{H}_2\text{SO}_4$  будет слагаться из:

$$\text{атомных масс двух атомов водорода } 2 \cdot 1,00 = 2,01;$$

$$\text{атомной массы одного атома серы } 1 \cdot 32,06 = 32,06;$$

$$\text{атомной массы четырех атомов кислорода } 4 \cdot 16,02 =$$

64,08;

98,16.

Значит,  $M_r(\text{H}_2\text{SO}_4)$  равна 98,16 или округленно 98. Это означает, что масса молекулы серной кислоты в 98 раз больше  $1/12$  массы атома изотопа  $^{12}\text{C}$ .

Относительные атомные и молекулярные массы - величины относительные, а потому - безразмерные.

Кроме рассмотренных величин, в химии чрезвычайно важное значение имеет особая величина - количество вещества.

Количество вещества определяется числом структурных единиц (атомов, молекул, ионов или др.) этого вещества и выражается в молях.

Моль - это количество вещества, содержащее столько структурных или формульных единиц, сколько атомов содержится в 12 г (0,012 кг) изотопа  $^{12}\text{C}$ .

Понятие «моль» распространяется на любые структурные единицы (это могут быть реально существующие частицы, такие, как атомы (K, O, C), молекулы ( $\text{H}_2$ ,  $\text{CO}_2$ ), катионы ( $\text{K}^+$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ), анионы ( $\text{CO}_3^{2-}$ ,  $\text{I}^-$ ), радикалы ( $\text{ON}^*$ ,  $\text{NO}_2^*$ ), формульные единицы ( $\text{KOH}$ ,  $\text{BeSO}_4$ ), электроны и др.

Экспериментально установлено, что в 12 г изотопа  $^{12}\text{C}$  содержится  $6,02 \cdot 10^{23}$  атомов (постоянная Авогадро,  $N_A$ ); ее размерность - моль $^{-1}$ . При применении понятия «моль» надо указывать, какие структурные единицы имеются в виду.

Например, 1 моль атомов H содержит  $6,02 \cdot 10^{23}$  атомов H, 1 моль молекул  $\text{H}_2\text{O}$  содержит  $6,02 \cdot 10^{23}$  молекул  $\text{H}_2\text{O}$ , 1 моль ионов  $\text{H}^+$  содержит  $6,02 \cdot 10^{23}$  ионов  $\text{H}^+$  и т. Д.

Количество вещества обозначается буквой **n**. Отношение массы вещества (**m**) к его количеству (**n**) представляет собой молярную массу вещества:

$$M = \frac{m}{n}, \text{ г/моль} \quad \text{Отсюда} \quad n = \frac{m}{M}, \text{ моль}$$

Молярная масса вещества численно равна относительной молекулярной массе этого вещества ( $M_r$ ), выраженной в атомных единицах массы. Так, молекула  $\text{H}_2\text{O}$  имеет массу ( $M_r$ ) 18 а. е. м., а 1 моль  $\text{H}_2\text{O}$  (т. Е.  $6,02 \cdot 10^{23}$  молекул) имеет массу 18 г.

#### 1.4. Атомно-молекулярное учение

В 1748 г. М.В.Ломоносов ввел, по сути, современные представления об атомах. Однако его работа была неизвестна

до 1904 г. В 1803-1807 гг. английский ученый Дж. Дальтон сформулировал основные постулаты атомно-молекулярного учения (АМУ):

- 1) каждый элемент состоит из очень мелких частиц - атомов;
- 2) все атомы одного элемента одинаковы;
- 3) атомы различных элементов обладают разными свойствами (в том числе имеют разные массы);
- 4) атомы одного элемента не превращаются в атомы других элементов в результате химических реакций;
- 5) химические соединения образуются в результате комбинации атомов двух или нескольких элементов;
- 6) в данном соединении относительные количества атомов различных элементов всегда постоянны.

Эти постулаты вначале были косвенно доказаны совокупностью стехиометрических законов: закон сохранения массы, закон сохранения энергии, закон постоянства состава, закон кратных отношений, закон объемных отношений, газовые законы и объединенный газовый закон, закон Авогадро и закон эквивалентов.

Химическая стехиометрия - учение о составе веществ и их изменении в ходе химических превращений (это слово образовано от греческих слов «стехион» – элемент и «метрон» – мера). Законы стехиометрии обычно считают составными частями АМУ.

На основании этих законов было введено понятие о химических формулах, химических уравнениях и валентности.

Из выше приведенных материалов можно сформулировать основные положения атомно-молекулярного учения в следующем виде:

1. Все вещества состоят из молекул. *Молекула* - наименьшая частица вещества, обладающая его химическими свойствами.

2. Молекулы состоят из атомов. *Атом* - наименьшая частица химического элемента, сохраняющая все его химические свойства. Различным элементам соответствуют различные атомы.

3. Молекулы и атомы находятся в непрерывном движении; между ними существуют силы притяжения и отталкивания.

*Вещество* - вид материи, который обладает массой покоя (*отсутствие движения*) (элементарные частицы, атомы, молекулы и др.). В химии вещества принято подразделять на простые, образованные атомами одного химического элемента, и сложные (химические соединения).

*Химический элемент* - это вид атомов, характеризующийся определенными зарядами ядер и строением электронных оболочек. В настоящее время известно 118 элементов: 89 из них найдены в природе (на Земле), остальные получены искусственным путем. Атомы существуют в свободном состоянии, в соединениях с атомами того же или других элементов, образуя молекулы. Способность атомов вступать во взаимодействие с другими атомами и образовывать химические соединения определяется его строением.

*Химическая формула* - это условная запись состава вещества с помощью химических знаков (предложены в 1814 г. Й.Берцелиусом) и индексов (индекс - цифра, стоящая справа внизу от символа. Обозначает число атомов в молекуле). Химическая формула показывает, атомы каких элементов и в каком отношении соединены между собой в молекуле.

*Аллотропия* - явление образования химическим элементом нескольких простых веществ, различающихся по строению и свойствам.

### Вопросы и задачи для самоконтроля

1. В чем заключается сущность и задачи предмета строительная химия?

2. Назовите области применения строительной химии в промышленности и строительстве.

3. Сформулируйте определения понятий: химический элемент, атом, молекула, ион, вещество.

4. В чем заключаются различия между химическим элементом и простым веществом?

5. Что характеризуют относительная атомная и относительная молекулярная масса?

6. Какова относительная молекулярная масса Mg нитробензола  $C_6H_5NO_2$ ? Какова молекулярная масса этого вещества в а.е.м.?

7. Определите относительные молекулярные массы следующих веществ:

а) воды  $H_2O$ ,

б) сульфида железа  $FeS$ ,

в) кислорода  $O_2$ ,

г) хлорида натрия  $NaCl$ ,

д) углекислого газа  $CO_2$ .

8. Имеется 3 моль кислорода  $O_2$  при н.у. Определите массу кислорода, его объем, а также число имеющихся молекул кислорода.

9. Какое количество вещества содержится в 33 г оксида углерода (IV)?

10. Масса порции простого вещества, содержащей  $1,806 \cdot 10^{24}$  молекул, равна 6 г. Определите молярную массу данного вещества и назовите его.



## ТЕМА 2. ОСНОВНЫЕ ЗАКОНЫ ХИМИИ

**Опорные слова и выражения:** *Атомизм Дальтона, корпускулы. «химическая атомистика», дальтониды, бертоллиды. Закон сохранения массы, Закон постоянства состава, Закон кратных отношений, Закон объемных отношений. Закон объёмных отношений, Закон Авогадро, молярный объём, Закон эквивалентов, эквивалент, Закон Бойля-Мариотта. Закон Гей-Люссака, Уравнение Менделеева - Клапейрона, объединенный газовый закон.*

### 2.1. Атомизм Дальтона

Еще в XVI и XVII вв. атомистические представления играли важную роль при объяснении химических явлений. В Англии эти идеи получили распространение в результате работ Р. Бойля и И. Ньютона. Атомы, или корпускулы, рассматривались как отдельные плотные и непроницаемые частицы очень малых размеров. Эти представления сохранили свое значение и в XVIII в., однако на их основе химикам уже трудно стало объяснять новые факты. Согласно этим представлениям, разделение и соединение атомов осуществлялось чисто механически за счет их различных форм - с помощью крючочков и колечек, пор и зубцов, входящих в зацепление или разъединяющихся.

Закон постоянства состава веществ был подтвержден Дальтоном, правда, на основе совершенно других исследований и рассуждений. В то же время благодаря оригинальному подходу к изучению состава веществ Дальтон открыл и закон простых кратных отношений. Но главным образом Дальтон известен в истории науки созданием

«химической атомистики»- теории атомного строения веществ, которое определяет их химические свойства.

Дальтон предположил, что каждый элемент состоит из характерных только ему атомов, и что наименьшие части соединений состоят из характерных комбинаций небольшого числа таких атомов. Пропорциональные законы, предсказываемые его теорией, подтверждались экспериментом. Впервые установлен предварительный контакт экспериментальных данных со свойствами атомов, их относительным весом. Значительный прогресс в органической химии был достигнут с использованием формул и представлением свойств, отличных от веса, посредством соответствующих символов в них. Формулы могут выполнять свою функцию без сопоставления символов в них соответствующим атомам. Свойства атомов должны были быть открыты химическими исследованиями, а не изложены как данность. Свойство валентности было одной из таких характеристик, необходимость которой стала очевидной с 1860-х годов. Прогресс в химии девятнадцатого века был предпосылкой, а не результатом введения атомизма в химию, несмотря на теорию Дальтона.

Последователи атомизма Ньютона восемнадцатого века стремились объяснить свойства объемного вещества, такие как коагуляция и создание 28 химических соединений, путем обращения к межатомным силам. Главная проблема такого подхода заключалась в разрыве между рассуждениями о межатомных силах, с одной стороны, и тем, что можно было экспериментально исследовать, с другой. В конце XVIII века Клод-Луи Бертолле, сам ньютоновский атомист, объяснил тщетность попыток вывести межатомное родство из экспериментов по химическим реакциям в лаборатории.

поскольку атомист должен признать, что любые сходства, измеряемые на макроскопическом уровне являются функцией состояния, температуры и масс объединяющих веществ и возникают из неизвестных расположений большого числа атомов.

Эти проблемы можно было бы свести к минимуму рассматривая случай газов, когда можно считать атомы достаточно удаленными друг от друга для того, чтобы игнорировать силы коагуляции и химического сродства (первая атомная теория, получившая значительную эмпирическую поддержку, - кинетическая теория газов - полностью игнорировала межатомные силы и допуская абсолютно упругие столкновения между атомами).

Атомизм Дальтона появился из ньютоновской атомистической теории газов. Атомистическая теория газов сложилась в контексте одной из ранних научных работ Дальтона в области метеорологии. В 1793 году мы видим, что он настаивает на том, что поглощение и осаждение водяного пара атмосферой является скорее физическим, чем химическим процессом. Тот факт, что количество водяного пара, которое может поглощаться данным объемом воздуха при фиксированной температуре, не зависит от давления воздуха в этом объеме, противоречит преобладающей идее о том, что поглощение было обусловлено некоторым химическим средством между 30 воздухом и водой.

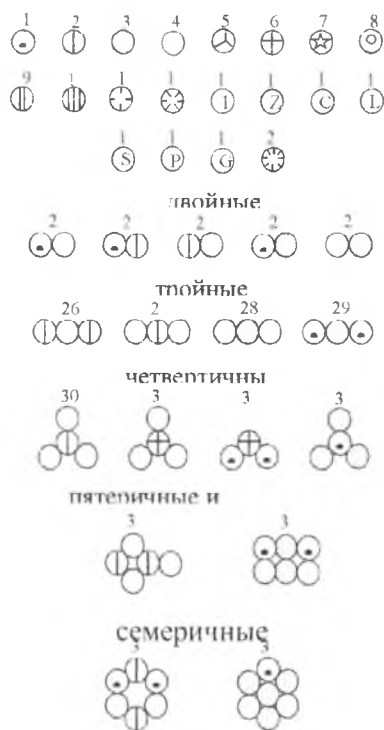


Рис. 2. 1 - Представление Дальтона об атомах.

Понимание Дальтона, атомистическое с самого начала, заключалось в том, что атомы воды, перемежались среди других атомов, составляющих воздух и взаимодействовали независимо от них. Идея, что каждый газ в объеме вносит свой вклад в полное давление, независимо от других газов в смеси, вскоре подтвердилась экспериментально и сохранилась как «закон парциальных давлений Дальтона».

Во времена Дальтона было известно только одно соединение водорода с кислородом. Поэтому Дальтон решил,

что вода состоит из одного атома водорода и одного атома кислорода. Для углерода и кислорода были известны два соединения. Считалось, что одно из них состоит из одного атома кислорода и одного атома углерода, а в другом на один атом углерода приходится два атома кислорода.

Если, например, по данным анализа в 100 частях воды содержится 11,11 части водорода и 88,89 части кислорода, то атомный вес кислорода определяется из следующего соотношения:  $11,11: 88,89 = 1: x$  ( $x = 8$ ). Этот метод был положен в основу определения соединительных, или эквивалентных, весов, однако по сравнению с известными в настоящее время значениями они оказались не очень точными. Дальтон сам уточнял некоторые аналитические данные; например, для кислорода в 1803 г. Он нашел значение относительного атомного веса равным 5,66, а в 1810 г. равным 7.

Однако атомистическая теория Дальтона нашла признание далеко не у всех химиков. Особенно это оказалось сложным потому, что атомные веса, предложенные Дальтоном, на самом деле были эквивалентными весами.

## 2.2. Основные стехиометрические законы химии

Если вещества реагируют между собой *нацело и без остатка*, *отличительной особенностью* такого химического взаимодействия является то, что оно осуществляется не в произвольных, а *строго определенных* соотношениях, которые как раз и регулируются стехиометрическими законами.

Понятия «*стехиометрия*» и производные от него широко используются в современной терминологии. Так, коэффициенты перед формулами веществ в уравнениях химических реакций называются *стехиометрическими коэффициентами*, а индексы, указывающие количество атомов в формулах соединения, - то *стехиометрические индексы*. В химических реакциях соотношения компонентов, при которых они реагируют без остатка, - это *стехиометрические соотношения* и т.п.



Михаил Васильевич Ломоносов

**Закон сохранения массы.** Впервые в отчетливой форме на основе результатов многочисленных экспериментов этот закон был сформулирован еще в середине XVIII века великим русским ученым М.В. Ломоносовым (1748-1756 гг.).

*Масса веществ, вступивших в химическую реакцию, равна массе веществ, образующихся в результате реакции.*

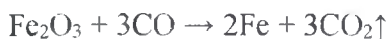
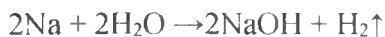
Закон сохранения массы веществ является основным законом химии, все расчеты по химическим реакциям производятся на его основе. Именно с открытием этого закона связывают возникновение современной химии как точной науки.



Антуан Лоран Лавуазье

Закон сохранения массы был теоретически открыт в 1748 году и экспериментально подтвержден в 1756 году русским ученым М.В.Ломоносовым. Французский учёный Антуан Лавуазье в 1789 году окончательно убедил учёный мир в универсальности этого закона.

Примеры нескольких химических реакций. Количество веществ продуктов реакций получается столько же, сколько было изначально:



Исходя из этого закона - в любой химической реакции число взаимодействующих атомов остается неизменным, происходит только их перегруппировка с разрушением исходных веществ и с последующим образованием новых коэффициенты перед формулами химических соединений называются *стехиометрическими*.

**Закон постоянства состава.** Впервые сформулировал Ж.Пруст (1808 г). Всякое химически чистое соединение независимо от способа его получения имеет вполне определенный состав.

На основании этого закона состав веществ выражается химической формулой с помощью химических знаков и индексов. Например,  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{CH}_4$ ,  $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$  и т.п.

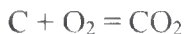
Закон постоянства состава справедлив для веществ молекулярного строения. Наряду с веществами, имеющими постоянный состав, существуют вещества переменного состава.



К ним относятся соединения, в которых чередование нераздельных структурных единиц (атомов, ионов) осуществляется с нарушением периодичности.

В связи с наличием соединений переменного состава современная формулировка закона постоянства состава содержит уточнения:

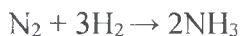
*Состав соединений молекулярного строения, то есть состоящих из молекул, является постоянным независимо от способа получения. Состав же соединений с немолекулярной структурой (с атомной, ионной и металлической решеткой) не является постоянным и зависит от условий получения.*



**Дальтони́ды и бертолли́ды**, термины, введённые Н. С. Курнаковым в 1912-14 г.г. для обозначения химических соединений постоянного состава (дальтони́ды) и переменного состава (бертолли́ды). Термин «дальтони́ды» предложен в память Дж. Дальтона, а термин «бертолли́ды» - в память К. Л. Бертолле. Большинство обычных химических соединений является дальтонидами; их состав удовлетворяет законам постоянства состава и кратных отношений. Многочисленные случаи образования бертоллидов открыты в металлических системах, а также среди окислов, сульфидов, карбидов, гидридов и др.

**Закон кратных отношений** (открыт в 1803 г.). Закон кратных отношений Дальтона, один из основных законов химии: если два вещества (простых или сложных) образуют друг с другом более одного соединения, то массы одного вещества, приходящиеся на одну и ту же массу другого вещества, относятся как целые числа, обычно небольшие.

**Закон объемных отношений** (Гей-Люссак, 1808 г.)  
Объемы газов, вступающих в химические реакции, и объемы газов, образующихся в результате реакции, относятся между собой как небольшие целые числа. Например: при синтезе аммиака из элементов:



Один объем азота реагирует с тремя объемами водорода; образуется при этом 2 объема аммиака - объем исходной газообразной реакционной массы уменьшится в 2 раза.

**Закон Авогадро (1811 г.).** В равных объемах различных газов при одинаковых условиях (температура, давление и т.д.) содержится одинаковое число молекул.

Согласно закону Авогадро, одно и то же количество молекул любого газа занимает при одинаковых условиях один и тот же объем. С другой стороны, 1 моль любого вещества содержит (по определению) одинаковое количество частиц (например, молекул). Отсюда следует, что при определенных температуре и давлении 1 моль любого вещества в газообразном состоянии занимает один и тот же объем.

В частности, при нормальных условиях, то есть при 0 °С (273,15 К) и 101,325 кПа, объем 1 моля газа равен 22,413 962 л. Эту физическую константу называют стандартным молярным объемом идеального газа и обозначают  $V_m$ .

**Закон эквивалентов.** В общей форме сформулирован У. Волластоном в 1807. Химические элементы соединяются друг с другом в строго определенных количествах, соответствующих их эквивалентам.

Еще до создания атомно - молекулярного учения было установлено, что простые и сложные вещества вступают в химические реакции в строго определенных массовых

соотношениях. Эквивалентное соотношение означает одинаковое число моль эквивалентов. Закон эквивалентов можно сформулировать иначе: число моль эквивалентов для всех веществ, участвующих в реакции, одинаково.

**Эквивалент химический** элемента, его масса (выраженная в углеродных единицах (*Углеродная единица унифицированная атомная единица массы (Атомная единица массы (а. е. м.), единица массы, применяемая для выражения масс микрочастиц.*) которая присоединяет или замещает одну атомную массу водорода или половину атомной массы кислорода.

Химический эквивалент кислоты равен её молярной массе, деленной на основность (число ионов водорода) кислоты. Химический эквивалент основания равен его молярной массе, деленной на кислотность (число гидроксильных групп) основания. Химический эквивалент соли равен её молярной массе, деленной на сумму зарядов образующих её катионов или анионов. В реакциях окисления-восстановления химический эквивалент окислителя равен частному от деления его молярной массе на число электронов, полученное атомом (или атомами) восстановленного элемента. В зависимости от числа принятых окислителем электронов химический эквивалент может быть различным. Понятие химический эквивалент широко применяется в стехиометрических расчётах химических реакций.

### **2.3. Определение молекулярной массы газообразных веществ**

Три параметра - объем  $V$ , давление  $P$  и температура  $T$  ( $T=273+t$ ) - определяют физическое состояние газа. Давление  $1,013 \cdot 10^5 \text{ Па}$  (760 мм 34А. ст.) и температура 273 К или  $0^\circ\text{C}$

называют нормальными условиями состояния газа, что в буквенных обозначениях этих величин указывается индексом:  $P_0, T_0, t_0$ . Объем газа при н.у. -  $V_0$ .

**Закон Бойля - Мариотта.** При постоянной температуре объем данной массы газа изменяется обратно пропорционально давлению:

$$\frac{V_1}{V_2} = \frac{P_1}{P_2}$$

или  $V_1 P_1 = V_2 P_2 = V_3 P_3 \dots$ , т.е.  $V \cdot P = \text{const}$ .

**Закон Гей-Люссака.** При постоянном давлении объем данной массы газа меняется прямо пропорционально абсолютной температуре

$$\frac{V_1}{V_2} = \frac{T_1}{T_2}$$

При постоянном объеме:

$$\frac{P_1}{P_2} = \frac{T_1}{T_2}$$

**Уравнение Менделеева - Клапейрона.** Объединение законов Бойля, Мариотта и Гей - Люссака дает уравнение состояния газа

$$\frac{V_1 P_1}{T_1} = \frac{V_2 P_2}{T_2} \quad \text{или} \quad \frac{VP}{T} = \frac{V_0 P_0}{T_0}$$

если одно из состояний является нормальным.

Для любого газа количеством вещества 1 моль

величина  $\frac{V_0 P_0}{T_0} = R$  постоянна и одинакова, поэтому её называют универсальной газовой постоянной  $R$ . Если  $\frac{V_0 P_0}{T_0} = R$ , то  $VP = RT$ , а для газа количеством вещества  $n$  моль  $V_p = nRT$ .

Так как  $n$  равно отношению массы вещества к его молярной массе, то  $V_p = \frac{m}{M} RT$  - это равенство и является уравнением Менделеева - Клапейрона в окончательном виде.

Числовые значения универсальной газовой постоянной зависят от того, в каких единицах выражены объем и давление газа. Так, в системе СИ единица объема - кубический метр, а

единица давления - паскаль (Па), т.е. сила в 1 ньютон, приходящаяся 1м<sup>2</sup> площади (Н/м<sup>2</sup>). Ньютон (Н) - сила, сообщаемая массе в 1кг ускорение в 1 м/с. Джоуль - работа силы в 1 ньютон на расстоянии в 1м. Подставляя соответствующие значения в формулу, получим

$$R = \frac{22,45 \cdot 10^{-3} \text{ м}^3 \cdot 10^5 \text{ Н/м}^2}{\text{Мол } 273 \text{ К}} = 8,3144 \text{ Дж} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{К}^{-1}$$

Если объем газа измерен в литрах, а давление газа в мегапаскалях (Мпа=106Па), то R=0,083л·Мпа·моль<sup>-1</sup>·К<sup>-1</sup>. В расчетах обычно используют числа, имеющие три значащие цифры, что дает вполне достаточную точность: 22,4910<sup>-3</sup> м<sup>3</sup>, 22,4 л, 273 К, 8,31 Дж·моль<sup>-1</sup>·К<sup>-1</sup>.

Согласно закону Авогадро, в равных объемах любых газов, взятых при одной и той же температуре и одинаковом давлении, содержится одинаковое число молекул.

Иными словами, одно и то же число молекул любого газа занимает при одинаковых условиях один и тот же объем. Вместе с тем 1 моль любого газа содержит одинаковое число молекул. Следовательно, при одинаковых условиях 1 моль любого газа занимает один и тот же объем. Этот объем называется мольным объемом газа и при нормальных условиях (0°С, давление 101,325 кПа) равен 22,4 л.

**Пример 1.** Определить объём, занимаемый 5,25 г азота при 26°С и давлении 98,9 кПа (742 мм 36А.ст.).

**Решение.** Зная мольный объём и мольную массу (28,0 г/моль) азота, находим объём, который будут занимать 5,25 г азота при нормальных условиях:

28,0 г азота занимают объём 22,4л

5,25 г азота занимают объём V<sub>O</sub> ,

откуда  $V_0 = 5,25 \cdot 22,4 / 28,0 = 4,20$  л

Затем приводим полученный объём к указанным в задаче условиям:

$$V = \frac{V_0 P_0 T}{T_0} = \frac{101,3 \cdot 4,20 \cdot 299}{98,9 \cdot 273} = 4,71 \text{ л}$$

**Пример 2.** При  $25^\circ\text{C}$  и давлении  $99,3$  кПа ( $745$  мм рт.ст.) некоторое количество газа занимает объём  $152$  мл. Найти, какой объём займет это же количество газа при  $0^\circ\text{C}$  и давлении  $101,33$  кПа.

**Решение.** Подставляя данные задачи в последнее уравнение, получаем:

$$V_0 = \frac{PVT_0}{P_0T} = \frac{99,3 \cdot 152 \cdot 273}{101,33 \cdot 298} = 136,5 \text{ мл}$$

**Пример 3.** Некоторый газ массой  $5,6$  г занимает объём  $4,84$  л при температуре  $17^\circ\text{C}$  и давлении  $0,997 \cdot 10^5$  Па. Чему равна относительная молекулярная масса этого газа?

**Решение.** Из уравнения Менделеева - Клайперона-

$$M = \frac{mRT}{V_p}, \text{ откуда}$$

$$M(\text{г}) = \frac{5,6 \cdot 10^{-3} \text{ кг} \cdot 8,31 \text{ Н/моль} \cdot \text{К}^{-1} \cdot 260 \text{ К}}{0,997 \cdot 10^5 \text{ Н/м}^2 \cdot 4,84 \cdot 10^{-3} \text{ м}^3} = 28 \text{ г/моль}$$

Так как числовое значение молярной массы, выраженной в г/моль, равно относительной молекулярной массе, т.е.  $\{M\} = M_r$ , то  $M_r = 28$ .

### Вопросы и задачи для самоконтроля

1. Составте уравнения реакций, с помощью которых можно осуществить превращения:



2. Написать формулы оксидов, соответствующих указанным соединениям:  $\text{H}_4\text{SiO}_4$ ,  $\text{Cu}(\text{OH})_2$ ,  $\text{H}_3\text{AsO}_4$ ,  $\text{H}_6\text{TeO}_6$ ,  $\text{Fe}(\text{OH})_3$ ,  $\text{Al}(\text{OH})_3$

3. Напишите уравнения реакций, свидетельствующих об основных свойствах  $\text{FeO}$ ,  $\text{Cs}_2\text{O}$ ,  $\text{HgO}$ ,  $\text{Bi}_2\text{O}_3$

4. Составьте уравнения реакций, протекающих при взаимодействии с раствором гидроксида натрия а) оксида углерода(IV), б) оксида серы(IV), в) оксида азота(III), г) оксида азота(V). Зависят ли продукты каждой из этих реакций от того, какое из исходных веществ взято в избытке?

5. Составьте уравнения реакций, по которым из соответствующих оксидов можно получить следующие соли: карбонат бария, фосфат натрия, сульфит магния, силикат цинка.

6. С какими из следующих оксидов может реагировать гидроксид калия:  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{MgO}$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{FeO}$ ,  $\text{SeO}_3$ ,  $\text{Mn}_2\text{O}_7$ . Укажите условия протекания этих реакций.

7. Определите массу гидроксида натрия, минимально необходимого для полного поглощения 33,6 л углекислого газа при нормальных условиях. Химические свойства кислотных оксидов.

8. Сформулируйте закон сохранения массы. Каким соединениям он применим и почему?

9. Сформулируйте закон постоянства состава вещества. Какие вещества относятся к веществам постоянного, а какие - к веществам переменного состава?

10. Сформулируйте закон эквивалентов. Дайте определения понятиям эквивалент, молярная масса эквивалента, молярный объем эквивалента.

11. Сформулируйте важнейшее следствие из закона Авогадро. Какие условия считаются нормальными и чему равен молярный объем газа при этих условиях?

## ТЕМА 3. КЛАССИФИКАЦИЯ НЕОРГАНИЧЕСКИХ ВЕЩЕСТВ

### 3.1. Важнейшие классы неорганических соединений

**Опорные слова и выражения:** *Металлы, неметаллы, бинарные соединения, амфотерные металлы, благородные металлы, черные и цветные металлы, оксиды, пероксиды, несолеобразующие оксиды, солеобразующие оксиды, основные оксиды, кислотные оксиды, амфотерные оксиды, основания, амфотерные основания, амфотерные гидроксиды, кислоты, кислородсодержащие кислоты (оксокислоты), бескислородные кислоты, соли, кислые соли, средние соли, основные соли, двойные соли.*

**Важнейшие классы и номенклатура неорганических веществ.** К важнейшим классам неорганических веществ по традиции относят простые (элементарные) вещества и сложные вещества. Простые вещества состоят из одного элемента, в состав сложных веществ входит два или более элементов. Вещества, относящиеся к одному и тому же классу, обладают сходными химическими свойствами. При выделении этих классов используют разные классификационные признаки.

Простые вещества, в свою очередь, разделяются на металлы и неметаллы или **металлоиды** (рис. 3.1) (название «металлоиды» было введено в химию Берцелиусом (1808 г.) для обозначения простых веществ неметаллического характера. Это название неудачно, так как «металлоид» в буквальном переводе означает «металлоподобный»).

**Металлы** отличаются характерным «металлическим» блеском, ковкостью, тягучестью, могут прокатываться в листы или вытягиваться в проволоку, обладают хорошей



теплопроводностью и электрической проводимостью. При комнатной температуре все металлы (кроме ртути) находятся в твердом состоянии.



Рис.3.1. Классификация простых веществ по комплексу физических свойств (*а*) и металлов по химическим свойствам (*б*).

**Неметаллы** – простые вещества, в которых атомы связаны между собой ковалентными (или межмолекулярными) связями.

Неметаллы не обладают характерным для металлов блеском, хрупки, очень плохо проводят теплоту и электричество. Некоторые из них при обычных условиях газообразны.

Сложные вещества (оксиды (кислотные, основные и амфотерные), гидроксиды (часть кислот, основания, амфотерные гидроксиды) и соли.) делят на органические и неорганические: органическими принято называть соединения

углерода; все остальные вещества называются неорганическими (иногда минеральными).

Неорганические вещества разделяются на классы либо по составу (двухэлементные, *бинарные* соединения и многоэлементные соединения; кислородсодержащие, азотосодержащие и т.п.), либо по химическим свойствам, т.е. по функциям (кислотно - основным, окислительно - восстановительным и т.д.), которые эти вещества осуществляют в химических реакциях, - по их *функциональным признакам*. Для классификации неорганических веществ наиболее часто используют деление по функциональному признаку. При этом, все неорганические соединения можно разделить на четыре класса: оксиды, гидроксиды, кислоты, соли.

К важнейшим бинарным соединениям относятся соединения элементов с кислородом (*оксиды*), с галогенами (*галогениды* или *галиды*), азотом (*нитриды*), углерода (*карбиды*), а также соединения металлических элементов с водородом (*гидриды*). Их названия образуются из латинского корня названия более электро-отрицательного (*электроотрицательность атома, условная величина, характеризующая способность атома в молекуле приобретать отрицательный заряд (притягивать электроны).*) элемента с окончанием *ид* и русского названия менее электроотрицательного элемента родительном падеже, причем в формулах бинарных соединений первым записывается символ менее электроотрицательного элемента. Например,  $\text{Ag}_2\text{O}$  - оксид серебра,  $\text{OF}_2$  - фторид кислорода (фтор - более электроотрицательный элемент чем кислород),  $\text{KBr}$  - бромид калия,  $\text{Mg}_3\text{N}_2$  - нитрид магния,  $\text{CaC}_2$  - карбид кальция.

По химическим свойствам среди металлов выделяют группу так называемых *амфотерных металлов*. Это название отражает способность этих металлов реагировать как с кислотами, так и со щелочами (как амфотерные оксиды или гидроксиды) (рис. 3.1-б).

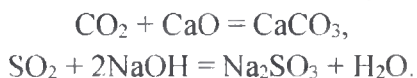
Кроме этого, из-за химической инертности среди металлов выделяют *благородные металлы*. К ним относят золото, рутений, родий, палладий, осмий, иридий, платину. По традиции к благородным металлам относят и несколько более реакционно-способное серебро, но не относят такие инертные металлы, как тантал, ниобий и некоторые другие. Есть и другие классификации металлов, например, в металлургии все металлы делят на *черные и цветные*, относя к черным металлам железо и его сплавы.

Из *сложных веществ* наибольшее значение имеют, прежде всего, *оксиды*, но так как в их классификации учитываются кислотно-основные свойства этих соединений, мы сначала вспомним, что такое *кислоты и основания*.

### 3.2. Оксиды, их названия, получение и свойства

**Оксиды.** Оксидами называются соединения, состоящие из кислорода и другого элемента. По своим свойствам оксиды делятся на: кислотные, основные, амфотерные, безразличные оксиды и пероксиды.

Кислотными оксидами называются сложные вещества, гидраты которых являются кислотами. Кислотные оксиды взаимодействуют со щелочами, основаниями и основными оксидами с образованием солей. Например,



Большинство кислотных оксидов взаимодействуют с водой, а в результате их взаимодействия получается кислота. Например,

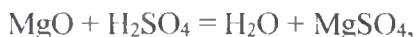


Кислотными оксидами являются оксиды неметаллов и некоторые оксиды металлов высшей валентности. Например,  $\text{P}_2\text{O}_5$ ;  $\text{CrO}_3$ ;  $\text{MnO}_3$ ;  $\text{Mn}_2\text{O}_7$  и т.п.

Основными оксидами называются сложные вещества, гидраты которых являются основаниями. Большинство основных оксидов с водой не взаимодействуют и соответствующие им гидраты получают косвенным путем - действием щелочи на раствор соли данного металла. Например,

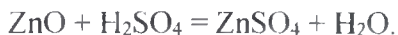
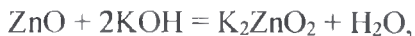


Все основные оксиды взаимодействуют с кислотами и кислотными оксидами с образованием солей. Например,



Основными оксидами являются только оксиды металлов, обычно с валентностью 1, 2 и 3:  $\text{K}_2\text{O}$ ,  $\text{CaO}$ ,  $\text{FeO}$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{NiO}$ ,  $\text{Ni}_2\text{O}_3$ ,  $\text{CuO}$ ,  $\text{CdO}$ ,  $\text{MnO}$ ,  $\text{Mn}_2\text{O}_3$  и т.д.

Амфотерными оксидами называются такие, которые обладают двойственными свойствами: и кислотных, и основных оксидов, т.е. они взаимодействуют и с кислотами, и со щелочами с образованием солей. При взаимодействии со щелочами металл амфотерного оксида входит в состав кислотного остатка образовавшейся соли. При взаимодействии с кислотой элемент оксида переходит в соль в виде катиона металла. Например,



Амфотерными оксидами являются некоторые оксиды металлов. Например,  $ZnO$ ;  $BeO$ ;  $Al_2O_3$  и металлов d-элементов с промежуточной степенью окисления:  $Cr_2O_3$ ,  $MnO_2$  и т.д. Все три типа оксидов являются солеобразующими оксидами. Безразличными оксидами называются такие, которые не взаимодействуют ни со щелочами, ни с кислотами и не образуют солей. Примером таких оксидов являются  $NO$  и  $N_2O$ ,  $CO$ .

**Пероксиды** – соли пероксида водорода ( $H_2O_2$ ). В молекуле пероксида атомы кислорода связаны между собой, образуя перок-сидную группу “-OO-“. Например,  $Na_2O_2$ ,  $BaO_2$ ,  $CaO_2$  и т.д. Графически пероксид натрия может быть изображен следующим образом:  $Na - O - O - Na$ . Все перекиси являются сильными окислителями.

Оксиды относятся к группе *кислотных* или *основных* по тому, как они реагируют с водой (или по тому, из кислот или из оснований они получаются). Но с водой реагируют далеко не все оксиды, зато большинство из них реагирует с кислотами или щелочами, поэтому оксиды лучше классифицировать по этому свойству.

**Основные оксиды** - оксиды, способные реагировать с кислотами и не способные реагировать со щелочами.

**Кислотные оксиды** - оксиды, способные реагировать со щелочами и не способные реагировать с кислотами.

**Амфотерные оксиды** - оксиды, способные реагировать и с кислотами, и со щелочами.

Существует несколько оксидов, которые в обычных условиях не реагируют ни с кислотами, ни со щелочами. Такие оксиды называют *несолеобразующими*. Это, например,  $CO$ ,  $SiO$ ,  $NO$ ,  $MnO_2$ . В отличие от них, остальные оксиды называют *солеобразующими* (рис. 3.2.).



Рис.3.2. Классификация оксидов по их способности реагировать с кислотами и щелочами

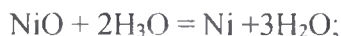
**Основные оксиды.** Как известно, что все основные оксиды - твердые немоллекулярные вещества с ионной связью.

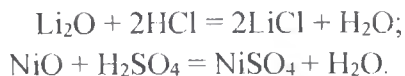
К основным оксидам относятся:

- а) оксиды щелочных и щелочноземельных элементов,
- б) оксиды некоторых других элементов, образующих металлы, в низших степенях окисления, например: CrO, MnO, FeO, Ag<sub>2</sub>O и др.

В их состав входят однозарядные, двухзарядные (очень редко трехзарядные катионы) и оксид-ионы. Наиболее характерные химические свойства основных оксидов как раз и связаны с присутствием в них двухзарядных оксид-ионов (очень сильных частиц-оснований). Химическая активность основных оксидов зависит прежде всего от прочности ионной связи в их кристаллах.

- 4) Все основные оксиды реагируют с растворами сильных кислот:

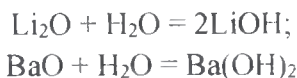




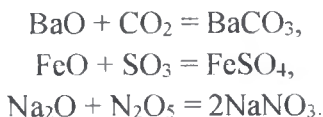
В первом случае кроме реакции с ионами оксония протекает еще и реакция с водой, но, так как ее скорость значительно меньше, ею можно пренебречь, тем более, что в итоге все равно получаются те же продукты.

Возможность реакции с раствором слабой кислоты определяется как силой кислоты (чем сильнее кислота, тем она активнее), так и прочностью связи в оксиде (чем слабее связь, тем активнее оксид).

2) Оксиды щелочных и щелочноземельных металлов реагируют с водой:



3) Кроме того, основные оксиды реагируют с кислотными оксидами:



В зависимости от химической активности тех и других оксидов реакции могут протекать при обычной температуре или при нагревании.

В чем причина протекания таких реакций? Рассмотрим реакцию образования  $\text{BaCO}_3$  из  $\text{BaO}$  и  $\text{CO}_2$ . Реакция протекает самопроизвольно, а энтропия в этой реакции уменьшается (из двух веществ, твердого и газообразного, образуется одно кристаллическое вещество), следовательно, реакция экзотермическая. В экзотермических реакциях энергия образующихся связей больше, чем энергия рвущихся, следовательно, энергия связей в  $\text{BaCO}_3$  больше, чем в исходных  $\text{BaO}$  и  $\text{CO}_2$ . И в исходных веществах, и в продуктах

реакции два типа химической связи: ионная и ковалентная. Энергия ионной связи (энергия решетки) в  $\text{BaO}$  несколько больше, чем в  $\text{BaCO}_3$  (размер карбонатного иона больше, чем оксид-иона), следовательно, энергия системы  $\text{O}_2 + \text{CO}_2$  больше, чем энергия  $\text{CO}_3^{2-}$ .

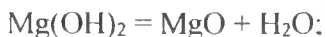
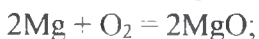
Иными словами, ион  $\text{CO}_3^{2-}$  более устойчив, чем отдельно взятые ион  $\text{O}_2$  и молекула  $\text{CO}_2$ . А большая устойчивость карбонат-иона (его меньшая внутренняя энергия) связана с распределением заряда этого иона (- 2 e) по трем атомам кислорода карбонат-иона вместо одного в оксид-ионе.

4) Многие основные оксиды могут быть восстановлены до металла более активным металлом или неметаллом-восстановителем:



Возможность протекания таких реакций зависит не только от активности восстановителя, но и от прочности связей в исходном и образующемся оксиде.

Общим способом получения почти всех основных оксидов является окисление соответствующего металла кислородом. Таким способом не могут быть получены оксиды натрия, калия и некоторых других очень активных металлов (в этих условиях они образуют пероксиды и более сложные соединения), а также золота, серебра, платины и других очень малоактивных металлов (эти металлы не реагируют с кислородом). Основные оксиды могут быть получены термическим разложением соответствующих гидроксидов, а также некоторых солей (например, карбонатов). Так, оксид магния может быть получен всеми тремя способами:







**Кислотные оксиды.** Все кислотные оксиды - вещества с ковалентной связью.

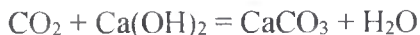
К кислотным оксидам относятся:

- а) оксиды элементов, образующих неметаллы,
- б) некоторые оксиды элементов, образующих металлы, если металлы в этих оксидах находятся в высших степенях окисления, например,  $\text{CrO}_3$ ,  $\text{Mn}_2\text{O}_7$ .

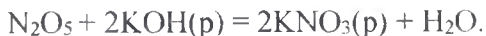
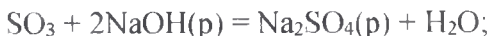
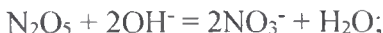
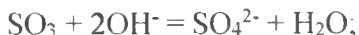
Среди кислотных оксидов есть вещества, представляющие собой при комнатной температуре газы (например:  $\text{CO}_2$ ,  $\text{N}_2\text{O}_3$ ,  $\text{SO}_2$ ,  $\text{SeO}_2$ ), жидкости (например,  $\text{Mn}_2\text{O}_7$ ) и твердые вещества (например:  $\text{B}_2\text{O}_3$ ,  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{N}_2\text{O}_5$ ,  $\text{P}_4\text{O}_6$ ,  $\text{P}_4\text{O}_{10}$ ,  $\text{SO}_3$ ,  $\text{I}_2\text{O}_5$ ,  $\text{CrO}_3$ ). Большинство кислотных оксидов - молекулярные вещества (исключения составляют  $\text{B}_2\text{O}_3$ ,  $\text{SiO}_2$ , твердый  $\text{SO}_3$ ,  $\text{CrO}_3$  и некоторые другие; существуют и немолькулярные модификации  $\text{P}_2\text{O}_5$ ). Но и немолькулярные кислотные оксиды при газообразном состоянии становятся молекулярными.

Для кислотных оксидов характерны следующие химические свойства.

- 1) Все кислотные оксиды реагируют с сильными основаниями, как с твердыми:



$\text{SiO}_2 + 2\text{KOH} = \text{K}_2\text{SiO}_3 + \text{H}_2\text{O}$  (при нагревании), так и с растворами щелочей:



Причина протекания реакций с твердыми гидроксидами та же, что с оксидами).

2) Наиболее активные кислотные оксиды ( $\text{SO}_3$ ,  $\text{CrO}_3$ ,  $\text{N}_2\text{O}_5$ ,  $\text{Cl}_2\text{O}_7$ ) могут реагировать и с нерастворимыми (слабыми) основаниями.

Кислотные оксиды реагируют с основными оксидами:



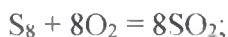
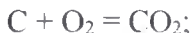
Многие кислотные оксиды реагируют с водой.



$\text{SO}_2 + \text{H}_2\text{O} = \text{H}_2\text{SO}_3$  (более правильная запись формулы сернистой кислоты - $\text{SO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ )



Многие кислотные оксиды могут быть получены путем окисления кислородом (сжигания в кислороде или на воздухе) соответствующих простых веществ ( $\text{C}_{\text{гp}}$ ,  $\text{S}_8$ ,  $\text{P}_4$ ,  $\text{P}_{\text{кp}}$ ,  $\text{B}$ ,  $\text{Se}$ , но не  $\text{N}_2$  и не галогены):



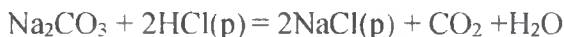
или при разложении соответствующих кислот:



$\text{H}_2\text{CO}_3 = \text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O}$  (при комнатной температуре в растворе),

$\text{H}_2\text{SO}_3 = \text{SO}_2 + \text{H}_2\text{O}$  (при комнатной температуре в растворе).

Неустойчивость угольной и сернистой кислот позволяет получать  $\text{CO}_2$  и  $\text{SO}_2$  при действии сильных кислот на карбонаты



(реакция протекает как в растворе, так и с твердым  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ), и сульфиты

$K_2SO_{3ТВ} + H_2SO_{4КОНЦ} = K_2SO_4 + SO_2 + H_2O$  (если воды много, диоксид серы в виде газа не выделяется).

**Амфотерные оксиды.** К амфотерным оксидам относят  $ZnO$ ,  $Al_2O_3$ ,  $BeO$ ,  $Cr_2O_3$ ,  $PbO$ ,  $CuO$  и некоторые другие оксиды. Химическая связь в них плохо описывается как в рамках модели ионной связи, так и в рамках модели ковалентной связи.

По химическим свойствам амфотерные оксиды похожи на основные оксиды и отличаются от них только своей способностью реагировать с щелочами, как с твердыми (при сплавлении), так и с растворами, а также с основными оксидами. Рассмотрим эти реакции на примере оксида цинка.

При сплавлении оксида цинка со щелочью (например,  $NaOH$ ) оксид цинка ведет себя как кислотный оксид, образуя в результате реакции соль - цинкат натрия:



При взаимодействии оксида цинка с раствором щелочи (того же  $NaOH$ ) протекает другая реакция:



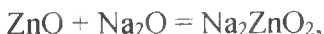
Молекулярное уравнение:



Образующийся анион называется тетрагидроксоцинкат-ионом, а соль, которую можно выделить из раствора - тетрагидроксоцинкатом натрия.

В аналогичные реакции вступают и другие амфотерные оксиды. Состав и названия этих веществ легко можно определить, пользуясь таблицей 3.1.

При нагревании амфотерные оксиды реагируют с основными оксидами



но только в случае оксидов щелочных металлов может идти речь об образовании солей, в остальных случаях образуются сложные оксиды.

Таблица 3.1.

Состав и названия анионов, образующихся при реакции со щелочью амфотерных оксидов

Амфотерный оксид	Анионы, образующиеся в расплаве щелочи		Анионы, образующиеся в растворе щелочи.	
	Формула	Название	Формула	Название
ZnO	$ZnO_2^{-2}$	цинкат-ион	$[Zn(OH)_4]^{-2}$	тетрагидроксицинкат-ион
BeO	$BeO_2^{-2}$	бериллат-ион	$[Be(OH)_4]^{-2}$	тетрагидроксибериллат-ион
CuO	$CuO_2^{-2}$	купрат-ион	$[Cu(OH)_4]^{-2}$	тетрагидроксикупрат-ион
PbO	$PbO_2^{-2}$	плюмбат(II)-ион	$[Pb(OH)_3]^{-}$	Тригидроксиплюмбат(II)-ион
Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	$CrO_2^{-}$	хромат(III)-ион	$[Cr(OH)_6]^{-3}$	Гексагидроксихромат(III)-ион
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	$AlO_2^{-}$	алюминат-ион	$Al(H_2O)_2(OH)_4]^{-}$ $[Al(OH)_6]^{-3}$	Диакватетрагидроксиалюминат-ион, гексагидроксиалюминат-ион

Способы получения амфотерных оксидов те же, что и основных оксидов.

Резкой границы как между амфотерными и основными, так и между амфотерными и кислотными оксидами нет. В очень жестких условиях амфотерные свойства могут проявлять как некоторые основные оксиды (например, MgO

под давлением при высокой температуре и высокой концентрации щелочи), так и некоторые кислотные оксиды (например,  $B_2O_3$ ).

### 3.3. Основания, их названия, получение, свойства

Как известно, что большинство кислот и оснований относится к *гидроксидам*. По способности гидроксидов реагировать и с кислотами, и со щелочами среди них (как и среди оксидов) выделяют *амфотерные гидроксиды* (рис. 3.3.).



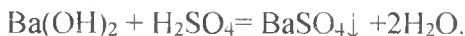
Рис.3.3. Классификация гидроксидов по их способности реагировать с кислотами и щелочами

**Основания** – это электролиты, диссоциирующие с образованием гидроксид-ионов ( $OH^-$ ).

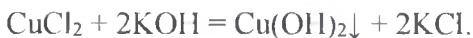
Большинство оснований практически нерастворимы в воде. Хорошо растворимые в воде основания называются щелочами. К ним относятся только гидроксиды щелочных и щелочноземельных металлов.

Основания и щелочи взаимодействуют с кислотами и кислотными оксидами с образованием солей и воды. Например,

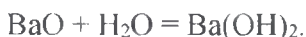




Обычно основания получают косвенным путем - действием щелочи на раствор соли данного металла, например,



Щелочи могут быть получены непосредственно взаимодействием оксида металла с водой. Например,

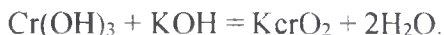
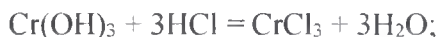


Гидроксиды тяжелых металлов не прочны и довольно легко выделяют

воду, особенно при нагревании. Например,



**Амфотерные основания.** Амфотерными основаниями являются такие, которые ведут себя и как основание, и как кислота, т.е. они взаимодействуют и с кислотами, и с основанием с образованием соли и воды. Например,



**Амфотерные гидроксиды** - гидроксиды, способные реагировать и с кислотами, и со щелочами.

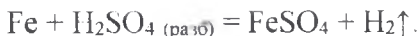
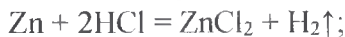
### 3.4. Кислоты, их названия, получение, свойства и использование

**Кислоты** – сложные вещества, содержащие в своем составе ионы оксония или при взаимодействии с водой образующие в качестве катионов только эти ионы. Кислоты – это электролиты, диссоциирующие в растворе на катионы водорода и анионы кислотного остатка. Например,

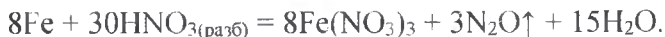


Общие свойства кислот - кислый вкус и способность окрашивать лакмус, метилоранж в красный цвет - вызваны наличием в их растворах ионов водорода,  $H^+$ .

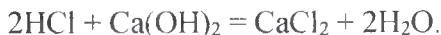
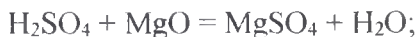
Большинство кислот растворяют активные металлы с выделением водорода. Например,



Однако некоторые кислоты растворяют активные и неактивные металлы без выделения водорода, но с выделением оксида кислотообразующего элемента. Так ведут себя концентрированная серная кислота и азотная кислота любой концентрации. Например,



Кислоты взаимодействуют с основными оксидами, основаниями и со щелочами с образованием солей и воды. Например,



Кислоты могут быть получены взаимодействием кислотного оксида с водой или действием на соль данной кислоты более сильной или менее летучей кислотой. Например,



Кроме указанных общих способов существуют еще специфические способы получения некоторых кислот.

Таким образом, мы выделяем кислоты и основания из общей массы соединений, используя два признака: состав и химические свойства.

По составу кислоты делятся на *кислородсодержащие (оксокислоты)* и *бескислородные* (рис. 3.4.).

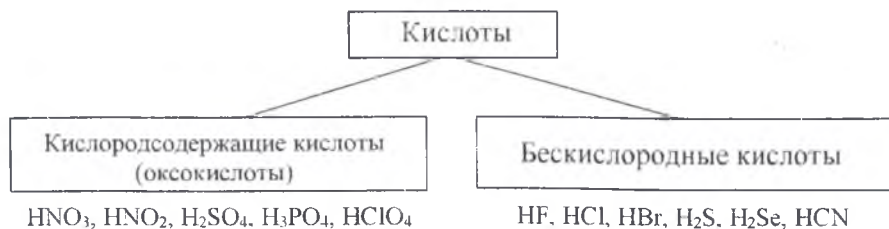
**Кислородсодержащие кислоты (оксокислоты)** – кислоты, в состав которых входят атомы кислорода.

**Бескислородные кислоты** - кислоты, молекулы которых не содержат кислорода.

Следует помнить, что кислородсодержащие кислоты по своему строению являются *гидроксидами*.

**Примечание.** По традиции для бескислородных кислот слово «кислота» используется в тех случаях, когда речь идет о растворе соответствующего индивидуального вещества, например: вещество  $\text{HCl}$  называют хлороводородом, а его водный раствор - хлороводородной или соляной кислотой.

Рис.3.4. Классификация кислот по содержанию кислорода



### 3.5. Соли, их названия, получение, свойства и использование

**Соли.** Термин «соль» используется издавна. По мере развития науки, его смысл неоднократно изменялся, расширялся и уточнялся. В современном понимании соль – это ионное соединение, но традиционно к солям не относят ионные оксиды (так как их называют основными оксидами), ионные гидроксиды (основания), а также ионные гидриды,



карбиды, нитриды и т.п. Поэтому упрощенно можно сказать, что

**Соли** - ионные соединения, но не гидриды, не оксиды и не гидроксиды.

**Соли** - ионные соединения, в состав которых в качестве анионов входят кислотные остатки.

Давая такое определение, соли оксония обычно относят и к солям, и к кислотам. Соли принято подразделять по составу на *кислые*, *средние* и *основные* (рис. 1.5).

**Кислые соли** - соли, в состав которых входят анионы, способные отдавать протон.

То есть в состав анионов кислых солей входят атомы водорода, связанные ковалентными связями с другими атомами анионов и способные отрываться под действием оснований.

Кислые соли (гидросоли) образуются при неполном замещении атомов водорода в молекуле слабой кислоты. Их молекулы содержат катионы водорода, соединенные с кислотными остатками. Например,  $\text{KHSO}_4$ ,  $\text{NaHCO}_3$ ,  $\text{K}_2\text{HPO}_4$  и т.д. Кислые соли образуются многоосновными слабыми кислотами.

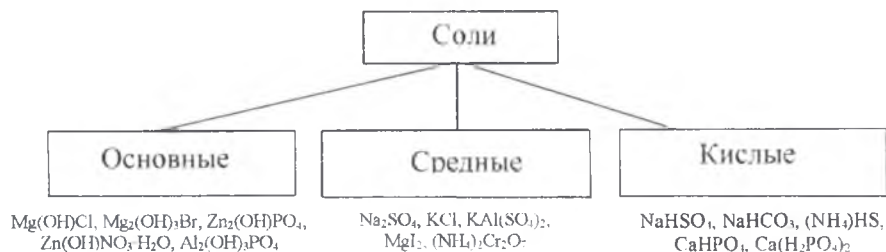


Рис.3.5. Классификация солей по составу и кислотно-основными свойствам

**Средние соли** - продукты полного замещения атомов водорода в молекулах кислот атомами металлов, или гидроксильных групп в молекулах оснований кислотными остатками. Их молекулы не содержат ни катионов водорода, ни гидроксогрупп. Например,  $\text{Na}_3\text{PO}_4$ ,  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{KNO}_3$  и т.д.

**Основные соли** - соли, в состав которых входят катионы, способные принимать протон и содержащие гидроксильные группы (группы - О- Н).

Основные соли (гидроксосоли) образуются при частичном замещении гидроксильных групп в молекуле основного гидроксида кислотными остатками. Их молекулы содержат гидроксогруппы, соединенные с катионами металлов. Например,  $\text{FeOH}\text{SO}_4$ ,  $\text{ZnOHCl}$ ,  $(\text{CuOH})_2\text{SO}_4$  и т.д. Основные соли могут быть образованы только многокислотными слабыми гидроксидами.

Основные соли обычно имеют очень сложный состав и часто нерастворимы в воде. Типичный пример основной соли - минерал

алахит  $\text{Cu}_2(\text{OH})_2\text{CO}_3$ .

**Двойные соли** состоят из ионов двух разных металлов и кислотного остатка. Например,  $\text{KCr}(\text{SO}_4)_2$ ,  $\text{KAl}(\text{SO}_4)_2$  и т.д. Названия солей составляют из названия аниона в именительном падеже и катиона в родительном.

$\text{NaNO}_3$  - нитрат натрия,

$\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$  - сульфат алюминия.

Если металл проявляет разную степень окисления, то ее указывают в скобках римской цифрой.

$\text{NiSO}_4$  - сульфат никеля (II),

$\text{Ni}_2(\text{SO}_4)_3$  - сульфат никеля (III),

$\text{K}_2\text{SO}_3$  - сульфит калия.

В случае бескислородных кислот анион имеет окончание “-ид”. Например,

$KCl$  - хлорид калия,

$Cu_2S$  - сульфид меди (I),

$KCN$  - цианид калия.

Название кислых солей образуют так же, как и средних, но при этом добавляют приставку “гидро-”, а если необходимо, то соответствующими числительными, указывающими число незамещенных атомов водорода. Например,

$Mg(HCO_3)_2$  - гидрокарбонат магния,

$KH_2PO_4$  - дигидрофосфат калия,

$Na_4SiO_4$  - ортосиликат натрия,

$Cu(HSO_3)_2$  - гидросульфит меди (II),

$CuHS$  - гидросульфид меди (I).

Название основных солей образуют подобно названиям средних солей, но при этом добавляют приставку “гидроксо-”, указывающую на наличие незамещенных гидроксогрупп.

$MgOHCl$  - хлорид гидроксомагния,

$(CuOH)_2SO_4$  - сульфат гидроксомеди (II),

$[Al(OH)_2]_2SO_4$  - сульфат дигидроксоалюминия.

В двойных солях названия металлов пишутся через дефис, оба в родительном падеже. В скобках арабскими цифрами указываются атомные числовые соотношения металлов.

$KCr(SO_4)_2$  - сульфат калия-хрома,

$K_2NaPO_4$  - ортофосфат калия-натрия (2:1).

## Вопросы и задачи для самоконтроля

1. Где в периодической системе элементов расположены элементы, образующие металлы, а где - элементы, образующие неметаллы?

2. Напишите формулы пяти металлов и пяти неметаллов.

3. Почему металлы не склонны проявлять окислительные свойства?

4. От чего в первую очередь зависит химическая активность металлов?

5. Составьте структурные формулы следующих соединений:  $(\text{H}_3\text{O})\text{Cl}$ ,  $(\text{H}_3\text{O})_2\text{SO}_4$ ,  $\text{HCl}$ ,  $\text{H}_2\text{S}$ ,  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{H}_3\text{PO}_4$ ,  $\text{H}_2\text{CO}_3$ ,  $\text{Ba}(\text{OH})_2$ ,  $\text{RbOH}$ .

6. Каким оксидам соответствуют следующие гидроксиды:

$\text{H}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ ,  $\text{H}_3\text{PO}_4$ ,  $\text{Al}(\text{OH})_3$ ,  $\text{HNO}_3$ ,  $\text{LiOH}$ ?

7. Каков характер (кислотный или основной) каждого из этих оксидов?

8. Среди следующих веществ найдите соли. Составьте их структурные формулы.  $\text{KNO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Al}_2\text{S}_3$ ,  $\text{HCN}$ ,  $\text{CS}_2$ ,  $\text{H}_2\text{S}$ ,  $\text{K}_2[\text{Zn}(\text{OH})_4]$ ,  $\text{SiCl}_4$ ,  $\text{CaSO}_4$ ,  $\text{AlPO}_4$

9. Составьте структурные формулы следующих кислых солей:  $\text{NaHSO}_4$ ,  $\text{KHSO}_3$ ,  $\text{NaHCO}_3$ ,  $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$ ,  $\text{CaHPO}_4$

10. Составьте уравнения реакций, протекающих при взаимодействии с раствором гидроксида натрия а) оксида углерода(IV), б) оксида серы(IV), в) оксида азота(III), г) оксида азота(V). Зависят ли продукты каждой из этих реакций от того, какое из исходных веществ взято в избытке?

11. Составьте уравнения реакций, по которым из соответствующих оксидов можно получить следующие соли: карбонат бария, фосфат натрия, сульфит магния, силикат цинка.

## ТЕМА 4. СТРОЕНИЕ АТОМА

**Опорные слова и выражения:** *атом, опыты Резерфорда, изотоп. Планетарная модель строения атома, ядро атома, постулаты Бора, электрон, протон, нейтрон, изотопы, изобары, изотоны, радиоактивность, квантовые числа, главное квантовое число, орбитальное квантовое число, магнитное квантовое число, спиновое квантовое число, принцип наименьшей энергии, принцип Паули, правила Клечковского.*

### 4.1. Строение атома. Постулаты Бора. Изотопы

До конца XIX в. Полагали, что атом - неделимая и неизменяющаяся частица. Открытие радиоактивности некоторых элементов (А. Беккерель, 1896 г., уран) и объяснение ее расщеплением ядер атомов (Э. Резерфорд, Ф. Содди, 1903 г.), а также открытие электрона как составной части атома (Дж. Стоней, 1881 г.; Дж. Томсон, 1897 г.) доказали сложное строение атома. Было экспериментально доказано (Э. Резерфорд, 1911 г.), что атом состоит из положительно заряженного тяжелого ядра, имеющего размеры порядка  $10^{-6}$  нм и легкой оболочки из отрицательно заряженных электронов, имеющей размеры порядка  $10^{-1}$  нм (т. е. в 100 000 раз больше, чем ядро); масса ядра примерно в 2 000 раз больше массы электронов, а заряды ядра и электронной оболочки равны между собой.

**Планетарная модель строения атома.** (Э.Резерфорд, 1911г.)

1. Атомы химических элементов имеют сложное внутреннее строение.

2. В центре атома находится положительно заряженное ядро, занимающее ничтожную часть пространства внутри атома.

3. Весь положительный заряд и почти вся масса атома сосредоточена в ядре атома (масса электрона равна  $1/1823$  а.е.м.).

4. Вокруг ядра по замкнутым орбиталиям движутся электроны. Их число равно заряду ядра. Поэтому атом в целом - электронейтрален.

**Ядро атома.** Ядро атома состоит из протонов и нейтронов (общее название - нуклоны). Число протонов в ядре атома элемента строго определено - равно порядковому номеру элемента в периодической системе -  $Z$ . Число нейтронов в ядре атомов одного и того же элемента может быть различным -  $A - Z$  (где  $A$  - относительная атомная масса элемента;  $Z$  - порядковый номер).

Заряд ядра атома определяется числом протонов. Масса ядра определяется суммой протонов и нейтронов.

Атомы состоят из положительно заряженного ядра и отрицательно заряженных электронов, движущихся вокруг него, образуя электронейтральную систему, которая подчиняется законам, характерным для микросистем.

*Атомное ядро* - центральная часть атома, состоящая из  $Z$  протонов и  $N$  нейтронов  ${}^1_1p$  - протон,  ${}^1_0n$  - нейтрон, в которой сосредоточена основная масса атомов. Сумма протонов и нейтронов называются нуклонами.

*Заряд ядра* - положительный, по величине равен количеству протонов в ядре или электронов в нейтральном атоме и совпадает с порядковым номером элемента в периодической системе. Сумма протонов и нейтронов атомного ядра называется массовым числом  $A = Z + N$ .

*Протон*  ${}^1_1p$  – протон является составной частью ядра и определяет заряд ядра. Протон (от греч. Protos - первый; символ  $p$ ) стабильная элементарная частица, ядро атома водорода. Протон имеет массу  $m_p = (1,6726485 \pm 0,0000086) \cdot 10^{-24}$  г ( $m_p \approx 1836 m_e \approx 938,3$  Мэв/ $c^2$ , где  $m_e$  - масса электрона,  $c$  - скорость света) и положительный электрический заряд  $e = (4,803242 \pm 0,000014) \cdot 10^{-10}$  единиц заряда в системе СГС.

*Нейтрон*  ${}^1_0n$  – нейтрон является составной частью ядра. Нейтрон (англ. Neutron, от лат. Neuter - ни тот, ни другой; символ  $n$ ) нейтральная (не обладающая электрическим зарядом) элементарная частица со спином  $1/2$  (в единицах постоянной Планка  $\hbar$ ) и массой, незначительно превышающей массу протона. Из протонов и нейтронов построены все атомные ядра. Число нейтронов определяется следующим образом  $N = Ar - Z$ .  $A$  – относительная атомная масса,  $Z$  - число протонов,  $N$  - число нейтронов.

*Электрон*  ${}^0_{-1}e$  – электрон отрицательно заряженная частица. Электрон (символ  $\bar{e}$ ,  $e$ ) первая элементарная частица, открытая в физике; материальный носитель наименьшей массы и наименьшего электрического заряда в природе. Электрон - составная часть Атомов; их число в нейтральном атоме равно атомному номеру, т. Е. Числу протонов в ядре. Современные значения заряда ( $e$ ) и массы ( $m_e$ ) Э. Равны:  $e = -4,803242(14) \cdot 10^{-10}$  ед. СГСЭ =  $-1,6021892(46) \cdot 10^{-19}$  Кулон,  $m_e = 0,9109534(47) \cdot 10^{-27}$  г =  $0,5110034(14)$  Мэв/ $c^2$ , где  $c$  - скорость света в вакууме (в скобках после числовых значений величин указаны средние квадратичные ошибки в последних значащих цифрах).

Боровская модель атома (Модель Бора) - полуклассическая модель атома, предложенная Нильсом

Бором в 1913 г. За основу он взял планетарную модель атома, выдвинутую Резерфордом. Однако, с точки зрения классической электродинамики, электрон в модели Резерфорда, двигаясь вокруг ядра, должен был бы излучать энергию непрерывно и очень быстро и, потеряв её, упасть на ядро. Чтобы преодолеть эту проблему, Бор ввёл допущение, суть которого заключается в том, что электроны в атоме могут двигаться только по определённым (стационарным) орбитам, находясь на которых они не излучают энергию, а излучение или поглощение происходит только в момент перехода с одной орбиты на другую. Причём, стационарными являются лишь те орбиты, при движении по которым момент количества движения электрона равен целому числу постоянных Планка.

Бор высказал предположения, которые были названы постулатами Бора.

**Первый постулат** (постулат стационарных состояний): электроны движутся только по определенным (стационарным) орбитам. При этом, даже двигаясь с ускорением, они не излучают энергию.

**Второй постулат** (правило частот): излучение и поглощение энергии в виде кванта света ( $h\nu$ ) происходит лишь при переходе электрона из одного стационарного состояния в другое. Величина светового кванта равна разности энергий тех стационарных состояний, между которыми совершается скачок электрона:

$$h\nu = E_1 - E_2,$$

где  $E_1$  и  $E_2$  - энергия электрона соответственно до и после перехода.

**Изотопы** – разновидности атомов определенного химического элемента, имеющие одинаковый атомный номер,

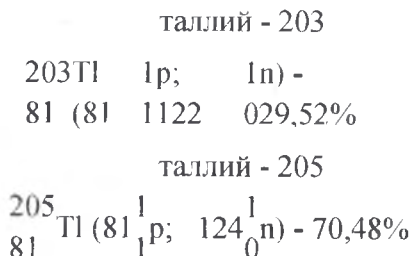


но разные массовые числа. Обладают ядрами с одинаковым числом протонов и различным числом нейтронов, имеют одинаковое строение электронных оболочек и занимают одно и то же место в периодической системе химических элементов (см. Атомно-молекулярное учение).

Относительные атомные массы элементов, приводимые в периодической системе - есть средние массовые числа природных смесей изотопов. Поэтому они и отличаются от целочисленных значений.

Пример.

Природный таллий (ат.н.81, ат. Масса 204,383) состоит из двух изотопов:



Средняя атомная масса таллия равна:

$$A_{\text{ср. (Tl)}} = (0,295 \cdot 203 + 0,705 \cdot 205) / 2 = 204,383$$

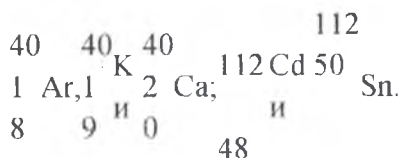
Изотопы водорода имеют специальные символы и названия:



Химические свойства изотопов одного элемента одинаковы. В природе встречаются три изотопа водорода:  ${}^1\text{H}(\text{H})$  - протий,  ${}^2\text{H}(\text{D})$  - дейтерий,  ${}^3\text{H}(\text{T})$  - тритий и три изотопа кислорода  ${}^{16}\text{O}$ ,  ${}^{17}\text{O}$  и  ${}^{18}\text{O}$  образующих 9 устойчивых модификаций молекул воды. Если подсчитать все возможные

различные соединения с общей формулой  $H_2O$ , то общее количество возможных «тяжёлых вод» достигнет 48. Из них 39 вариантов — радиоактивные, а стабильных вариантов всего девять:  $H_2^{16}O$ ,  $H_2^{17}O$ ,  $H_2^{18}O$ ,  $HD^{16}O$ ,  $HD^{17}O$ ,  $HD^{18}O$ ,  $D_2^{16}O$ ,  $D_2^{17}O$ ,  $D_2^{18}O$ . На сегодняшний день в лабораториях получены не все варианты тяжелой воды. В природной воде на долю  $^1H_2^{16}O$  массе приходится 99,73% на долю  $^1H_2^{18}O$  - 0,2%, на долю  $^1H_2^{17}O$  - 0,04% и на  $^1HD^{16}O$  - около 0,03%; остальные пять разновидностей содержатся в ничтожных количествах. Помня о многообразии состава воды, мы тем не менее пользуемся привычной формулой  $^1H_2^{16}O$ , так как она является символом основного компонента.

Изотопы, имеющие одинаковые массовые числа, но различные заряды ядер, называются изобарами



**Изобары** - атомы различных химических элементов с одинаковым массовым числом  $A$ . Ядра изотопов содержат равное число нуклонов, но различные числа протонов  $Z$  и нейтронов  $N$ . Например, атомы  $^{10}_4Be$ ,  $^{10}_5B$ ,  $^{10}_6C$  представляют собой три изобары с  $A = 10$ .

**Изотоны** - атомы различных химических элементов с одинаковым числом нейтронов в ядрах. Пример И. - атомы  $^5_2He$ ,  $^6_3Li$ ,  $^7_4Be$ ,  $^8_5B$ , ядра которых содержат 3 нейтрона. Из этих И.  $^5He$  распадается практически мгновенно,  $^6Li$  - стабилен,  $^7Be$  и  $^8B$  - радиоактивны с периодом полураспада соответственно 43 дня и 0,8 сек.

## 4.2. Радиоактивность. Естественная и искусственная радиоактивность. Ядерные реакции

**Радиоактивность** – самопроизвольное превращение неустойчивого изотопа одного химического элемента в изотоп другого элемента, сопровождающееся испусканием элементарных частиц или ядер (например,  $\alpha$ - частиц).

Радиоактивность, проявляемая природными изотопами элементов, называется *естественной радиоактивностью*.

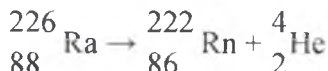
Самопроизвольный распад ядер описывается уравнением:  $m_t = m_0 \cdot (1/2)^{t / T_{1/2}}$  где  $m_t$  и  $m_0$  - массы изотопа в момент времени  $t$  и в начальный момент времени;  $T_{1/2}$  - период полураспада, который является постоянным для данного изотопа. За время  $T_{1/2}$  распадается половина всех ядер данного изотопа.

**Основные виды радиоактивного распада.  $\alpha$  - распад.** Сопровождается потоком положительно заряженных ядер атома гелия  ${}^4_2\text{He}$  ( $\alpha$ - частиц) со скоростью 20 000 км/с. При этом заряд  $Z$  исходного ядра уменьшается на 2 единицы (в единицах элементарного заряда), а массовое число  $A$  - на 4 единицы (в атомных единицах массы).

$$Z' = Z - 2$$

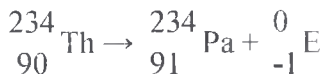
$$A' = A - 4$$

т.е. образуется атом элемента, смещенного по периодической системе на две клетки влево, от исходного радиоактивного элемента, а его массовое число на 4 единицы меньше исходного.



**$\beta$  - распад.** Излучение ядром атома потока электронов со скоростью 100'000 - 300'000 км/с. (Электрон образуется при распаде нейтрона ядра. Нейтрон может распадаться на протон

и электрон.) При  $\beta$ - распаде массовое число изотопа не изменяется, поскольку общее число протонов и нейтронов сохраняется, а заряд ядра увеличивается на 1. (химический элемент смещается в периодической системе на одну клетку вправо, а его массовое число не изменяется)

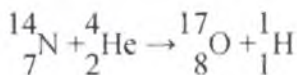


**$\gamma$ - распад.** Возбужденное ядро испускает электромагнитное излучение с очень малой длиной волны и высокой частотой, обладающее большой проникающей способностью, при этом энергия ядра уменьшается, массовое число и заряд остаются неизменными. (Химический элемент не смещается в периодической системе, его массовое число не изменяется и лишь ядро его атома переходит из возбужденного состояния в менее возбужденное).

**Ядерные реакции** - превращения ядер, происходящие при их столкновении друг с другом или с элементарными частицами.

Первая искусственная ядерная реакция была осуществлена

Э.Резерфордом (1919 г.) при бомбардировке ядер азота  $\alpha$ -частицами:



С помощью ядерных реакций были получены изотопы многих химических элементов и ядра всех химических элементов с порядковыми номерами от 93 до 110.

### 4.3. Квантовые числа и их физический смысл, форма электронных облаков

Атом состоит из атомного ядра и электронной оболочки. Ядро атома состоит из протонов ( $p^+$ ) и нейтронов ( $n^0$ ). У большинства атомов водорода ядро состоит из одного протона.

Число протонов  $N(p^+)$  равно заряду ядра ( $Z$ ) и порядковому номеру элемента в естественном ряду элементов (и в периодической системе элементов). 
$$N(p^+) = Z$$

Сумма числа нейтронов  $N(n^0)$ , обозначаемого просто буквой  $N$ , и числа протонов  $Z$  называется массовым числом и обозначается буквой  $A$ . 
$$A = Z + N$$

Электронная оболочка атома состоит из движущихся вокруг ядра электронов ( $e^-$ ). Число электронов  $N(e^-)$  в электронной оболочке нейтрального атома равно числу протонов  $Z$  в его ядре. Масса протона примерно равна массе нейтрона и в 1840 раз больше массы электрона, поэтому масса атома практически равна массе ядра. Форма атома - сферическая. Радиус ядра примерно в 100000 раз меньше радиуса атома.

**Строение электронной оболочки атома. Атомная орбиталь** - состояние электрона в атоме. Условное обозначение орбитали -  $\square$ . Каждой орбитали соответствует электронное облако.

Орбитали реальных атомов в основном (невозбужденном) состоянии бывают четырех типов:  $s$ ,  $p$ ,  $d$  и  $f$ .

**Электронное облако** - часть пространства, в которой электрон можно обнаружить с вероятностью 90 (или более) процентов.

*Примечание:* иногда понятия «атомная орбиталь» и «электронное облако» не различают, называя и то, и другое «атомной орбиталью».

Электронная оболочка атома слоистая.

Электронный слой образован электронными облаками одинакового размера. Орбитали одного слоя образуют электронный (энергетический) уровень, их энергии одинаковы у атома водорода, но различаются у других атомов.

Однотипные орбитали одного уровня группируются в электронные энергетические подуровни:

*s*-подуровень (состоит из одной *s*-орбитали), условное обозначение - □

*p*-подуровень (состоит из трех *p*-орбиталей), условное обозначение - □□□

*d*-подуровень (состоит из пяти *d*-орбиталей), условное обозначение - □□□□□

*f*-подуровень (состоит из семи *f*-орбиталей), условное обозначение - □□□□□□□

Энергии орбиталей одного подуровня одинаковы.

При обозначении подуровней к символу подуровня добавляется номер слоя (электронного уровня), например:  $2s$ ,  $3p$ ,  $5d$  означает *s*-подуровень второго уровня, *p*-подуровень третьего уровня, *d*-подуровень пятого уровня.

Общее число подуровней на одном уровне равно номеру уровня  $n$ . Общее число орбиталей на одном уровне равно  $n^2$ . Соответственно этому, общее число облаков в одном слое равно также  $n^2$ .

Обозначения: - □ свободная орбиталь (без электронов), □↑  
- орбиталь с неспаренным электроном, - □↑↓ орбиталь с электронной парой (с двумя электронами).

Общее число электронов на электронном уровне (или в электронном слое) равно  $2n^2$ .

Распределение электронов атома по уровням, подуровням и орбиталям (электронная конфигурация атома) может быть изображена в виде электронной формулы, энергетической диаграммы или, упрощенно, в виде схемы электронных слоев (электронная схема).

Примеры электронного строения атомов (табл. 4.1).

**Валентные электроны** - электроны атома, которые могут принимать участие в образовании химических связей. У любого атома это все внешние электроны плюс те предвнешние электроны, энергия которых больше, чем у внешних. Например: у атома Са внешние электроны -  $4s^2$ , они же и валентные; у атома Fe внешние электроны -  $4s^2$ , но у него есть  $3d^6$ , следовательно, у атома железа 8 валентных электронов. Валентная электронная формула атома кальция -  $4s^2$ , а атома железа -  $4s^23d^6$ .

**Квантовые числа.** Четыре квантовых числа описывают состояние электрона в атоме и характеризуют энергию электрона, форму электронного облака, его ориентацию в пространстве и его спин. При переходе атома из одного состояния в другое происходит перестройка электронного облака, т. е. изменяются значения квантовых чисел, что сопровождается поглощением или испусканием атомом квантов энергии.

Таблица 4 I.

## Электронное строение некоторых атомов

${}^1_1\text{H} \quad 1s^1$ $1s \uparrow$ $(1^+) \quad \left. \begin{array}{l} \\ \\ \end{array} \right\} 1e^-$	${}^2_2\text{He} \quad 1s^2$ $1s \uparrow\downarrow$ $(2^+) \quad \left. \begin{array}{l} \\ \\ \end{array} \right\} 2e^-$		
${}^3_3\text{Li} \quad 1s^2 2s^1$ $2p \square \square \square$ $2s \uparrow$ $1s \uparrow\downarrow$ $(3^+) \quad \left. \begin{array}{l} \\ \\ \end{array} \right\} 2e^- 1e^-$	${}^4_4\text{Be} \quad 1s^2 2s^2$ $2p \square \square \square$ $2s \uparrow\downarrow$ $1s \uparrow\downarrow$ $(4^+) \quad \left. \begin{array}{l} \\ \\ \end{array} \right\} 2e^- 2e^-$	${}^5_5\text{B} \quad 1s^2 2s^2 2p^1$ $2p \uparrow \square \square$ $2s \uparrow\downarrow$ $1s \uparrow\downarrow$ $(5^+) \quad \left. \begin{array}{l} \\ \\ \end{array} \right\} 2e^- 3e^-$	${}^6_6\text{C} \quad 1s^2 2s^2 2p^2$ $2p \uparrow \uparrow \square$ $2s \uparrow\downarrow$ $1s \uparrow\downarrow$ $(6^+) \quad \left. \begin{array}{l} \\ \\ \end{array} \right\} 2e^- 4e^-$
${}^7_7\text{N} \quad 1s^2 2s^2 2p^3$ $2p \uparrow \uparrow \uparrow$ $2s \uparrow\downarrow$ $1s \uparrow\downarrow$ $(7^+) \quad \left. \begin{array}{l} \\ \\ \end{array} \right\} 2e^- 5e^-$	${}^8_8\text{O} \quad 1s^2 2s^2 2p^4$ $2p \uparrow\downarrow \uparrow \uparrow$ $2s \uparrow\downarrow$ $1s \uparrow\downarrow$ $(8^+) \quad \left. \begin{array}{l} \\ \\ \end{array} \right\} 2e^- 6e^-$	${}^9_9\text{F} \quad 1s^2 2s^2 2p^5$ $2p \uparrow\downarrow \uparrow\downarrow \uparrow$ $2s \uparrow\downarrow$ $1s \uparrow\downarrow$ $(9^+) \quad \left. \begin{array}{l} \\ \\ \end{array} \right\} 2e^- 7e^-$	${}^{10}_{10}\text{Ne} \quad 1s^2 2s^2 2p^6$ $2p \uparrow\downarrow \uparrow\downarrow \uparrow\downarrow$ $2s \uparrow\downarrow$ $1s \uparrow\downarrow$ $(10^+) \quad \left. \begin{array}{l} \\ \\ \end{array} \right\} 2e^- 8e^-$

Главное квантовое число ( $n$ ) характеризует энергию электрона на данном энергетическом уровне, используется как номер уровня, определяет размеры атомной орбитали. Главное квантовое число может принимать значения от 1 до  $\infty$  ( $n = 1, 2, 3, 4, \dots, \infty$ ). Иногда уровни обозначают буквами: 1 2 3 4...  $\rightarrow$  ...K L M N... соответственно. Чем меньше  $n$ , тем больше энергия взаимодействия электрона с ядром. При  $n = 1$  атом водорода находится в основном состоянии, при  $n > 1$  - в возбужденном:

$$E = \frac{1}{n^2}$$



**Орбитальное квантовое число (l)** определяет форму атомной орбитали (АО) и принимает значения от 0 до (n - 1), т. Е. n значений. Каждому значению l соответствует орбиталь определенной формы (см. табл. 4.2., рис. 4.1). Орбитальное квантовое число принято обозначать буквенными символами:

$$l = 0 \ 1 \ 2 \ 3 \ 4 \ \dots$$

$$s \ p \ d \ f \ g \ \dots$$

**Электроны с одинаковым значением l образуют подуровень.**

Решение уравнения Шредингера показало, что s-орбиталь (l = 0) имеет форму шара, p-орбиталь (l = 1) - форму гантели и т. Д. (рис.4.2).

Таблица 4.2.

Обозначение орбитального квантового числа и подуровней

n (уровень)	l (подуровень)	Обозначение подуровней
1	0	1s
2	0,1	2s,2p
3	0,1,2	3s,3p,3d
4	0,1,2,3	4s,4p,4d,4f

Таким образом, для электронов первого энергетического уровня (n = 1) возможна только одна форма орбитали (s) (рис. 4.1), для второго (n = 2) - две (s и p) и т. Д., т. Е. энергетические уровни состоят из одного или нескольких энергетических подуровней. Для n = 1 возможен только один подуровень с l = 0, для n = 2 - два с l = 0 и l = 1 и т. Д.

Состояние электрона в атоме обозначают цифрами и буквами. Например, электрон, у которого n = 1 и l = 0, обозначают 1s. 4p-состояние означает, что электрон находится

на четвертом энергетическом уровне ( $n = 4$ ): форма орбитали соответствует гантели ( $l = 1$ ) и т. Д.

**Магнитное квантовое число ( $m$ )** характеризует пространственную ориентацию орбитали и принимает следующие значения:

$$0, \pm 1, \pm 2, \dots \pm l.$$

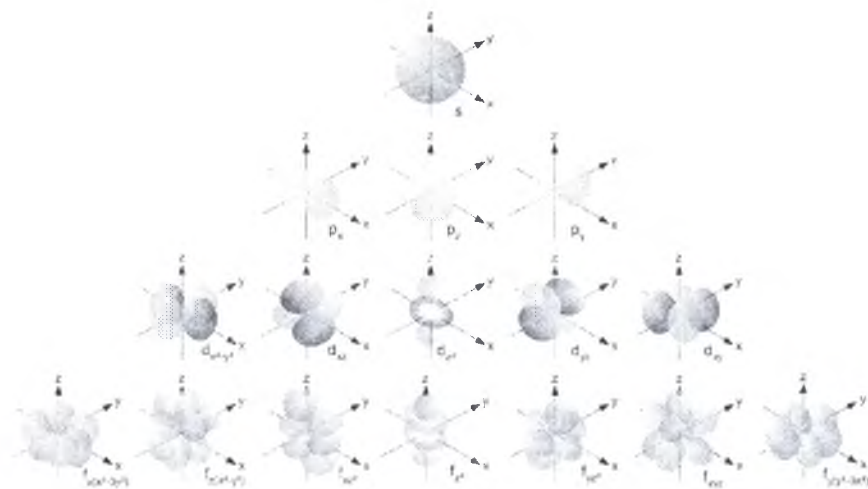


Рис. 4.1. Формы атомных орбиталей

Для каждого значения  $l$  разрешено  $(2l + 1)$  значений  $m$ . Все орбитали одного подуровня  $l$  обладают одинаковой энергией, но по-разному ориентированы относительно друг друга.

Такие состояния называются **вырожденными**. Таким образом,  $p$ -состояние трехкратно вырождено,  $d$  - пятикратно и т. Д. (табл. 4.3).

Таблица 4.3.

## Подуровни и атомные орбитали

$l$ (подуровень)	$m$ (орбиталь)	Число АО с данным значением $l$	Условное обозначение орбиталей
$0$ ( $s$ )	$0$	$1$	$\square$ ( $s$ )
$1$ ( $p$ )	$+1\ 0\ -1$	$3$	$\square\square\square$ ( $p$ )
$2$ ( $d$ )	$+2\ +1\ 0\ -1\ -2$	$5$	$\square\square\square\square\square$ ( $d$ )
$3$ ( $f$ )	$+3\ +2\ +1\ 0\ -1\ -2\ -3$	$7$	$\square\square\square\square\square\square\square$ ( $f$ )

Изучение атомных спектров показало, что трех квантовых чисел недостаточно для описания свойств электронов.

Дополнительное четвертое квантовое число - спиновое ( $s$ ) («spin» – вращение, веретено) - характеризует собственный механический момент движения электрона, которое условно представляют как вращение вокруг собственной оси. Оно может происходить в двух взаимно противоположных направлениях. Поэтому спиновое квантовое число имеет только два значения:  $+1/2$  и  $-1/2$ . Наличие спина у электрона было подтверждено экспериментально. Электроны с разными спинами обозначаются стрелками, направленными вверх и вниз.

#### 4.4. Заполнение атомных орбиталей электронами в многоэлектронном атоме

В многоэлектронных атомах характеристики атомных орбиталей мало изменяются, однако состояния с разными  $l$  в таком атоме отличаются по энергии: чем больше  $l$ , тем больше энергия. Распределение электронов в атоме по энергетическим уровням и подуровням подчиняется следующим законам:

**Принцип наименьшей энергии.** Этот принцип заключается в том, что последовательность размещения электронов по уровням и подуровням атома должна соответствовать наименьшей энергии электрона и атома в целом. В этом случае устойчивость электронной системы будет максимальной и связь электронов с ядром - наиболее прочной.

**Принцип Паули.** Сформулирован Вольфгангом Паули (Германия) в 1924 году. Принцип играет важную роль при описании поведения многоэлектронных систем. Согласно этому принципу, в атоме не может быть двух электронов, для которых одинаковы значения всех четырех квантовых чисел. Следовательно, на одной атомной орбитали, описываемой квантовыми числами  $n$ ,  $l$ ,  $m$  может находиться не более двух электронов, причем эти электроны должны отличаться ориентацией спина.

На данном уровне  $s$ -орбиталь одна,

$p$ -орбиталей три,

$d$ -орбиталей пять,

$f$ -орбиталей семь.

Максимальное число электронов на  $s$ -подуровне - 2,

$p$ -подуровне - 6,

$d$ -подуровне - 10,

$f$ -подуровне - 14.

Принцип Паули относится к фундаментальным законам природы и выражает одно из важнейших свойств не только электронов, но и других микрочастиц, имеющих полуцелые значения спинового числа (протоны, некоторые ядра атомов). Этот принцип не только ограничивает число электронов на атомной орбитали, но и определяет строение атома и важнейшие свойства всех химических систем (табл. 4.4.).

**Правило Хунда (Гунда).** Предложено в 1927 году ученым Фридрихом Хундом (Германия). В соответствии с этим правилом электроны при данных значениях главного и орбитального квантовых чисел стремятся расположиться в атоме так, чтобы, суммарный спин был максимальным. Это означает, что в пределах данного подуровня атома электроны заполняют максимальное количество орбиталей.

Таблица 4.4.

Распределение электронов по уровням, подуровням и орбиталям

n	l	обозначение	m <sub>l</sub>	число орбиталей	m <sub>s</sub>	максимальное число электронов	
						на подуровне	на уровне
1	0	1s	0	1	±1/2	2	2
2	0	2s	0	1	±1/2	2	8
	1	2p	-1, 0, 1	3	±1/2	6	
3	0	3s	0	1	±1/2	2	18
	1	3p	-1, 0, 1	3	±1/2	6	
	2	3d	-2, -1, 0, 1, 2	5	±1/2	10	
4	0	4s	0	1	±1/2	2	32
	1	4p	-1, 0, 1	3	±1/2	6	
	2	4d	-2, -1, 0, 1, 2	5	±1/2	10	
	3	4f	-3, -2, -1, 0, 1, 2, 3	7	±1/2	14	

**Правило Клечковского.** Сформулировано в 1951 году советским ученым Всеволодом Клечковским. Оно детализирует принцип наименьшей энергии и согласно этому

принципу, заполнение подуровней происходит в последовательности увеличения суммы главного и побочного квантовых чисел ( $n + l$ ), причем при одинаковом значении суммы ( $n + l$ ) заполнение подуровней идет в направлении увеличения  $n$  или уменьшения  $l$ . Последовательность заполнения подуровней, найденная исходя из правила Клечковского, имеет вид:

$$1s < 2s < 2p < 3s < 3p < 4s < 3d < 4p < 5s < 4d < 5p < 6s < 4f < 5d < 6p < 7s < 5f < 6d.$$

Пользуясь этим правилом, можно предсказать электронные конфигурации для атомов еще не изученных элементов.

Рассмотренные выше закономерности позволяют выяснить электронную структуру большинства сложных атомов. Исключение составляют атомы палладия, меди, серебра, золота и некоторые другие. По-видимому, это связано с взаимодействием электронов между собой, не учтенном в принятом одноэлектронном приближении.

Для описания атомных электронных структур обычно используют так называемые **электронные формулы**. Этими формулами обозначают состояние электронов в атоме. *Составить электронную формулу – это значит распределить все имеющиеся в атоме электроны по уровням, подуровням и орбиталям.* Для этого необходимо знать: число электронов в атоме (оно равно порядковому номеру элемента в периодической таблице), какие в атоме есть орбитали, какова их емкость и порядок заполнения орбиталей (правило Клечковского). Построим электронные формулы трех элементов: лития, хлора и марганца.

${}_3\text{Li}$  Число электронов в атоме - 3.

Электронная формула -  $1s^22s^1$  (цифра справа сверху указывает, сколько электронов находится на данных орбиталях).

${}_{17}\text{Cl}$  Число электронов - 17.

Электронная формула -  $1s^22s^22p^63s^23p^5$

${}_{25}\text{Mn}$  Число электронов - 25.

Располагая их в соответствии с правилом Клечковского, получим -  $1s^22s^22p^63s^23p^64s^23d^5$

Электронная формула -  $1s^22s^22p^63s^23p^63d^54s^2$ ,

т. Е. указываются все электроны с  $n = 3$ ,

а затем электроны четвертого уровня.

Иногда оказывается удобным использование электронно-графических формул. При этом электроны с положительными ( $+1/2$ ) или отрицательными ( $-1/2$ ) спинами изображают стрелками, направленными соответственно вверх или вниз и помещенными в квадрат (ячейку), условно обозначающий орбиталь. Например, электронно-графические формулы атомов лития, хлора и марганца (Рис.4.2.).



Рис.4.2. Электронно-графические формулы атомов лития, хлора и марганца

Особо подчеркнем, что распределение электронов на  $3d$ -орбиталях атома марганца обусловлено правилом Хунда.

Для элементов, у которых заполняются  $s$ ,  $p$ -орбитали при построении электронно-графических формул достаточно показать только электроны внешнего уровня. В случае марганца, имеющего кроме  $s$ - и  $p$ -электронов, находящихся на последнем уровне,  $d$ -электроны на предпоследнем уровне,

необходимо указать размещение s-, p- и d-электронов на последнем и предпоследнем энергетических уровнях.

### Задачи и вопросы для самоконтроля

1. Из каких элементарных частиц состоит атомное ядро?
2. Укажите состав следующих ядер:  $^{31}\text{P}$ ,  $^{39}\text{K}$ ,  $^{80}\text{Br}$ .
3. Какие реакции называются ядерными? Чем они отличаются от химических? Кем и когда была впервые осуществлена ядерная реакция?
4. Природный водород состоит из двух изотопов - протия и дейтерия с массовыми долями 99,98 % и 0,02 % соответственно. Вычислите атомную массу водорода.
5. Определите атомную массу кислорода, состоящего из изотопов:  $^{16}\text{O}$ ,  $^{17}\text{O}$ ,  $^{18}\text{O}$  с массовыми долями 99,76 %; 0,04 %; 0,20 % соответственно.
6. Назовите три изотопа водорода. Укажите состав их ядер. Что такое тяжелая вода? Как она получается и каковы ее свойства?
7. Составьте электронные и электроно-графические формулы элементов со следующими порядковыми номерами: 7, 10, 28, 33, 42.
8. Сколько неспаренных электронов содержится в каждом из указанных атомов?
9. Укажите значение квантовых чисел  $n$ ,  $l$ ,  $m_l$  для электронов, находящихся на внешнем энергетическом уровне в атомах следующих элементов:  $^{11}\text{Na}$ ,  $^{14}\text{Si}$ ,  $^{17}\text{Cl}$ ,  $^{25}\text{Mn}$ ,  $^{82}\text{Pb}$ .
10. Напишите электронные и электроно - графические формулы атомов с порядковыми номерами 18, 63. К какому электронному семейству они относятся?



11. Какое значение имеет: а) орбитальное квантовое число для энергетических подуровней, емкость которых равна 10 и 14; б) главное квантовое число для энергетических уровней, емкость которых равна 32, 50, 72?

12. Учитывая емкость энергетических уровней, покажите сколько их содержит электронная оболочка атома из 18, 36, 54 и 86 электронов.

## **МОДУЛ 2. ПЕРИОДИЧЕСКИЙ ЗАКОН Д.И.МЕНДЕЛЕЕВА И ПЕРИОДИЧЕСКАЯ СИСТЕМА ХИМИЧЕСКИХ ЭЛЕМЕНТОВ. ХИМИЧЕСКАЯ СВЯЗЬ**

### **ТЕМА 5. ПЕРИОДИЧЕСКИЙ ЗАКОН И ПЕРИОДИЧЕСКАЯ СИСТЕМА ХИМИЧЕСКИХ ЭЛЕМЕНТОВ Д.И.МЕНДЕЛЕЕВА**

**Опорные слова и выражения:** *Периодический закон, периодическая система химических элементов, структура периодической системы, короткопериодная периодическая система, длиннопериодная периодическая система, период, группы, главные и побочные группы, «щелочные металлы», «щелочноземельные металлы», «галогены», горизонтальная периодичность, вертикальная периодичность, энергия ионизации, сродство к электрону.*

#### **5.1. Периодический закон и периодическая система химических элементов**

**Периодический закон химических элементов** (современная формулировка): свойства химических элементов, а также простых и сложных веществ, ими образуемых, находятся в периодической зависимости от значения заряда из атомных ядер.

Сущность открытия Менделеева заключалась в том, что с ростом атомной массы химических элементов их свойства меняются не монотонно, а периодически. После определённого количества разных по свойствам элементов, расположенных по возрастанию атомного веса, их свойства начинают повторяться. Например, натрий похож на калий, фтор похож на хлор, а золото - на серебро и медь. Разумеется,

свойства не повторяются в точности, к ним добавляются и изменения. Отличием работы Менделеева от работ его предшественников было в том, что основой для классификации элементов у Менделеева была не одна, а две - атомная масса и химическое сходство. Для того, чтобы периодичность полностью соблюдалась, Менделеев предпринял очень смелые шаги: он исправил атомные массы некоторых элементов (например, бериллия, индия, урана, тория, церия, титана, иттрия), несколько элементов разместил в своей системе вопреки принятым в то время представлениям об их сходстве с другими (например, таллий, считавшийся щелочным металлом, он поместил в третью группу согласно его фактической максимальной валентности), оставил в таблице пустые клетки, где должны были разместиться пока не открытые элементы. В 1871 году на основе этих работ Д.И. Менделеев сформулировал Периодический закон, форма которого со временем была несколько усовершенствована.

Научная достоверность Периодического закона получила подтверждение очень скоро: в 1875-1886 годах были открыты галлий (экаалюминий), скандий (экабор) и германий (экасилиций), существование которых, опираясь на периодическую систему, предсказал Менделеев и с поразительной точностью описал целый ряд их физических и химических свойств.

В начале XX века, с открытием строения атома, было установлено, что периодичность изменения свойств элементов определяется не атомным весом, а зарядом ядра, равным атомному номеру и числу электронов, распределение которых по электронным оболочкам атома элемента определяет его химические свойства. Заряд ядра, который соответствует

номеру элемента в периодической системе, по праву назван числом Менделеева.

Дальнейшее развитие периодической системы связано с заполнением пустых клеток таблицы, в которые помещались всё новые и новые элементы: благородные газы, природные и искусственно полученные радиоактивные элементы. В 2010 году, с синтезом 118 элемента, седьмой период периодической системы был завершён, и проблема нижней границы таблицы Менделеева остаётся одной из важнейших в современной теоретической химии.

## 5.2. Структура периодической системы

**Периодическая система** – графическое выражение периодического закона.

Наиболее распространёнными являются три формы таблицы Д.И. Менделеева: «короткая» (короткопериодная), «длинная» (длиннопериодная) и «сверхдлинная». В «сверхдлинном» варианте каждый период занимает ровно одну строчку. В «длинном» варианте лантаноиды и актиноиды вынесены из общей таблицы, делая её более компактной. В «короткой» форме записи, в дополнение к этому, четвёртый и последующие периоды занимают по 2 строчки; символы элементов главных и побочных подгрупп выравниваются относительно разных краёв клеток. Водород иногда помещают в 7-ю («короткая» форма) или 17-ю («длинная» форма) группу таблицы.

**Естественный ряд химических элементов** - ряд химических элементов, выстроенных по возрастанию числа протонов в ядрах их атомов, или, что-то же самое, по возрастанию зарядов ядер этих атомов. Порядковый номер

элемента в этом ряду равен числу протонов в ядре любого атома этого элемента.

Таблица химических элементов строится путем «разрезания» естественного ряда химических элементов на **периоды** (горизонтальные строки таблицы) и объединения в группы (вертикальные столбцы таблицы) элементов, со сходным электронным строением атомов.

В зависимости от способа объединения элементов в группы таблица может быть **длиннопериодной** (в группы собраны элементы с одинаковым числом и типом валентных электронов) и **короткопериодной** (в группы собраны элементы с одинаковым числом валентных электронов).

Группы короткопериодной таблицы делятся на подгруппы (**главные** и **побочные**), совпадающие с группами длиннопериодной таблицы.

Группа, или семейство - одна из колонок периодической таблицы. Для групп, как правило, характерны более выраженные периодические тенденции, нежели для периодов или блоков. Современные квантово-механические теории атомной структуры объясняют групповую общность тем, что элементы в пределах одной группы обыкновенно имеют одинаковые электронные конфигурации на их валентных оболочках. Соответственно, элементы, которые принадлежат к одной и той же группе, традиционно располагают схожими химическими особенностями и демонстрируют явную закономерность в изменении свойств по мере увеличения атомного числа. Впрочем, в некоторых областях таблицы, например, в d-блоке и f-блоке горизонтальные сходства могут быть столь же важны или даже более заметно выражены, нежели вертикальные.

В соответствии с международной системой именования группам присваиваются номера от 1-го до 18-го в направлении слева направо от щелочных металлов к благородным газам. Ранее для их идентификации использовались римские цифры. В американской практике после римских цифр ставилась также литера А (если группа располагалась в s-блоке или р-блоке) или В (если группа находилась в d-блоке). Применявшиеся тогда идентификаторы соответствуют последней цифре современных численных указателей. К примеру, элементам группы 4 соответствовало наименование IVB, а тем, которые ныне известны как группа 14 - IVA. Похожая система использовалась и в Европе, за тем исключением, что литера А относилась к группам, до десятой включительно, а В - к группам после десятой включительно. Группы 8, 9 и 10, кроме того, часто рассматривались как одна тройная группа с идентификатором VIII. В 1988 году в действие вступила новая система нотации ИЮПАК, и прежние наименования групп вышли из употребления.

Некоторым из этих групп были присвоены тривиальные, несистематические названия (например, **«щелочные металлы»**, **«щелочноземельные металлы»**, **«галогены»** и т. п.); впрочем, некоторые из них используются редко. Группы с третьей по четырнадцатую включительно такими именами не располагают, и их идентифицируют либо по номеру, либо по наименованию первого представителя (**«титановая»**, **«кобальтовая»** и так далее), поскольку они демонстрируют меньшую степень сходства между собой или меньшее соответствие вертикальным закономерностям.

Элементы, относящиеся к одной группе, как правило, демонстрируют определённые тенденции по атомному радиусу, энергии ионизации и электроотрицательности. По

направлению сверху вниз в рамках группы радиус атома возрастает (чем больше у него заполненных энергетических уровней, тем дальше от ядра располагаются валентные электроны), а энергия ионизации снижается (связи в атоме ослабевают, и, следовательно, изъять электрон становится проще), равно как и электроотрицательность (что, в свою очередь, также обусловлено возрастанием дистанции между валентными электронами и ядром). Случаются, впрочем, и исключения из этих закономерностей - к примеру, в группе II по направлению сверху вниз электроотрицательность возрастает, а не убывает.

Период - строка периодической таблицы. Хотя для групп, как уже говорилось выше, характерны более существенные тенденции и закономерности, есть также области, где горизонтальное направление более значимо и показательно, нежели вертикальное - например, это касается f-блока, где лантаноиды и актиноиды образуют две важные горизонтальные последовательности элементов.

У всех атомов элементов одного периода одинаковое число электронных слоев, равное номеру периода.

В рамках периода элементы демонстрируют определённые закономерности во всех трёх названных выше аспектах (атомный радиус, энергия ионизации и электроотрицательность), а также в энергии сродства к электрону. В направлении «слева направо» атомный радиус обычно сокращается (в силу того, что у каждого последующего элемента увеличивается количество заряженных частиц, и электроны притягиваются ближе к ядру), и параллельно с ним возрастает энергия ионизации (чем сильнее связь в атоме, тем больше энергии требуется на изъятие электрона). Соответствующим образом увеличивается

и электроотрицательность. Что касается энергии сродства к электрону, то металлы в левой части таблицы характеризуются меньшим значением этого показателя, а неметаллы в правой, соответственно, большим - за исключением благородных газов.

Число элементов в периодах: 2, 8, 8, 18, 18, 32, 32. Большинство элементов восьмого периода получены искусственно, последние элементы этого периода еще не синтезированы. Все периоды, кроме первого начинаются с элемента, образующего щелочной металл (Li, Na, K и т. д.), а заканчиваются элементом, образующим благородный газ (Ne, Ar, Kr и т. д.).

В короткопериодной таблице - восемь групп, каждая из которых делится на две подгруппы (главную и побочную), в длиннопериодной таблице - шестнадцать групп, которые нумеруются римскими цифрами с буквами А или В, например: IA, IIIB, VIA, VIIB. Группа IA длиннопериодной таблицы соответствует главной подгруппе первой группы короткопериодной таблицы; группа VIIB - побочной подгруппе седьмой группы: остальные - аналогично.

Главный принцип построения Периодической системы - выделение в ней периодов (горизонтальных рядов) и групп (вертикальных столбцов) элементов. Современная Периодическая система состоит из 7 периодов (седьмой период должен закончиться 118-м элементом).

### **5.3. Изменения свойств химических элементов и их соединений**

Периодичность – это повторяемость свойств химических и некоторых физических свойств у простых веществ и их соединений при изменении порядкового номера элементов.



Она связана, в первую очередь, с повторяемостью электронного строения атомов по мере увеличения порядкового номера (а, следовательно, заряда ядра и числа электронов в атоме).

Химическая периодичность проявляется в аналогии химического поведения, однотипности химических реакций. При этом число валентных электронов, характерные степени окисления, формулы соединений могут быть разными. Периодически повторяются не только сходные черты, но и существенные различия химических свойств элементов по мере роста их порядкового номера.

Некоторые физико-химические свойства атомов (потенциал ионизации, атомный радиус), простых и сложных веществ могут быть не только качественно, но и количественно представлены в виде зависимостей от порядкового номера элемента, причем для них периодически проявляются четко выраженные максимумы и минимумы.

**Вертикальная периодичность** заключается в повторяемости свойств простых веществ и соединений в вертикальных столбцах Периодической системы. Это основной вид периодичности, в соответствии с которым все элементы объединены в группы. Элементы одной группы имеет однотипные электронные конфигурации. Химия элементов и их соединений обычно рассматривается на основе этого вида периодичности.

**Энергия ионизации** – разновидность энергии связи, представляет собой наименьшую энергию, необходимую для удаления электрона от свободного атома в его низшем энергетическом (основном) состоянии на бесконечность. Энергия ионизации является одной из главных характеристик атома, от которой в значительной степени зависят природа и

прочность образуемых атомом химических связей. От энергии ионизации атома существенно зависят также восстановительные свойства соответствующего простого вещества.

**Горизонтальная периодичность** заключается в появлении максимальных и минимальных значений свойств простых веществ и соединений в пределах каждого периода. Она особенно заметна для элементов VIIIБ-группы и лантаноидов (например, лантаноиды с четными порядковыми номерами более распространены, чем с нечетными).

В таких физических свойствах, как энергия ионизации и сродство к электрону, также проявляется горизонтальная периодичность, связанная с периодическим изменением числа электронов на последних энергетических подуровнях:

**Сродство к электрону** - способность некоторых нейтральных атомов, молекул и свободных радикалов присоединять добавочные электроны, превращаясь в отрицательные ионы. Мерой этой способности служит положительная энергия. Сродство к электрону, равная разности энергии нейтрального атома (молекулы) в основном состоянии и энергии основного состояния отрицательного иона, образовавшегося после присоединения электрона.

Характеристики химических элементов закономерно изменяются в группах и периодах.

В периодах (с увеличением порядкового номера)

- увеличивается заряд ядра,
- увеличивается число внешних электронов,
- уменьшается радиус атомов,
- увеличивается прочность связи электронов с ядром (энергия ионизации),
- увеличивается электроотрицательность,

- усиливаются окислительные свойства простых веществ («неметалличность»),
- ослабевают восстановительные свойства простых веществ («металличность»),
- ослабевает основной характер гидроксидов и соответствующих оксидов,
- возрастает кислотный характер гидроксидов и соответствующих оксидов.

В группах (с увеличением порядкового номера)

- увеличивается заряд ядра,
- увеличивается радиус атомов (только в А-группах),
- уменьшается прочность связи электронов с ядром (энергия ионизации; только в А-группах),
- уменьшается электроотрицательность (только в А-группах),
- ослабевают окислительные свойства простых веществ («неметалличность»; только в А-группах),
- усиливаются восстановительные свойства простых веществ («металличность»; только в А-группах),
- возрастает основной характер гидроксидов и соответствующих оксидов (только в А-группах),
- ослабевает кислотный характер гидроксидов и соответствующих оксидов (только в А-группах),
- снижается устойчивость водородных соединений (повышается их восстановительная активность; только в А-группах).

#### **5.4. Значение периодического закона и периодической системы**

Периодическая система Д.И.Менделеева стала важнейшей вехой в развитии атомно-молекулярного учения.

Благодаря ей сложилось современное понятие о химическом элементе, были уточнены представления о простых веществах и соединениях.

Прогнозирующая роль периодической системы, показанная ещё самим Менделеевым, в XX веке проявилась в оценке химических свойств трансурановых элементов.

Разработанная в XIX веке в рамках науки химии, периодическая таблица явилась готовой систематизацией типов атомов для новых разделов физики, получивших развитие в начале XX века - физики атома и физики ядра. В ходе исследований атома методами физики было установлено, что порядковый номер элемента в таблице Менделеева, называемый также числом Менделеева, (атомный номер), является мерой электрического заряда атомного ядра этого элемента, номер горизонтального ряда (периода) в таблице определяет число электронных оболочек атома, а номер вертикального ряда - квантовую структуру верхней оболочки, чему элементы этого ряда и обязаны сходством химических свойств.

Появление периодической системы и открытие периодического закона открыло новую, подлинно научную эру в истории химии и ряде смежных наук - взамен разрозненных сведений об элементах и соединениях Д.И.Менделеевым и его последователями создана стройная система, на основе которой стало возможным обобщать, делать выводы, предвидеть.

Периодический закон имеет исключительно важное значение. Он положил начало современной химии, сделал её единой целостной наукой. Химические элементы стали рассматриваться в зависимости от того, какое место они занимают в Периодической системе Д.И. Менделеева.

Химия перестала быть описательной дисциплиной, в ней стало возможным научное предвидение. Появилась возможность предсказывать новые элементы и описывать свойства их атомов, простых и сложных. Открытия предсказанных Менделеевым элементов галлия, скандия и германия явились блестящим подтверждением истинности периодического закона и способствовали окончательному его признанию научным миром.

На основе Периодического закона и Периодической системы элементов Д.И.Менделеева быстро развилось учение о строении атома, которое в свою очередь вскрыло физический смысл периодического закона и объяснило расположение химических в периодической системе.

Учение о строении атома привело к открытию атомной энергии и использованию её для нужд человека в мирных целях. Можно без преувеличения сказать, что периодический закон является первоисточником всех открытий химии XX века и многих - физики. Он сыграл выдающуюся роль и в развитии многих смежных с химией естественно-научных дисциплин.

Периодический закон и Периодическая система элементов Д.И.Менделеева лежат в основе решения современных задач химической науки и химической промышленности. С учётом Периодической системы химических элементов ведутся работы по целенаправленному получению новых полимерных и полупроводниковых материалов, жаропрочных сплавов и веществ с заданными свойствами, использованию ядерной энергии, исследованию недр Земли.

Периодический закон является универсальным законом. Он относится к числу таких общих научных закономерностей.

которые реально существуют в природе и поэтому в процессе эволюции наших знаний никогда не потеряют своего значения. Установлено, что периодичности подчиняются не только электронное строение атома, но и тонкая структура атомных ядер, что говорит о периодическом характере свойств в мире элементарных частиц.

Со временем роль Периодического закона не уменьшается. Он стал важнейшей основой неорганической химией. Он используется, например, при синтезе веществ с заранее заданными свойствами, создании новых материалов, подборе эффективных катализаторов.

Неоценимо значение Периодического закона в преподавании общей и неорганической химии. Его открытие было связано с созданием учебника по химии, когда Менделеев пытался предельно четко изложить сведения об известных на тот момент 63 химических элементах. Сейчас число элементов увеличилось почти вдвое (118), и Периодический закон позволяет предсказать сходство и закономерности свойств различных химических элементов с использованием их положения в Периодической системе.

### **Задачи и вопросы для самоконтроля**

1. Дайте современную формулировку периодического закона. Чем она отличается от той, которая была дана Д. И. Менделеевым?

2. Открытие каких трех элементов было триумфом периодического закона? Как точно совпали свойства этих элементов и их простейших соединений со свойствами, предсказанными Д. И. Менделеевым?

3. Покажите, как периодический закон иллюстрирует и подтверждает один из всеобщих законов развития природы - закон перехода количества в качество.

4. Как учение о строении атома объясняет периодичность в изменении свойств химических элементов?

5. Какой физический смысл имеет порядковый номер и почему химические свойства элемента в конечном счете определяются зарядом ядра его атома?

6. Сколько периодов в периодической системе?

7. Сколько групп в периодической системе?

8. На какие подгруппы делятся группы?

9. Физический смысл порядкового номера.

10. Физический смысл номера периода.

## ТЕМА 6. ХИМИЧЕСКАЯ СВЯЗЬ

**Опорные слова и выражения:** *Химическая связь, валентный электрон, электроотрицательность, молекулярную орбиталь, молекулярная электронная оболочка, ионная связь, правила октета, формулы Льюиса, ковалентная связь, полярная ковалентная связь, металлическая связь, донорно-акцепторная связь, валентность, степень окисления.*

### 6.1. Образование химической связи

Стремление к состоянию с наименьшей энергией является общим свойством материи. Вы наверняка знаете о горных снежных лавинах и камнепадах. Их энергия настолько велика, что может сметать с лица земли мосты, дома и другие крупные и прочные сооружения. Причина этого грозного явления природы в том, что масса снега или камней стремится занять состояние с наименьшей энергией, а потенциальная энергия физического тела у подножья горы меньше, чем на склоне или вершине.

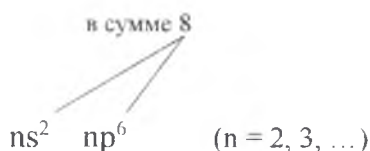
Атомы образуют между собой связи по той же причине: суммарная энергия соединившихся атомов меньше, чем энергия тех же атомов в свободном состоянии. Это очень счастлирое для нас с вами обстоятельство - ведь если бы при соединении атомов в молекулы не происходил выигрыш в энергии, то Вселенную заполняли бы только атомы элементов, а появление простых и сложных молекул, необходимых для существования жизни, было бы невозможно.

Однако, атомы не могут связываться друг с другом произвольно. Каждый атом способен связываться с конкретным количеством других атомов, причем связанные атомы располагаются в пространстве строго определенным



образом. Причину этих ограничений следует искать в свойствах электронных оболочек атомов, а точнее - в свойствах *внешних* электронных оболочек, которыми атомы взаимодействуют друг с другом.

Завершенная внешняя электронная оболочка обладает меньшей (т.е. более выгодной для атома) энергией, чем незавершенная. По правилу октета завершенная оболочка содержит 8 электронов:



Таковы внешние электронные оболочки атомов благородных газов, за исключением гелия ( $n = 1$ ), у которого завершенная оболочка состоит из двух s-электронов ( $1s^2$ ) просто потому, что p-подуровня на 1-м уровне нет.

***Внешние оболочки всех элементов, кроме благородных газов, являются незавершенными и в процессе химического взаимодействия они завершаются.***

Химическая связь образуется за счет электронов внешних электронных оболочек, но осуществляется она по-разному. Различают три основных типа химической связи: *ковалентную связь* и ее разновидность *полярную ковалентную связь*, *ионную связь*, *металлическую связь*.

## 6.2. Химическая связь и ее виды

В слове «ковалентная» приставка «ко-» означает «совместное участие». А «валента» в переводе на русский - сила, способность. В данном случае имеется в виду способность атомов связываться с другими атомами.

При образовании ковалентной связи атомы объединяют свои электроны как бы в общую «копилку» - *молекулярную орбиталь*, которая формируется из атомных оболочек обоих атомов. Эта новая оболочка содержит по возможности *завершенное* число электронов и заменяет атомам их собственные незавершенные атомные оболочки.

Рассмотрим возникновение ковалентной связи на примере образования молекулы водорода из двух атомов водорода (рис. 6.1). Этот процесс уже является типичной *химической реакцией*, потому что из одного вещества (атомарного водорода) образуется другое - молекулярный водород. Внешним признаком энергетической «выгодности» этого процесса является выделение большого количества теплоты.

Электронные оболочки атомов водорода (с одним s-электроном у каждого атома) сливаются в общее электронное облако (молекулярную орбиталь), где оба электрона «обслуживают» ядра независимо от того, «свое» это ядро или «чужое». Новая электронная оболочка подобна завершенной электронной оболочке инертного газа гелия из двух электронов:  $1s^2$ .



Рис 6.1. Возникновение ковалентной связи при образовании молекулы водорода из двух атомов водорода.

Первоначально два атома водорода находятся далеко друг от друга и не оказывают взаимного влияния. При их сближении начинают действовать силы отталкивания «между двумя одинаково заряженными электронными оболочками атомов.

Но если это отталкивание все-таки преодолевается атомами (для этого нужна сравнительно небольшая внешняя работа), то при слиянии электронных оболочек двух атомов выделяется намного больше энергии, чем потребовалось на их сближение. Как это объясняется?

Когда электронные оболочки двух атомов водорода сливаются и образуют новую, теперь уже молекулярную электронную оболочку (рис. 6.1), эта новая оболочка подобна *завершенной* электронной оболочке атома благородного газа гелия ( $1s^2$ ).

Завершенные оболочки, как мы помним, устойчивее незавершенных. Таким образом, суммарная энергия новой системы - молекулы водорода - оказывается гораздо ниже суммарной энергии двух несвязанных атомов водорода. Избыток энергии при этом выделяется в виде теплоты.

Минимум энергии молекулы отвечает строго определенному расстоянию между ядрами атомов водорода (рис.6.2.). Если атомы в молекуле с помощью внешней силы сдвинуть еще ближе, то в действие вступает мощное отталкивание между одноименно заряженными ядрами атомов и общая энергия системы начинает быстро возрастать. Это невыгодно системе, поэтому длина связи представляет собой строго определенное, равновесное значение. Для молекулы водорода равновесная длина химической связи составляет 0,74 ангстрема ( $1 \text{ \AA} = 10^{-8} \text{ см.}$ ), как это видно на рис. 6.2.

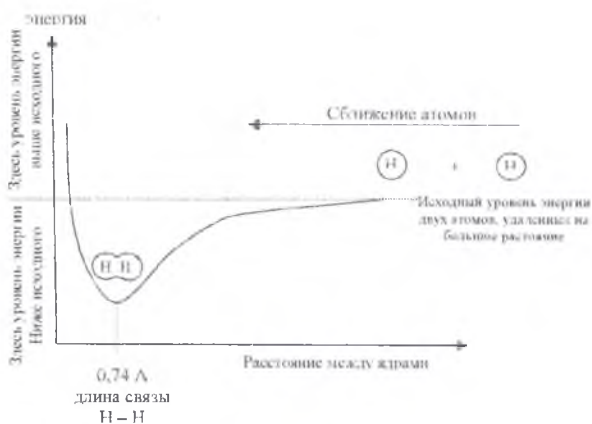


Рис. 6.2. Кривая изменения потенциальной энергии при взаимодействии двух атомов водорода с образованием молекулы водорода

В образовавшейся системе из двух водородных атомов каждое ядро обслуживается двумя электронами. В новой (молекулярной) оболочке уже невозможно различить, какой из электронов ранее принадлежал тому или другому атому. Принято говорить, что электроны *обобществлены*.

Поскольку оба ядра претендуют на пару электронов в равной степени, электронная плотность сосредоточена как вокруг ядер, так и в пространстве между атомами (это показано на рис. 6.3.). Именно эту область повышенной электронной плотности между ядрами и называют *ковалентной связью*.

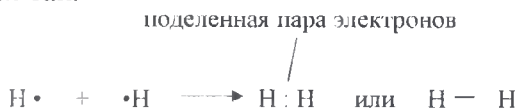


Рис. 6.3. Образование молекулы водорода

Другой способ изображения атомных и молекулярной орбиталей: густота точек отражает «электронную плотность», то есть вероятность нахождения электрона в какой-либо точке пространства около ядер атомов водорода. Видно, что значительная электронная плотность сосредоточена в пространстве между двумя ядрами в молекуле водорода

На рисунках 6.1. и 6.3. вы видите очень детальное изображение ковалентной связи. На практике используют более простые способы. Например, американский химик Дж. Льюис в 1916 году предложил обозначать электроны *точками* рядом с символами элементов. Одна точка обозначает один электрон.

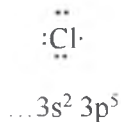
В этом случае образование молекулы водорода из атомов записывается так:



Оказалось, что формулы Льюиса имеют глубокий химический смысл. Мы видим, что связь между атомами водорода обозначается парой электронов. Как предположил Льюис, именно *пара электронов* позволяет образовать ковалентную связь. Впоследствии это предположение подтвердилось квантовой теорией.

***Ковалентной связью называется связывание атомов с помощью общих (поделенных между ними) электронных пар.***

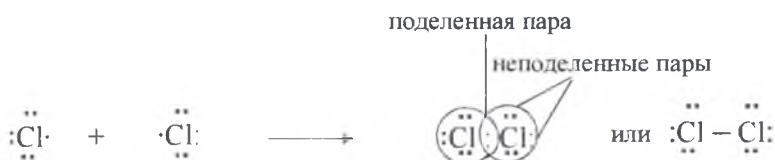
Рассмотрим связывание двух атомов хлора  ${}_{17}\text{Cl}$  (заряд ядра  $Z = 17$ ) в двухатомную молекулу с позиций строения электронных оболочек хлора. Для этого запишем электронную конфигурацию атома хлора так, как мы это делали в предыдущей главе:



На внешнем электронном уровне хлора содержится  $s^2 + p^5 = 7$  электронов. Поскольку электроны нижних уровней не принимают участия в химическом взаимодействии, точками обозначим только электроны *внешнего*, третьего уровня. Эти внешние электроны (7 штук) можно расположить в виде трех электронных пар и одного неспаренного электрона.



После объединения в молекулу из неспаренных электронов двух атомов получается новая электронная пара:



При этом каждый из атомов хлора оказывается в окружении **октета** электронов. В этом легко убедиться, если обвести кружком любой из атомов хлора.



Ковалентную связь образует только пара электронов, находящаяся между атомами. Она называется *поделенной парой*. Остальные пары электронов называют *неподеленными парами*. Они заполняют оболочки и не принимают участие в связывании.

Льюис не только предложил теорию ковалентной связи, но и первым сформулировал правило октета, которым мы уже пользовались в прошлой главе для объяснения устойчивости атомов. Это правило применительно к химическим связям можно сформулировать так:

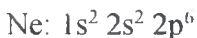
***атомы образуют химические связи в результате обобществления такого количества электронов, чтобы приобрести электронную конфигурацию, подобную завершённой электронной конфигурации атомов благородных элементов.***

Два атома водорода, объединившись в молекулу, приобрели “завершённую” *молекулярную* оболочку, подобную завершённой электронной оболочке *атома* благородного газа гелия ( $1s^2$ ). Атомы хлора в молекуле приобрели *молекулярную* оболочку, похожую на завершённую оболочку *атома* аргона ( $3s^23p^6$ ).

Познакомимся теперь с *ионной* связью. Как ни удивительно, она ничем принципиально не отличается от ковалентной связи. Движущей силой ее образования является все то же стремление атомов к октетной оболочке. Но в ряде случаев такая “октетная” оболочка может возникнуть только при передаче электронов от одного атома к другому. Поэтому ионная связь, в отличие от ковалентной, возникает только между атомами разного вида.

Рассмотрим конкретный пример: реакцию между атомами натрия ( $Z = 11$ ) и фтора ( $Z = 9$ ). При образовании

связи между ними оба элемента приобретают внешнюю электронную оболочку благородного газа неона ( $Z = 10$ ). Для того, чтобы убедиться в этом, надо записать электронные формулы всех трех элементов:



В электронных формулах нам важны только электронные конфигурации *внешних* уровней (они подчеркнуты). Запишем реакцию с помощью формул Льюиса:



Натрий, отдав фтору свой  $3s^1$ -электрон, становится ионом  $\text{Na}^+$  и остается с заполненной  $2s^2 2p^6$  оболочкой, что отвечает электронной конфигурации атома неона. Точно такую же электронную конфигурацию приобретает атом F, приняв один электрон, отданный натрием. Теперь это ион  $\text{F}^-$ . Разумеется, при этом ионы  $\text{F}^-$  и  $\text{Na}^+$  продолжают оставаться все теми же элементами фтором и натрием, потому что никакие электронные переходы не могут изменить природу элемента - число протонов в его ядре.

Теперь в дополнение к ковалентной составляющей химической связи (образованию "октета") в молекуле  $\text{Na}^+:\text{F}^-$  добавляется еще и электростатическое притяжение между ионами натрия и фтора. Это увеличивает прочность химической связи. Однако ковалентная составляющая (стремление к октету) продолжает играть большую роль и в ионных соединениях.

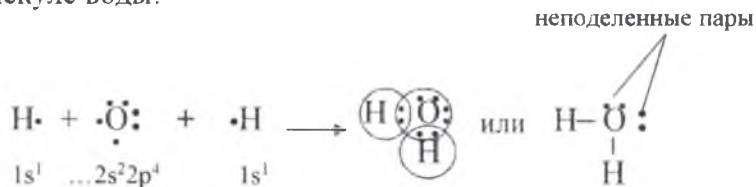
*Полярная ковалентная связь* занимает промежуточное положение между чисто ковалентной связью и ионной связью.



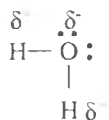
Так же, как и ионная, она может возникнуть только между двумя атомами разных видов. В полярной ковалентной связи электроны смещаются от атома к атому не так сильно, как в ионной. Это происходит тогда, когда атомам энергетически невыгодно далеко “отпускать” свои собственные электроны, отданные в общую “копилку” - молекулярную орбиталь. Если электроны слишком далеко сдвинутся к одному из атомов, молекулярная орбиталь перестанет быть похожей на “октетную”. В то же время у разных атомов разные донорные и акцепторные свойства, поэтому связывающая электронная пара не располагается точно посередине между ядрами, как в ковалентной связи.

В качестве примера рассмотрим образование воды в реакции между атомами водорода ( $Z = 1$ ) и кислорода ( $Z = 8$ ). Для этого удобно сначала записать электронные формулы для внешних оболочек водорода ( $1s^1$ ) и кислорода ( $\dots 2s^2 2p^4$ ).

После этого на помощь приходят формулы Льюиса, которые наглядно показывают, как образуются “завершенные” электронные оболочки рядом с атомами водорода и кислорода в молекуле воды:



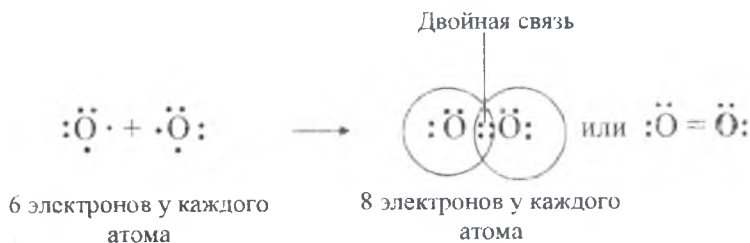
Оказывается, для этого необходимо взять именно два атома водорода на один атом кислорода. Однако природа такова, что акцепторные свойства атома кислорода выше, чем у атома водорода (о причинах этого - чуть позже). Поэтому связывающие электронные пары в формуле Льюиса для воды слегка смещены к ядру атома кислорода. Связь в молекуле



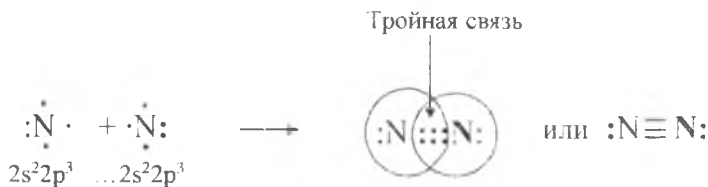
воды - полярная ковалентная, а на атомах появляются частичные положительные и отрицательные заряды.

О том, как предсказать акцепторные свойства атомов и где проходит “граница” между полярной ковалентной и ионной связями мы поговорим при изучении ковалентную связь, образующаяся за счет пары электронов одного из атомов, т.е. по донорно-акцепторному механизму, называемом *донорно-акцепторной*.

По теории Льюиса и правилу октета связь между атомами может осуществляться не обязательно одной, но и *двумя* и даже *тремя* поделенными парами, если этого требует правило октета. Такие связи называются *двойными* и *тройными*. Например, только что рассмотренный нами кислород может образовывать двухатомную молекулу с октетом электронов у каждого атома только тогда, когда между атомами помещаются две поделенные пары:

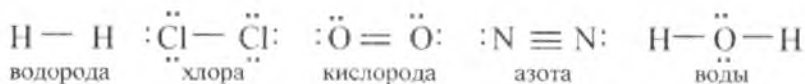


Атомы азота ( $2s^2 2p^3$  на последней оболочке) также связываются в двухатомную молекулу, но для организации октета электронов им требуется расположить между собой уже три поделенные пары:



В настоящее время принято изображать электронные пары (то есть химические связи) между атомами *черточками*. Каждая черточка - это поделенная пара электронов. В этом случае уже знакомые нам молекулы выглядят так:

Структурные формулы  
молекул



Формулы с черточками между атомами называются *структурными формулами*. Чаше в структурных формулах не изображают неподеленные пары электронов, но в ряде случаев (мы столкнемся с ними при обсуждении донорно-акцепторных связей) неподеленные пары играют важную роль.

Структурные формулы очень хороши для изображения молекул: они четко показывают - как атомы связаны между собой, в каком порядке, какими связями.

***Связывающая пара электронов в формулах Льюиса - то же самое, что одна черточка в структурных формулах.***

Двойные и тройные связи имеют общее название - *кратные связи*. О молекуле азота также говорят, что она имеет *порядок связи*, равный трем. В молекуле кислорода порядок связи равен двум. Порядок связи в молекулах водорода и хлора - один. У водорода и хлора уже не кратная, а простая связь.

Порядок связи - это число обобществленных поделенных пар между двумя связанными атомами. Порядок связи выше трех не встречается (табл.6.1.).

Таблица 6.1.

Длины и прочности связей между атомами азота в различных соединениях

Связь	Длина связи в ангстремах $1\text{Å} = 10^{-8}$ см	Прочность связи в кДж на одинаковое число молекул
Простая N-N	1,45	58,5
Двойная N=N	1,25	456
Тройная N≡N	1,098	945

### 6.3. Виды связи в твердых телах. Понятия о кристаллических решетках

В металлах существует особый вид связи - металлическая химическая связь.

**Металлическая связь** — это химическая связь, образующаяся за счёт притяжения катионов (положительно заряженных ионов) металлов и свободно перемещающихся электронов (так называемого «электронного газа»). заряженных отрицательно. На рисунке 6.4. изображена модель кристаллической решётки металлов: в узлах кристаллической решётки находятся как электрически нейтральные, так и положительно заряженные катионы металлов, а между ними свободно перемещаются отрицательно заряженные электроны (электронный газ).

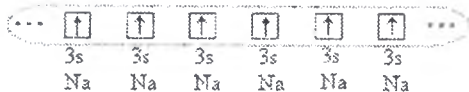
За счёт наличия в кристаллах свободно движущихся электронов для большинства металлов характерны общие физические свойства: особый металлический блеск, высокие электропроводность и теплопроводность, ковкость и другие.



Рис. 6.4. Модель кристаллической решётки металлов

Ковалентная связь образуется между атомами, близкими по склонности к отдаче и присоединению электронов, только тогда, когда размеры связываемых атомов невелики. В этом случае электронная плотность в области перекрывания электронных облаков значительна, и атомы оказываются прочно связанными, как, например, в молекуле HF. Если хотя бы один из связываемых атомов имеет большой радиус, образование ковалентной связи становится менее выгодным, так как электронная плотность в области перекрывания электронных облаков у больших атомов значительно меньше, чем у маленьких.

И все-таки между большими атомами ( $r_0 > 1,1$ ) возникает химическая связь, но в этом случае она образуется за счет обобществления всех (или части) валентных электронов всех связываемых атомов. Например, в случае атомов натрия обобществляются все 3s-электроны этих атомов, при этом образуется единое электронное облако:

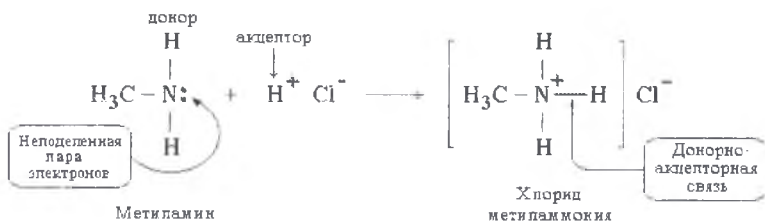


Атомы образуют кристалл с металлической связью. Так могут связываться между собой как атомы одного элемента, так и атомы разных элементов. В первом случае образуются простые вещества, называемые металлами, а во втором - сложные вещества, называемые интерметаллическими соединениями.

#### 6.4. Межмолекулярные связи

Ковалентная связь, образуемая за счет пары электронов одного из атомов, т.е. по донорно-акцепторному механизму, называется *донорно-акцепторной*.

Например, такая связь образуется между атомом азота в молекуле метиламина  $\text{CH}_3\text{NH}_2$  и протоном  $\text{H}^+$  кислоты  $\text{HCl}$ :



Атом азота отдает свою электронную пару на образование связи и выступает в роли донора, а протон предоставляет вакантную орбиталь, играя роль акцептора. Атом-донор при этом приобретает положительный заряд.

*Донорно-акцепторная связь отличается только способом образования; по свойствам она одинакова с остальными ковалентными связями.*

Водородная связь возникает в результате электростатических и донорноакцепторных взаимодействий с участием положительно поляризованного атома водорода. Такая частица обладает аномальными свойствами вследствие отсутствия внутренних электронных слоев, экранирующих

ядро, чрезвычайно малых размеров и наличия значительных акцепторных способностей, что позволяет ей вступать не только в электростатические взаимодействия, но и проникать под электронные оболочки других атомов, взаимодействовать по донорноакцепторному механизму.

Водородная связь является примером *межмолекулярных взаимодействий*, т.е. образуется не между атомами в молекуле, а между молекулами в структуре вещества. Правда, среди сложных органических соединений встречается и внутримолекулярная водородная связь (например, это становится возможным при благоприятных взаимных ориентациях заместителей в циклических молекулах), но среди неорганических соединений такие примеры крайне малочисленны.

Для возникновения водородной связи между двумя молекулами необходимо:

-наличие атома водорода с достаточно большим частичным положительным зарядом в одной из них (т.е. собственные связи в этой молекуле должны быть полярными);

-наличие отрицательно поляризованного атома элемента с высокой электроотрицательностью и малыми размерами в другой.

Последнее обусловлено необходимостью обеспечения достаточно сильных электростатических полей.

Такие элементы, как фтор, кислород, азот вполне удовлетворяют этим требованиям. Поэтому именно их соединения и иллюстрируют главным образом понятие межмолекулярной водородной связи. Несмотря на то, что электроотрицательности других элементов, например, хлора или серы, сопоставимы по величине с электроотрицательностями вышеперечисленных элементов,

они не способны к образованию прочных водородных связей по причине относительно больших размеров их атомов.

Самым распространенным примером межмолекулярной водородной связи является лед - кристаллическое вещество, структурными элементами которого являются молекулы воды. Ковалентные связи в молекуле воды относятся к категории полярных: электронная плотность смещена в направлении более электроотрицательного атома кислорода. В результате этого смещения на атоме водорода имеется частичный положительный, а на атоме кислорода - частичный отрицательный заряд. Нарушение симметрии в распределении электронной плотности является причиной возникновения полюсов в молекуле воды. Угловое строение этой молекулы обуславливает разделение возникающих зарядов: отрицательный и положительный полюсы формируются на разных концах молекулы.

Кроме того, атом кислорода имеет две неподеленные электронные пары, наличие которых придает ему донорные свойства. Следствием всех этих эффектов является возникновение водородных связей между молекулами воды, занимающими узлы кристаллической решетки льда. При этом каждая молекула взаимодействует за счет двух атомов водорода и двух неподеленных электронных пар атома кислорода с четырьмя соседними, находящимися от нее на равных расстояниях (Рис.6.5.).

Для возникновения водородных связей важно, чтобы в молекулах вещества были атомы водорода, связанные с небольшими, но электроотрицательными атомами, например: O, N, F.



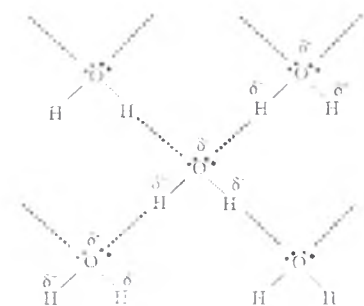


Рис. 6.5. Водородные связи между молекулами воды (обозначены пунктиром).

Это создает заметный частичный положительный заряд на атомах водорода. С другой стороны, важно, чтобы у электроотрицательных атомов были неподеленные электронные пары. Когда обедненный электронами атом водорода одной молекулы (акцептор) взаимодействует с неподеленной электронной парой на атоме N, O или F другой молекулы (донор), то возникает связь, похожая на полярную ковалентную.

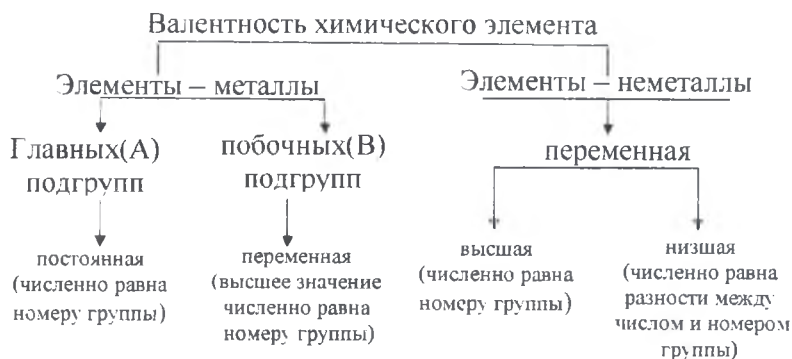
### 6.5. Валентность химических элементов и степень окисления атомов химических элементов

Валентность элемента — число химических связей, которые образует один атом данного элемента в данной молекуле.

Валентные возможности атома определяются числом:

- неспаренных электронов
- неподеленных электронных пар
- вакантных валентных орбиталей

## Определение валентности элемента



1. Валентность водорода принимают за I (единицу).
  2. Кислород в своих соединениях всегда проявляет валентность II.
  3. Высшая валентность равна номеру группы.
  4. Низшая валентность равна разности между числом 8 (количество групп в таблице) и номером группы, в которой находится данный элемент, т.е. 8 - № группы.
  5. Валентность может быть постоянной или переменной.
  6. Валентность простых веществ не равна нулю.
- Исключение VIII группа главная подгруппа (благородные газы).

Валентность элементов не имеет знака. У металлов, находящихся в главных подгруппах, валентность равна номеру группы. У неметаллов в основном проявляются две валентности: высшая и низшая.

Степень окисления — это условный заряд на атоме в молекуле или кристалле. Его вычисляют, полагая, что все ковалентные полярные связи имеют ионный характер. В отличие от валентности, степень окисления может быть положительной, отрицательной или равной нулю. В

простейших ионных соединениях степени окисления совпадают с зарядами ионов. В большинстве случаев валентность и степень окисления численно совпадают, хотя это разные характеристики.

- CO (монооксид углерода) - валентность атома углерода равна II, а степень окисления +2

- HNO<sub>3</sub> (азотная кислота) - валентность атома азота равна IV, а степень окисления +5

- H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (пероксид водорода) - валентность водорода равна I, валентность атома кислорода равна II, а степень окисления водорода равна +1, а степень окисления кислорода равна -1. Аналогично во всех пероксидах валентность кислорода равна II.

- N<sub>2</sub>H<sub>4</sub> (гидразин) - валентность азота равна III, а степень окисления равна +2.

- H<sub>2</sub> (I), N<sub>2</sub> (III), O<sub>2</sub> (II), F<sub>2</sub> (I), Cl<sub>2</sub> (I), Br<sub>2</sub> (I), I<sub>2</sub> (I), а степени окисления равны 0.

### Задачи и вопросы для самоконтроля

1. Какую химическую связь называют ковалентной? Опишите ее основные свойства.

2. Почему при образовании ковалентной связи расстояние между атомами строго определено? Как оно называется?

3. Какую химическую связь называют ионной? Как она образуется и какими свойствами обладает?

4. Что называется кратностью связи? Как влияет увеличение кратности связи на ее длину и энергию?

5. Определите ковалентность и степень окисления: а) углерода в молекулах C<sub>2</sub>H<sub>6</sub>; C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH; CH<sub>3</sub>COOH; CH<sub>3</sub>Cl; б)

хлора в молекулах  $\text{NaCl}$ ,  $\text{NaClO}_3$ ,  $\text{NaClO}_4$ ,  $\text{Ca}(\text{ClO})_2$ ; в) серы в молекулах  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Na}_2\text{S}$ ,  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ .

6. Какая из связей  $\text{Ca} - \text{H}$ ,  $\text{C} - \text{Cl}$  является наиболее полярной и почему?

7. Объясните, почему максимальная ковалентность фосфора может быть равной 5, а у азота такое валентное состояние отсутствует?

8. Какой тип связи осуществляется в кристаллах металлов? Каковы особенности этого типа связи?

9. Изобразите электронными уравнениями процессы образования из атомов следующих соединений с ионной связью:  $\text{ZnS}$ ;  $\text{MgI}_2$ ;  $\text{PbO}_2$ .

10. Составте структурные формулы и покажите образование октета в следующих соединениях:  $\text{NH}_3$ ;  $\text{N}_2$ ;  $\text{H}_2\text{CO}_3$ .

11. Укажите валентность и степень окисления каждого атома в молекулах:  $\text{Cl}_2$ ,  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{N}_2$ ,  $\text{NH}_3$ ,  $\text{H}_2\text{S}$ . Ответ обоснуйте, пользуясь теорией строения вещества.

12. Определите степень окисления атомов в соединениях и ионах:  $\text{CrO}_4^{2-}$ ,  $\text{HNO}_3$ ,  $\text{KClO}_3$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{PO}_4^{3-}$ ,  $\text{K}_3\text{PO}_4$ ,  $\text{SiH}_4$ ,  $\text{NH}_4^+$ .

## МОДУЛЬ 3. ОБЩИЕ ЗАКОНЫ ХИМИЧЕСКИХ ПРОЦЕССОВ. ХИМИЧЕСКАЯ КИНЕТИКА И ХИМИЧЕСКОЕ РАВНОВЕСИЕ

### ТЕМА 7. ТЕРМОХИМИЧЕСКИЕ ПРОЦЕССЫ

**Опорные слова и выражения:** *тепловые эффекты, термохимия, система, изолированная система, гомогенная система, гетерогенная система, фаза, дисперсная фаза, дисперсная среда, термодинамические функции, внутренняя энергия, функции состояния, законы термодинамики, энтальпия, энтропия, экзотермические и эндотермические реакции, закон Гесса, закон Лавуазье-Лапласа, закон Кирхгофа, функции Гельмгольца и Гиббса, энергия Гиббса, энергия Гельмгольца.*

#### 7.1. Понятия о термохимических процессах

Важнейшая особенность химических реакций связана с тем, что их протекание сопровождается изменениями энергии. Большая часть энергии, производимая в современном мире, получается в результате химических реакций, главным образом при сжигании угля, нефтепродуктов и природного газа. Таким образом, в химии приходится иметь дело и с веществом, и с энергией. Вопросами изменения энергии занимается термодинамика - наука, которая изучает следующие вопросы:

1. Переходы энергии из одной формы в другую.
2. Энергетические эффекты, сопровождающие различные физические и химические процессы, зависимость их от условий протекания.

3. Возможность, направление и пределы самопроизвольного протекания процессов в заданных условиях.

Химические реакции обычно сопровождаются выделением или поглощением энергии в различных формах: световая, электрическая, тепловая.

Раздел термодинамики, изучающий тепловые эффекты химических реакций, зависимость их от состава и строения реагентов и от условий проведения реакций, называется термохимией.

В термодинамике для изучения выделяют термодинамическую систему - совокупность тел, выделенную из окружающего пространства и являющуюся объектом исследования. Чаще всего имеют дело с закрытыми системами, которые не обмениваются с внешней средой веществом, но обмениваются энергией.

Если же нет обмена и энергией, то это - изолированная система. Системы могут отличаться количеством фаз. В гомогенной системе все вещества находятся в одном агрегатном состоянии, в одной фазе. В гетерогенной системе вещества находятся в различных агрегатных состояниях, нескольких фазах. Фаза – это часть системы, однородная во всех ее точках по химическому составу и свойствам и отделенная от других фаз системы поверхностью раздела. Одна и та же система может находиться в различных состояниях.

Для характеристики состояния системы используются такие измеримые свойства, как масса ( $m$ ), температура ( $T$ ), объем ( $V$ ), давление ( $P$ ), концентрация ( $C$ ) и др. - термодинамические параметры.

На основании этих простых параметров можно определить другие, более сложные, переменные величины, которые также используются для характеристики состояния системы и тех изменений, которые в ней происходят, - термодинамические функции. Часть таких функций являются функциями состояния. Это такие функции, которые зависят от начальных и конечных параметров и не зависят от пути процессов. Таковыми являются внутренняя энергия и некоторые другие функции.

Другие термодинамические функции, например тепловые эффекты ( $Q$ ) и работа, совершаемая системой ( $A$ ), не являются функциями состояния. Внутренняя энергия ( $U$ ) - это функция состояния, которая характеризует полный запас энергии системы. Ее абсолютную величину нельзя определить, однако на практике достаточно знать изменение энергии при переходе системы из одного состояния в другое.

Изменение состояния системы, сопровождающееся изменением хотя бы одного из параметров системы во времени, называется термодинамическим процессом. Процессы при постоянной температуре называют изотермическими, при постоянном объеме - изохорными, при постоянном давлении - изобарными.

Количественное соотношение между изменением внутренней энергии, теплотой и работой устанавливает первый закон термодинамики:

$$Q = \Delta U + A; \quad A = p\Delta V \quad (7.1).$$

Первый закон термодинамики является формой выражения закона сохранения энергии. Согласно этому закону энергия не исчезает и не возникает, она переходит из одной формы в другую в строго определенных, всегда эквивалентных количествах. В данном случае тепловая

энергия расходуется на изменение внутренней энергии и на работу системы против внешних сил или на работу внешних сил над системой.

Для изохорного процесса уравнение (7.1) запишется в виде

$$Q_V = \Delta U.$$

Для изобарного процесса

$$Q_p = \Delta U + P\Delta V = U_2 - U_1 + pV_2 - pV_1 = (U_2 + pV_2) - (U_1 + pV_1).$$

Обозначая

$$(U + pV) = H \quad (7.2)$$

получим функцию  $H$ , которая носит название энтальпия процесса. Тогда

$$Q_p = H_2 - H_1 = \Delta H = \Delta U + p\Delta V. \quad (7.3)$$

**Изменение энтальпии ( $\Delta H$ )** - тепловой эффект изобарно - изотермической реакции. Поскольку значение  $\Delta H$  определяется разностью  $H_2$  и  $H_1$  и не зависит от пути и способа проведения процесса, энтальпия является функцией состояния системы (так же, как и  $U$ ).

## 7.2. Тепловые эффекты химических реакций

**Тепловой эффект реакции** - количество теплоты, которое выделяется или поглощается системой в результате протекания химической реакции. Это может быть  $\Delta H (P, T = \text{const})$  или  $\Delta U (V, T = \text{const})$ .

Если в результате реакции теплота выделяется, т. е. энтальпия системы понижается ( $\Delta H < 0$ ), то реакция называется *экзотермической*.

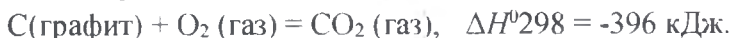
Реакции, сопровождающиеся поглощением теплоты, т. е. с повышением энтальпии системы ( $\Delta H > 0$ ), называются *эндотермическими*.



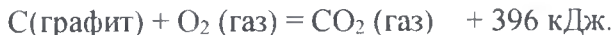
Как и другие функции состояния, энтальпия зависит от количества вещества, поэтому ее изменение ( $\Delta H$ ) обычно относят к 1 моль вещества и выражают в кДж/моль.

Обычно функции системы определяют при *стандартных условиях*, в которые, кроме параметров стандартного состояния, входит стандартная температура  $T = 298,15 \text{ K}$  ( $25^\circ\text{C}$ ). Температуру указывают в виде нижнего индекса ( $\Delta H^{\circ 298}$ ).

**Термохимические уравнения реакций** - уравнения, в которых указан тепловой эффект, условия реакций и агрегатные состояния веществ. Обычно в качестве теплового эффекта берут  $Q_p = \Delta H$  - изменение энтальпии реакции (при постоянных  $P$  и  $T$ ) или для изохорных реакций - изменение внутренней энергии  $\Delta U$ . Например,



Тепловой эффект можно записать в уравнении реакции



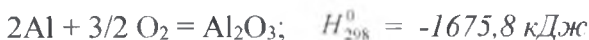
В настоящее время первая форма записи употребляется чаще.

### 7.3. Термохимические расчеты. Закон Гесса и его следствия

Раздел химии, изучающий тепловые эффекты химических реакций и фазовых превращений, называется *термохимией*. Уравнения процессов, в которых указаны тепловые эффекты, называются *термохимическими*, например:



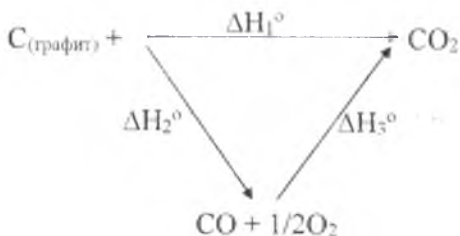
Чтобы отнести изменение энтальпии реакции к одному молью какого-либо вещества, термохимические уравнения иногда имеют дробные коэффициенты:



В термохимических уравнениях указываются агрегатные состояния и модификации исходных веществ и продуктов реакции:



В основе термохимических расчетов лежит закон, открытый российским ученым Гессом Г. И. (1841 г.). Суть его в следующем: тепловой эффект химической реакции зависит только от начального и конечного состояния системы, но не зависит от пути процесса, т.е. от числа и характера промежуточных стадий. Это, в частности, значит, что термохимические реакции можно складывать вместе с их тепловыми эффектами. Например, образование  $\text{CO}_2$  из углерода и кислорода можно представить следующей схемой:



1.  $\text{C}_{(\text{граф.})} + \text{O}_{2(\text{г.})} = \text{CO}_{2(\text{г.})} \quad \Delta H^{\circ}_1 = -396 \text{ кДж}$
2.  $\text{C}_{(\text{граф.})} + 1/2\text{O}_{2(\text{г.})} = \text{CO}_{(\text{г.})} \quad \Delta H^{\circ}_2 = X \text{ кДж}$
3.  $\text{CO}_{(\text{г.})} + 1/2\text{O}_{2(\text{г.})} = \text{CO}_{2(\text{г.})} \quad \Delta H^{\circ}_3 = -285 \text{ кДж}$

Все эти три процесса находят широкое применение в практике. Как известно, тепловые эффекты образования  $\text{CO}_2$  ( $\Delta H_1$ ) и горения  $\text{CO}$  ( $\Delta H_3$ ) определяются экспериментально. Тепловой же эффект образования  $\text{CO}$  ( $\Delta H_2$ ) экспериментально измерить невозможно, так как при горении углерода в условиях недостатка кислорода образуется смесь  $\text{CO}$  и  $\text{CO}_2$ .

Но теплоту образования  $\text{CO}$  можно рассчитать.

Из закона Гесса следует, что  $\Delta H^0_1 = \Delta H^0_2 + \Delta H^0_3$ . Следовательно,

$$\Delta H^0_2 = \Delta H^0_1 - \Delta H^0_3 = -396 - (-285,5) = -110,5 \text{ (кДж)}.$$

Очевидно, пользуясь законом Гесса, можно находить теплоту реакций, которые невозможно определить экспериментально. Согласно следствию из закона Гесса тепловой эффект реакции равен сумме энтальпий образования продуктов реакции за вычетом суммы энтальпий образования исходных веществ (реагентов):

$$\Delta H^0_{\text{х.р.}} = \sum n_{\text{прод.}} \cdot \Delta H^0_{f\text{прод.}} - \sum n_{\text{исх.}} \cdot \Delta H^0_{f\text{реагентов.}} \quad (7.4)$$

где  $n$  - количества вещества;  $\Delta H^0_f$  - стандартная энтальпия (теплота) образования вещества.

Тепловой эффект прямой реакции равен по величине и противоположен по знаку тепловому эффекту обратной реакции (закон Лавуазье - Лапласа).

Тепловой эффект химической реакции равен разности сумм теплот образования ( $\Delta H_f$ ) продуктов реакции и исходных веществ, умноженных на стехиометрические коэффициенты ( $\nu$ ):

$$\Delta H^0 = \sum (\nu_i \Delta H_{f,i})_{\text{прод.}} - \sum (\nu_i \Delta H^0_{f,i})_{\text{исх.}}$$

Тепловой эффект химической реакции равен разности сумм теплот сгорания ( $\Delta H_c$ ) исходных веществ и продуктов реакции, умноженных на стехиометрические коэффициенты ( $\nu$ ):

$$\Delta H^0 = \sum (\nu_i \Delta H_{c,i})_{\text{прод.}} - \sum (\nu_i \Delta H^0_{c,i})_{\text{исх.}}$$

Таким образом, пользуясь табличными значениями теплот образования или сгорания веществ, можно рассчитать теплоту реакции, не прибегая к эксперименту. Табличные величины теплот образования и сгорания веществ обычно относятся к т. н. стандартным условиям. Для расчёта теплоты процесса, протекающего при иных условиях, необходимо

использовать и другие законы термохимии, например, закон Кирхгофа, описывающий зависимость теплового эффекта реакции от температуры.

Если начальное и конечное состояния химической реакции (реакций) совпадают, то их тепловой эффект равен нулю.

*Размерность теплового эффекта реакции  $H_{298}^{\circ}$  ( $H_f^{\circ}$ ) - кДж.*

При вычислении тепловых эффектов (изменения стандартных энтальпий) различных процессов необходимо:

1) записать соответствующий процесс, указав агрегатные состояния веществ, участвующих в реакции;

2) расставить стехиометрические коэффициенты;

3) выписать из справочника значения стандартных энтальпий образования  $H_f^{\circ}$  всех участвующих в реакции веществ в соответствующих агрегатных состояниях;

4) используя 1-е следствие из закона Гесса, рассчитать тепловой эффект процесса ( $H_{298}^{\circ}$ ). Стехиометрические коэффициенты необходимо учитывать, так как энтальпия является экстенсивной величиной.

Тепловой эффект реакции образования 1 моль сложного вещества из простых веществ, определенный при стандартных условиях, называется стандартной энтальпией образования этого вещества ( $\Delta H^{\circ}_{\text{образ.}}$  или  $\Delta H^{\circ}f$  кДж/моль).

Так как абсолютную энтальпию вещества определить невозможно, то для измерений и расчетов необходимо определить начало отсчета, т.е. систему и условия, для которых принимается значение  $\Delta H=0$ . В термодинамике в качестве начала отсчета принимают состояния простых веществ в их наиболее устойчивых формах при обычных условиях - в стандартном состоянии.

Например:  $\Delta H^{\circ}f(O_2) = 0$ ,  $\Delta H^{\circ}f(O_3) = 142,3$  кДж/моль.  
Стандартные энтальпии образования определены для многих веществ и проведены в справочниках (см. табл. 7.1).

Таблица 7.1.

Термодинамические константы некоторых веществ

Вещ- -ВО	вое сос-	обр кДж/МО	$\Delta G^{\circ}_{298}$ кДж/МО	$S^{\circ}_{298}$ Дж/МОЛ	Вещ- -ВО	вое сос-	обр кДж/МО	$\Delta G^{\circ}_{298}$ кДж/МО	$S^{\circ}_{298}$ Дж/МОЛ
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
Ag	ТВ	0	0	42,58	Н - C <sub>4</sub> H <sub>10</sub>	Г	-	-17,17	310,33
Ag <sub>2</sub> O	ТВ	- 31,15	-11,26	121,04	Н - C <sub>5</sub> H <sub>12</sub>	Г	-	-8,37	349,18
Al	ТВ	0	0	28,36	C <sub>6</sub> H <sub>6</sub>	Г	82,98	129,75	269,38
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	ТВ	- 1676, 8	-1583,3	50,95	C <sub>6</sub> H <sub>12</sub>	Г	-	31,78	298,44
As	ТВ	0	0	35,63	Н - C <sub>6</sub> H <sub>14</sub>	Г	-	-0,25	388,66
As <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	ТВ	- 619,2	-538,0	107,1	CH <sub>3</sub> O H	Ж	-	-167,20	126,69
As <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	ТВ	- 914,6	-772,4	105,4	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> O H	Г	-234,5	-168,18	282,60
Br <sub>2</sub>	Ж	0	0	152,31	CO Cl <sub>2</sub>	Г	-	-206,88	283,91
Br <sub>2</sub>	Г	30,92	-3,13	245,35	CO	Г	-	-137,23	197,67
Bi	ТВ	0	0	56,9	CO <sub>2</sub>	Г	-	-394,64	213,82

							393,77		
Вl <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	ТВ	- 578,2	-497,7	151,0	CS <sub>2</sub>	Г	116,14	65,96	237,94
C <sub>(гра фит)</sub>	ТВ	0	0	5,74	Ca	ТВ	0	0	41,45
C <sub>(алм аз)</sub>	ТВ	1,89	2,83	2,38	CaCl <sub>2</sub>	ТВ	- 796,30	- 1011,50	104,70
CH <sub>4</sub>	Г	- 74,86	-50,85	186,44	CaO	ТВ	- 635,51	-604,45	39,77
C <sub>2</sub> H <sub>2</sub>	Г	226,1 7	208,61	200,97	CaC <sub>2</sub>	ТВ	-59,90	-64,90	70,00
C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	Г	52,5	68,38	219,43	Cu	ТВ	0	0	33,20
C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	Г	- 54,78	-33,00	229,65	CuO	ТВ	- 162,10	-129,50	42,73
C <sub>3</sub> H <sub>8</sub>	Г	- 103,9 2	-23,49	270,09	Cu <sub>2</sub> O	ТВ	- 173,30	-150,60	92,99
C <sub>4</sub> H <sub>6</sub>	Г	110,2 4	150,77	278,92	Cl <sub>2</sub>	Г	0	0	223,17

Согласно выражению (7.4) для реакции  $aA + bB = cC + dD$  тепловой эффект определяется как

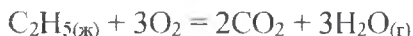
$$\Delta H_{298 \text{ к.р}}^{\circ} = (c\Delta H_f^{\circ}C + d\Delta H_f^{\circ}D) - (a\Delta H_f^{\circ}A + b\Delta H_f^{\circ}B).$$

Второе следствие закона Гесса относится к органическим веществам. Тепловой эффект реакции с участием органических веществ равен сумме теплот сгорания реагентов за вычетом теплот сгорания продуктов.

При этом теплота сгорания определяется в предположении полного сгорания: углерод окисляется до CO<sub>2</sub>, водород - до H<sub>2</sub>O, азот - N<sub>2</sub>.

Тепловой эффект реакции окисления кислородом элементов, входящих в состав вещества, до образования высших оксидов называется теплотой сгорания этого вещества ( $\Delta H^{\circ}_{\text{сг.}}$ ). При этом очевидно, что сгорания  $\text{O}_2$ ,  $\text{CO}_2$ ,  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{N}_2$  принимаются равными нулю.

Например, теплоту сгорания этанола

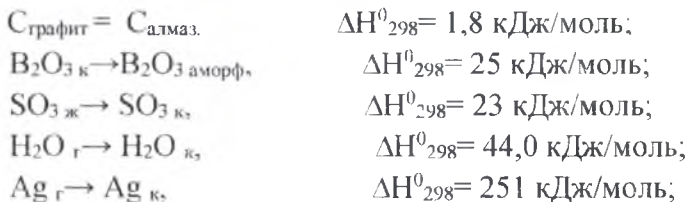


Можно рассчитать по уравнению (7.4)

$$\Delta H^{\circ}_{\text{х.р.}} = \Delta H^{\circ}_{\text{сг.}}(\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}) = 2\Delta H^{\circ}_f(\text{CO}_2) + 3\Delta H^{\circ}_f(\text{H}_2\text{O}) - \Delta H^{\circ}_f(\text{C}_2\text{H}_5\text{OH})$$

#### 7.4. Основной (второй) закон термодинамики. Функции Гельмгольца и Гиббса

Некоторые фазовые переходы сопровождаются выделением или поглощением энергии, например:



Стандартные энтальпии таких переходов зависят от типа перехода: наименьшие значения характерны для перехода из одной кристаллической модификации в другую (замена одних связей другими), а наибольшие - для испарения (разрыв связей). Для химических реакций вообще возможны самые разнообразные величины  $\Delta H$ : от отрицательных значений, составляющих несколько тысяч (для горения органических веществ), до +800 кДж/моль. Кроме обычных химических реакций, можно рассматривать такие процессы, как ионизация, присоединение электронов, распад на ионы:



$$\Delta H_{298}^0 = 682 \text{ кДж/моль} = I_1;$$



$$\Delta H_{298}^0 = -229,4 \text{ кДж/моль} = -$$

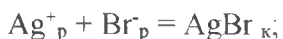
$E_{\text{ср}};$



$$\Delta H_{298}^0 = 812 \text{ кДж/моль} = U_{\text{реш}};$$

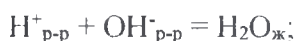
Энтальпии этих реакций носят специальные названия: энергия ионизации, сродство к электрону атомов и энергия кристаллической решетки.

Очень многие реакции изучаются и проводятся в растворах. В этом случае необходимо учитывать реальное состояние растворенных реагирующих веществ. Так, взаимодействие растворов  $\text{KBr}$  и  $\text{AgNO}_3$  сводится к ионной реакции



$$\Delta H_{298 \text{ x.p.}}^0 = -85 \text{ кДж.}$$

Взаимодействие любых сильных кислот с любыми сильными основаниями описывается реакцией



$$\Delta H_{298 \text{ x.p.}}^0 = -56 \text{ кДж,}$$

т.е. расчеты нужно проводить с использованием энтальпий образования взаимодействующих ионов  $\text{Ag}_p^+$ ,  $\text{Br}_p^-$ ,  $\text{H}_p^+$ ,  $\text{OH}_p^-$  и т.д. В этих расчетах для реакции в растворах также необходимо определить точку отсчета. В качестве таковой берут энтальпию образования  $\text{H}_p^+$ , т.е.  $\Delta H_f^0(\text{H}_p^+) = 0$ . Энтальпию образования других ионов определять относительно этой величины; они также табулированы и приводятся в справочниках.

**Направление химических реакций.** При изучении химических процессов очень важно оценить возможность или невозможность их протекания при данных условиях, т. е. направление возможного протекания процесса, и количественно определить величину химического средства веществ (стремление веществ к взаимодействию).



Первое начало термодинамики - закон сохранения энергии - не указывает направление химической реакции, ее возможность, полноту протекания, а это представляет собой основную задачу при исследовании любого процесса.

Самопроизвольный процесс протекает без затраты энергии извне (смешение газов, передача тепла от горячего тела холодному, вода стекает с крыши). Многие химические реакции также протекают самопроизвольно, например: образование ржавчины на металлах, растворение соли в воде и т. д.

Движущей силой любого процесса является стремление системы перейти в состояние с наименьшей энергией. Уменьшение энергии системы может быть связано как с уменьшением тепловой энергии, так и с увеличением «беспорядка» в системе.

**Энтропия.** Классической термодинамикой рассматриваются системы, состоящие из множества структурных единиц (порядка постоянной Авогадро). Эти частицы находятся в состоянии непрерывного движения - совершают линейные движения, вращения, колебания, внутренние движения в частицах. Эти движения определяют все термодинамические функции и параметры систем. В термодинамике движения микрочастиц характеризуют специальной функцией - термодинамической вероятностью системы  $W$  (так как само движение частиц имеет вероятностный характер); говорят, что эта функция является характеристикой беспорядка системы.

Под беспорядком системы понимают количество различных возможных перемещений ее частей, не изменяющих состояние системы в целом, - термодинамическую вероятность  $W$  (число микросостояний,

которые определяют данное макросостояние). W состояния системы, состоящей всего из 10 молекул газа, равно примерно 10000, а ведь только в 1 см<sup>3</sup> газа содержится 2,7·10<sup>19</sup> молекул (н. у.).

Величина W обычно огромна и неудобна для использования, поэтому в термодинамике обычно используют другую функцию:

$S = R \cdot \ln W$  (Дж·моль<sup>-1</sup>·К<sup>-1</sup>) - уравнение Больцмана, называемую энтропией (здесь R - универсальная газовая постоянная).

Произведение  $\Delta S \cdot T$  - энергия, связанная с изменением беспорядка в системе - энтропийный фактор.

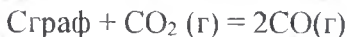
Энтропию веществ, как и их энтальпию образования, принято относить к стандартным условиям, при этом энтропию обозначают  $S^0_{298}$  и называют стандартной энтропией. Значения стандартных энтропий для некоторых веществ также приведены в табл. 7.1.

В отличие от других термодинамических функций можно определить не только изменение энтропии ( $\Delta S$ ), но и абсолютное значение энтропии (S).

Энтропия является функцией состояния системы, т. е. ее изменение в различных процессах не зависит от пути. Изменение энтропии реакции можно находить как разность сумм продуктов и реагентов, аналогично энтальпии и внутренней энергии:

$$\Delta S^0_{x.p.} = \sum n_{\text{прод}} \cdot S^0_{\text{прод}} - \sum n_{\text{реагентов}} \cdot S^0_{\text{реагентов}} \quad (7.5.)$$

Например, для реакции



$$S^0_{298} \text{ 6 214 198 Дж} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{К}^{-1}$$

$$\Delta S^0_{\text{реакции}} = 2S^0_{298}(\text{CO}) - S^0_{\text{Cграфит}} - S^0_{298}(\text{CO}_2) = 2 \cdot 198 - 6 - 214 = 176 \text{ Дж/К.}$$

Практически важны следующие качественные закономерности:

1. Наибольшую энтропию имеют газы, значительно меньшую - жидкие и твердые вещества (см. табл. 7.1). Поэтому если при реакции увеличивается количество газообразных веществ, то увеличивается и энтропия системы. Так, например, при прохождении реакции



стандартная энтропия системы возрастает на 160 Дж/моль·К.

2. Связь энтропии с агрегатным состоянием можно показать на следующем примере:

Вещество	$\text{Br}_{2(\text{ж})}$	$\text{Br}_{2(\text{г})}$	$\text{I}_{2(\text{к})}$	$\text{I}_{2(\text{г})}$
$S^0$ Дж/(моль·К)	152,3	245,35	116,7	260,6

3. Энтропия простых твердых веществ, слабо зависит от порядкового номера элемента.

4. Увеличение числа атомов в молекуле и усложнение молекулы приводит к увеличению энтропии. Например:

Вещество	O	O <sub>2</sub>	O <sub>3</sub>
$S^0$ Дж/(моль·К)	161	205	238,8

Это связано с электронным строением: чем тяжелее структурная единица, тем больше в ее составе электронов и больше состояний, в которых она может находиться.

1. Энтропия часто возрастает при растворении твердого или жидкого вещества и уменьшается при растворении газа в жидкости:

Вещество	$\text{NaCl}_{\text{т}}$	$\text{NaCl}_{\text{р}}$	$\text{CH}_3\text{OH}_{\text{ж}}$	$\text{CH}_3\text{OH}_{\text{р}}$
$S^0_{298}$	72,4	115,4	127,0	132,3

Увеличение  $S$  связано с увеличением подвижности частиц и занимаемого ими объема, а уменьшение - с

образованием новых связей и, следовательно, ограничением свободы перемещений.

Энтропия и термодинамическая вероятность системы - важнейшие понятия термодинамики, в них устанавливается связь между микрои макросостояниями системы. Поэтому неудивительно, что именно через эти понятия формулируется основной (второй) закон термодинамики: в изолированной системе самопроизвольно идут только теплопроцессы, которые сопровождаются возрастанием энтропии ( $\Delta S > 0$ ).

*Термодинамические потенциалы.* На практике рассмотрение изолированных систем и использование  $(\Delta S)_{U,V}$  в качестве критерия равновесия и направления процесса крайне неудобно, так как расчет изменения энтропии для изолированной системы затруднителен. Но с помощью энтропии можно вычислить другие функции - энергию Гиббса ( $G$ ) или энергию Гельмгольца ( $A$ ), являющиеся критериями равновесия и направления процесса при постоянных температуре и давлении или при постоянных температуре и объеме.

Удобство использования этих термодинамических функций в качестве критерия равновесия процесса связано с тем, что многие процессы химической технологии протекают при постоянном давлении и температуре, если они проводятся в открытых аппаратах, или при постоянном объеме и температуре, если они проводятся в закрытых аппаратах, например, в автоклавах. Введение этих функций позволило создать сравнительно простой в математическом плане общий аппарат современной термодинамики.

**Энергия Гиббса.** Как известно, объединенное уравнение первого и второго начала термодинамики можно написать в виде соотношения:

$$TdS \geq dU + pdV + \delta W'$$

где  $W'$  - полезная работа.

Решим это уравнения относительно полезной работы  $W'$ :

$$-\delta W' \geq dU - TdS + pdV$$

В обратимом процессе полезная работа имеет наибольшее значение и называется максимально полезной работой -  $W'm$ . При постоянных параметрах- давлении и температуре, - в случае обратимго процесса. неравенство

$$-\delta W'max = d(U - TS + pV)$$

где правая часть этого равенства есть термодинамическая функция, обладающая свойствами полного дифференциала. Эта функция называется энергией Гиббса.

$$G = U + TS + pV$$

Из выше приведенных уравнений вытекает физический смысл этой функции:

$$dG_{p,T} = \delta W'm$$

или

$$\Delta G_{p,T} = W'max$$

то есть постоянных давлении и температуре уменьшение энергии Гиббса для обратимого процесса равно максимальной полезной работе.

**Энергия Гельмгольца.** Вышеприведенную неравенство можно представить в виде:

$$\delta W' - pdV \geq dU - TdS$$

При постоянных объеме и температуре и в случае обратимого процесса последнее уравнение переписется в следующем виде:

$$\delta W'max - pdV = d(U - TS)$$

Функция, обладающая свойствами полного дифференциала

$$A = U - TS$$

называется энергией Гельмгольца. Физический смысл этой функции: при постоянных объеме и температуре уменьшение энергии Гельмгольца при обратимом процессе равно максимальной полезной работе:

$$-dA_{V,T} = \delta W'_{max}$$

или

$$\Delta A_{V,T} = -W'_{max}$$

Энергия Гиббса и энергия Гельмгольца связаны с другими термодинамическими функциями соотношениями:

$$G = H - TS \text{ или } \Delta G = \Delta H - \Delta(TS)$$

$$A = U - TS \text{ или } \Delta A = \Delta U - \Delta(TS)$$

Энергия Гиббса и энергия Гельмгольца - термодинамические функции, которые, имеют важное значение в химической термодинамике. Они являются функциями состояния, то есть изменение этих функции во время процесса не зависит от пути процесса, а зависит только от начального и конечного состояний системы.

### Задачи и вопросы для самоконтроля

1. Что изучает термехимия?
2. Сформулируйте первый закон термодинамики.
3. Что показывает стандартная теплота образования?
4. Как читается закон Гесса?
5. Назовите условия самопроизвольного протекания процессов в изолированной системе.
6. Приведите примеры практического использования знания законов термодинамики в технологии приготовления пищи
7. Теплоты растворения сульфата меди ( $\text{CuSO}_4$ ) и медного купороса ( $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ ), равны  $-66,11$  кДж и  $11,72$

кДж соответственно. Вычислите теплоту гидратации сульфата меди.

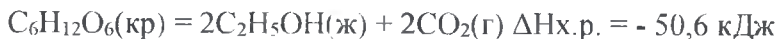
8. Вычислите тепловой эффект и напишите термохимическое уравнение реакции горения одного моля этана ( $C_2H_6(g)$ ), в результате которой образуются пары воды и диоксид углерода. Сколько теплоты выделится при сгорании этана объемом  $1 \text{ м}^3$ (н.у.)?

9. Реакция горения бензола выражается термохимическим уравнением:  $2C_6H_6(ж) + 15O_2(г) = 12CO_2(г) + 6H_2O(г)$ . Вычислите тепловой эффект этой реакции.

10. Газообразный этиловый спирт можно получить при взаимодействии этилена и водяных паров. Напишите термохимическое уравнение этой реакции, вычислите ее тепловой эффект.

11. Вычислите тепловой эффект реакции горения этилового спирта:  $C_2H_5OH(ж) + 3O_2(г) = 2CO_2(г) + 3H_2O(г)$

12. Процесс спиртового брожения глюкозы протекает по уравнению реакции:



Вычислите стандартную теплоту образования глюкозы.

## ТЕМА 8. ХИМИЧЕСКАЯ КИНЕТИКА И ХИМИЧЕСКОЕ РАВНОВЕСИЕ

**Опорные слова и выражения:** *Скорость химических реакций, закон действующих масс, энергия Гиббса, константа скорости, кинетическая уравнения реакции, кинетика гетерогенных реакций, закон Вант-Гоффа, температурный коэффициент Вант-Гоффа, уравнение Аррениуса, катализаторы, гомогенный катализ, гетерогенный катализ, денатурация, селективность, промоторы, каталитические яды, ингибиторы.*

### 8.1. Основные понятия о химической кинетике

Термодинамика изучает только состояния систем, она не прослеживает подробно путь реакции, поэтому она определяет лишь потенциальную возможность ее протекания в определенном направлении. В уравнениях термодинамики нет такой величины, как время, поэтому она не может описать скорости процессов. Скорость реакции прямо не связана со значением энергии Гиббса ( $\Delta G$ ). Например, термодинамическая вероятность реакции окисления водорода до воды



значительно выше, чем вероятность реакции нейтрализации с образованием воды



Однако первая реакция в обычных условиях без катализатора практически не идет, а вторая реакция протекает мгновенно.

**Кинетика** - наука о скоростях и механизмах процессов. Химическая кинетика изучает скорости и механизмы химических реакций.



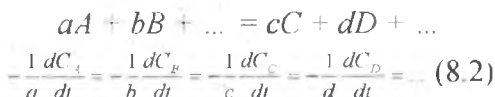
Задачи химической кинетики заключаются в следующем:

- определяет скорость прихода реакционной смеси в состояние равновесия;
- изучает, через какие промежуточные вещества образуются конечные продукты;
- исследуют зависимость количества реагентов от времени.

Скорость химической реакции ( $V_{x.p}$ ) есть изменение концентрации какого-либо реагента или продукта в единицу времени:

$$\frac{\Delta C}{\Delta t} (\Delta t \rightarrow 0) = \frac{dC}{dt}, \text{ моль/л}\cdot\text{с или 1/см}^3\cdot\text{с} \quad (8.1)$$

При этом скорости изменения концентраций всех продуктов и реагентов однозначно связаны между собой. Для реакции



Под **механизмом реакции** в кинетике понимают путь реакции, т. е. подробное изменение координат всех частиц в ее ходе, сближение и удаление атомов и радикалов, повороты молекул и их частей, разрыв и образование новых химических связей. В ходе изменения координат атомов происходит изменение энергии.

Механизм химической реакции удобно описывать с помощью **кривых потенциальной энергии (КПЭ)** в координатах энергия ( $E$ ) - путь реакции ( $q$ ) (на самом деле реакция описывается **поверхностью потенциальной энергии** - ППЭ в многомерном пространстве координат всех атомов системы):

На рис. 8.1 показана схематично КПЭ для реакции **реагент  $\rightarrow$  продукт** (кривая 1). Видно, что ход реакции

описан максимально подробно; на КПЭ есть минимумы (реагенты и продукты) и максимум - для промежуточного переходного состояния. Такие максимумы - энергетические барьеры ( $E_a$ ) на пути реакции, причем они разные для прямой и обратной реакции, так что

$$\overset{\rightarrow}{E_a} - \overset{\leftarrow}{E_a} = \Delta H_{\text{реакции}} \quad (8.3.)$$

Здесь  $E_a$  - величины энергетических барьеров, которые называют энергиями активации. Это выражение дает связь между кинетикой ( $E_a$  - кинетический параметр) и термодинамикой ( $\Delta H$ ) реакции.

Ключевым утверждением химической кинетики является положение о том, что реакции происходят в результате **столкновений** атомов или молекул реагентов; часть столкновений приводит к реакции. Кривая 1, изображенная на рис. 8.1. относится к случаю **простой (элементарной) реакции**, т. е. реакции, которая проходит в одно столкновение и в которой не образуются промежуточные устойчивые соединения. Кривая 2 соответствует сложной реакции, протекающей через две стадии (два барьера) и через один промежуточный устойчивый продукт (минимум в середине кривой).

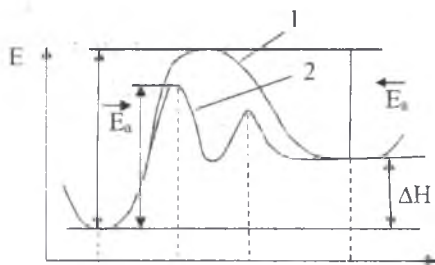


Рис. 8.1. Кривая потенциальной энергии для элементарной (1) и сложной (2) химической реакции.

На скорость реакции влияют многие факторы: концентрация реагентов, температура, давление, катализаторы, внешние воздействия, например излучения, и др.

## 8.2. Скорость химических реакций и факторы влияющие на её значения

**Зависимость скорости химической реакции от концентрации реагентов.** Так как скорость химической реакции зависит от столкновений, а количество столкновений в единице объема, очевидно, пропорционально концентрации сталкивающихся молекул, то можно предположить, что скорость реакции пропорциональна концентрациям реагентов, т. е. для необратимой простой реакции



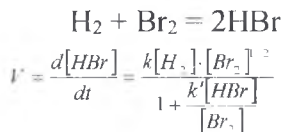
$$V = k[A]^a \cdot [B]^b .$$

(закон действующих масс для кинетики). Здесь  $k$  - константа скорости, т. е. скорость реакции при  $[A] = [B] = 1$  моль/л.

Эти рассуждения верны лишь в том случае, если реакция элементарная (в одном столкновении участвуют  $a$  молекул  $A$ ,  $b$  молекул  $B$ ) и при этом сразу образуются конечные продукты  $C$ ,  $D$  и т. д. Если реакция сложная, то скорость зависит не только от  $[A]$  и  $[B]$ , но и от концентраций промежуточных продуктов и скоростей их расходования, так что обычно коэффициенты в уравнении реакции не совпадают с  $a$  и  $b$  (они меньше их). В этом случае кинетическое уравнение записывается:

$$V = k[A]^a \cdot [B]^b$$

В других случаях имеют место более сложные уравнения. Например, для сложной (цепной) реакции



Вышеприведенные уравнения называются *кинетическими уравнениями химических реакций*.

Коэффициенты *a* и *b* в уравнении носят название «молекулярность» реакции по веществу А и В соответственно: сумма (*a* + *b*) - суммарная (общая) молекулярность простой реакции. Понятие «молекулярность» применимо только к простой реакции. Вычисления и наблюдения показывают, что (*a* + *b*) не может быть больше трех. Если для какой-либо реакции эта сумма больше трех, то можно утверждать, что реакция сложная. По количеству сталкивающихся в элементарном акте молекул реакции называют моно-, би- и тримолекулярными.

Коэффициенты *a* и *b* в уравнении носят название «частный порядок» реакции по веществу А и В соответственно, а сумма (*a* + *b*) - общий порядок реакции. Эти коэффициенты находят экспериментально, и они могут быть целыми, дробными, отрицательными и равными нулю. Порядок и молекулярность не всегда совпадают и в случае простой реакции; если, например, концентрация одного из реагентов много больше, чем других, то скорость практически не зависит от этой концентрации и, хотя в реакции участвуют все молекулы, ее порядок будет меньше молекулярности. На этом основано нахождение порядков реакций по веществам - метод понижения порядка реакции.

Константа скорости (*k*) не зависит от концентраций реагентов, но зависит от природы реагентов, направления реакции (природы продуктов) и от температуры. Константу

скорости находят из экспериментальных данных расчетом (известны  $V$ ,  $[A]$ ,  $[B]$ ....,  $a$ ,  $b$ , ...):

$$E = \frac{V}{[A]^a [B]^b} \dots$$

Как видно из этого выражения, размерность  $k$  зависит от порядка реакции:

для реакции **первого порядка** ( $a + b + \dots = 1$ ) -  $\text{с}^{-1}$ ;

для реакции **второго порядка** -  $\text{л} \cdot \text{с}^{-1} \cdot \text{моль}^{-1}$ ;

для реакции **третьего порядка** -  $\text{л}^2 \cdot \text{с}^{-1} \cdot \text{моль}^{-2}$ .

### Особенности кинетики гетерогенных реакций.

Гетерогенные реакции идут на поверхности раздела фаз, поэтому *особенностью* кинетики этих реакций является влияние площади реакционной поверхности ( $S$ ) на скорость реакции, при этом константа скорости  $k = k' \cdot S$ .

Если в реакции участвуют твердые или жидкие вещества (не растворы), то их концентрация в уравнении, для равновесия, не учитывается. Например, для реакции



кинетическое уравнение имеет вид  $V = k[\text{CO}_2]^a = k' \cdot S [\text{CO}_2]^a$ , а для реакции  $\text{CaO}_k + \text{H}_2\text{O}_ж = \text{Ca(OH)}_{2k}$  -  $V = k = k' \cdot S$ .

**Зависимость скорости от температуры.** Повышение температуры ускоряет большинство химических реакций. Первоначально Вант-Гофф экспериментально установил, что при **увеличении температуры на каждые 10 градусов скорость возрастает в 2÷4 раза** (правило Вант-Гоффа). Это соответствует степенной зависимости скорости от температуры:

$$V = V_0 \cdot \gamma^{\frac{T-T_0}{10}} \quad (8.4)$$

где  $T > T_0$ ,  $\gamma$  - температурный коэффициент Вант-Гоффа.

Однако это уравнение теоретически не обосновано; экспериментальные данные лучше описываются экспоненциальной функцией (уравнение Аррениуса)

$$V = A \cdot \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right) \quad (8.5)$$

где  $A$  - предэкспоненциальный множитель, независящий от  $T$ ;

$E_a$  - энергия активации химической реакции (кДж/моль);  $R$  - универсальная газовая постоянная.

Уравнения Аррениуса обычно записывают для константы скорости:

$$k = k_0 \cdot \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right) \quad (8.6)$$

Это уравнение теоретически обосновывается методами статистической физики. Качественно это обоснование состоит в следующем: так как реакции идут в результате беспорядочных столкновений молекул, то эти столкновения характеризуются практически непрерывным набором энергий от самых маленьких до очень больших. Очевидно, что реакция произойдет только тогда, когда молекулы соударяются с энергией, достаточной для разрыва (или существенного растяжения) некоторых химических связей. Для каждой системы существует порог энергии  $E_a$ , начиная с которого энергия достаточна для протекания реакции, - этому механизму как раз и соответствует кривая 1 на рис. 8.1. Так как соударения происходят с частотой, зависящей от температуры по экспоненциальному закону, то и получаются формулы (8.5) и (8.6).

Тогда предэкспоненциальные множители  $A$  и  $k_0$  представляют некоторую характеристику полного числа столкновений, а член долю результативных столкновений.

$$A \cdot \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right)$$

Анализ экспериментальных данных проводят, пользуясь логарифмической формой уравнений (8.5) и (8.6):

$$\ln k = \ln k_0 - \frac{E_a}{RT} \quad (8.7)$$

График строят в так называемых **аррениусовских координатах**  $\left(\ln k - \frac{1}{T(k)}\right)$ , см. рис. 8.2; из графика находят  $k_0$  и  $E_a$ .

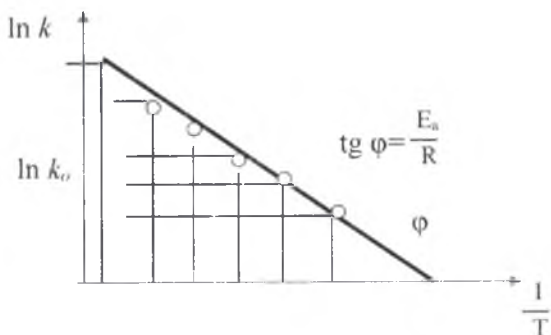


Рис. 8.2. Аррениусовская зависимость для константы скорости (точки - экспериментальные данные)

При наличии экспериментальных данных для двух температур  $k_0$  и  $E_a$  легко теоретически найти:

$$\ln k_1 = \ln k_0 - \frac{E_a}{RT_1}; \quad \ln k_2 = \ln k_0 - \frac{E_a}{RT_2}; \quad (8.8)$$

$$E_a = \frac{RT_1 \cdot T_2}{T_1 - T_2} \cdot \ln \frac{k_1}{k_2} = \frac{2.3 RT_1 \cdot T_2}{T_2 - T_1} \cdot \lg \frac{k_2}{k_1} \quad (8.9)$$

Скорость химической реакции в значительной мере зависит от энергии активации. Для подавляющего большинства реакций она лежит в пределах от 50 до 250 кДж/моль. Реакции, для которых  $E_a > 150$  кДж/моль, при комнатной температуре практически не протекают.

### 8.3. Простые и сложные реакции. Цепные реакции

Реакционная система (реактор) - часть пространства, соедржащая составляющие вещества: исходные реагенты, интермедиаты, продукты, инертные компоненты. Реакционным пространством может служить поверхность.

Классификация реакционных сосудов (реакторов):

1. Закрытый: отсутствует обмен веществами с внешней средой.

2. Статический (для закрытых реакторов): объем реакционного пространства постоянен.

3. Открытый: имеет место массообмен с внешней средой.

4. Безградиентный (точечный): концентрация каждого вещества одинакова в любой точке объема.

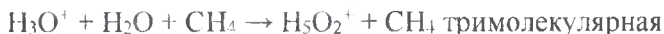
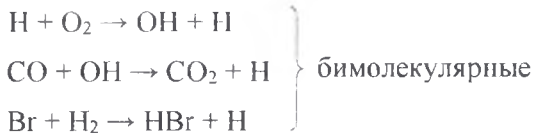
5. Распределенный: имеется градиент концентрации хотя бы одного составляющего.

Реакционная система может (а) иметь или не иметь постоянную температуру; (б) быть или не быть термически однородной.

**Элементарные реакции.** В элементарных реакциях превращение исходных веществ в продукты протекает так, как записано в стехиометрических уравнениях (без образования интермедиатов), причем процесс сопровождается образованием или разрывом одной химической связи.

Примеры:





Участники элементарной реакции включает в себя частицы с *высокой реакционной способностью*:

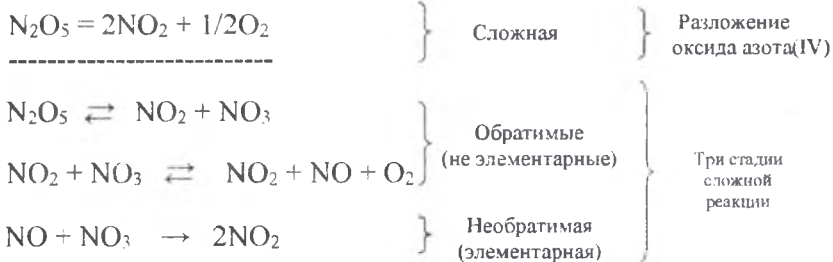
- Радикалы
- Ион-радикалы
- Ионы

*Молекулярностью* элементарной реакции называется минимальное число частиц, необходимое для ее протекания.

**Простые и сложные реакции.** Простые реакции отличаются от элементарных тем, что все участвующие в них частицы являются *молекулами*. Подавляющее большинство простых реакций являются элементарными. Пример простой реакции:



Реакции, включающие *две и более* элементарных реакций, являются *сложными*.



Совокупность всех реакций, реализующих данное химическое превращение, составляет механизм реакции. Обратимые элементарные реакции рассматриваются как одна

стадия. Реакции, протекающие очень медленно могут не включаться в механизм.

Приведем краткие сведения из химической кинетики - науки о механизме и скорости химических реакций. Важнейшая величина - скорость химической реакции - определяется изменением во времени количества какого-либо из исходных веществ или продуктов реакции в результате химического превращения. Химические реакции могут протекать гомогенно (в объеме одной фазы) или гетерогенно (на поверхности раздела фаз). Скорость гомогенной реакции - это количество вещества, вступающего в реакцию или образующегося в результате реакции в единицу времени в единице объема. Для реакций, протекающих в системах постоянного объема

$$V_i = \frac{C_i}{dt} ,$$

$$V_i = \frac{C_i}{dt}$$

где  $C_i$  - концентрация  $i$ -го вещества,  $\text{моль} \cdot \text{м}^{-3}$  или  $\text{кг} \cdot \text{м}^{-3}$ .

$V_i$  - скорость реакции по  $i$ -му веществу,  $\text{моль} \cdot \text{м}^{-3} \cdot \text{с}^{-1}$  или  $\text{кг} \cdot \text{м}^{-3} \cdot \text{с}^{-1}$ .

Если  $i$ -е вещество - продукт реакции, то  $dC_i / dt > 0$ , если это исходное вещество, то  $dC_i / dt < 0$ . Химические реакции делятся на простые и сложные. Простая реакция протекает в одном направлении и в один этап; кинетическая схема такой реакции имеет вид



где  $X_i$  - исходные вещества;  $X_j$  - продукты реакции.

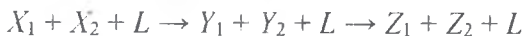
К сложным реакциям относятся обратимые реакции (одновременно протекающие в двух противоположных направлениях)



параллельные реакции, описываемые, в частном случае кинетической схемой



и последовательные реакции, например



Для простой реакции можно записать стехиометрическое уравнение



где  $v_i$ ,  $\varepsilon_i$  - стехиометрические коэффициенты, соответственно равные числам молекул исходных веществ и продуктов реакции, участвующих в элементарном процессе. Стехиометрическое уравнение позволяет установить связь между скоростями простой реакции по различным компонентам:

$$V_1 = \frac{dC_{Y_1}}{dt}; \quad V_2 = \frac{dC_{Y_2}}{dt} \dots; \quad V_1' = \frac{dC_{X_1}}{dt}; \quad V_1' = \frac{dC_{X_2}}{dt} \dots$$

При *квазистационарном* протекании процесса все исходные вещества должны исчезать, а продукты - появляться в результате химической реакции в эквивалентных количествах, то есть должно удовлетворяться условие стехиометрии:  $\frac{V_1}{v_1} = -\frac{V_2}{v_2} = \dots = \frac{V_1'}{\varepsilon_1} = \frac{V_2'}{\varepsilon_2} = \dots = idem$

Чем больше величина  $v_i$  или  $\varepsilon_i$ , тем больше по модулю должна быть скорость реакции  $V_i$  или  $V_i'$  (то есть при большем значении стехиометрического коэффициента большее количество соответствующего вещества реагирует в единицу времени). Отсюда следует, что независимо от выбора вещества, скорость реакции можно охарактеризовать величиной

$$r = \frac{V_1}{v_1} = \frac{V_2}{v_2} = \dots = \frac{V_1'}{\varepsilon_1} = \frac{V_2'}{\varepsilon_2} = \dots$$

Величина  $V$  называется скоростью простой реакции без отношения к какому-либо конкретному компоненту.

Скорость простой реакции подчиняется закону действующих масс

$$V = k C_{X_1}^{v_1} C_{X_2}^{v_2} L$$

где  $k$  - константа скорости реакции, численно равная ее скорости при единичных концентрациях.

Подчеркнем, что в это уравнение входят только концентрации исходных веществ в степени их стехиометрических коэффициентов.

Сумма стехиометрических коэффициентов  $\nu = \sum \nu_i$ , равная количеству молекул, принимающих участие в единичном акте, называется стехиометрическим порядком (молекулярностью) реакции:

$\nu = \sum \nu_i = 1$  - мономолекулярная реакция;

$\nu = \sum \nu_i = 2$  - бимолекулярная реакция;

$\nu = \sum \nu_i = 3$  - тримолекулярная реакция.

Стехиометрический порядок простой реакции - всегда целое число (не дробное) и не превышает трех (вероятность одновременного столкновения более чем трех молекул близка к нулю). Применять закон действующих масс для расчета сложных реакций можно для одностадийной обратимой реакции, скорость которой

$$V = V^+ - V^-,$$

где  $V^+$ ,  $V^-$  - скорости реакции в прямом и обратном направлениях. По закону действующих масс

$$V = k^+ C_{X_1}^{v_1} C_{X_2}^{v_2} \dots - k^- C_{Y_1}^{\varepsilon_1} C_{Y_2}^{\varepsilon_2} \dots$$

где  $k^+$ ,  $k^-$  - константы скорости прямой и обратной реакций. При  $V^+ = V^-$  величина  $V = 0$ , что соответствует химическому равновесию системы.

В общем случае для описания сложной реакции нужно несколько стехиометрических уравнений. Складывая их, получаем брутто-уравнение реакции, которое описывает процесс в целом, но не отражает истинного механизма химических превращений. Для сложной реакции можно (на основе экспериментов) записать уравнение, связывающее скорость реакции с концентрацией исходных веществ (кинетическое уравнение)  $V = k C_{X_1}^{n_1} C_{X_2}^{n_2} L$

где  $n_i$  - порядок реакции по  $i$ -му веществу;  $n = \sum n_i$  - порядок реакции (кинетический порядок реакции). В отличие от  $\nu = \sum \nu_i$ , кинетический порядок реакции  $n$  может быть дробным числом. Размерность константы скорости реакции  $k$  зависит от ее порядка:

$$\text{для } n = 0, [k] = [C] \cdot c^{-1} ;$$

$$\text{для } n = 1, [k] = c^{-1} ;$$

$$\text{для } n = 2, [k] = [C]^{-1} \cdot c^{-1} ,$$

где  $[C]$  - принятая размерность концентрации.

Различие в размерности константы скорости реакции  $k$  связано с тем, что размерность скорости реакции всегда должна быть  $[V] = \text{моль} \cdot \text{м}^{-3} \cdot \text{с}^{-1}$  или  $[V] = \text{кг} \cdot \text{м}^{-3} \cdot \text{с}^{-1}$ .

Скорость подавляющего большинства реакций (простых и сложных) повышается с ростом температуры  $T$ , а константа скорости реакции подчиняется закону Аррениуса

$$k = z \exp\left(-\frac{E}{RT}\right)$$

где  $z$  - предэкспонент (предэкспоненциальный множитель, частотный фактор), размерность которого равна размерности константы скорости реакции  $[z]=[k]$ ;

$T$  - абсолютная температура, К;

$E$  - энергия активации реакции, Дж моль<sup>-1</sup>;

$R = 8,3134 \text{ Дж} \cdot \text{К}^{-1} \cdot \text{моль}^{-1}$  - универсальная газовая постоянная.

Безразмерный показатель экспоненты в законе Аррениуса называется *критерием Аррениуса*:

$$Arn = \frac{E}{R_0 T_0}$$

где  $T_0$  - характерная температура.

Этот критерий выражает чувствительность скорости химической реакции к изменению температуры. Чем выше значение  $Arn$ , тем сильнее эта чувствительность. Входящие в закон Аррениуса величины  $z$  и  $E$  называются кинетическими константами химической реакции. Физический смысл энергии активации  $E$  для простой реакции состоит в том, что это энергия, которой должна обладать молекула для того, чтобы вступить в реакцию. Для сложных реакций  $E$  не имеет простого физического смысла. Значения  $z$ ,  $E$  определяются, как правило, экспериментальным путем. Кинетические константы полностью определяют скорость протекания каждой конкретной реакции, в том числе и реакции воспламенения или горения. Задача экспериментального определения этих констант является важнейшей при исследовании физико-химических процессов в высокоэнергетических установках.

Химическая реакция проходит с выделением тепла (экзотермическая реакция), либо с его поглощением (эндотермическая реакция). Если прямая реакция - экзотермическая, то обратная - эндотермическая. Количество тепла, выделяемого при полном реагировании единицы количества вещества (1 моль или 1 кг), называется тепловым эффектом реакции  $q$ .

Размерность теплового эффекта реакции  $[q] = \text{Дж} \cdot \text{моль}^{-1}$  или  $[q] = \text{Дж} \cdot \text{кг}^{-1}$ .

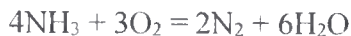
## 8.4. Каталитические реакции. Гомогенный и гетерогенный катализ

Есть вещества, которые *влияют на скорость химической реакции, не являясь при этом реагентами*. Они принимают в реакции самое непосредственное участие, но в результате реакции остаются неизменными. Такие вещества называются **катализаторами**, если они ускоряют реакцию, и **ингибиторами**, если замедляют ее. 75% химической промышленности использует каталитические процессы. Среди них - как крупнотоннажные производства: синтез аммиака и его окисление, производство серной кислоты, так и тонкие многостадийные синтезы, например, лекарственных средств.

Все биохимические реакции, протекающие в живых организмах, требуют участия природных катализаторов - ферментов. Ферменты представляют собой крупные белковые молекулы с так называемым активным центром - как правило, это химически связанная с белком молекула небелковой природы или ион металла. *Ферменты обладают непревзойденной активностью (т.е. скоростью каталитического процесса)*, ускоряя реакции в миллиарды и триллионы раз при комнатной температуре. При высоких температурах они теряют активность, так как белок денатурируется. Кроме того, *ферменты характеризуются чрезвычайной избирательностью (селективностью)*, превращая лишь строго определенные вещества в строго определенные продукты. Они способны на это благодаря своей уникальной форме, к которой реагенты должны подойти, как ключ к замку.

Действие катализаторов основано на том, что они *уменьшают энергию активации реакции*. Многие катализаторы не просто ускоряют реакции, а *ведут их по*

другому пути. Так, реакция окисления аммиака без катализатора:



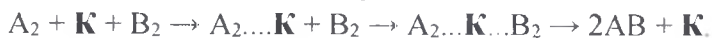
не представляет никакого интереса для промышленности, а в результате каталитического окисления на платине:



получается ценный продукт - оксид азота (II).

Одним из наиболее распространенных в химической практике методов ускорения химических реакций является катализ. **Катализатор** - вещество, которое многократно участвует в промежуточных стадиях реакции, но выходит из нее химически неизменным.

Например, для реакции  $\text{A}_2 + \text{B}_2 = 2\text{AB}$  участие катализатора **К** можно выразить уравнением



Эти уравнения можно представить кривыми потенциальной энергии (рис. 8.3). Из рисунка видно, что:

- 1) катализатор уменьшает энергию активации, изменяя механизм реакции; она протекает через новые стадии, каждая из которых характеризуется невысокой энергией активации;
- 2) катализатор не изменяет  $\Delta H$  реакции (а также  $\Delta G$ ,  $\Delta U$  и  $\Delta S$ );

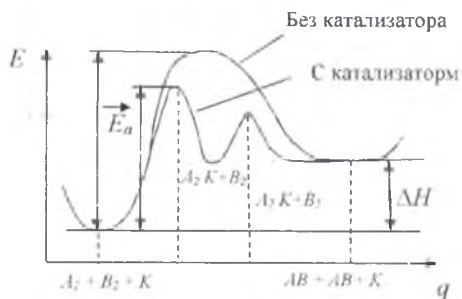


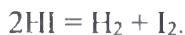
Рис. 8.3. Энергетическая схема хода реакции с катализатора



3) если катализируемая реакция обратимая, катализатор не влияет на равновесие, не изменяет константу равновесия и равновесные концентрации компонентов системы. Он в равной степени ускоряет и прямую, и обратную реакции, тем самым ускоряя время достижения равновесия.

Очевидно, в присутствии катализатора энергия активации реакции снижается на величину  $\Delta E_k$ . Поскольку в выражении для константы скорости реакции (уравнение (8.6)) энергия активации входит в отрицательный показатель степени, то даже небольшое уменьшение  $E_a$  вызывает очень большое увеличение скорости реакции  $\frac{V_k}{V} = e^{\Delta E_k / RT}$

Влияние катализатора на снижение  $E_a$  можно показать на примере реакции распада иодида водорода:



	$E_a$ , кДж/моль	$\Delta E_a$	$V_k/V \cdot (500 \text{ K})$
Без катализатора	168	-	
Катализатор Au	105	63	$3 \cdot 10^6$
Катализатор Pt	59	109	$10^{11}$

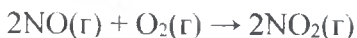
Таким образом, для рассматриваемой реакции уменьшение энергии активации на 63 кДж, т. е. в 1,5 раза, соответствует повышению скорости реакции при 500 K более чем 106 раз.

Следует отметить, что предэкспоненциальный множитель каталитической реакции  $k_0^1$  не равен  $k_0$  и обычно значительно меньше, однако соответствующее уменьшение скорости далеко не компенсирует её увеличения за счёт  $E_a$ .

## 8.5. Значение катализаторов в промышленности

Каталитические реакции классифицируются по типу катализаторов и по типу реакций. Так, например, по агрегатному состоянию катализаторов и реагентов катализ подразделяется на гомогенный (катализатор и реагент образуют одну фазу) и гетерогенный (катализатор и реагенты - в разных фазах, имеется граница раздела фаз между катализатором и реагентами).

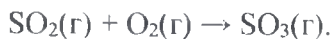
Примером гомогенного катализа может быть окисление CO до CO<sub>2</sub> кислородом в присутствии NO<sub>2</sub> (катализатор). Механизм катализа можно изобразить следующими реакциями:



и катализатор (NO<sub>2</sub>) снова участвует в первой реакции.

Аналогично этому может быть катализирована реакция окисления SO<sub>2</sub> в SO<sub>3</sub>; подобная реакция применяется в производстве серной кислоты «нитрозным» способом.

Примером гетерогенного катализа является получение SO<sub>3</sub> из SO<sub>2</sub> в присутствии Pt или V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>:



Эта реакция также применяется в производстве серной кислоты («контактный» метод).

Гетерогенный катализатор (железо) применяется также в производстве аммиака из азота и водорода и во многих других процессах.

Эффективность гетерогенных катализаторов обычно намного больше, чем гомогенных. Скорость каталитических реакций в случае гомогенного катализатора зависит от его концентрации, а в случае гетерогенного - от его удельной

поверхности (т. е. дисперсности) - чем она больше, тем больше скорость. Последнее связано с тем, что каталитическая реакция идет на поверхности катализатора и включает в себя стадии адсорбции (прилипание) молекул реагентов на поверхности; по окончании реакции ее продукты десорбируются. Для увеличения поверхности катализаторов их измельчают или получают специальными способами, при которых образуются очень тонкодисперсные порошки.

Приведенные примеры одновременно являются примерами окислительно-восстановительного катализа. В этом случае в качестве катализаторов обычно выступают переходные металлы или их соединения ( $Mn^{3+}$ , Pt, Au, Ag, Fe, Ni,  $Fe_2O_3$  и др.).

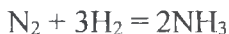
**В кислотно-основном катализе** роль катализатора выполняют  $H^+$ ,  $OH^-$  и другие подобные частицы - носители кислотности и основности.

Так, реакция гидролиза



ускоряется примерно в 300 раз при добавлении любой из сильных кислот: HCl, HBr или  $HNO_3$ .

Большое значение катализ имеет в биологических системах. В этом случае катализатор называют **ферментом**. Эффективность действия многих ферментов намного больше, чем обычных катализаторов. Например, для реакции связывания азота в аммиак



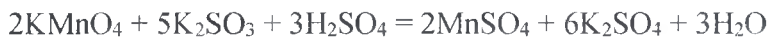
в промышленности используется гетерогенный катализатор в виде губчатого железа с добавками оксидов и сульфатов металлов.

При этом реакция проводится при  $T \approx 700 \text{ K}$  и  $P \approx 30 \text{ МПа}$ . Этот же синтез идет в клубеньках бобовых растений под действием ферментов при обычных  $T$  и  $P$ .

Каталитические системы небезразличны к примесям и добавкам. Некоторые из них увеличивают эффективность катализа, как, например, в вышеприведенном примере катализа синтеза аммиака железом. Такие добавки в катализатор называются **проторами** (оксиды калия и алюминия в железе). Некоторые примеси, наоборот, подавляют каталитическую реакцию («отравляют» катализатор), это **каталитические яды**. Например, синтез  $\text{SO}_3$  на Pt-катализаторе очень чувствителен к примесям, содержащим сульфидную серу; сера отравляет поверхность платинового катализатора. И напротив, катализатор на основе  $\text{V}_2\text{O}_5$  малочувствителен к таким примесям; разработки катализатора на основе оксида ванадия принадлежит российскому учёному Г. К. Борескову.

**Ингибиторы**, увеличивают энергию активации реакции. В пищевой промышленности широко используются ингибиторы, предотвращающие гидролиз жиров, реакции окисления и брожения.

Особый случай катализа - **аутокатализ**, или ускорение реакции одним из ее продуктов. При этом скорость реакции не уменьшается по мере расходования реагентов, а растет. Так, реакция

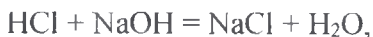


ускоряется по мере накопления ионов  $\text{Mn}^{2+}$ , образующихся при восстановлении перманганата.

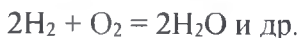
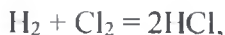
## 8.6. Обратимые и необратимые реакции. Химическое равновесие. Принцип Ле-Шателье

**Химическое равновесие** - состояние химической системы, при котором возможны реакции, идущие с равными скоростями в противоположных направлениях. При химическом равновесии концентрации реагентов, температура и другие параметры системы не изменяются со временем.

**Необратимые и обратимые реакции.** Если слить растворы кислоты и щелочи, образуется соль и вода, например,



и если вещества были взяты в нужных пропорциях, раствор имеет нейтральную реакцию и в нем не остается даже следов соляной кислоты и гидроксида натрия. Если попытаться провести реакцию в растворе между образовавшимися веществами - хлоридом натрия и водой, то никаких изменений не обнаружится. В подобных случаях говорят, что реакция кислоты со щелочью необратима, т.е. обратная реакция не идет. Практически необратимы при комнатной температуре очень многие реакции, например,



Многие реакции обратимы уже в обычных условиях, это означает, что в заметной степени протекает обратная реакция. Например, если попытаться нейтрализовать щелочью водный раствор очень слабой хлорноватистой кислоты, то окажется, что реакция нейтрализации до конца не идет и раствор имеет сильнощелочную среду. Это означает, что реакция

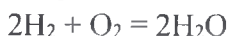


обратима, т.е. продукты этой реакции, реагируя друг с другом, частично переходят в исходные соединения. В результате раствор имеет щелочную реакцию. Обратима реакция образования сложных эфиров (обратная реакция называется омылением):



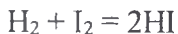
и многие другие процессы.

Как и многие другие понятия в химии, понятие обратимости во многом условно. Обычно необратимой считают реакцию, после завершения, которой концентрации исходных веществ настолько малы, что их не удается обнаружить (конечно, это зависит от чувствительности методов анализа). При изменении внешних условий (прежде всего температуры и давления) необратимая реакция может стать обратимой и наоборот. Так, при атмосферном давлении и температурах ниже 1000°C реакцию

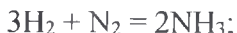


еще можно считать необратимой, тогда как при температуре 2500°C и выше вода диссоциирует на водород и кислород примерно на 4%, а при температуре 3000°C - уже на 20%.

В конце 19 в. немецкий физикохимик Макс Боденштейн (1871-1942) детально изучил процессы образования и термической диссоциации иодоводорода:



Изменяя температуру, он мог добиться преимущественного протекания только прямой или только обратной реакции, но в общем случае обе реакции шли одновременно в противоположных направлениях. Подобных примеров множество. Один из самых известных - реакция синтеза аммиака



обратимы и многие другие реакции, например, окисление диоксида серы



реакции органических кислот со спиртами и т.д.

**Скорость реакции и равновесие.** Пусть есть обратимая реакция



Если предположить, что прямая и обратная реакция проходят в одну стадию, то скорости этих реакций будут прямо пропорциональны концентрациям реагентов: скорость прямой реакции  $v_1 = k_1[\text{A}][\text{B}]$ , скорость обратной реакции  $v_2 = k_2[\text{C}][\text{D}]$  (квадратными скобками обозначены молярные концентрации реагентов). Видно, что по мере протекания прямой реакции концентрации исходных веществ А и В снижаются, соответственно, уменьшается и скорость прямой реакции. Скорость же обратной реакции, которая в начальный момент равна нулю (нет продуктов С и D), постепенно увеличивается. Рано или поздно наступит момент, когда скорости прямой и обратной реакций сравняются. После этого концентрации всех веществ - А, В, С и D не изменяются со временем. Это значит, что реакция достигла положения равновесия, а неизменяющиеся со временем концентрации веществ называются равновесными. Но, в отличие от механического равновесия, при котором всякое движение прекращается, при химическом равновесии обе реакции - и прямая, и обратная - продолжают идти, однако их скорости равны и поэтому кажется, что никаких изменений в системе не происходит.

Доказать протекание прямой и обратной реакций после достижения равновесия можно множеством способов. Например, если в смесь водорода, азота и аммиака,

находящуюся в положении равновесия, ввести немного изотопа водорода - дейтерия  $D_2$ , то чувствительный анализ сразу обнаружит присутствие атомов дейтерия в молекулах аммиака. И наоборот, если ввести в систему немного дейтерированного аммиака  $NH_2D$ , то дейтерий тут же появится в исходных веществах в виде молекул  $HD$  и  $D_2$ . Другой эффектный опыт был проведен на химическом факультете МГУ. Серебряную пластинку поместили в раствор нитрата серебра, при этом никаких изменений не наблюдалось. Затем в раствор ввели ничтожное количество ионов радиоактивного серебра, после чего серебряная пластинка стала радиоактивной. Эту радиоактивность не могло «смыть» ни споласкивание пластинки водой, ни промывание ее соляной кислотой. Только травление азотной кислотой или механическая обработка поверхности мелкой наждачной бумагой сделало ее неактивной. Объяснить этот эксперимент можно единственным образом: между металлом и раствором непрерывно происходит обмен атомами серебра, т.е. в системе идет обратимая реакция  $Ag(тв) - e^- = Ag^+$ . Поэтому добавление радиоактивных ионов  $Ag^+$  к раствору приводило к их «внедрению» в пластинку в виде электронейтральных, но по-прежнему радиоактивных атомов.

Таким образом, равновесными бывают не только химические реакции между газами или растворами, но и процессы растворения металлов, осадков. Например, твердое вещество быстрее всего растворяется, если его поместить в чистый растворитель, когда система далека от равновесия, в данном случае - от насыщенного раствора. Постепенно скорость растворения снижается, и одновременно увеличивается скорость обратного процесса - перехода вещества из раствора в кристаллический осадок. Когда



раствор становится насыщенным, система достигает состояния равновесия, при этом скорости растворения и кристаллизации равны, а масса осадка со временем не меняется. Состояние равновесия характерно для обратимых химических реакций.

Обратимая реакция - химическая реакция, которая при одних и тех же условиях может идти в прямом и в обратном направлениях.

Необратимой называется реакция, которая идет практически до конца в одном направлении.

**Химическое равновесие** - состояние системы, в котором скорость прямой реакции равна скорости обратной реакции.

Из курса неорганической химии известно, что скорости химических реакций, характеризуемые изменением молярных концентраций реагирующих веществ в единицу времени, зависят от природы этих веществ, а также от концентрации, температуры, присутствия катализаторов и других факторов.

Зависимость скорости реакции от концентраций реагирующих веществ, сформулированная Гульдбергом и Вааге (1867), получила название *закона действия масс*: *скорость химической реакции прямо пропорциональна произведению молярных концентраций реагирующих веществ, взятых в степенях, соответствующих коэффициентам каждого вещества в уравнении реакции.*

Допустим, что  $m$  молекул вещества А реагируют с  $n$  молекулами вещества В:

Тогда по закону действия масс  $mA + nB = pC$  уравнение скорости реакции имеет вид  $v = k[A]^m[B]^n$

где  $k$  - константа скорости, постоянная для данной реакции (при определенной температуре) величина, характеризующая влияние природы реагирующих веществ на

скорость их взаимодействия друг с другом. Квадратные скобки обозначают концентрацию вещества в мол/л.

Для конкретных случаев гомогенных систем



т.е. при взаимодействии этих веществ в растворах уравнения скоростей реакций пишут соответственно

$$v = k[\text{NH}_4\text{Cl}] \cdot [\text{KOH}] \text{ и } v = k[\text{NaOH}]^2 \cdot [\text{H}_2\text{SO}_4]$$

В гетерогенных системах с участием твердой фазы скорость реакции не зависит от общей концентрации твердого вещества (при небольшой поверхности его), а изменяется лишь в зависимости от концентрации газообразных (или растворенных) веществ, например:



В случае обратимых реакций устанавливается подвижное химическое равновесие, при котором в системе одновременно присутствуют как исходные, так и образующиеся вещества.

*Химическим равновесием называют такое состояние системы реагирующих веществ, при котором скорости прямой и обратной реакций равны.*



Скорость прямой реакции  $v_1 = k_1[\text{A}]^m[\text{B}]^n$ , а скорость обратной реакции  $v_2 = k_2[\text{C}]^p[\text{D}]^q$ . При химическом равновесии скорости прямой и обратной реакции равны:  $v_1 = v_2$ . Поэтому можно написать:

$$k_1[\text{A}]^m[\text{B}]^n = k_2[\text{C}]^p[\text{D}]^q$$

После преобразования получим

$$k_1/k_2 = [\text{C}]^p[\text{D}]^q / [\text{A}]^m[\text{B}]^n$$

Но отношение двух постоянных величин  $k_1/k_2$  есть также величина постоянная, которую обозначают через  $K$  и называют *константой равновесия*:

$$K = (k_2 [C]^p [D]^q / k_1 [A]^m [B]^n)$$

При химическом равновесии произведение молярных концентраций получающихся веществ, деленное на произведение молярных концентраций исходных веществ, представляет собой постоянную для данной реакции величину, называемую константой равновесия (значение каждой концентрации возводят в степень, равную коэффициенту перед формулой вещества в уравнении реакции).

Константа равновесия показывает, во сколько раз скорость прямой реакции больше скорости обратной реакции  $k_1 / k_2$  (при данной температуре и одинаковых концентрациях). Если константа равновесия  $K = 1$ , то скорости прямой и обратной реакции приблизительно равны. Если величина  $K > 1$ , то преобладает прямая реакция и динамическое равновесие смещено вправо. Наконец, при  $K < 1$  идет преимущественно обратная реакция и равновесие смещено влево.

Чем выше величина  $K_p$ , тем больше в равновесной смеси продуктов прямой реакции. Смещение равновесия в нужном направлении достигается изменением условий реакции (принцип Ле-Шателье).

### Задачи и вопросы для самоконтроля

1. Во сколько раз увеличится скорость реакции, если температура повысилась на  $30^\circ$ , а температурный коэффициент равен 3?

2. Вычислите температурный коэффициент скорости некоторых реакций, если при повышении температуры: а) от 283 до 323 К скорость реакции увеличилась в 16 раз; б) от 323 до 373 К скорость реакции увеличилась в 1200 раз.

3. На сколько градусов нужно повысить температуру, чтобы скорость реакции увеличилась в 81 раз, если температурный коэффициент скорости равен 3?

4. Чему равен температурный коэффициент скорости реакции, если при увеличении температуры на 30 градусов скорость возрастает в 27 раз?

5. Реакция идет по уравнению:  $A + 2B \leftrightarrow C$ ; константа ее скорости при определенной температуре равна 0,4, а начальные концентрации составляли (моль/дм<sup>3</sup>):  $[A] = 0,3$  и  $[B] = 0,5$ . Вычислите скорость этой реакции при той же температуре в начальный момент и после того, как прореагирует 0,1 моль/дм<sup>3</sup> вещества А.

6. Начальные концентрации веществ, участвующих в реакции:  $N_2(г) + 3H_2(г) \leftrightarrow 2NH_3(г)$ , равны (моль/дм<sup>3</sup>):  $[N_2] = 1,5$ ;  $[H_2] = 2,5$ ;  $[NH_3] = 0$ . Каковы концентрации азота и водорода в момент, когда концентрация аммиака стала равной 0,5 моль/дм<sup>3</sup>?

7. Во сколько раз изменится скорость прямой химической реакции, протекающей в гомогенной системе:  $2NO + Br_2 = 2NOBr_2$  при:

а) увеличении концентрации NO в два раза

б) уменьшении концентрации  $Br_2$  в три раза

8. Как скажется уменьшение объема в четыре раза на скорости следующих реакций:

а)  $2C_{(к)} + O_{2(г)} = 2CO_{(г)}$

б)  $2KM_{(к)} = 2K_{(к)} + M_{(г)}$

9. Как изменится скорость гомогенной реакции при повышении температуры от 67°C до 97°C при температурном коэффициенте равном четырём?

10. Рассчитайте чему равен температурный коэффициент скорости, если известно, что понижении

температуры от  $150^{\circ}\text{C}$  до  $120^{\circ}\text{C}$  скорость реакции уменьшилась в 27 раз.

## МОДУЛЬ 4. ВОДА. РАСТВОРЫ. РАСТВОРЫ ЭЛЕКТРОЛИТОВ

### ТЕМА 9. ВОДА. ВОДА В ПРИРОДЕ И ЕЁ ФИЗИКО- ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА

**Опорные слова и выражения:** *Растворимость, растворение, насыщенные, ненасыщенные, пересыщенные растворы, коэффициент растворимости, дисперсная система, грубодисперсные системы, дисперсная фаза, золи, суспензии, эмульсии, пены, коллоидный раствор, лиофильные и лиофобные фазы, коагуляция, коалесценция, седиментация, гидратация, растворимость, эффект высаливания, термодинамика растворения, концентрация растворов, нормальная концентрация, молярная концентрация, процентная концентрация, законы Рауля, криоскопические и эбулиоскопические постоянные, гипотонические, изотонические и гипертонические растворы, осмос.*

#### 9.1. Структура водной среды планеты (гидросфера)

Каждый осведомлен о круговороте воды, о том, что после испарения ее с поверхности земли, где-то далеко проходит дождь или снег. Климат регулируется именно благодаря свойствам жидкости, которая может отдавать тепло, а сама при этом практически не изменяет свою температуру.

75% - такая цифра покажется огромной, но это вся вода на планете, даже та, которая находится в разных агрегатных состояниях, в живых существах и органических соединениях. Если же учесть лишь жидкое, то есть воду, находящуюся в морях и океанах, а также в твердую - в ледниках, то процент становится 70,8%.

Распределение процентного содержания примерно такое:

моря и океаны - 74,8%,  $H_2O$  пресных источников, распределенная неравномерно по планете, в ледниках составляет - 3,4%, а в озерах, болотах и реках лишь 1.1%.

На подземные источники приходится примерно 20,7% от всего количества.

**Характеристика тяжелой воды.** Природное вещество - водород встречается в виде трех изотопов, в таком же количестве форм есть и кислород. Это позволяет выделять кроме обычной питьевой воды еще дейтериевую и тритиевую.

Дейтериевая имеет самую устойчивую форму, она встречается во всех природных источниках, но в очень малом количестве. Жидкость с такой формулой обладает рядом отличий от простой и легкой. Так, образование кристаллов в ней начинается уже при температуре 3,82 градуса. А вот температура кипения немного выше - 101,42 градуса Цельсия. У нее больше плотность и способность к растворению веществ значительно снижена. Кроме того, ее обозначают другой формулой ( $D_2O$ ).

Живые системы реагируют на такое химическое соединение плохо. Лишь некоторые виды бактерий смогли в нем приспособиться к жизни. Рыбы и вовсе не выдержали такого эксперимента. В организме человека, дейтерий может находиться несколько недель, а после выводится, не причиняя вреда.

## 9.2. Поверхностные водные источники

Поверхностные воды суши - воды, которые текут (водотоки) или собираются на поверхности земли (водоёмы). Различаются морские, озерные, речные, болотные и другие воды. Поверхностные воды постоянно или временно

находятся в поверхностных водных объектах. Объектами поверхностных вод являются: моря, озёра, реки, болота и другие водотоки и водоёмы. Поверхностные воды противопоставляются подземным водам.

Река – природный водный поток (водоток), текущий в выработанном им углублении - постоянном естественном русле и питающийся за счёт поверхностного и подземного стока с его бассейна. Реки являются предметом изучения одного из разделов гидрологии суши - речной гидрологии (потамологии).

В каждой реке различают место её зарождения - исток и место (участок) впадения в море, озеро или слияния с другой рекой – устье.

Реки, непосредственно впадающие в океаны, моря, озёра или теряющиеся в песках и болотах, называются главными; впадающие в главные реки – притоками.

Главная река со всеми её притоками образует речную систему, которая характеризуется густотой речной сети. Поверхность суши, с которой речная система собирает свои воды, называется водосбором, или водосборной площадью. Водосборная площадь вместе с верхними слоями земной коры, включающая в себя данную речную систему и отделённая от других речных систем водоразделами, называется речным бассейном.

Реки обычно текут в вытянутых пониженных формах рельефа - долинах, наиболее пониженная часть которых называется руслом, а часть дна долины, заливаемая высокими речными водами, - поймой или пойменной террасой.

В руслах чередуются более глубокие места - плёсы и мелководные участки - перекаты. Линия наибольших глубин



русла образует фарватер, а линия наибольших скоростей течения называется стрежнем.

Границей водотока реки называется берег, в зависимости от расположения по течению относительно средней линии русла водотока различают правый и левый берега водотока.

Разность высот между истоком и устьем реки называется падением реки; отношение падения реки или отдельных её участков к их длине называется уклоном реки (участка) и выражается в процентах (%) или в промилле (‰).

В зависимости от рельефа местности, в пределах которой текут реки, они разделяются на горные и равнинные. На многих реках перемежаются участки горного и равнинного характера. Горные реки, как правило, отличаются большими уклонами, бурным течением, текут в узких долинах; преобладают процессы размыва. Для равнинных рек характерно наличие извилин русла, или меандр, образующихся в результате русловых процессов. На равнинных реках чередуются участки размыва русла и аккумуляции на нём наносов, в результате которой образуются осередки и перекаты, а в устьях – дельты. Иногда ответвлённые от реки рукава сливаются с другой рекой.

По поверхности земного шара реки распределены крайне неравномерно. На каждом материке можно наметить главные водоразделы - границы областей стока, поступающего в различные океаны. Главный водораздел Земли делит поверхность материков на 2 основных бассейна: атлантико - арктический (сток с площади которого поступает в Атлантический и Северный Ледовитый океаны) и тихоокеанский (сток в Тихий и Индийский океаны). Объём стока с площади первого из этих бассейнов значительно больше, чем с площади второго.

Густота речной сети и направление течения зависят от комплекса современных природных условий, но часто в той или иной мере сохраняют черты прежних геологических эпох. Наибольшей густоты речная сеть достигает в экваториальном поясе, где текут величайшие реки мира - Амазонка, Конго; в тропических и умеренных поясах она также бывает высокой, особенно в горных районах (Альпы, Кавказ, Скалистые горы и др.). В пустынных областях распространены эпизодически текущие реки, превращающиеся изредка при снеготаянии или интенсивных ливнях в мощные потоки (реки равнинного Казахстана, уэды Сахары, крики Австралии и др.).

### **9.3. Циркуляция воды в природе**

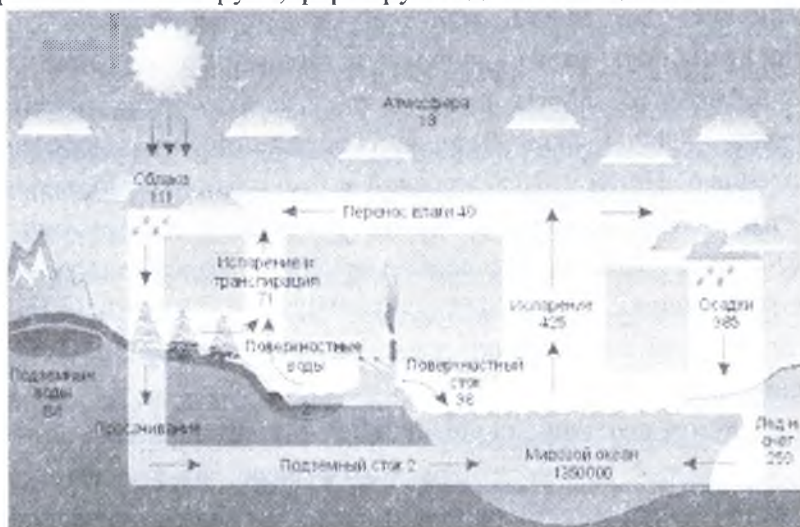
Вода является самым распространенным веществом в биосфере. Круговорот воды в природе - это непрерывный замкнутый процесс перемещения воды между гидросферой, атмосферой и литосферой на Земле. Это становится возможным, благодаря способности воды изменять свое состояние. На нашей планете вода существует в трех агрегатных состояниях - твердом, жидком и газообразном.

Основные запасы воды - это соленые воды морей и океанов (97%). Только 3% воды из общего объема гидросферы - пресные. Причем 70% пресной воды находится в твердом состоянии в ледниках (2,24%). На грунтовые воды приходится 0,61% пресной воды, а на воды озер, рек и атмосферной влаги, соответственно, - 0,016%, 0,0001% и 0,001%. Из-за непрерывной циркуляции воды на земном шаре ее общее количество остается постоянным.

Круговорот воды осуществляется, благодаря испарению, передвижению водяного пара в атмосфере, конденсации его, выпадению осадков и наличию стоков. Начинается круговорот

с испарения воды с подстилающей поверхности водоемов. С воздушными течениями водяные пары перемещаются из одной области в другую. Большая часть воды испаряется с поверхности Мирового океана и при конденсации в виде осадков возвращается обратно. Меньшая доля испарившейся воды переносится на сушу воздушными течениями. Объем воды, которая испаряется над сушей и выносится воздушными течениями в океан, незначителен.

Таким образом, при испарении моря и океаны теряют значительно больше воды, чем получают влаги при выпадении осадков, на суше - наоборот. Но в моря и океаны с материков постоянно поступает сток речной воды. Это обеспечивает постоянство объема воды на планете (Рис. 9.1). В связи с процессами конденсации влаги происходит выпадение осадков. Часть влаги атмосферных осадков испаряется, часть образует временные или постоянные водостоки и водоемы. Определенная массовая доля влаги атмосферных осадков просачивается в грунт, формируя подземные воды.



## Подземный сток 2



Рис. 9.1. Круговорот воды в природе (тыс. км<sup>3</sup>)

В природе различают несколько типов круговоротов воды в зависимости от места, где влага испарилась, и где выпали осадки. Выделяют большой (мировой) и малые (океанический и континентальный) круговороты воды. При большом круговороте водяной пар, образовавшийся над морями и океанами, переносится воздушными течениями на континенты, конденсируется там с выпадением осадков, и влага снова попадает в океан в виде стоков. Данный вид круговорота сопровождается изменением качества воды, так как при испарении соленая вода становится пресной, а грязная вода очищается.

В процессе малого океанического круговорота водяные пары, сформировавшиеся над океаном, подвергаются

конденсации, и в виде осадков возвращаются в океан. Малый внутриконтинентальный круговорот - это конденсация над поверхностью суши испарившейся воды, и последующее выпадение осадков над материками. Конечный этап малого континентального круговорота - также Мировой океан.

Скорости транспортировки воды в различных состояниях отличается, так же, как различны временные промежутки расходов воды и время ее обновления. Самая высокая скорость водообмена - в живых организмах (несколько часов). В ледниках полярных областей круговорот воды протекает тысячи лет. Воды Мирового океана полностью обновляются за 2,7 тысячи лет.

#### 9.4. Структура молекулы воды

Вода – оксид водорода – бинарное соединение неорганической природы.

Формула -  $H_2O$ . Молярная масса - 18 г/моль. Может существовать в трех агрегатных состояниях - жидком (вода), твердом (лед) и газообразном (водяной пар).

Формула воды известна каждому студенту. Это три простых знака, но содержатся они в 75% от общей массы всего на планете.

$H_2O$  – это два атома водорода и один – кислорода. Структура молекулы имеет эмпирическую форму, поэтому свойства жидкости такие многообразные, несмотря на простой состав. Каждая из молекул находится в окружении соседей. Они связаны одной кристаллической решеткой.

В молекуле воды – две ковалентные полярные связи O - H и две неподелённые электронные пары на атоме кислорода. Структурная формулы воды (рис.9.2).

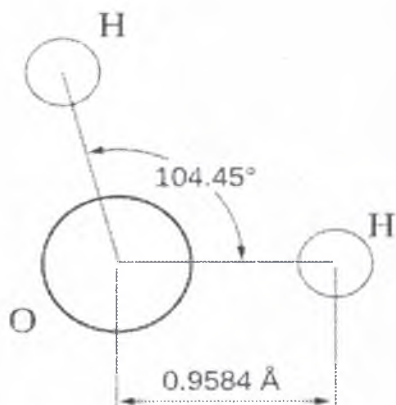


Рис.9.2. Структурная формулы воды

Электронная формула:



Молекула воды имеет угловое строение. Угол между связями составляет 104,5°. Молекула представляет собой диполь. В ней атом кислорода несёт отрицательный заряд, а атомы водорода - положительный:



Полярность молекул воды часто представляется упрощённо в виде эллипса с двумя полюсами:



Полярность молекулы воды оказывает сильное влияние на её физические и химические свойства.

Выясним структуру термодинамического предшественника воды - льда. Тем самым мы повторим путь всех исследователей воды. Каждый из них, пытаясь понять структуру воды, рано или поздно приходил к необходимости разобраться в структуре льда.

В 1910 г. американский физик П.Бриджмен и немецкий исследователь Г.Гамман обнаружили, что лед может образовывать несколько полиморфных кристаллических модификации. Сейчас известно 9 модификаций льда, у них различные кристаллические решетки, различные плотности и температуры плавления. Всем нам хорошо знакомым лед называется "льдом I", другие модификации льда существуют при давлениях, превышающих 2000 ат. Например, лед III образующийся при давлении 2115 ат, тяжелее воды, а лед VI (при давлении около 20 000 ат) плавится при температуре, превышающей 80 °С. В обычных условиях мы можем наблюдать лишь лед I, он и изучен наиболее полно. Ниже речь идет именно о нем.

Каждая молекула воды может образовывать до четырех водородных связей, если вблизи окажется достаточное количество подходящих соседей, причем благодаря свойству кооперативности каждая последующая связь требует для своего образования меньше энергии, поэтому она будет образовываться с большей вероятностью, чем предыдущая (рис. 9.2).

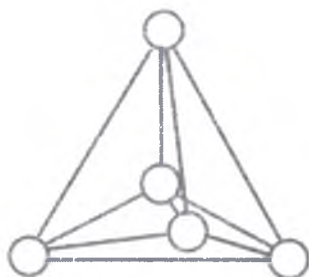


Рис. 9.2. Водородная связь

Во льду все молекулы связаны между собой водородными связями. При этом четыре связи каждой молекулы локально организованы в тетраэдрическую структуру, т.е. четыре близлежащие молекулы располагаются в вершинах трехгранной пирамиды, в центре которой находится пятая молекула воды (рис.9.3).



Рис. 9.3. Водородная связь



Таким образом, тетраэдрическая форма отдельной молекулы повторяется в кристаллической структуре льда. Возможно, определенную роль здесь играет то, что угол Н - О - Н молекулы  $\text{H}_2\text{O}$  почти равен идеальному тетраэдрическому углу  $109^\circ$ , а молекулы воды, как мы знаем, объединяются с помощью водородных связей, которые они образуют именно в направлении О- Н. Эти трехгранные пирамиды могут также объединяться в некую сверхструктуру. Во льду такая сложная трехмерная сверхструктура из тетраэдров простирается на весь объем. Начиная с любого атома кислорода, переходя от соседа к соседу по водородным связям, можно строить бесконечное число различных замкнутых фигур.

Эта связь слабее ковалентной. Но благодаря ей значительно повышаются температуры плавления и кипения веществ (рис.9.4).

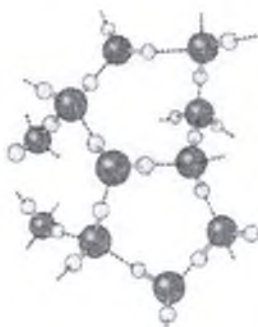


Рис.9.4. Водородная связь

Водородными связями объясняется также способность воды образовывать при замерзании снежинки разной формы (рис.9.5).



Рис.9.5. Образование снежинок

Из всех жидких и твёрдых веществ у воды самая высокая теплоёмкость. Она медленно нагревается и так же медленно остывает. Благодаря такому свойству вода влияет на климат Земли, сглаживая колебания температуры. Моря и океаны накапливают тепло в тёплое время, а в холодное - его освобождают.

У воды высокие значения теплоты плавления и теплоты парообразования. Поэтому процессы таяния льда и снега, испарения воды происходят постепенно и приводят к медленной смене сезонов года: зима - весна - лето - осень.

Ещё одна особенность воды - высокое поверхностное натяжение. Поверхностное натяжение обуславливает капиллярные явления, собирает воду в капли, создаёт поверхностную плёнку и позволяет некоторым насекомым перемещаться по ней.

Высокая полярность молекул обуславливает способность воды растворять вещества с ионной или ковалентной полярной связью. Такие вещества часто называют гидрофильными. К ним относятся соли, щёлочи, некоторые кислоты и другие. Неполярные вещества в воде не растворяются. Их называют гидрофобными.

Простота строения позволяет жидкости существовать в нескольких агрегатных состояниях. Ни одно вещество на планете не может находиться в трех агрегатных состояниях.  $H_2O$  очень подвижна, она уступает в этом свойстве лишь воздуху.

Очень давно люди поняли неоценимое значение жидкости для всего живого и планеты в целом. Без нее человек не может прожить и недели. Какого же полезное действие от этого самого распространенного на Земле вещества?

Самое главное применение – это наличие в организме, в клетках, где проходят все важнейшие реакции.

Образование водородных связей благоприятно сказывается на живых существах, ведь при изменении температуры жидкость в теле не замерзает.

Ни один промышленный завод не может работать без жидкости.

$H_2O$  - источник жизни и здоровья, она является лекарством.

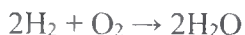
Растения используют ее на всех этапах своего развития и жизни. С ее помощью они производят кислород, такой необходимый для жизни живых существ, газ.

Кроме самых очевидных полезных свойств, их имеется еще очень много.

## 9.5. Химические основы образования воды

Взаимодействие водорода с кислородом, как это установил еще Генри Кавендиш, приводит к образованию воды. Давайте на этом простом примере поучимся составлять уравнения химических реакций.

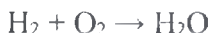
Горение водорода формально выражается суммарной реакцией:



Однако эта суммарная реакция не описывает разветвлённые цепные реакции, протекающие в смесях водорода с кислородом или воздухом. В реакциях участвуют восемь компонентов:  $\text{H}_2$ ,  $\text{O}_2$ ,  $\text{H}$ ,  $\text{O}$ ,  $\text{OH}$ ,  $\text{HO}_2$ ,  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{H}_2\text{O}_2$ . Подробная кинетическая схема химических реакций между этими молекулами и атомами включает более 20 элементарных реакций с участием свободных радикалов в реагирующей смеси. При наличии в системе соединений азота или углерода число компонентов и элементарных реакций существенно увеличивается.

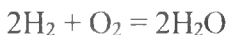
В силу того, что механизм горения водорода является одним из наиболее простых по сравнению с механизмами горения прочих газообразных топлив, таких, например, как синтез - газ или углеводородные топлива, а кинетические схемы горения углеводородных топлив включают в себя все компоненты и элементарные реакции из механизма горения водорода, он изучается чрезвычайно интенсивно многими группами исследователей. Однако, несмотря на более чем столетнюю историю исследований, этот механизм до сих пор изучен не полностью.

Что получается из водорода и кислорода, мы уже знаем:



Теперь учтем, что атомы химических элементов в химических реакциях не исчезают и не появляются из ничего, не превращаются друг в друга, а соединяются в новых комбинациях, образуя новые молекулы. Значит, в уравнении химической реакции атомов каждого элемента должно быть одинаковое количество до реакции (слева от знака равенства)

и после окончания реакции (справа от знака равенства), вот так:



Это и есть уравнение реакции - условная запись протекающей химической реакции с помощью формул веществ и коэффициентов. Это значит, что в приведенной реакции два моля водорода должны прореагировать с одним молем кислорода, и в результате получится два моля воды.

Взаимодействие водорода с кислородом - совсем не простой процесс. Он приводит к изменению степеней окисления этих элементов. Чтобы подбирать коэффициенты в таких уравнениях, обычно пользуются методом «электронного баланса».

Когда из водорода и кислорода образуется вода, то это значит, что водород поменял свою степень окисления от 0 до +1, а кислород - от 0 до -2. При этом от атомов водорода к атомам кислорода перешло несколько (n) электронов:



Водород, отдающий электроны, служит здесь восстановителем, а кислород, принимающий электроны - окислителем. Посмотрим теперь, как выглядят процессы отдачи и приема электронов по отдельности. Водород, встретившись с «приобретающим» - кислородом, теряет все свое достояние - два электрона, и его степень окисления становится равной +1:



Получилось уравнение полуреакции окисления водорода.

А окислитель - кислород  $O_2$ , отняв последние электроны у атома водорода, приобретает новой степенью окисления - 2:

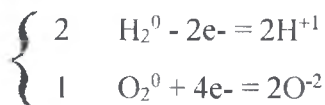


Это уравнение полуреакции восстановления кислорода.

Остается добавить, что и «окислитель», и его «восстановитель» потеряли свою химическую индивидуальность и из простых веществ - газов с двухатомными молекулами  $H_2$  и  $O_2$  превратились в составные части нового химического вещества - воды  $H_2O$ .

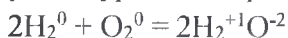
Дальше будем рассуждать следующим образом: сколько электронов отдал восстановитель бандиту- окислителю, столько тот и получил. Число электронов, отданных восстановителем, должно быть равно числу электронов, принятых окислителем.

Значит, надо уравнять число электронов в первой и второй полуреакциях. В химии принята такая условная форма записи уравнений полуреакций:



Здесь числа 2 и 1 - слева от фигурной скобки - это множители, которые помогут обеспечить равенство числа отданных и принятых электронов. Учтем, что в уравнениях полуреакций отдано 2 электрона, а принято 4. Чтобы уравнять число принятых и отданных электронов, находят наименьшее общее кратное и дополнительные множители. В нашем случае наименьшее общее кратное равно 4. Дополнительные множители будут для водорода равны 2 ( $4 : 2 = 2$ ), а для кислорода - 1 ( $4 : 4 = 1$ )

Полученные множители и будут служить коэффициентами будущего уравнения реакции:



## 9.6. Физико- химические свойства воды

**Физические свойства воды.** Вода - прозрачная жидкость (н.у.). Дипольный момент - 1,84 Д (за счет сильного различия электроотрицательностей кислорода и водорода). Вода обладает самым высоким значением удельной теплоемкости среди всех веществ в жидком и твердом агрегатном состояниях.

Благодаря водородным связям между молекулами вода обладает рядом уникальных свойств. Плотность льда на 9% меньше, чем у воды -  $0,917 \text{ г/см}^3$ , что обусловлено его "рыхлой" кристаллической структурой, стабилизированной водородными связями. Это свойство льда предохраняет водоемы от промерзания. Теплота плавления льда  $6 \text{ кДж/моль}$ , теплота испарения воды  $44 \text{ кДж/моль}$ . В талой воде частично сохраняются фрагменты структуры льда. У жидкой воды зависимость теплоемкости от температуры имеет минимум при  $37^\circ\text{C}$ , что соответствует температуре человеческого тела. Это способствует наиболее эффективному протеканию биохимических реакций в организме человека.

Плотность жидкой воды максимальна при  $4^\circ\text{C}$  и равна  $1 \text{ г/см}^3$  ( $1000 \text{ г/дм}^3$ ). В отличие от других веществ твердая вода (лёд) легче жидкой. Плотность льда при  $0^\circ\text{C}$  составляет  $0,92 \text{ г/см}^3$ . Поэтому айсберги плавают по поверхности океанов, а пресноводные водоёмы зимой не промерзают до дна, и обитающие в них организмы выживают во время сильных морозов.

При нормальном атмосферном давлении ( $760 \text{ мм рт. ст.}$ ,  $101325 \text{ Па}$ ) при температуре в  $0^\circ\text{C}$  вода переходит в твердое состояние и кипит (превращается в водяной пар) при температуре  $100^\circ\text{C}$  (значения  $0^\circ\text{C}$  и  $100^\circ\text{C}$  были выбраны как соответствующие температурам таяния льда и кипения воды

при создании температурной шкалы «по Цельсию»). Это аномально высокие значения для вещества с такой низкой молекулярной массой.

При снижении давления температура таяния (плавления) льда медленно растёт, а температура кипения воды - падает. При давлении в 611,73 Па (около 0.006 атм) температура кипения и плавления совпадает и становится равной 0,01°C. Такие давление и температура называются тройной точкой воды. При более низком давлении вода не может находиться в жидком состоянии, и лёд превращается непосредственно в пар. Температура возгонки (сублимации) льда падает со снижением давления. При высоком давлении существуют модификации льда с температурами плавления выше комнатной.

С ростом давления температура кипения воды растёт (табл.9.1).

Таблица 9.1

Изменения температуры кипения воды в зависимости от давления

Давление, атм.	Температура кипения ( $T_{\text{кип}}$ ), °C
0,987( $10^5$ Па - нормальные условия)	99,63
1	100
2	120
6	158
218,5	374,1

При росте давления плотность насыщенного водяного пара в точке кипения тоже растёт, а жидкой воды - падает. При температуре 374°C (647 К) и давлении 22,064 МПа (218 атм) вода проходит критическую точку. В этой точке плотность и другие свойства жидкой и



газообразной воды совпадают. При более высоком давлении и/или температуре исчезает разница между жидкой водой и водяным паром. Такое агрегатное состояние называют «сверхкритическая жидкость» (рис.9.6).

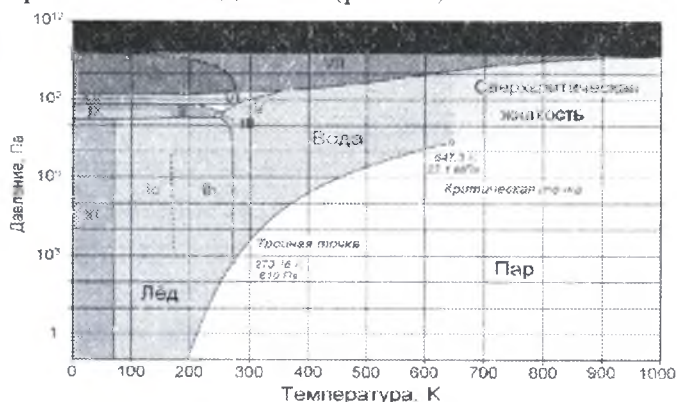


Рис. 9.6. Фазовая диаграмма воды: по вертикальной оси - давление в Па, по горизонтальной - температура в Кельвинах. Отмечены критическая (647,3К; 22,1 МПа) и тройная (273,16 К; 610 Па) точки. Римскими цифрами отмечены различные структурные модификации льда.

Вода может находиться в метастабильных состояниях-пересыщенный пар, перегретая жидкость, переохлажденная жидкость. Эти состояния могут существовать длительное время, однако они неустойчивы и при соприкосновении с более устойчивой фазой происходит переход. Например, можно получить переохлажденную жидкость, охладив чистую воду в чистом сосуде ниже 0°C, однако при появлении центра кристаллизации жидкая вода быстро превращается в лёд.

Удельная теплота плавления воды - 333,25 кДж/кг (°C), парообразования - 2250 кДж/кг. Вода способна растворять полярные вещества. Вода обладает высоким поверхностным

натяжением и отрицательным электрическим потенциалом поверхности.

$H_2O$  и ее свойства зависят от многих ключевых факторов. Основные из них:

**Кристаллическая решетка.** Строение воды, а точнее ее кристаллической решетки, обусловлено агрегатным состоянием. Она имеет рыхлое, но очень прочное строение. Снежинки показывают решетку в твердом состоянии, а вот в привычном - жидком, у воды нет четкости в строении кристаллов, они подвижны и изменчивы.

**Строение молекулы - шар.** Но влияние земного притяжения заставляет воду принимать форму сосуда, в котором находится. В космосе она будет геометрически правильной формы.

Реагирует вода с другими веществами, в том числе с теми, кто обладает неразделенными электронными парами. Среди них спирт и аммиак.

Обладает высокой теплоемкостью и теплопроводностью, быстро нагревается и долго не остывает.

Известно, что температура кипения - 100 градусов Цельсия. В жидкости появляются кристаллы при понижении до +4 градусов, а вот лед образуется при еще большем снижении. Температура кипения зависит от давления, в которое поместить  $H_2O$ . Есть эксперимент, при котором температура химического соединения достигает 300 градусов, при этом жидкость не кипит, а плавит свинец.

Еще одним важным свойством является поверхностное натяжение. Формула воды позволяет ему быть очень прочным. Ученые выяснили, чтобы разорвать его потребуется сила с массой больше 100 тонн.

$H_2O$ . очищенная от примесей (дистиллированная), не может проводить ток. Это свойство оксида водорода появляется лишь при наличии растворенных в нем солей.

**Лед** – это уникальное состояние, которое свойственно оксиду водорода. Он образует рыхлые связи, которые легко деформируются. Кроме того, расстояние между частицами значительно увеличивается, делая плотность льда намного ниже жидкости. Это позволяет водоемам не промерзать полностью в зимний период, сохраняя жизнь под слоем льда. Ледники - большой запас пресной воды.

У  $H_2O$  есть уникальное состояние, которое называется явлением тройной точки. Это когда она находится сразу в трех своих состояниях. Возможно это условие, лишь при температуре 0,01 градус и давлении 610 Па.

**Химические свойства воды.** Разделяют воду по жесткости, от мягкой и средней - до жесткой. Этот показатель зависит от содержания солей магния и калия в растворе. Есть также такие металлы, которые находятся в жидкости постоянно, а от некоторых можно избавиться кипячением.

**Окисление и восстановление.**  $H_2O$  влияет на процессы, изучаемые в химии, происходящие с другими веществами: одни она растворяет, с другими вступает в реакцию. Исход любого эксперимента зависит от правильного выбора условий, при которых он проходит.

**Влияние на биохимические процессы.** Вода основная часть любой клетки, в ней как в среде, происходят все реакции в организме.

В жидком состоянии впитывает в себя газы, которые неактивны. Их молекулы располагаются между молекулами  $H_2O$  внутри полостей. Так образуются клатраты.

При помощи оксида водорода образуются новые вещества, которые не связаны с окислительно - восстановительным процессом. Речь идет о щелочах, кислотах и основаниях.

Еще одна характеристика воды - это способность образовывать кристаллогидраты. Оксид водорода при этом остается в неизменном виде. Среди обычных гидратов можно выделить медный купорос.

Если через соединение пропустить электрический ток, то можно разложить молекулу на газы.

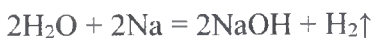
Вода - наиболее распространенный растворитель. В растворе воды существует равновесие, поэтому воду называют амфолитом:



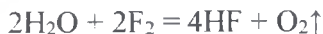
Под действием электрического тока вода разлагается на водород и кислород:



При комнатной температуре вода растворяет активные металлы с образованием щелочей, при этом также происходит выделение водорода:



Вода способна взаимодействовать с фтором и межгалогидными соединениями, причем во втором случае реакция протекает при пониженных температурах:



Соли, образованные слабым основанием и слабой кислотой, подвергаются гидролизу при растворении в воде:



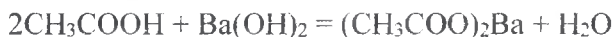
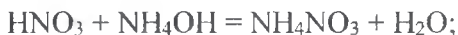
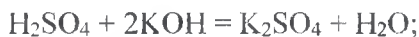
Вода способна растворять некоторые вещества металлы и неметаллы при нагревании:



Вода, в присутствии серной кислоты, вступает в реакции взаимодействия (гидратации) с непредельными углеводородами - алкенами с образованием предельных одноатомных спиртов:



**Получение воды.** Воду получают по реакции нейтрализации, т.е. реакции взаимодействия между кислотами и щелочами:



Один из способов получения воды - восстановление металлов водородом из их оксидов:



## 9.7. Понятия о водных растворах

Вода - универсальный растворитель. В воде растворяются твёрдые, жидкие и газообразные вещества, образуя водные растворы.

Если одним из компонентов раствора является вода, то:

- такие растворы называются водными растворами;
- вода в них является растворителем;
- другой компонент раствора называется растворённым веществом.

Таким образом, компонентами водных растворов являются растворитель (вода) и растворённые в ней вещества.

При растворении многих веществ в воде происходит не только физическое явление, т.е. механическое перемешивание, но и химические превращения, т. е. образование гидратов.

Растворы - однородные системы, состоящие из молекул растворителя и частиц растворённого вещества, между которыми происходят физические и химические взаимодействия.

Сторонники физической теории растворов, которую развивали Вант-Гофф, Аррениус и Оствальд, считали, что процесс растворения является результатом диффузии, т. е. проникновения растворённого вещества в промежутки между молекулами воды.

В противоположность представлениям физической теории растворов Д.И.Менделеев и сторонники химической теории растворов доказывали, что растворение является результатом химического взаимодействия растворённого вещества с молекулами воды. В результате химического взаимодействия растворённого вещества с водой образуются соединения - гидраты.

*Признаки физических явлений:*

диффузия: переход многих «качеств» растворённого вещества в раствор.

При растворении сахара весь раствор становится сладким.

При растворении многих окрашенных веществ раствор приобретает их окраску.

*Признаки химических явлений:*

1. выделение и поглощение теплоты при растворении различных веществ.

При растворении в воде концентрированной серной кислоты выделяется большое количество теплоты.

2. Изменение окраски некоторых веществ при растворении.

Безводный сульфат меди (II) белый, а в водном растворе он голубой.

В настоящее время принята теория, которая объединяет обе точки зрения, - физико-химическая теория растворов.

*Способность веществ растворяться в каком-либо растворителе называется растворимостью.*

Из жизненного опыта вам известно, что растворимость веществ не безгранична.

По степени растворимости вещества можно разделить на:

- *практически нерастворимые* (хлорид серебра - 0,0015 г/л);
- *малорастворимые* (гипс - 2 г/л);
- *хорошо растворимые* (сахар - 2000 г/л).

Растворимость кислот, оснований и солей можно определить, пользуясь таблицей растворимости на форзаце учебника химии.

Растворимость большинства твёрдых веществ (за исключением немногих, например, гипса, извести) с повышением температуры возрастает.

*Коэффициент растворимости* - это отношение массы вещества, образующего насыщенный при данной температуре раствор, к объёму растворителя.

Растворимость зависит от природы растворителя и растворяемого вещества, их агрегатного состояния, температуры и давления (для газов).

Давление практически не оказывает влияния на растворимость твёрдых веществ и жидкостей.

Растворимость газов бывает различна. Некоторые газы (водород, инертные газы) малорастворимы в воде. Другие газы (аммиак, хлороводород) хорошо растворимы.

Растворимость газов возрастает при понижении температуры и повышении давления.

Основное влияние на растворение жидкостей оказывает природа растворённого вещества и растворителя.

Со времён алхимии известно «золотое правило» — подобное растворяется в подобном. Так, в полярных растворителях (вода и др.) хорошо растворяются вещества с ионной и ковалентной полярной связями (кислоты, соли, щёлочи). В неполярных растворителях, как правило, растворяются вещества с неполярной связью (водород, сера, углерод и др.).

Пример: бензин плохо растворяется в воде, но хорошо - в органических растворителях.

Если растворять в воде хлорид калия, то при комнатной температуре (20 °С) может раствориться только 34,4 г соли в 100 г воды: сколько бы ни перемешивали раствор с остатком нерастворившейся соли, больше соли не растворится — раствор будет насыщен этой солью при данной температуре.

*Насыщенным называют такой раствор*, в котором при данной температуре вещество больше не растворяется.

Если же при этой температуре в 100 г воды растворить хлорида калия меньше, чем 34,4 г, то раствор будет ненасыщенным. *Ненасыщенным называют такой раствор*, в котором при данной температуре находится меньше растворяемого вещества, чем в его насыщенном растворе.

При охлаждении насыщенного раствора возникает избыток растворённого вещества; если оно не выпадет в осадок, то образуется пересыщенный раствор.



*Пересыщенным называют такой раствор, в котором при данной температуре находится в растворённом состоянии больше вещества, чем в его насыщенном растворе при тех же условиях.*

Из некоторых веществ сравнительно легко получить пересыщенные растворы. К ним относятся, например, кристаллогидраты - глауберова соль и медный купорос.

Пересыщенные растворы готовят так. Приготавливают насыщенный раствор соли при высокой температуре, например, при температуре кипения. Избыток соли отфильтровывают, накрывают колбу с горячим фильтратом ватой и осторожно, избегая сотрясений, медленно охлаждают при комнатной температуре. Приготовленный таким образом раствор, предохраняемый от толчков и попадания пыли, может храниться довольно долго. Но стоит только в такой пересыщенный раствор внести стеклянную палочку, на кончике которой имеется несколько крупинок этой соли, как немедленно начнётся её кристаллизация из раствора.

### **9.8. Растворы и дисперсные системы, их виды**

Если в каком-либо веществе (среде) распределено в виде мелких частиц другое вещество, то такая система называется **дисперсной (ДС)** (диспергировать - значит измельчать).

Дисперсные системы образования из двух или большего числа фаз (тел) с сильно развитой поверхностью раздела между ними. В дисперсных системах по крайней мере одна из фаз - дисперсная фаза - распределена в виде мелких частиц (кристалликов, нитей, плёнок или пластинок, капель, пузырьков) в другой, сплошной, фазе - дисперсионной среде. Дисперсные системы по основной характеристике - размерам частиц или (что, то же самое) дисперсности (определяемой

отношением общей площади межфазной поверхности к объёму дисперсной фазы) - делятся на грубо (низко) дисперсные и тонко (высоко) дисперсные, или Коллоидные системы (коллоиды). В грубодисперсных системах частицы имеют размер от  $10^{-4}$  см и выше, в коллоидных - от  $10^{-4}$  -  $10^{-5}$  до  $10^{-7}$  см. По агрегатному состоянию дисперсионной среды различают газодисперсные системы - аэрозоли (туманы, дымы), пыль; жидкодисперсные - золи, суспензии, эмульсии, пены; твёрдодисперсные - стеклообразные или кристаллические тела с включениями мельчайших твёрдых частиц, капель жидкости или пузырьков газа (см. табл. 9.2).

Таблица 9.2.

Классификация дисперсных систем по агрегатному состоянию фаз

Дисперсионная среда	Дисперсная фаза		
	Газовая	Жидкая	Твёрдая
Газовая	Дисперсные системы не образуются	Туманы	Дымы, пыль
Жидкая	Пены	Эмульсии, Золи (коллоидные растворы)*	Суспензии
Твёрдая	Аэрогели (пористые тела)	Жидкие включения в твёрдых телах	Твёрдые золи (рубиновое стекло)

\*Предельно высокодисперсные системы (золи) иногда трудно классифицировать по агрегатному состоянию дисперсной фазы.

Пыль, суспензии, лиофобные эмульсии - грубодисперсные системы; как правило (при наличии разности плотностей), они седиментационно неустойчивы, т.е. их частицы оседают под действием силы тяжести или всплывают. Золи - типичные высокодисперсные коллоидные системы, частицы дисперсной фазы которых (мицеллы (новолат. *micella*, уменьшительное от лат. *mīsa* - крошка, крупинка) отдельная частица дисперсной фазы золя, т. е. высокодисперсной коллоидной системы с жидкой дисперсионной средой.) участвуют в броуновском движении (Броуновское движение - правильное брауновское движение, беспорядочное движение малых (размерами в нескольких мкм и менее) частиц, взвешенных в жидкости или газе, происходящее под действием толчков со стороны молекул окружающей среды.) и потому седиментационно устойчивы. Жидкие и твёрдые пены, состоящие из газовых ячеек-пузырьков, разделённых тонкими прослойками непрерывной фазы, представляют особую группу структурированных ячеистых систем (см. ниже). По интенсивности молекулярного взаимодействия фаз различают лиофильные и лиофобные. Дисперсные системы в лиофильных системах молекулярное взаимодействие между фазами достаточно велико и удельная свободная поверхностная энергия (Поверхностное натяжение) на межфазной границе очень мала. Леофильные системы образуются самопроизвольно (спонтанно) и имеют предельно высокую дисперсность. В лиофобных системах взаимодействие между молекулами различных фаз значительно слабее, чем в случае лиофильных систем; межфазное поверхностное натяжение велико, вследствие чего система проявляет тенденцию к самопроизвольному укрупнению частиц дисперсной фазы (коагуляция и

коалесценция (от лат. *coalesce* - *срастаюсь, соединяюсь*) слияние капель или пузырей при соприкосновении внутри подвижной среды (жидкости, газа) или на поверхности какого - либо тела). Обязательное условие существования лиофобных дисперсных системы - наличие стабилизаторов, веществ, которые адсорбируются на поверхности раздела фаз и образуют защитные слои, препятствующие сближению частиц дисперсной фазы. Дисперсные системы могут быть бесструктурными (свободнодисперсными) и структурированными (связнодисперсными). Структурированные дисперсные системы пронизаны сеткой - каркасом из соединённых между собой частиц (капель, пузырьков) дисперсной фазы, вследствие чего обладают некоторыми механическими свойствами твёрдых тел. Характерная особенность дисперсных систем - высокая свободная энергия как следствие сильно развитой межфазной поверхности; поэтому дисперсные системы обычно (кроме лиофильных дисперсных систем) термодинамически неустойчивы. Они обладают повышенной адсорбционной способностью. химической, а иногда и биологической активностью. Дисперсные системы - основной объект изучения коллоидной химии. Дисперсные системы широко распространены в природе, технике и быту. Примерами дисперсной системы могут служить горные породы, грунты, почвы, дымы, облака, атмосферные осадки, растительные и животные ткани; строительные материалы, краски, моющие средства, волокнистые изделия, важнейшие пищевые продукты и многие др.

**Основные характеристики растворов и других дисперсных систем.** В зависимости от агрегатного состояния распределяемого вещества и среды различают девять типов

дисперсных систем (ДС) (газ - жидкость; газ - газ; жидкость - жидкость и т. д.). Наибольшее значение для химии имеют ДС, в которых средой является жидкость.

Свойства ДС (их устойчивость) сильно зависят от размеров распределенных частиц.

**Взвеси** - размер частиц  $10^{-4}$  -  $10^{-5}$  см (**грубодисперсные системы**). Взвеси - очень непрочные, гетерогенные системы, а распределенное вещество самопроизвольно выпадает в осадок или поднимается вверх. Это грубодисперсные системы, которые обычно бывают в виде суспензий (твердые частицы в жидкостях; например, взвесь глины в воде) либо в виде эмульсий (жидкие частицы вещества в жидкой среде при сохранении гетерогенности; например: масляные эмульсии в воде, молоко).

**Коллоидные растворы** - размер частиц  $10^{-5}$  -  $10^{-7}$  см. Примером коллоидных ДС служат растворы клея и желатины. Коллоидные растворы можно отличить от истинных тем, что их частицы сильно рассеивают проходящий через них свет и делают заметным путь пропущенного светового луча (эффект Тиндаля).

**Истинные растворы** - размер частиц  $10^{-7}$  -  $10^{-8}$  см, т.е. диспергирование на атомно - молекулярном уровне. Во многих случаях (кроме пересыщенных растворов) - это гомогенные, устойчивые ДС, не разделяющиеся при сколь угодно долгом стоянии. Примеры истинных растворов - водные растворы многих солей, кислот, оснований, спиртов; морская вода и др.

В химии наибольшее практическое значение имеют равновесные истинные растворы. Это однофазные многокомпонентные системы, состав которых можно изменять в широких пределах без изменения однородности.

Они устойчивы, их разделение возможно только путем испарения, кристаллизации или с помощью химической реакции; в их объеме свет не рассеивается (они оптически пусты).

Компонент, агрегатное состояние которого не изменяется при образовании раствора, принято считать растворителем; если агрегатные состояния одинаковы, то растворителем обычно называют вещество, которое находится в большем количестве.

Растворы классифицируются по различным признакам: по агрегатному состоянию - твердые (многочисленные сплавы), жидкие (морская вода), газообразные (воздух - раствор  $O_2$ , паров воды и благородных газов в азоте); по электролитической диссоциации растворённого вещества (электролиты и неэлектролиты); по составу растворителя (водные, аммиачные, бензольные и др.); по отношению к равновесию «раствор - растворимое вещество» (насыщенные, ненасыщенные, пересыщенные); по концентрации (разбавленные и концентрированные).

В создании современной физико - химической теории растворов большую роль сыграли работы русских ученых Д.И. Менделеева, И.А.Каблукова, К.П.Мищенко и др. Еще в конце XIX в. растворы считались физическими смесями двух или нескольких веществ, в которых отсутствовало какое - либо взаимодействие между растворенным веществом и растворителем. Химические явления при образовании растворов впервые были изучены в работах Д.И.Менделеева.

На основе экспериментальных фактов он выдвинул предположение о существовании в растворах определенных химических соединений растворенного вещества с

молекулами растворителя (сольватов или гидратов - в случае, если растворитель - вода).

Явление гидратации (образование гидратов) можно наблюдать, не пользуясь специальными приборами. Так, безводный сульфат меди - белое вещество - при растворении в воде образует голубой раствор. Окраска обусловлена гидратированными ионами  $\text{Cu}^{2+} \cdot n\text{H}_2\text{O}$ . Иногда связи между ионами растворенного вещества и молекулами растворителя настолько прочные, что при испарении избытка растворителя образуются соответствующие кристаллосольваты (кристаллогидраты), которые, как это доказано различными способами, являются твердыми сольвокомплексами (аквакомплексами) -  $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O} \equiv [\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_5]\text{SO}_4$ ;  $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O} \equiv [\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]\text{Cl}_3$ ;  $\text{BeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O} \equiv [\text{Be}(\text{H}_2\text{O})_4]\text{Cl}_2$ .

**Раствором** называется однофазная система, образованная не менее чем двумя компонентами и способная в известных пределах к непрерывному изменению состава. При этом некоторые свойства раствора изменяются, причем изменения зависят не от природы растворенного вещества, а от концентрации растворенного вещества независимо от его химического строения. Это свидетельствует, что растворенное вещество не реагирует с растворителем. Такие свойства раствора носят название коллигативных (слово «коллигативный» («collig» - коллеги) означает «связанный друг с другом») и зависят от числа растворенных частиц. К ним относят:

- 1) понижение давления пара;
- 2) повышение температуры кипения - эбулиоскопия;
- 3) понижение температуры замерзания - криоскопия;
- 4) осмос.

Основным из них является понижения давления насыщенного пара, а три остальные свойства вытекают из него как следствия.

Так как коллигативные свойства растворов зависят от числа растворенных частиц, то это позволяет определять с их помощью молярные массы веществ, наиболее точным из которых является криоскопический метод. Криоскопическим методом называется метод определения молярной массы вещества по понижению температуры замерзания его разбавленного раствора по отношению к чистому растворителю.

Криоскопический метод применяется для определения ряда физико- химических констант растворенного вещества, а также для изучения свойств растворов и биологических жидкостей (кровь, желудочный сок, спинномозговая жидкость, моча и др.).

Для растворов неэлектролитов методом криоскопии можно определить молярную массу растворенного вещества, для растворов электролитов и биологических жидкостей - осмотическую концентрацию и осмотическое давление, для разбавленных растворов электролитов - степень диссоциации, а следовательно, и константу диссоциации растворенного вещества.

## **9.9. Способы выражения концентрации растворов**

Важнейшей характеристикой всякого раствора является концентрация. Концентрацией называется содержание растворенного вещества в единице массы или объема раствора или растворителя. В химии используется несколько различных способов выражения концентрации.



Кратко рассмотрим наиболее часто употребляемые. **Массовая доля (процентная концентрация) ( $\omega$ )** - отношение массы растворенного вещества к общей массе раствора (выражается в процентах или в долях единицы):

$$\omega = \frac{m_{\text{вещества}}}{m_{\text{раствора}}} \cdot 100\%$$

$$m_{\text{р-ра}} = V \rho$$

где  $V$  - объем раствора (мл);  $\rho$  - плотность раствора (г/мл).

Например, имеется раствор какого-либо вещества с массовой долей 5 %. Это значит, что 5 % от общей массы раствора приходится на растворенное вещество и 95 % - на растворитель. Массовая доля вещества составляет 0,05.

**Пример.** В 450 г воде растворили 50 г вещества. Найти массовую долю вещества в растворе.

**Решение.** Общая масса раствора составляет 500 г (450+50 по формуле

$$\omega = \frac{m_{\text{вещества}}}{m_{\text{раствора}}} \cdot 100\% = \frac{50}{500} \cdot 100 = 10\%$$

**Мольная доля ( $\chi$ )** - отношение количества вещества одного растворенного компонента раствора к общему количеству всех компонентов:

$$\chi_i = \frac{n_i}{\sum n_i} ; \quad \sum n_i = n_1 + n_2 + \dots +$$

Она также может быть выражена в процентах.

$\chi_i$  - безразмерные величины, для которых  $\chi_1 = \chi_1 + \chi_2 + \dots + \chi_i = 1$ .

Мольную долю растворенного вещества в растворе с известной массовой долей легко определить:

$$\chi_1 = \frac{w_1}{M_1} \left( \frac{w_1}{M_1} + \frac{100-w_1}{M_2} \right), \text{ где } (100 - w_1) - \text{массовая доля воды.}$$

Например, для 8% - го раствора  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  ( $M=142$ г/моль):

$$\chi_1 = \frac{8}{142} \left( \frac{8}{142} + \frac{92}{18} \right) = \frac{0,056}{0,056 + 5,050} = 0,011 = 1,1\%$$

**Молярная концентрация, или молярность ( $C_m$ , или  $M$ )** - число молей растворенного вещества в 1 литре раствора (моль/л).

Равна отношению количества вещества к объему раствора:

$$C_m = \frac{n}{V}$$

Выражается в моль/л.

**Пример.** Сколько граммов КОН содержится в 500 мл 5 М раствора?

**Решение.** 5 М раствор - это 5 моль КОН в 1 л раствора.

$M_{\text{КОН}} = 56$  г/моль.

Составляем пропорцию:

1 л раствора - 5·56 г вещества

0,5 л -  $x$  г

$x = 0,5 \cdot 5 \cdot 56 = 140$  г КОН.

**Молярная концентрация эквивалента, или нормальность ( $C_{\text{эк}}$ , или  $N$ ),** - количество (моль) эквивалентов растворенного вещества в 1 л раствора (моль экв/л).

**Титр (Т)**- масса растворенного вещества в 1 мл раствора (г/мл):

$$T = \frac{m}{V}$$

Зная нормальность раствора, титр можно рассчитать по формуле

$$T = \frac{C_{\text{эк}} M_{\text{эк}}}{1000}$$

**Моляльная концентрация, или моляльность ( $C_m$ ),** - количество (моль) растворенного вещества в 1000 г чистого растворителя (моль/кг).

**Пример.** Для нейтрализации 42 мл  $\text{H}_2\text{SO}_4$  потребовалось добавить 14 мл 0,3N раствора щелочи. Определить молярность раствора  $\text{H}_2\text{SO}_4$ .

**Решение.** Поскольку, согласно закону эквивалентов, вещества взаимодействуют в эквивалентных количествах, то можно использовать следующее равенство:

$C_{\text{H}_1} \cdot V_1 = C_{\text{H}_2} \cdot V_2$  (где  $C_{\text{H}_1}$  и  $C_{\text{H}_2}$  - молярные эквивалентные концентрации растворов, а  $V_1$  и  $V_2$  - объемы).

Следовательно,  $C_{\text{H}_1} \cdot 42 = 0,3 \cdot 14$ ; отсюда  $C_{\text{H}_1} = (0,3 \cdot 14) / 42 = 0,1 \text{ N}$ .

Поскольку  $M_{\text{эк}}(\text{H}_2\text{SO}_4) = M/2$ , т. е. 0,5 моль, то молярность ( $C_M$ ) кислоты составляет  $0,1 \cdot 0,5 = 0,05$  моль/л.

### Задачи и вопросы для самоконтроля

1. Какие способы выражения концентрации раствора вам известны?

2. Что означает запись: 5%- ный раствор поваренной соли?

3. Что показывает молярность раствора?

4. Из раствора соли ( $\omega = 16\%$ ) массой 640 г выпарили воду массой 160 г и при этом из раствора выпал осадок массой 8 г. Вычислите содержание соли в растворе в массовых долях.

5. Какую массу раствора серной кислоты с массовой долей 50 % следует добавить к 150 см<sup>3</sup> воды для получения раствора серной кислоты с массовой долей 20 %?

6. Рассчитайте массу раствора КОН с массовой долей 7,9 %, в котором нужно растворить  $\text{K}_2\text{O}$  массой 47 г для получения раствора КОН с массовой долей 21,0 %.

7. Рассчитайте объемы раствора серной кислоты с массовой долей 93,5 % ( $\rho = 1,83 \text{ г/см}^3$ ) и воды, необходимые для

приготовления  $100 \text{ см}^3$  раствора серной кислоты с массовой долей 15 % ( $\rho = 1,10 \text{ г/см}^3$ ).

8. Как концентрация раствора влияет на температуру кипения и температуру замерзания?

9. Что показывают криоскопическая и эбуллиоскопическая константы?

10. Вычислите температуру кипения 10% - ного раствора глюкозы в воде (для расчетов возьмите массу раствора, равную 100г).

11. Вычислите температуру замерзания 15% - ного раствора сахарозы в воде (для расчетов возьмите массу раствора, равную 100г).

12. Определите осмотическое давление 0,05М раствора сахарозы при  $25^\circ\text{C}$ .

## ТЕМА 10. РАЗБАВЛЕННЫЕ РАСТВОРЫ И ИХ СВОЙСТВА

**Опорные слова и выражения:** Растворимость, растворение, растворяемое вещество, растворитель, термодинамика растворения, растворимость газов, растворимость жидкостей, эффект высаливания, свойства разбавленных растворов неэлектролитов, давление паров растворов, идеальные растворы, законы Рауля, криоскопические и эбулиоскопические постоянные, гипотонические, изотонические и гипертонические растворы, осмос.

### 10.1. Растворимость

**Термодинамика растворения и растворимость.** Процесс растворения связан с диффузией, т. е. с самопроизвольным распределением частиц одного вещества между частицами другого.

В результате изменения структуры компонентов, при переходе из индивидуального состояния в раствор, а также в результате происходящих при этом взаимодействий, изменяются свойства системы. На это указывает, в частности, наличие тепловых ( $\Delta H$ ) и объемных ( $\Delta V$ ) эффектов при растворении.

Растворение можно рассматривать как совокупность физических и химических явлений, выделяя при этом три основных процесса:

а) разрушение химических и межмолекулярных связей в растворяющихся газах, жидкостях или твердых веществах, требующее затраты энергии и происходящее с увеличением беспорядка ( $\Delta H_1 > 0$ ,  $\Delta S > 0$ );

б) химическое взаимодействие растворителя с растворяющимся веществом с образованием новых соединений - сольватов (или гидратов) - и сопровождающееся выделением энергии и уменьшением беспорядка ( $\Delta H_2 < 0$ ,  $\Delta S < 0$ );

в) самопроизвольное перемешивание раствора и равномерное распределение сольватов (гидратов) в растворителе, связанное с диффузией и требующее затраты энергии ( $\Delta H_3 > 0$ ,  $\Delta S > 0$ ).

Суммарный тепловой эффект процесса растворения ( $- Q = \Delta H = \Delta H_1 + \Delta H_2 + \Delta H_3$ ) может быть положительным (эндотермическое растворение) и отрицательным (экзотермическое растворение), причём  $\Delta H_3$  обычно значительно меньше других эффектов; энтропия также может возрасти или уменьшиться.

Таким образом, процесс растворения можно записать как

**Растворяемое вещество + растворитель  $\leftrightarrow$  вещество в растворе  $\pm Q$ .**

Растворение протекает самопроизвольно ( $\Delta G < 0$ ) вплоть до насыщения раствора. Когда  $\Delta H = T\Delta S$  (т. е.  $\Delta G = 0$ ), система окажется в состоянии истинного равновесия. Раствор становится насыщенным.

В такой системе неопределенно долго могут сосуществовать без каких-либо изменений раствор и избыток растворяемого вещества. Равновесное состояние может быть нарушено только в результате изменения температуры, давления или введения других веществ. Растворимость данного вещества равна его концентрации в насыщенном растворе.

Растворение кристаллических веществ часто идет с поглощением теплоты ( $\Delta H > 0$  - затрата энергии на разрыв

химических связей) и обычно сопровождается ростом энтропии ( $\Delta S > 0$  - увеличение числа частиц). Согласно уравнению Гиббса  $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$  самопроизвольному течению процесса растворения кристаллических веществ в воде способствуют высокие температуры. Однако растворимость некоторых солей (например:  $\text{FeSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ) снижается с увеличением температуры, так как  $\Delta S < 0$  при образовании гидратов.

Растворение газов в воде идет с выделением теплоты ( $\Delta H < 0$ ) и уменьшением энтропии ( $\Delta S < 0$ ), поэтому, согласно уравнению Гиббса, самопроизвольному течению процесса растворения газов в воде способствуют низкие температуры.

Например, уменьшение растворимости кислорода в воде с повышением температуры - один из нежелательных эффектов, называемых «тепловым загрязнением» озер и ручьев. Этот эффект имеет особо серьезное значение для глубоких озер. Плотность теплой воды меньше плотности холодной, поэтому теплая вода остается на поверхности и не перемешивается с холодной. Это затрудняет растворение кислорода в глубоких слоях воды и таким образом оказывает губительное влияние на все формы жизни в воде.

**Растворимость газов** в жидкостях увеличивается с повышением давления. (Это находит практическое применение в производстве газированной воды).

**Растворимость жидкостей** в жидкостях обычно увеличивается с повышением температуры и почти не зависит от давления. На растворимость оказывает влияние природа растворителя. Наибольшая растворимость достигается тогда, когда «подобное растворяется в подобном», - этот закон установлен ещё алхимиками. Так, например, неполярные или малополярные соединения хорошо растворяются в

неполярных или малополярных растворителях и менее растворимы в высокополярных растворителях. Оксид углерода CO - малополярное соединение - хорошо растворяется в бензоле, молекулы которого неполярны, и ограниченно растворяется в воде - сильнополярном растворителе. Вода является хорошим растворителем полярных соединений и соединений с ионным типом связи.

Посторонние вещества также влияют на растворимость, так как связывают растворитель, уменьшая его концентрацию. Этим объясняется «**эффект высаливания**», состоящий в том, что из насыщенного раствора выпадает осадок при добавлении в него постороннего вещества.

## **10.2. Свойства разбавленных растворов неэлектролитов. Давление паров растворов. Законы Рауля**

Свойства раствора всегда отличаются от свойств каждого из компонентов. Это связано с характером взаимодействия между компонентами и, с другой стороны, с уменьшением концентрации каждого из веществ при распределении в нем другого вещества. Влияние этих факторов усиливается с ростом концентрации растворов.

Разбавленные растворы приближаются к идеальным. Растворы называют **идеальными**, если образование таких растворов не сопровождается тепловыми и объемными эффектами ( $\Delta H = 0$ ,  $\Delta V = 0$ ), а процесс идет ( $\Delta G < 0$ ) за счет увеличения энтропии ( $\Delta S > 0$ ). В таких растворах частицы растворенного вещества находятся на большом расстоянии друг от друга и их взаимное влияние отсутствует, а растворитель не изменяет своих свойств.



Идеальных растворов в природе нет, но многие из них приближаются по своим свойствам к идеальным. Показано, что свойства идеальных жидких растворов, аналогично свойствам газовых смесей, получаются сложением свойств компонентов, т. е. являются аддитивными.

Другими словами, свойства идеальных жидких растворов зависят только от концентрации растворенного вещества и природы растворителя и практически не зависят от природы растворенных веществ. Такие свойства обычно называют коллигативными (коллективными). Рассмотрим четыре таких свойства.

**Понижение давления пара растворителя над раствором. Первый закон Рауля.** Давление насыщенного пара является весьма важным свойством растворов, с которым связан и ряд других свойств. В результате естественного испарения над жидкостью образуется пар. Одновременно с ним протекает экзотермический процесс конденсации. При определенных условиях устанавливается равновесие ( $\Delta G = 0$ ), которое при данной температуре характеризуется давлением насыщенного пара (рис. 10.1).

При растворении нелетучего компонента в данном растворителе его концентрация уменьшается, и в результате уменьшается число молекул растворителя, переходящих в пар. Это вызывает нарушение равновесия жидкость - пар в сторону процесса конденсации, и давление пара над раствором снижается.

Следовательно, давление насыщенного пара растворителя над раствором ( $P_1$ ) всегда меньше, чем над чистым растворителем ( $P_1^0$ ) (см. рис.10.1).

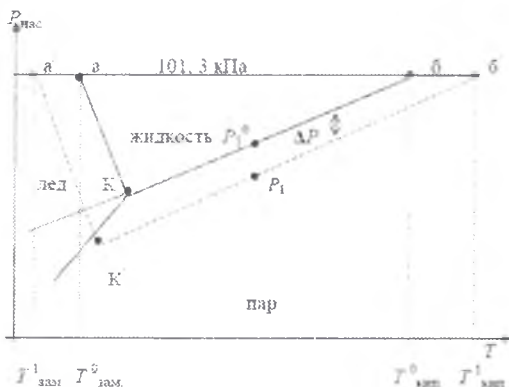


Рис.10.1. Диаграмма состояния воды(схема) и влияние на нее растворения нелетучего вещества(прерывистая линия)

Понижение давления пара будет тем больше, чем больше концентрация (мольная доля  $\chi_2$ ) растворенного вещества в растворе:

$$\Delta P = P_1^0 \cdot \chi_2, \text{ или } \frac{P_1^0 - P_1}{P_1^0} = \chi_2, \quad \chi_2 = \frac{\frac{m_2}{M_2}}{\frac{m_1}{M_2} + \frac{m_1}{M_2 \chi_2}}$$

где  $m_1$ ,  $m_2$  - массы растворителя и растворенного вещества (г) соответственно;  $M_1$  и  $M_2$  - молярные массы (г/моль).

Таким образом, **относительное понижение давления насыщенного пара растворителя над раствором равно мольной доле растворенного вещества.**

Это и есть **первый закон Рауля.**

**Пример.** Имеется 30 % -й раствор глюкозы ( $C_6H_{12}O_6$ ). Насколько понизится давление паров над раствором, если давление чистой воды при 25°C равно 23,8 мм рт. ст.?

**Решение.** Согласно первому закону Рауля относительное понижение давления насыщенного пара растворителя над раствором равно мольной доле растворенного вещества в

растворе. Найдем мольную долю вещества. Согласно уравнению

$$n_2 = \frac{m_2}{M_2} = \frac{30}{180} = 0.17 \text{ моль}(\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6); \quad n_1 = \frac{m_1}{M_1} = \frac{70}{18} = 3.37 \text{ моль}(\text{H}_2\text{O}).$$

(Напоминаем, что 30 %- й раствор - это 30 г растворенного вещества и 70 г растворителя. Молярная масса глюкозы равна 180 г/моль, а молярная масса воды - 18 г/моль);

$$\Delta P = 23,8 \cdot \frac{0,17}{0,17 + 3,37} = 2,7 \text{ мм рт.ст.}$$

**2. Температура кипения ( $T_{\text{кип}}$ ).**  $T_{\text{кип}}$  прямо связана с давлением насыщенного пара над жидкостью. Любая жидкость начинает кипеть при температуре, при которой давление ее насыщенного пара достигает величины внешнего давления. На рис. 10.1 показана диаграмма состояния воды. На ней в координатах  $P$ - $T$  нанесены линии, точки которых показывают равновесные  $P$  и  $T$  между фазами жидкость-лед (аК), жидкость-пар (бК) и пар-лед (КК'). Точка **К** - тройная точка системы, указывающая  $P$  и  $T$ , при которых в равновесии находятся все три фазы.

Поскольку давление пара растворов, в соответствии с первым законом Рауля, снижается, то, как видно из рис. 10.1, линия (Кб) смещается вниз параллельно самой себе; это приводит к смещению точки кипения от б к б' и температуры кипения до  $T_{\text{кип}}^1$  пропорционально концентрации растворенного вещества, т. е. раствор всегда кипит при более высокой температуре, чем чистый растворитель (**первое следствие из закона Рауля**).

Второй закон Рауля для кипения раствора: **повышение температуры кипения раствора ( $\Delta T_{\text{кип}}$ ) пропорционально моляльности раствора ( $C_m$ ):**

$$\Delta T_{\text{кип}} = K_{\text{э}} \cdot C_m,$$

где  $\Delta T_{\text{кип}} = (T^I - T^0)$ ;  $K_{\text{э}}$  - эбулиоскопическая постоянная растворителя,

$$C_m = \frac{m_2 \cdot 100}{M_2 \cdot m_1}$$

где  $m_1$ ,  $m_2$  - массы (г) растворителя и растворенного вещества соответственно;  $M_2$  - молярная масса растворенного вещества, в г/моль.

Для воды  $K_{\text{э}} = 0,52 \text{ К} \cdot \text{кг/моль}$ . Это значит, что растворы, содержащие по 1 моль неэлектролита на 1 кг воды, кипели бы при  $100,52^\circ\text{C}$ , если бы растворы такой концентрации были бы идеальными. На самом деле такие концентрированные растворы заметно отклоняются от закона Рауля, поэтому эбулиоскопические постоянные растворителей определяют методом экстраполяции.

**3. Температура замерзания ( $T_{\text{зам}}$ ).** Из диаграммы состояния воды (см. рис. 10.1) видно, что понижение давления насыщенного пара растворителя над раствором смещает и тройную точку в положение  $K'$ . Так как равновесие между жидкостью и твердой фазой почти не зависит от концентрации, то линия ( $K'a$ ) смещается параллельно самой себе и точка замерзания  $a$  переходит в точку  $a'$ . В соответствии с этим температура замерзания  $T_{\text{зам}}$  понижается пропорционально (как и  $T_{\text{кип}}$ ) концентрации: **понижение температуры замерзания растворов ( $\Delta T_{\text{зам}}$ ) пропорционально концентрации растворенных веществ:**

$$\Delta T_{\text{зам}} = K_{\text{к}} \cdot C_m,$$

где  $\Delta T_{\text{зам}} = (T^0 - T^I)$ ;  $C_m$  - моляльность;  $K_{\text{к}}$  - криоскопическая постоянная растворителя, для воды она равна  $1,85 \text{ К} \cdot \text{кг/моль}$ . Криоскопические постоянные растворителей также находятся методом экстраполяции.

$K_1$  и  $K_2$  зависят от природы растворителя и не зависят от природы реагирующих веществ (табл. 10.1).

Таблица 10.1

Криоскопические и эбулиоскопические постоянные  
некоторых растворителей

Растворитель		$K_1$	$K_2$	$t_{кип}, ^\circ C$	$t_{зам}, ^\circ C$
Формула	Название				
H <sub>2</sub> O	Вода	0,52	1,85	100	0,0
C <sub>6</sub> H <sub>6</sub>	Бензол	2,53	5,12	80,1	5,5
C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH	Этиловый спирт	1,22	1,99	78,4	- 11,4

### 10.3. Явление осмоса и осмотическое давление

И, наконец, четвертое коллигативное свойство относится к осмосу - явлению односторонней диффузии через полупроницаемую перегородку, разделяющую раствор и чистый растворитель или два раствора разной концентрации. Такие перегородки (пленки) широко распространены в живой (стенки кишок и мочевого пузыря) и неживой природе (цеолиты); они пропускают молекулы или ионы только определенного размера. Например, тонкие биологические мембраны, отделяющие клетки и разделяющие части клеток, способны пропускать молекулы воды, но не пропускают более крупные молекулы сахара, белков и гидратированные ионы.

**Осмотическая ячейка** (см. рис. 10.2) представляет собой два объема, разделенные полупроницаемой перегородкой. В одном из объемов находится растворитель (например, вода), в другом - раствор. Их разделяет полупроницаемая перегородка.

В результате односторонней диффузии растворитель переходит в объем раствора, разбавляя его.

Это явление создает давление, которое можно определить по высоте столба раствора  $h$ .

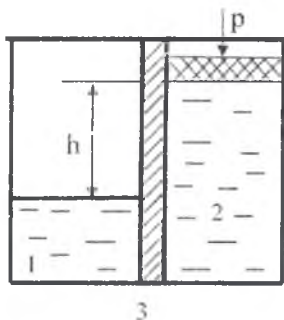


Рис.10.2. Осмотическая ячейка: 1 - растворитель ( $H_2O$ ); 2 - раствор; 3 - полупроницаемая перегородка

Однако точное значение осмотического давления определяется в эксперименте, в котором уровни объемов 1 и 2 устанавливают одинаковыми с помощью внешнего давления  $P$ , которое в этом случае точно равно осмотическому давлению раствора данной концентрации.

Осмотическое давление возрастает с увеличением концентрации растворенного вещества и температуры, если через перегородку диффундирует только растворитель. Голландский физико-химик Вант-Гофф предположил, что для осмотического давления можно применить уравнение состояния идеального газа, а именно: **осмотическое давление раствора равно такому давлению, которое создавало бы растворенное вещество в объеме раствора, если бы оно находилось в газообразном состоянии (принцип Вант-Гоффа):**

$$P_{\text{осм}} = C_M \cdot R \cdot T,$$

где  $C_M$  - молярная концентрация раствора (число моль вещества на 1 л раствора);  $R$  - универсальная газовая постоянная;  $T$  - абсолютная температура.

**Пример:** Определите осмотическое давление 0,02М раствора глюкозы ( $C_6H_{12}O_6$ ) при  $25^{\circ}C$ . Дано:  $C_M = 0,2$  М;  $t = 25^{\circ}C$ ;  $P_{\text{осм}} = ?$

*Решение:*

Осмотическое давление вычисляем по формуле:

$$P_{\text{осм}} = C_M \cdot R \cdot T$$

Из формулы видно, что для расчета необходимо знать абсолютную температуру:  $T = t + 273 = 25 + 273 = 298$  К;

Универсальная газовая постоянная равна:

$$R = 8,313 \cdot 10^3 \text{ Дж/град моль} = 8,313 \text{ Дж/град} \cdot \text{кмоль}.$$

Подставляем данные задачи в формулу:  $P_{\text{осм}} = 0,2 \cdot 8,313 \cdot 298 = 1,66$  (Па)

Осмоз играет очень важную роль в биологических процессах, обеспечивая поступление воды в клетки и другие структуры. Растворы с одинаковым осмотическим давлением называются **изотоническими**.

Если осмотическое давление выше внутриклеточного, то оно называется **гипертоническим**, если ниже внутриклеточного - **гипотоническим**.

В технике используют обратный осмос, происходящий при приложении к раствору давления, превышающего осмотическое. Тогда через полупроницаемую перегородку «выдавливается» чистый растворитель. Обратный осмос применяется для очистки сточных вод и опреснения морской воды.

## Задачи и вопросы для самоконтроля

1. Как концентрация раствора влияет на температуру кипения и температуру замерзания?

2. Что показывают криоскопическая и эбуллиоскопическая константы?

3. Вычислите температуру кипения 10%-ного раствора глюкозы в воде (для расчетов возьмите массу раствора, равную 100г).

4. Вычислите температуру замерзания 15%-ного раствора сахарозы в воде (для расчетов возьмите массу раствора, равную 100г).

5. Определите осмотическое давление 0,05М раствора сахарозы при 25<sup>0</sup>С.

6. Определите осмотическое давление 0,05М раствора сахарозы при 25<sup>0</sup>С.

7. Определите осмотическое давление 0,04М раствора глюкозы при 20<sup>0</sup>С.



## ТЕМА 11. РАСТВОРЫ ЭЛЕКТРОЛИТОВ И НЕЭЛЕКТРОЛИТОВ

**Опорные слова и выражения:** *Электролиты и неэлектролиты, электролитическая диссоциация, сильные и слабые электролиты, теория электролитической диссоциации, гидратная теория Д. И. Менделеева, гидраты, сольваты, сольватация, гидратация, кристаллогидраты, диссоциация кислот, оснований и солей, сольватация, степень диссоциации, константа электролитической диссоциации.*

### 11.1. Растворы электролитов и неэлектролитов. Теория электролитической диссоциации

Вещества, растворы которых проводят электрический ток, называют электролитами.

Растворы сахара, спирта, глюкозы и некоторых других веществ не проводят электрический ток.

Вещества, растворы которых не проводят электрический ток, называют неэлектролитами.

Почему же растворы электролитов проводят электрический ток?

Шведский учёный Сванте Аррениус, изучая электропроводность растворов различных веществ, пришёл в 1877 г. к выводу, что причиной электропроводности является наличие в растворе ионов, которые образуются при растворении электролита в воде.

Процесс распада электролита на ионы называют электролитической диссоциацией.

С. Аррениус, который придерживался физической теории растворов, не учитывал взаимодействия электролита с водой и считал, что в растворах находятся свободные ионы

**Теория электролитической диссоциации (ТЭД)** была предложена шведским ученым Сванте Аррениусом в 1887 г. Позднее ТЭД развивалась и совершенствовалась. В отличие от него русские химики И.А.Каблуков и В.А.Кистяковский применили к объяснению электролитической диссоциации химическую теорию Д.И.Менделеева и доказали, что при растворении электролита происходит химическое взаимодействие растворённого вещества с водой, которое приводит к образованию гидратов, а затем они диссоциируют на ионы. Они считали, что в растворах находятся не свободные, а гидратированные ионы, «одетые в шубку» из молекул воды.

Сформулируем основные положения теории электролитической диссоциации.

1. Электролиты в растворах самопроизвольно распадаются на ионы под действием молекул растворителя. Такой процесс называется - **электролитической диссоциацией**. Диссоциация также может происходить при плавлении твердых электролитов (термическая диссоциация электролитов).

2. Ионы отличаются от атомов по составу и по свойствам. В водных растворах ионы находятся в гидратированном состоянии. Ионы в гидратированном состоянии отличаются по свойствам от ионов в газообразном состоянии вещества.

3. В растворах или расплавах электролитов ионы движутся хаотично, но при пропускании через раствор или расплав электролита электрического тока, ионы приобретают направленное движение: катионы перемещаются к катоду,

анионы - к аноду. Раствор или расплав электролита является проводником с ионной проводимостью - проводником II рода.

Причиной электролитической диссоциации является интенсивное взаимодействие растворенного вещества с молекулами растворителя (сольватация, гидратация). Именно гидратация ионов препятствует обратному соединению ионов в нейтральные молекулы.

Легче всего диссоциируют вещества с ионной связью, так как они уже состоят из готовых ионов.

При их растворении диполи воды ориентируются противоположно заряженными концами вокруг положительных и отрицательных ионов электролита.

Между ионами электролита и диполями воды возникают силы взаимного притяжения. В результате химическая связь между ионами ослабевает, и происходит переход ионов из кристалла в раствор.

Последовательность процессов, происходящих при диссоциации веществ с ионной связью (солей и щелочей), будет такой:

1) ориентация молекул - диполей воды около ионов кристалла;

2) гидратация (взаимодействие) молекул воды с противоположно заряженными ионами поверхностного слоя кристалла;

3) диссоциация (распад) кристалла электролита на гидратированные ионы.

Упрощённо происходящие процессы можно отразить с помощью следующего уравнения:



Аналогично диссоциируют и электролиты, в молекулах которых - ковалентная полярная связь (например, молекулы

хлороводорода HCl), только в этом случае под влиянием диполей воды происходит превращение ковалентной полярной связи в ионную, и последовательность процессов, происходящих при этом, будет такая:

1) ориентация молекул воды вокруг полюсов молекулы электролита;

2) гидратация (взаимодействие) молекул воды с молекулами электролита;

3) ионизация молекул электролита (превращение ковалентной полярной связи в ионную);

4) диссоциация (распад) молекул электролита на гидратированные ионы.

Уравнение диссоциации соляной кислоты:



## 11.2. Теория «гидратации» Д.И. Менделеева.

### Кристаллогидраты

Растворение твердых веществ в жидкостях большей частью сопровождается поглощением тепла, вследствие чего только что приготовленный раствор имеет более низкую температуру, чем взятая для растворения жидкость.

Некоторые твердые вещества растворяются с выделением тепла. Так, например, при растворении в воде едкого натра, поташа, безводной сернокислой меди происходит заметное повышение температуры.

Выделяется тепло также при растворении некоторых жидкостей и всех газов.

*Количество тепла, поглощающегося (или выделяющегося) при растворении одного моля вещества, называется теплотой растворения этого вещества.*

Теплота растворения имеет отрицательное значение, если при растворении поглощается тепло, и положительное - в случае выделения тепла.

При растворении твердого вещества происходит разрушение его кристаллической решетки и распределение молекул (или ионов) по всей массе растворителя, требующее затраты энергии. Поэтому само по себе растворение должно было бы сопровождаться поглощением тепла. Если же в некоторых случаях наблюдается обратный эффект, то это показывает, что одновременно с растворением происходит какое-то химическое взаимодействие между растворителем и растворяемым веществом, при котором выделяется больше тепла, чем его расходуется на разрушение кристаллической решетки.

Действительно, применяя различные методы исследования, удалось показать, что при растворении многих веществ молекулы их связываются с молекулами растворителя, образуя особого рода соединения, так называемые с о л ь в а т ы (от латинского *solvere* - растворять). В частном случае, когда растворителем является вода, эти соединения называются гидратами, а самый процесс их образования - гидратацией.

Образование сольватов обуславливается полярностью молекул растворяемого вещества, благодаря которой они притягивают к себе полярные молекулы растворителя. Понятно, что сольваты будут тем устойчивее, чем более полярны те и другие молекулы. А так как из обычных растворителей наибольшей полярностью обладают молекулы воды, то практически приходится иметь дело главным образом с гидратами.

Предположение о существовании в водных растворах гидратов было высказано и обосновано в 80-х годах прошлого столетия Менделеевым, который считал, что процесс растворения является не только физическим, как в то время принималось, но и химическим процессом; что вещества, растворяющиеся в воде, могут образовывать с нею различные соединения. Об этом свидетельствует прежде всего изучение теплот растворения. «Если бы растворение состояло в одном изменении физического состояния, то при газах развивалось бы, а при растворении твердых тел поглощалось бы столько тепла, сколько отвечает перемене состояния, в действительности же при растворении газа всегда отделяется большее количество тепла, а для твердых тел поглощается менее тепла, что зависит от того, что при нем совершается акт химического соединения, сопровождающийся отделением теплоты»

Подтверждением химизма процесса растворения является также тот факт, что многие вещества выделяются из водных растворов в виде кристаллов, содержащих так называемую кристаллизационную воду, причем на каждую молекулу растворенного вещества приходится определенное число молекул воды. «Это, - писал Менделеев, - дает повод думать, что и в самых растворах имеются такие же или подобные им соединения растворенных тел с растворителем, только в жидком (и отчасти разложенном) виде».

Действительно, изучая зависимость удельных весов растворов серной кислоты от ее концентрации, Менделеев обнаружил на кривых, выражающих эту зависимость, ряд перегибов, указывающих на существование в растворе определенных соединений серной кислоты с водой.

Аналогичные данные были им получены для растворов хлористого кальция и некоторых других веществ.

Однако позднейшие исследования в этой области полностью подтвердили предположения Менделеева о существовании гидратов в растворах, и его гидратная, или «химическая», теория растворов, расширенная и согласованная с «физической» теорией Вант-Гоффа и Аррениуса, вошла в науку как составная часть общего учения о растворах.

Гидраты - довольно неустойчивые соединения, во многих случаях разлагающиеся уже при выпаривании растворов. Но иногда гидратная вода настолько прочно связана с молекулами растворенного вещества, что при выделении последнего из раствора она входит в состав его кристаллов. Такие кристаллические образования, в построении которых молекулы воды участвуют как самостоятельные единицы, получили название кристаллогидратов, а содержащаяся в них вода - кристаллизационной воды. Особенно легко образуются кристаллогидраты различных солей.

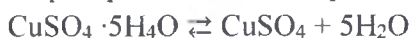
Состав кристаллогидратов принято изображать формулами, показывающими, какое количество кристаллизационной воды содержит кристаллогидрат. Например, кристаллогидрат сернокислой меди (медный купорос), содержащий на одну граммолекулу  $\text{CuSO}_4$  пять граммолекул воды, изображается формулой  $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ ; кристаллогидрат сернокислого натрия (глауберова соль) — формулой  $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$  и т. д.

Прочность связи между веществом и кристаллизационной водой в отдельных кристаллогидратах весьма различна. Многие из них теряют кристаллизационную воду уже при комнатной температуре. Так, например»,

прозрачные кристаллы» обыкновенной «бельевой» соды ( $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ ), если оставить их лежать на воздухе, очень легко «выветриваются», т. е., теряя воду, становятся тусклыми и постепенно рассыпаются в порошок. Для обезвоживания других кристаллогидратов требуется довольно сильное нагревание.

Чтобы выяснить, от чего зависит потеря воды кристаллогидратами, произведем следующий опыт: введем кристаллик медного купороса в торичеллиеву пустоту барометрической трубки. Кристалл тотчас начинает терять воду, и ртуть в трубке опускается до тех пор, пока давление образующегося водяного пара не достигнет определенной величины. Если повысить температуру, то кристалл теряет еще некоторое количество воды, давление пара увеличивается и ртуть опускается ниже. Наоборот, при понижении температуры часть воды снова вступает в соединение с солью, давление пара уменьшается и ртуть поднимается. Таким образом, разложение медного купороса на безводную соль и воду представляет собой обратимый процесс.

В замкнутом пространстве имеется равновесие:



При каждой температуре состоянию равновесия отвечает определенное давление образовавшегося водяного пара, которое называется упругостью пара кристаллогидрата. При повышении температуры равновесие сдвигается в сторону образования безводной соли, как и следует ожидать согласно принципу Ле-Шателье, так как разложение кристаллогидрата сопровождается поглощением тепла; при понижении температуры берет перевес обратная реакция.

Упругость пара различных кристаллогидратов далеко не одинакова. Например, при  $30^\circ\text{C}$  упругость пара глауберовой



соли  $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$  равна 27 мм, медного купороса  $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  - 12,5 мм, а хлористого бария  $\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  - всего 4 мм.

Атмосферный воздух всегда содержит водяные пары, обыкновенно около 60% того количества, которое необходимо для его насыщения. Те кристаллогидраты, упругость пара которых больше давления пара, находящегося в воздухе, постепенно теряют свою воду при обыкновенной температуре, т. е. выветриваются; таковы глауберова соль, сода и др. Кристаллогидраты с меньшей упругостью пара не обнаруживают разложения, а некоторые даже поглощают водяные пары из воздуха. Например, зерненный хлористый кальций  $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  употребляется для осушения газов именно потому, что упругость его пара очень мала и он соединяется с водяным паром, переходя в более богатый водой гидрат  $\text{CaCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ .

Процесс образования гидратов протекает с выделением тепла. При растворении вещества, подвергающегося гидратации, общий тепловой эффект складывается из теплового эффекта собственно растворения и теплового эффекта гидратации. Так как первый из этих процессов эндотермический, а второй экзотермический, то общий тепловой эффект процесса растворения должен равняться алгебраической сумме тепловых эффектов отдельных процессов и может быть как положительным, так и отрицательным. Отсюда следует, что, определив отдельно теплоту растворения и общий тепловой эффект процесса растворения, можно рассчитать и теплоту гидратации.

### 11.3. Сильные и слабые электролиты. Степень электролитической диссоциации

При растворении одних электролитов равновесие диссоциации значительно смещено вправо, в растворах таких электролитов диссоциация происходит практически полностью (сильные электролиты). При растворении других электролитов диссоциация происходит в незначительной мере (слабые электролиты).

С позиций современной электростатической теории сильные электролиты диссоциируют необратимо, а слабые электролиты - обратимо.

Для количественной оценки силы электролита введено понятие степени электролитической диссоциации.

**1. Степень электролитической диссоциации** - отношение количества вещества электролита распавшегося на ионы ( $V_{\text{расп}}$ ) к количеству вещества электролита, поступившего в раствор ( $V_{\text{общ}}$ ):

$$\alpha = \frac{V_{\text{расп}}}{V_{\text{общ}}}$$

где  $\alpha$  - степень ЭД,  $0 < \alpha \leq 1$ .

Степень диссоциации также выражают в процентах, тогда  $0\% < \alpha \leq 100\%$ .

Степень электролитической диссоциации зависит от природы электролита, его концентрации в растворе и температуры. С разбавлением и с повышением температуры степень электролитической диссоциации возрастает.

Оценить силу различных электролитов можно, сравнивая степень их электролитической диссоциации при одинаковых условиях. Электролиты, степень диссоциации которых при  $18^{\circ}\text{C}$  в растворах с концентрацией  $0,1$  моль/л электролита

больше 30% относят к **сильным электролитам**. Это щелочи, большинство солей, некоторые неорганические кислоты ( $\text{HClO}_4$ ,  $\text{HI}$ ,  $\text{HBr}$ ,  $\text{HCl}$ ,  $\text{HNO}_3$ ,  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ). Электролиты, степень диссоциации которых при  $18^\circ\text{C}$  в растворах с концентрацией 0,1 моль/л электролита меньше 3% относят к **слабым электролитам**. Это многие неорганические кислоты:  $\text{H}_2\text{S}$ ,  $\text{HCN}$ ,  $\text{HClO}$ , практически все органические кислоты (например,  $\text{HCOOH}$ ,  $\text{CH}_3\text{COOH}$ ,  $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{COOH}$ ), водный раствор аммиака  $\text{NH}_3\cdot\text{H}_2\text{O}$ , вода. Электролиты, степень диссоциации которых при  $18^\circ\text{C}$  в 0,1М растворах от 3 до 30% относят к **электролитам средней силы**. Это, например, ортофосфорная кислота  $\text{H}_3\text{PO}_4$ , фтороводородная кислота  $\text{HF}$ , азотистая кислота  $\text{HNO}_2$ (табл.11.1).

Таблица 11.1.

**Классификация электролитов по силе**

<b>ЭЛЕКТРОЛИТЫ</b>		
Слабые $\alpha < 3\%$	Средней силы $3\% \leq \alpha \leq 30\%$	Сильные $\alpha > 30\%$
Процесс диссоциации обратим		Процесс диссоциации практически необратим
<p>Многие неорганические кислоты: <math>\text{H}_2\text{S}</math>, <math>\text{HCN}</math>, <math>\text{HClO}</math></p> <p>Практически все органические кислоты. Например, <math>\text{HCOOH}</math>, <math>\text{CH}_3\text{COOH}</math>, <math>\text{CH}_3\text{CH}_2\text{COOH}</math>.</p> <p>Водный раствор аммиака <math>\text{NH}_3\cdot\text{H}_2\text{O}</math></p> <p>Вода <math>\text{H}_2\text{O}</math></p>	<p><math>\text{H}_3\text{PO}_4</math>, <math>\text{H}_2\text{SO}_3</math>, <math>\text{HF}</math></p>	<p>Щелочи</p> <p>Большинство солей.</p> <p>Некоторые неорганические кислоты: <math>\text{HClO}_4</math>, <math>\text{HI}</math>, <math>\text{HBr}</math>, <math>\text{HCl}</math>, <math>\text{HNO}_3</math>, <math>\text{H}_2\text{SO}_4</math>.</p>

**Константа электролитической диссоциации.** Как уже было сказано выше, ЭД слабых электролитов - обратимый процесс. Поэтому силу электролита также можно охарактеризовать с помощью константы химического равновесия процесса диссоциации электролита - константы диссоциации. Так, например, диссоциация уксусной кислоты протекает по уравнению:



характеризуется константой диссоциации:

$$K_1 = \frac{[\text{CH}_3\text{COO}^-][\text{H}^+]}{[\text{CH}_3\text{COO}]} = 1,754 \cdot 10^{-5} (\text{при } 25^\circ \text{C})$$

Зависимость между степенью диссоциации и константой диссоциации слабого электролита определяется **законом разбавления Оствальда**:

$$K = \frac{\alpha^2 c}{1 - \alpha}$$

Константа диссоциации зависит от температуры, но не зависит от концентрации электролита. В этом ее преимущество по сравнению со степенью электролитической диссоциации. Чем больше значение константы диссоциации, тем сильнее электролит.

#### 11.4. Диссоциация кислот, оснований и солей

**Диссоциация кислот.** Согласно теории электролитической диссоциации, кислотами называют вещества, которые в водных растворах образуют в качестве катионов ионы водорода  $\text{H}^+$ . Одноосновная кислота диссоциирует на ионы в одну ступень. Например:



Двухосновные кислоты распадаются на ионы в две ступени:

первая ступень:  $\text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow \text{H}^+ + \text{HSO}_4^-$ ,

вторая ступень:  $\text{HSO}_4^- \rightarrow \text{H}^+ + \text{SO}_4^{2-}$ .

Первая ступень диссоциации, как правило, осуществляется в большей степени, чем вторая. Из уравнений диссоциации видно, что в растворе серной кислоты имеются три вида ионов:  $\text{H}^+$ ,  $\text{HSO}_4^-$  и  $\text{SO}_4^{2-}$ .

Трехосновные кислоты диссоциируют по трем ступеням: по первой ступени в большей степени, чем по второй, а по второй - в большей, чем по третьей. Например, диссоциация фосфорной кислоты протекает по схемам:

первая ступень:  $\text{H}_3\text{PO}_4 \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{H}_2\text{PO}_4^-$  (дигидрофосфат-ион),

вторая ступень:  $\text{H}_2\text{PO}_4^- \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{HPO}_4^{2-}$  (гидрофосфат-ион),

третья ступень:  $\text{HPO}_4^{2-} \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{PO}_4^{3-}$  (фосфат-ион).

Водный раствор фосфорной кислоты содержит ионы водорода  $\text{H}^+$ , дигидрофосфата  $\text{H}_2\text{PO}_4^-$ , гидрофосфата  $\text{HPO}_4^{2-}$  и фосфата  $\text{PO}_4^{3-}$ , причем ионов  $\text{H}_2\text{PO}_4^-$  больше, чем  $\text{HPO}_4^{2-}$ , а последних больше, чем  $\text{PO}_4^{3-}$ . Количество ионов  $\text{PO}_4^{3-}$  ничтожно мало.

**Диссоциация оснований.** По теории электролитической диссоциации основаниями называют вещества, которые в водных растворах в качестве анионов содержат только ионы гидроксидов  $\text{OH}^-$ . Диссоциацию оснований можно выразить, например, следующими уравнениями:



Вещества, которые диссоциируют и как кислоты и как основания, называются амфотерными соединениями или амфолитами. К ним относятся гидроксиды некоторых металлов. Например,  $\text{Al(OH)}_3$ ,  $\text{Zn(OH)}_2$  и др.

$\text{Zn}(\text{OH})_2 \rightleftharpoons \text{Zn}^{2+} + 2\text{OH}^-$  (диссоциация по типу основания),

$\text{H}_2\text{ZnO}_2 \rightleftharpoons 2\text{H}^+ + \text{ZnO}_2^{2-}$  (диссоциация по типу кислоты).

Следовательно, в растворе амфотерного соединения содержатся ионы металла, гидроксил- ионы, ионы водорода и кислотного остатка.

Вода диссоциирует по уравнению



Следовательно, вода также проявляет свойства кислоты, образуя ионы  $\text{H}^+$ , и свойства основания, образуя ионы  $\text{OH}^-$ .

**Диссоциация солей.** Диссоциация нормальной соли. Нормальная соль диссоциирует на ион металла, аммония  $\text{NH}_4^+$  и ион кислотного остатка:



**Диссоциация кислой соли.** В данном случае диссоциация протекает по нескольким ступеням.

Например,  $\text{KHSO}_4$  диссоциирует по двум ступеням:



Как видно, раствор кислой соли содержит катионы водорода (как результат диссоциации по второй ступени) и металла (в отличие от кислоты, содержащей только ионы водорода).

**Диссоциация основной соли** Основные соли - это соли. молекулы которых кроме ионов металла и кислотного остатка, содержат ионы гидроксогруппы. Например, хлорид гидроксомагния  $\text{MgOHCl}$ . Диссоциация этой соли протекает согласно уравнению

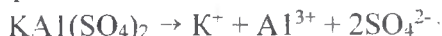
первая ступень:  $\text{MgOHCl} \rightarrow \text{MgOH}^+ + \text{Cl}^-$ ,

вторая ступень:  $\text{MgOH}^+ \rightleftharpoons \text{Mg}^{2+} + \text{OH}^-$ .

Основные соли алюминия: сульфат гидроксиалюминия  $\text{AlOHSO}_4$  и сульфат дигидроксиалюминия  $[\text{Al}(\text{OH})_2]_2\text{SO}_4$ , диссоциируют, как показано ниже:



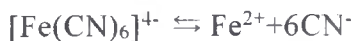
**Диссоциация двойной соли.** Если атомы водорода в многоосновной кислоте замещены атомами двух различных металлов, соль называют двойной. Примеры: алюмокалиевые квасцы  $\text{KAl}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ ; сегнетова соль (тартрат калия-натрия)  $\text{NaKC}_4\text{H}_4\text{O}_6$ , фосфат аммония-натрия  $\text{NH}_4\text{Na}_2\text{PO}_4$ . Диссоциация их протекает по схеме



Как видно, в водном растворе двойной соли содержатся катионы двух металлов или металла и аммония.

**Диссоциация комплексных солей.** При диссоциации комплексных солей образуются простой и комплексный ионы.

Например:



В растворе комплексной соли практически нет отдельных ионов элементов, входящих в комплексный ион. Так, в растворе соли  $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$  нет ионов  $\text{Fe}^{2+}$  и  $\text{CN}^-$ , а есть

сложный комплексный ион  $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$  так как диссоциация по второй ступени протекает незначительно.

**Пример 1.** Назовите вещества и напишите уравнения реакции диссоциации  $\text{H}_2\text{S}$ ,  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ ,  $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$   $\text{AlOHCl}_2$ .

Решение. Слабая сероводородная кислота диссоциирует ступенчато:



Средняя соль нитрат меди растворяется в воде, является сильным электролитом и диссоциирует с образованием положительного иона металла и отрицательного иона кислотного остатка:



Кислая соль гидрофосфат кальция диссоциирует ступенчато:



Однако степень электролитической диссоциации уже по второй ступени очень мала, поэтому раствор кислой соли содержит лишь незначительное число ионов водорода.

Основная соль гидроксохлорид алюминия диссоциирует с образованием основных и кислотных остатков:



Диссоциация ионов основных остатков на ионы металла и гидроксогруппы почти не имеет места.



## Задачи и вопросы для самоконтроля

1. Назовите виды физико-химических процессов, протекающих при растворении веществ.
2. Назовите и кратко охарактеризуйте особенности тепловых эффектов растворения.
3. Назовите важнейшие доказательства правильности гидратной теории растворов и автора этой теории.
4. На конкретных примерах поясните практическое значение гидратной теории.
5. Электролитами называют вещества...
6. Электролитической диссоциацией называется процесс...
7. Причиной электролитической диссоциации является интенсивное...
8. К сильным электролитам относятся, например  
кислоты  
гидроокиси...  
соли...
9. К слабым электролитам относятся, например,  
кислоты...  
гидроокиси...
10. Напишите уравнения электролитической диссоциации  $(\text{NH}_4)_2\text{Fe}(\text{SO}_4)_2$ ,  $\text{H}_2\text{SO}_3$ ,  $\text{NaH}_2\text{PO}_4$ ,  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ .

## ТЕМА 12. ОСОБЕННОСТИ РАСТВОРОВ ЭЛЕКТРОЛИТОВ. ГИДРОЛИЗ СОЛЕЙ

**Опорные слова и выражения:** *Электролиты и неэлектролиты, электролитическая диссоциация, ассоциация катионы и анионы, сольватация, гидратация, сольватация, ион гидроксония, ионно-молекулярные уравнения, правило Бертолле, ионообменные реакции, ионные уравнения, ионное произведение воды, водородный показатель (рН), произведение растворимости, гидролиз, сольволиз, степень гидролиза*

### 12.1. Свойства растворов электролитов. Ионные реакции

Электролитами называются вещества, которые в расплавленном или растворенном состоянии проводят электрический ток.

Предложенная Сванте Аррениусом теория электролитической диссоциации объяснила поведение и многие свойства электролитов. Согласно этой теории молекулы электролита в воде или другой среде, распадаются на ионы - положительные (катионы) и отрицательные (анионы).

Процесс распада вещества на ионы получил название электролитической диссоциации. Для слабых электролитов она протекает обратимо и выражается следующим примерным уравнением:  $KA \rightleftharpoons K^+ + A^-$

К электролитам относятся вещества, в молекулах которых атомы связаны сильно полярной или ионной химической связью.

По современным представлениям электролитическая диссоциация в растворе происходит в результате сложного физико-химического взаимодействия молекул электролита с полярными молекулами растворителя. Взаимодействие ионов с полярными молекулами растворителя называется сольватацией (для водных растворов - гидратацией) ионов (рис.12.1).

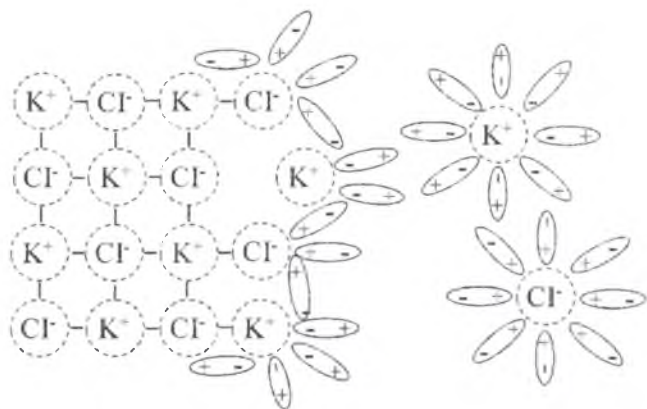
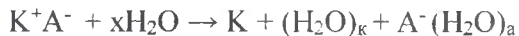


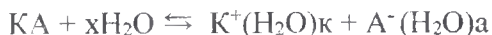
Рис. 12.1. Электролитическая диссоциация полярных молекул

Сольватация приводит к образованию в растворе ассоциаций между ионами (катионами и анионами) и молекулами растворителя. Процесс растворения вещества  $K^+A^-$  в воде, являющегося соединением с типичной ионной связью, может быть записан следующим образом:



твердое жидкий раствор  
вещество растворитель

Электролитическая диссоциация полярных молекул (KA) в растворе происходит вследствие ослабления связи, вызванного действием полярных молекул растворителя:



Ассоциации  $K^+(H_2O)_k$  и  $A^-(H_2O)_a$  представляют собой гидратированные катионы и анионы.

Если в растворе дополнительно могут возникнуть еще и водородные связи между молекулами растворителя и атомом водорода растворенного вещества, то процесс диссоциации протекает еще более эффективно.

С точки зрения теории электролитической диссоциации кислотой называется соединение, диссоциирующее в водном растворе с образованием гидратированных водородных ионов (гидроксоний - ионов) и кислотного остатка:



где  $H_3O^+$  - ион гидроксония. Все общие свойства кислот (кислый вкус, способность изменять окраску индикаторов и т.д.) принадлежат иону гидроксония.

В воде, являющейся растворителем, статистически равномерно распределяются полностью гидратированные катионы и анионы сильного электролита. Электростатическое взаимодействие между ионами ослабляется до минимума большими расстояниями между ними и гидратными оболочками, выполняющими экранирующую роль.

В отличие от сильных электролитов диссоциация слабых электролитов протекает обратимо и устанавливается равновесие.

Количественно процесс диссоциации может быть охарактеризован рядом величин: степенью электролитической диссоциации  $\alpha$ , константой электролитической диссоциации  $K$  и др.

**Ионно - молекулярные уравнения.** Реакции в растворах электролитов, при которых не происходит изменения зарядов

ионов, входящих в соединения, называются ионообменными реакциями.

Правило Бертолле: *равновесие в ионообменных реакциях смещается в сторону образования наименее диссоциированных соединений.*

В соответствии с этим направление реакций ионного обмена определяется следующим эмпирическим правилом: *ионные реакции протекают в сторону образования осадков, газов, слабых электролитов, комплексных ионов.*

Рассмотрим пример нейтрализации сильной кислоты сильным основанием, например:



Процесс представлен в виде молекулярного уравнения. Известно, что как исходные вещества, так и продукты реакции в растворе полностью ионизированы. Поэтому представим процесс в виде полного ионного уравнения:



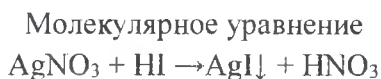
После «сокращения» одинаковых ионов в левой и правой частях уравнения получаем сокращенное ионное уравнение:



Мы видим, что процесс нейтрализации сводится к соединению  $\text{H}^+$  и  $\text{OH}^-$  и образованию воды.

При составлении ионных уравнений следует помнить, что в ионном виде записываются только сильные электролиты. Слабые электролиты, твердые вещества и газы записываются в их молекулярном виде.

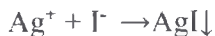
Далее рассмотрим реакцию осаждения. Смешаем водные растворы  $\text{AgNO}_3$  и  $\text{HI}$ :



Полное ионное уравнение



Сокращенное ионное уравнение



Процесс осаждения сводится к взаимодействию только  $\text{Ag}^+$  и  $\text{I}^-$  и образованию нерастворимого в воде  $\text{AgI}$ .

Чтобы узнать способно ли интересующее нас вещество растворяться в воде, необходимо воспользоваться таблицей нерастворимости (табл. 12.1).

Рассмотрим третий тип реакций, в результате которой образуется летучее соединение. Это реакции взаимодействия карбонатов, сульфитов или сульфидов с кислотами. Например,

Молекулярное уравнение



Полное ионное уравнение



Сокращенное ионное уравнение



Таблица 12.1

Растворимость кислот, солей и оснований в воде

Ионы	H	NH <sub>4</sub>	K <sup>+</sup>	Na <sup>+</sup>	Ag	Ba <sup>2+</sup>	Ca <sup>2+</sup>	Mg <sup>2+</sup>	Mn <sup>2+</sup>	Zn <sup>2+</sup>
	+	+			+	+	+	+	+	+
OH <sup>-</sup>		P	P	P	Н	P	М	М	Н	Н
NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	P	P	P	P	P	P	P	P	P	P
F <sup>-</sup>	P	P	P	P	P	М	Н	М	P	М
Cl <sup>-</sup>	P	P	P	P	Н	P	P	P	P	P
Br <sup>-</sup>	P	P	P	P	Н	P	P	P	P	P
I <sup>-</sup>	P	P	P	P	Н	P	P	P	P	P
S <sup>2-</sup>	P	P	P	P	Н	Н	Н	Н	Н	Н
SO <sub>3</sub> <sup>2-</sup>	P	P	P	P	М	М	М	М	Н	М
SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	P	P	P	P	М	Н	М	P	P	P
CO <sub>3</sub> <sup>2-</sup>	P	P	P	P	Н	Н	Н	Н	Н	Н
SiO <sub>3</sub> <sup>2-</sup>	Н	-	P	P	Н	Н	Н	Н	Н	Н

$\text{PO}_4^{3-}$	P	P	P	P	H	H	H	H	H	H
$\text{CH}_3\text{COO}^-$	P	P	P	P	P	P	P	P	P	P

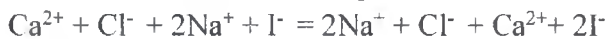
Ионы	$\text{Ni}^{2+}$	$\text{Sn}^{2+}$	$\text{Pb}^{2+}$	$\text{Cu}^{2+}$	$\text{Hg}^{2+}$	$\text{Hg}_2^{2+}$	$\text{Fe}^{2+}$	$\text{Fe}^{3+}$	$\text{Al}^{3+}$	$\text{Cr}^{3+}$
$\text{OH}^-$	H	H	H	H	-	-	H	H	H	H
$\text{NO}_3^-$	P	P	P	P	P	-	P	P	P	P
$\text{F}^-$	P	P	M	P	-	M	M	H	M	M
$\text{Cl}^-$	P	P	M	P	P	H	P	P	P	P
$\text{Br}^-$	P	P	M	P	P	H	P	P	P	P
$\text{I}^-$	P	P	H	H	H	H	P	-	P	P
$\text{S}^{2-}$	H	H	H	H	H	H	H	H	-	-
$\text{SO}_3^{2-}$	H	-	H	H	-	-	M	-	-	-
$\text{SO}_4^{2-}$	P	P	H	P	P	M	P	P	P	P
$\text{CO}_3^{2-}$	H	H	H	-	-	H	H	-	-	-
$\text{SiO}_3^{2-}$	H	-	H	-	-	-	H	-	-	-
$\text{PO}_4^{3-}$	H	H	H	H	H	H	H	H	H	H
$\text{CH}_3\text{COO}^-$	P	P	P	P	P	M	P	P	P	P

При смешении некоторых растворов ионных соединений, взаимодействия между ними может и не происходить, например

Молекулярное уравнение



Полное ионное уравнение



Сокращенное ионное уравнение отсутствует.

Итак, подводя итог, отметим, что химические превращения наблюдаются в случаях, если соблюдается одно из следующих условий:

- образование неэлектролита. В качестве неэлектролита может выступить вода.
- образование осадка.
- выделение газа.
- образование слабого электролита, например уксусной кислоты.
- перенос одного или нескольких электронов. Это реализуется в окислительно - восстановительных реакциях.
- образование или разрыв одной или нескольких ковалентных связей.

## 12.2. Понятие о произведении растворимости

Закон действующих масс применим как к гомогенным, так и к гетерогенным системам. Рассмотрим гетерогенные системы, например, насыщенные растворы, соприкасающиеся с осадком того или иного вещества.

Рассмотрим системы, в которых контактируют осадок и раствор того или иного вещества. Насыщенный раствор и осадок отделены друг от друга поверхностью раздела и являются фазами гетерогенной системы.

При соприкосновении с водой какого-либо малорастворимого электролита, например, сульфата бария  $BaSO_4$ , ионы  $Ba^{2+}$  и  $SO_4^{2-}$  под действием диполей воды переходят с поверхности кристаллов в раствор. Одновременно начнется и обратный процесс - осаждение  $BaSO_4$ , ионы  $Ba^{2+}$  и  $SO_4^{2-}$  в растворе могут сталкиваться с поверхностью



кристаллов  $BaSO_4$  и осаждаться (выделяться) под влиянием притяжения других ионов. Постепенно скорость растворения вещества уменьшается, а скорость противоположного процесса - осаждения - увеличивается, что и приводит к состоянию динамического равновесия, при котором число ионов  $Ba^{2+}$  и  $SO_4^{2-}$ , уходящих в единицу времени с поверхности твердой фазы, равно числу ионов, возвращающихся на эту поверхность. Таким образом получается насыщенный раствор сульфата бария, в котором больше не наблюдается ни уменьшения количества твердой фазы, ни накопления ионов  $Ba^{2+}$  и  $SO_4^{2-}$ .

К насыщенному раствору, как равновесной системе, применим закон действующих масс. Если скорость растворения  $v_1$  показывает число ионов  $Ba^{2+}$  и  $SO_4^{2-}$ , уходящих за определенное время с поверхности твердой фазы в раствор, то скорость должна быть прямо пропорциональна числу этих ионов на единице поверхности. Однако при уменьшении общего количества твердой фазы (в процессе растворения) расположение ионов на ее поверхности остается неизменным. Поэтому можно допустить, что скорость растворения твердой фазы остается постоянной и равной некоторой величине  $K_1$ :  $v_1 = K_1$ .

Скорость противоположного процесса - осаждения -  $v_2$  определяется числом столкновений ионов  $Ba^{2+}$  и  $SO_4^{2-}$  с единицей поверхности кристаллов  $BaSO_4$  за то же время. Очевидно, она будет тем больше, чем выше концентрация ионов  $Ba^{2+}$  и  $SO_4^{2-}$  в растворе. Отсюда  $v_2 = K_2[Ba^{2+}][SO_4^{2-}]$ , величина постоянная при неизменной температуре.

Но в насыщенном растворе скорости обоих процессов равны:  $v_1 = v_2$ .

Поэтому можно написать:

$$K_2[\text{Ba}^{2+}][\text{SO}_4^{2-}] = K_1 \text{ или } [\text{Ba}^{2+}][\text{SO}_4^{2-}] = K_1 / K_2$$

Отношение двух постоянных величин  $K_1 / K_2$  - величина постоянная, которую принято обозначать  $\text{ПР}_{(\text{BaSO}_4)}$ .

Величина  $\text{ПР}$  количественно характеризует свойство малорастворимого электролита растворяться и называется произведением растворимости. Отсюда следует правило: как бы не изменялись концентрации отдельных ионов в насыщенном растворе малорастворимого электролита, произведение их (при неизменной температуре) остается постоянной величиной.

В общем случае малорастворимый электролит диссоциирует по уравнению:



Тогда правило произведения растворимости получает такое математическое выражение:

$$[\text{K}^{m+}]^n[\text{A}^{n-}]^m = \text{ПР}_{(\text{K}_n\text{A}_m)}$$

где  $[\text{K}^{m+}]$  и  $[\text{A}^{n-}]$  - равновесные концентрации катионов и анионов, образующихся при диссоциации электролита  $\text{K}_n\text{A}_m$ ;  $n$  и  $m$  степени, в которые необходимо возвести концентрации ионов.

Например:  $\text{ПР}_{(\text{Ba}_3(\text{PO}_4)_2)} = [\text{Ba}^{2+}]^3[\text{PO}_4^{3-}]^2$

По степени насыщения различают растворы ненасыщенные, насыщенные и перенасыщенные.

Для ненасыщенного раствора  $\text{ПР}_{(\text{Ba}_3(\text{PO}_4)_2)} > [\text{Ba}^{2+}]^3[\text{PO}_4^{3-}]^2$ .

Для насыщенного раствора  $\text{ПР}_{(\text{Ba}_3(\text{PO}_4)_2)} = [\text{Ba}^{2+}]^3[\text{PO}_4^{3-}]^2$ .

Для перенасыщенного раствора  $\text{ПР}_{(\text{Ba}_3(\text{PO}_4)_2)} < [\text{Ba}^{2+}]^3[\text{PO}_4^{3-}]^2$ .

Численные величины  $\text{ПР}$  некоторых малорастворимых электролитов приводятся в специальных таблицах, для

сравнение растворимости мало растворимых электролитов используют значения ПР.

Например:  $ПР_{(AgCl)} = 1,78 \cdot 10^{-10}$ , а  $ПР_{AgI} = 8,3 \cdot 10^{-17}$

Растворимость  $AgCl$  больше чем  $AgI$  ( $1,78 \cdot 10^{-10} > 8,3 \cdot 10^{-17}$ )

**Вычисление произведения растворимости малорастворимого электролита по его растворимости.**  
Зная растворимость какого-либо малорастворимого электролита, можно вычислить его произведение растворимости, а по значению произведения растворимости электролита - растворимость этого электролита в воде и в растворе, содержащем одноименный ион.

Для вычисления произведения растворимости данного электролита по известной растворимости его следует:

- 1) составить схему диссоциации электролита, произведение растворимости которого нужно вычислить;
- 2) выразить произведение растворимости электролита через произведение концентраций его ионов;
- 3) вычислить растворимость вещества в моль/дм<sup>3</sup>;
- 4) пользуясь уравнением диссоциации и значением растворимости, полученной по п. 3, вычислить равновесную концентрацию каждого иона;
- 5) подставить значение концентрации ионов, найденной по п. 4, в выражение произведения растворимости (п. 2) и произвести необходимые вычисления.

**Пример 1.** Вычислить произведение растворимости  $CaCO_3$ , если при  $20^\circ C$  в 1 л насыщенного раствора содержится 6,9 мг =  $6,9 \cdot 10^{-3}$  г  $CaCO_3$ .

Решение.

1. Уравнение диссоциации



2. Выражение произведения растворимости

$$ПР = [Ca^{2+}] [CO_3^{2-}]$$

3. Для вычисления растворимости  $CaCO_3$  (в моль/дм<sup>3</sup>) находим значение 1 моля  $CaCO_3$ : он равен 100,09 г. Отсюда растворимость  $CaCO_3$  равна

$$\frac{6,9 \cdot 10^{-5}}{100,09} = 6,9 \cdot 10^{-5} \text{ моль/дм}^3$$

1. При диссоциации каждого моля  $CaCO_3$  образуется 1 г-ион  $Ca^{2+}$  и 1 г-ион  $CO_3^{2-}$ . Следовательно, ионы  $Ca^{2+}$  и  $CO_3^{2-}$  находятся в растворе в одинаковой концентрации, равной растворимости соли:

$$[Ca^{2+}] = 6,9 \cdot 10^{-5} \text{ г-ион/дм}^3 \text{ и } [CO_3^{2-}] = 6,9 \cdot 10^{-5} \text{ г-ион/дм}^3$$

2. Подставив значение концентраций ионов  $Ca^{2+}$  и  $CO_3^{2-}$  в выражение произведения растворимости, получим

$$ПР_{CaCO_3} = 6,9 \cdot 10^{-5} \cdot 6,9 \cdot 10^{-5} = 47,61 \cdot 10^{-10} = 4,8 \cdot 10^{-9}$$

**Вычисление растворимости электролита в воде по известному произведению растворимости.** Чтобы произвести соответствующие расчеты, следует:

1) составить уравнение диссоциации вещества, растворимость которого требуется вычислить;

2) выразить произведение растворимости вещества через произведение концентраций его ионов;

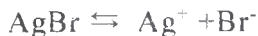
обозначить растворимость вещества через  $x$  моль/дм<sup>3</sup>;

3) пользуясь уравнением диссоциации вещества, вычислить равновесную концентрацию каждого иона его;

4) подставить найденное в (п. 4) значение концентраций ионов в выражение произведения растворимости (п. 2) и произвести вычисления.

**Пример 1.** Вычислить растворимость  $AgBr$  в мг/дм<sup>3</sup>, если известно, что  $ПР_{(AgBr)}$  равно  $5,3 \cdot 10^{-13}$ .

**Решение.** Уравнение диссоциации



Обозначим растворимость  $\text{AgBr}$  через  $x$  моль/дм<sup>3</sup>.

Концентрация ионов  $\text{Ag}^+$  равна концентрации ионов  $\text{Br}^-$ , т.е.

$$[\text{Ag}^+] = [\text{Br}^-]$$

Произведение растворимости

$$\text{ПР}_{(\text{AgBr})} = [\text{Ag}^+] \cdot [\text{Br}^-]$$

Так как в растворе происходит полная диссоциация растворенной соли, концентрация каждого иона равна концентрации соли, т.е. ее растворимости в моль/дм<sup>3</sup>:

$$[\text{Ag}^+] = x \quad \text{и} \quad [\text{Br}^-] = x$$

Подставляем эти значения в выражение произведения растворимости

$$\text{ПР}_{(\text{AgBr})} = x \cdot x = x^2$$

Так как по условию задачи

$$\text{ПР}_{(\text{AgBr})} = 5,3 \cdot 10^{-13}, \quad \text{то} \quad 5,3 \cdot 10^{-13} = x^2$$

Решаем полученное уравнение и вычисляем растворимость в моль/дм<sup>3</sup> и растворимость  $\text{AgBr}$  в миллиграммах на 1 дм<sup>3</sup>:

$$5,3 \cdot 10^{-13} = x^2; \quad x = \text{моль/дм}^3$$

Итак, в 1 дм<sup>3</sup> насыщенного раствора растворено  $7,3 \cdot 10^{-7}$  моль, поскольку 1 моль  $\text{AgBr}$  равен 187,8 г, растворимость  $\text{AgBr}$  составляет

$$187,8 \cdot 7,3 \cdot 10^{-7} = 1,37 \cdot 10^{-4} \text{ г/см}^3 = 0,14 \text{ мг/дм}^3.$$

**Пример 2.** Вычислить растворимость  $\text{Mg}(\text{OH})_2$  в мг/дм<sup>3</sup>, если

$$\text{ПР}_{\text{Mg}(\text{OH})_2} \text{ равно } 6,0 \cdot 10^{-10}.$$

Решение.

Уравнение диссоциации



Выражение произведения растворимости

$$IP_{Mg(OH)_2} = [Mg^{2+}] [OH^-]^2$$

Обозначив растворимость  $Mg(OH)_2$  через  $x$  моль/дм<sup>3</sup>, получаем

$$[Mg^{2+}] = x \text{ и } [OH^-] = 2x$$

Подставляем эти значения в выражение произведения растворимости

$$\text{Отсюда } IP_{Mg(OH)_2} = x \cdot x^2 = x^3$$

$$4x^3 = 6,0 \cdot 10^{-10} \quad x^3 = 1,5 \cdot 10^{-10}$$

$$x = \sqrt[3]{1,5 \cdot 10^{-10}} = \sqrt[3]{150 \cdot 10^{-12}} = 5,31 \cdot 10^{-4}$$

Итак, растворимость  $Mg(OH)_2$  равна  $5,31 \cdot 10^{-4}$  моль/дм<sup>3</sup>. Так как 1 моль  $Mg(OH)_2$  равен 58,33, растворимость  $Mg(OH)_2$  составляет:  $58,33 \cdot 5,31 \cdot 10^{-4} = 310 \cdot 10^{-4} = 31,0 \cdot 10^{-3}$  г/дм<sup>3</sup> = 31,0 мг/дм<sup>3</sup>

Для более точного вычисления произведений растворимости следовало бы пользоваться не концентрациями ионов малорастворимого электролита, а их активностями, так как в растворе электролита действуют межйонные силы. Если учитывать эти силы, то выражение  $IP$  для того же сульфата бария приобретает иной вид:

$$IP_{(BaSO_4)} = a(Ba^{2+}) \cdot a(SO_4^{2-})$$

### 12.3. Электролитическая диссоциация воды. Водородный показатель

Процесс электролитической диссоциации воды протекает в две стадии:

образование водородных ионов и гидроксид-ионов:



гидратация водородного иона с образованием гидроксония-иона:



Первая стадия этого процесса протекает с поглощением тепла, вторая - с выделением его значительного количества. Поэтому практически все ионы водорода гидратированы и диссоциация воды должна изображаться следующим уравнением:



При 22°C степень электролитической диссоциации воды равна  $1,8 \cdot 10^{-9}$ , то есть из 555 000 000 молекул воды диссоциирует одна. Следовательно, вода - очень слабый электролит, и для описания процесса ее диссоциации применим закон действующих масс:

$$K = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+] \cdot [\text{H}^+]}{[\text{H}_2\text{O}]^2}$$

где  $K$  - константа диссоциации воды. Последнюю уравнению можно написать в следующем виде:

$$[\text{H}_3\text{O}^+] \cdot [\text{OH}^-] = K \cdot [\text{H}_2\text{O}]^2$$

Так как  $[\text{H}_2\text{O}] = \text{const}$ , то получим:

$$[\text{H}_3\text{O}^+][\text{OH}^-] = K_w.$$

**Постоянная  $K_w$  называется ионным произведением воды.**

В 1 л воды, массу которой можно принять равной 1000 г, находится  $1000 \text{ г} / 18 \text{ г} = 55,5$  моль вещества (ее молярная концентрация). Следовательно, при 22 °C концентрации ионов гидроксония и гидроксид-ионов равны:  $[\text{H}_3\text{O}^+][\text{OH}^-] = 55,5 \cdot 1,8 \cdot 10^{-9} = 1,000 \cdot 10^{-7}$  г- ион/л.

Величина  $K_w$  возрастает с повышением температуры, так как при этом увеличивается степень электролитической диссоциации:  $\alpha$ . При комнатной температуре принимают округленное значение ионного произведения воды  $10^{-14}$ .

**Водородный показатель.** Водные растворы различных соединений могут, давать кислую, щелочную или нейтральную реакцию. Реакция среды зависит от соотношения концентраций ионов гидроксония и гидроксид-ионов в растворе.

Если концентрации этих ионов равны между собой, то есть  $[H_3O^+] = [OH^-]$ , то реакция среды нейтральная. Следовательно, вода принадлежит к типичным амфотерным соединениям, совмещающим кислотные и основные свойства, выраженные в одинаковой степени.

Если концентрация ионов гидроксония больше концентрации гидроксид-ионов, то есть  $[H_3O^+] > [OH^-]$ , то реакция среды становится кислой. Кислотность тем выше, чем больше концентрация ионов гидроксония. Если наоборот, концентрация ионов гидроксония меньше концентрации гидроксид-ионов, то есть  $[H_3O^+] < [OH^-]$ , то реакция среды становится щелочной. Следовательно, по значению концентрации этих ионов можно количественно охарактеризовать реакцию среды.

Кислотность или основность раствора можно выразить, взяв вместо концентрации ионов водорода ее десятичный логарифм. Чтобы избавиться от отрицательной степени в значении концентрации ионов водорода, предложено пользоваться отрицательным значением логарифма величины  $[H^+]$ , названным водородным показателем или рН:

$$pH = - \lg[H^+];$$
$$[H^+] = 10^{-pH}$$

В практике принимается  $K_w = 10^{-14}$  (22 °C), отсюда  $[H^+]$

=



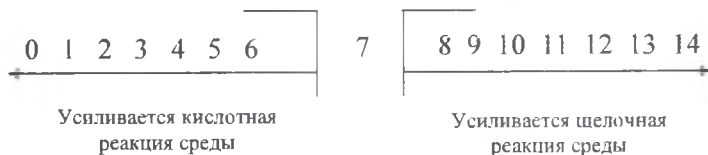
$10^{-7}$  г- ион/л и  $pH = 7$ . Соотношения между реакцией среды, концентрациями ионов и значением водородного показателя получаются следующие:

Нейтральная среда  $[H_3O^+] = [OH^-] = 10^{-7}$  г- ион/л,  $pH = 7$ .

Кислотная среда  $[H_3O^+] > [OH^-] > 10^{-7}$  г- ион/л,  $pH < 7$ .

Щелочная среда  $[H_3O^+] < [OH^-] < 10^{-7}$  г- ион/л,  $pH > 7$ .

Это можно представить в виде схемы:



#### 12.4. Гидролиз солей. Константы гидролиза и степень гидролиза

Гидролиз - процесс обменного разложения соединений водой. Гидролизу подвергаются органические и неорганические соединения, распадаясь на ионы.

Среди неорганических веществ гидролиз характерен для растворимых солей, образованных:

- слабой кислотой и сильным основанием (гидролиз по аниону);
- сильной кислотой и слабым основанием (по катиону);
- слабой кислотой и слабым основанием (по катиону и аниону).

Соли, образованные сильными кислотами и основаниями, гидролизу не подвергаются.

Гидролиз солей протекает в два этапа:

- диссоциация - распад веществ на ионы (катионы и анионы);

- взаимодействие ионов с молекулами воды и образование нового вещества.

Конечным продуктом гидролиза солей является слабый электролит - кислота или основание.

В зависимости от природы соли и связи с ионами воды выделяют гидролиз:

- по катиону - реакция обратима, катионы связываются с анионом воды;
- по аниону - реакция обратима, анионы связываются с катионом воды;
- по катиону и аниону - реакция необратима, с водой связываются и катионы, и анионы.

Ниже приведены типы гидролиза солей:

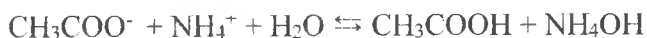
гидролиз по катиону  $pH < 7$



гидролиз по аниону  $pH > 7$



гидролиз по катиону и аниону  $pH = 7$



Большинство органических веществ - белки, углеводы, жиры, галогеналканы, сложные эфиры - подвергаются гидролизу частично и зачастую требуют дополнительных условий. Например, галогеналканы гидролизуются в щелочной среде, а жиры - при нагревании и под действием кислот. Гидролиз органических веществ протекает

необратимо. Слабые электролиты, образованные при гидролизе солей, практически не распадаются на ионы.

**Константа гидролиза.** Гидролиз характеризуется двумя величинами:

**степень гидролиза** - количественным отношением распавшихся молекул ( $C_{\text{гидр}}$ ) к общему количеству молекул электролита

$$(C_{\text{общ}}): \alpha = (C_{\text{гидр}}/C_{\text{общ}}) \cdot 100 \%;$$

**константой** - равновесием реакции.

Константа гидролиза подчиняется закону действующих масс: скорость реакции прямо пропорциональна произведению концентрации реагентов. Соответственно, вычислить константу равновесия можно по следующей формуле:

$$K = [K^+][A^-]/[KA],$$

где:  $[K^+]$  - концентрация катионов;  $[A^-]$  - концентрация анионов;  $[KA]$  - концентрация начального соединения.

Значение константы гидролиза некоторых веществ можно найти в таблице 12.2.

Таблица 12.2.

Константы гидролиза некоторых веществ

<i>Название</i>	<i>Формула</i>	<i>Значение константы</i>
Муравьиная кислота	HCOOH	$1,77 \cdot 10^{-4}$
Уксусная кислота	CH <sub>3</sub> COOH	$1,74 \cdot 10^{-5}$
Ортокремниевая	H <sub>4</sub> SiO <sub>4</sub>	$1,6 \cdot 10^{-10}$
Азотистая кислота	HNO <sub>2</sub>	$4,0 \cdot 10^{-4}$
Фосфорная кислота	H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>	$7,52 \cdot 10^{-3}$
Сероводородная кислота	H <sub>2</sub> S	$6,0 \cdot 10^{-8}$
Сернистая кислота	H <sub>2</sub> SO <sub>3</sub>	$1,58 \cdot 10^{-2}$
Серная кислота	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	$1,0 \cdot 10^3$
Фтороводородная кислота	HF	$6,61 \cdot 10^{-4}$

Хлорноватистая кислота	$\text{HClO}$	$5,01 \cdot 10^{-8}$
Гидроксид натрия	$\text{NaOH}$	1,5
Гидроксид калия	$\text{KOH}$	2,9
Гидроксид магния	$\text{Mg(OH)}_2$	$2,5 \cdot 10^{-3}$
Гидроксид кальция	$\text{Ca(OH)}_2$	$4,3 \cdot 10^{-2}$
Гидроксид стронция	$\text{Sr(OH)}_2$	0,15
Гидроксид бария	$\text{Ba(OH)}_2$	0,23
Гидроксид меди (II)	$\text{Cu(OH)}_2$	$3,4 \cdot 10^{-7}$
Гидроксид цинка	$\text{Zn(OH)}_2$	$1,3 \cdot 10^{-5}$
Гидроксид железа (III)	$\text{Fe(OH)}_3$	$4,8 \cdot 10^{-11}$

Величины зависят друг от друга. Чем выше значение константы, тем сильнее электролит распадается на ионы. Взаимосвязь величин выражает формула  $K = C \cdot h^2$ , где  $C$  - концентрация соли в растворе,  $h$  - степень гидролиза.

### Задачи и вопросы для самоконтроля

1. Произведением растворимости труднорастворимых веществ называют...

2. Для ненасыщенного раствора  $\text{BaSO}_4$  выражение ПР имеет вид...

3. Для насыщенного раствора  $\text{Pb}_3(\text{PO}_4)_2$  выражение ПР имеет вид...

4.  $\text{ПР}_{(\text{CdS})} = 7,9 \cdot 10^{-27}$ ,  $\text{ПР}_{(\text{CuS})} = 6,3 \cdot 10^{-36}$ . Менее растворимым является...

5.  $\text{ПР}_{(\text{FeS})} = 3,2 \cdot 10^{-18}$ . Рассчитайте растворимость  $\text{FeS}$  моль/дм<sup>3</sup> и г/дм<sup>3</sup>.

6. Растворимость  $\text{AgCl}$  равна  $1,2 \cdot 10^{-5}$  моль/дм<sup>3</sup>. Рассчитайте  $\text{ПР}_{(\text{AgCl})}$ .

7. Какова среда раствора если  $\text{pH} = 3$ ?

8. В воду ( $\text{pH}=7$ ) добавили кислоты. Увеличится или уменьшится  $\text{pH}$  раствора при этом?

9. В воду ( $\text{pH} = 7$ ) добавили раствор щелочи. Как изменится  $\text{pH}$  раствора при этом?

10. Напишите уравнения реакции гидролиза в молекулярно ионной форме солей  $\text{CrCl}_3$ ,  $\text{CH}_3\text{COONa}$ ,  $\text{CH}_3\text{COONH}_4$ . Какая среда будет в водных растворах этих солей?

11. Запишите уравнения гидролиза солей и определите среду водных растворов ( $\text{pH}$ ) и тип гидролиза:  $\text{Na}_2\text{SiO}_3$ ,  $\text{AlCl}_3$ ,  $\text{K}_2\text{S}$ .

## МОДУЛЬ 5. ОКИСЛИТЕЛЬНО-ВОССТАНОВИТЕЛЬНЫЕ РЕАКЦИИ

### ТЕМА 13. ОКИСЛИТЕЛЬНО-ВОССТАНОВИТЕЛЬНЫЕ РЕАКЦИИ

#### Опорные слова и выражения:

*Электроотрицательность, степень окисления, валентность, окислительно-восстановительный потенциал, уравнения Нернста, окислитель, восстановитель, окисленная форма, восстановленная форма, окислительно-восстановительные реакции, внутримолекулярные окислительно-восстановительные реакции, межмолекулярные окислительно-восстановительные реакции, восстановитель, реакции диспропорционирования, типы окислительно-восстановительных реакций*

#### 13.1. Валентность химических элементов и степень окисления

*Электроотрицательность (ЭО)  $\chi$  (хи)* - величина, характеризующая способность атома элемента притягивать к себе электроны при образовании химической связи с другими атомами.

Современное понятие об электроотрицательности атомов введено американским учёным Лайнусом Полингом в 1932 году. Теоретическое определение электроотрицательности было разработано позднее. Американский физик Роберт Малликен предложил рассчитывать электроотрицательность как полусумму потенциала ионизации и сродства к электрону:

$$\chi_{\text{М}} = I + A_e/2,$$

где  $I$  - потенциал ионизации,  $A_e$  - энергия сродства к электрону.

Помимо шкалы Малликена, описанной выше, существует более 20 - ти различных других шкал электроотрицательности (в основу расчёта значений которых положены разные свойства веществ), среди которых шкала Л. Полинга (основана на энергии связи при образовании сложного вещества из простых), шкала Олреда - Рохова (основана на электростатической силе, действующей на внешний электрон) и др.

В настоящее время существует много способов, позволяющих количественно оценить величину электроотрицательности атома. Значения электроотрицательностей элементов, рассчитанные разными способами, как правило, не совпадают даже при введении поправочных коэффициентов. Однако общие тенденции в изменении  $\chi$  по Периодической системе сохраняются. Проиллюстрировать это можно, сравнив две наиболее широко используемые шкалы - по Полингу и по Олреду - Рохову (жирным шрифтом выделены значения ЭО по шкале Полинга, курсивом - по шкале Олреда - Рохова; s - элементы выделены розовым цветом, p - элементы - жёлтым, d - элементы - зелёным, f - элементы - голубым) (табл.13.1).

Правильно объясняясь, элементу запрещено приписывать постоянную электроотрицательность. Электроотрицательность атома зависит от многих факторов, в частности, от валентного состояния атома, формальной степени окисления, типа соединения, координационного числа, природы лигандов, составляющих окружение атома в молекулярной системе, и от некоторых других.

Таблица 13.1.

Шкалы значения электроотрицательностей элементов - по  
Полингу и по Олреду - Рохову

<b>H</b> 2,2 -								<b>He</b> -
<b>Li</b> 0,98 0,97	<b>Be</b> 1,57 1,47	<b>B</b> 2,04 2,01	<b>C</b> 2,55 2,50	<b>N</b> 3,0 3,07	<b>O</b> 3,44 3,50	<b>F</b> 3,98 4,10	<b>Ne</b> -	
<b>Na</b> 0,9 1,01	<b>Mg</b> 1,31 1,23	<b>Al</b> 1,61 1,47	<b>Si</b> 1,90 1,74	<b>P</b> 2,19 2,06	<b>S</b> 2,58 2,44	<b>Cl</b> 3,16 2,83	<b>Ar</b> -	
<b>K</b> 0,82 0,91	<b>Ca</b> 1,00 1,04	<b>Ga</b> 1,81 1,67	<b>Ge</b> 2,01 2,01	<b>As</b> 2,18 2,20	<b>Se</b> 2,55 2,43	<b>Br</b> 2,96 2,74	<b>Kr</b> -	
<b>Rb</b> 0,82 0,89	<b>Sr</b> 0,95 0,99	<b>In</b> 1,78 1,49	<b>Sn</b> 1,96 1,72	<b>Sb</b> 2,05 1,82	<b>Te</b> 2,1 2,01	<b>I</b> 2,66 2,21	<b>Xe</b> 2,6 -	
<b>Cs</b> 0,79 0,86	<b>Ba</b> 0,89 0,97	<b>Tl</b> 1,8 1,44	<b>Pb</b> 2,33 1,35	<b>Bi</b> 2,02 1,67	<b>Po</b> 2,0 1,76	<b>At</b> 2,2 1,96	<b>Rn</b> -	

<b>Sc</b> 1,36 1,20	<b>Ti</b> 1,54 1,52	<b>V</b> 1,63 1,43	<b>Cr</b> 1,66 1,36	<b>Mn</b> 1,55 1,60	<b>Fe</b> 1,83 1,64	<b>Co</b> 1,88 1,70	<b>Ni</b> 1,91 1,73	<b>Cu</b> 1,9 1,75	<b>Zn</b> 1,65 1,66
<b>Y</b> 1,22 1,11	<b>Zr</b> 1,33 1,22	<b>Nb</b> 1,6 1,39	<b>Mo</b> 2,16 1,30	<b>Tc</b> 1,9 1,36	<b>Ru</b> 2,2 1,42	<b>Rh</b> 2,23 1,43	<b>Pd</b> 2,20 1,51	<b>Ag</b> 1,93 1,40	<b>Cd</b> 1,69 1,46
<b>La</b> 1,10 1,03	<b>Hf</b> 1,3 1,23	<b>Ta</b> 1,5 1,33	<b>W</b> 2,36 1,40	<b>Re</b> 1,9 1,46	<b>Os</b> 2,2 1,52	<b>Ir</b> 2,30 1,35	<b>Pt</b> 2,28 1,44	<b>Au</b> 2,54 1,42	<b>Hg</b> 2,00 1,44

<b>Ce</b> 1,12 1,06	<b>Pr</b> 1,13 1,07	<b>Nd</b> 1,14 1,07	<b>Pm</b> -	<b>Sm</b> 1,17 1,07	<b>Eu</b> -	<b>Gd</b> 1,20 1,11	<b>Tb</b> -	<b>Dy</b> 1,22 1,10	<b>Ho</b> 1,23 1,10	<b>Er</b> 1,24 1,11	<b>Tm</b> 1,25 1,11	<b>Yb</b> -	<b>Lu</b> 1,27 1,14
<b>Th</b> 1,3 1,11	<b>Pa</b> 1,5 1,14	<b>U</b> 1,33 1,22	<b>Np</b> 1,36 1,22	<b>Pu</b> 1,28 1,22	<b>Am</b> 1,3 -	<b>Cm</b> 1,3 -	<b>Bk</b> 1,3 -	<b>Cf</b> 1,3 -	<b>Es</b> 1,3 -	<b>Fm</b> 1,3 -	<b>Md</b> 1,3 -	<b>No</b> 1,3 -	<b>Lr</b> 1,3 -



Электроотрицательность связана с окислительно-восстановительной активностью элемента. Соответственно, чем больше электроотрицательность элемента, тем сильнее его окислительные свойства.

Чем более приближена электронная оболочка данного атома к электронной оболочке инертного газа, тем выше его электроотрицательность. Иными словами, в периодах по мере заполнения внешнего энергетического уровня электронами (то есть слева направо) электроотрицательность возрастает, так как возрастает номер группы и количество электронов на внешнем энергетическом уровне.

Чем дальше оказываются валентные электроны от ядра, тем слабее они удерживаются и тем ниже способность атома притягивать к себе дополнительные электроны. Таким образом, в группах электроотрицательность возрастает с уменьшением атомного радиуса, то есть снизу вверх. Элементом с наибольшей электроотрицательностью является фтор, а с наименьшей - цезий. Типичные неметаллы, таким образом, имеют высокие значения электроотрицательности, а типичные металлы - низкие.

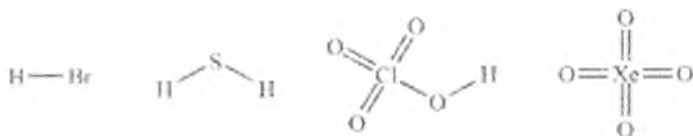
**Валентность химических элементов.** Валентность характеризует способность атомов данного химического элемента к образованию химических связей.

Валентность определяет число химических связей, которыми атом связан с другими атомами в молекуле.

Ранее валентность определяли как число атомов одновалентного элемента, с которым соединяется один атом данного элемента. Так, водород считается одновалентным элементом. В молекуле HBr атом брома соединяется с одним атомом водорода, а атом серы в молекуле H<sub>2</sub>S - с двумя атома водорода. Следовательно, бром в HBr одновалентен, а сера

в  $\text{H}_2\text{S}$  двухвалентна. Значения валентности для различных элементов могут изменяться от одного до восьми. Так, в хлорной кислоте  $\text{HClO}_4$  элемент водород - одновалентный, кислород - двухвалентный, хлор - семивалентный. В молекуле оксида ксенона  $\text{XeO}_4$  валентность ксенона достигает значения восемь. Все

это наглядно демонстрируют следующие структурные формулы, в которых показан порядок связи атомов в молекуле друг с другом в соответствии с их валентностями (причем каждой единице валентности отвечает один валентный штрих):



В настоящее время под *валентностью* понимают число электронных пар, которыми данный атом связан с другими атомами.

*Валентность (или ковалентность)* определяется числом ковалентных связей, образуемых данным атомом в соединении. При этом учитываются как ковалентные связи, образованные по донорно- акцепторному механизму.

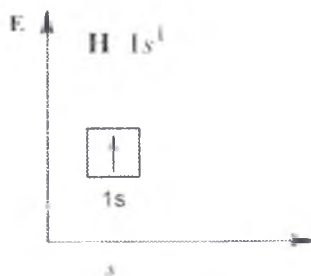
Валентность не имеет знака. Поскольку существует два механизма образования ковалентной связи (механизм спаривания электронов и донорно - акцепторный механизм), то валентные возможности атомов зависят от:

- числа неспаренных электронов в данном атоме;
- от наличия вакантных атомных орбиталей во внешнем уровне;
- от числа неподеленных электронных пар.

Валентность элементов первого периода не может превышать I, валентность элементов второго периода не может превышать IV. Начиная с третьего периода валентность элементов может увеличиваться до VIII (например,  $\text{XeO}_4$ ) в соответствии с номером группы, в которой находится элемент.

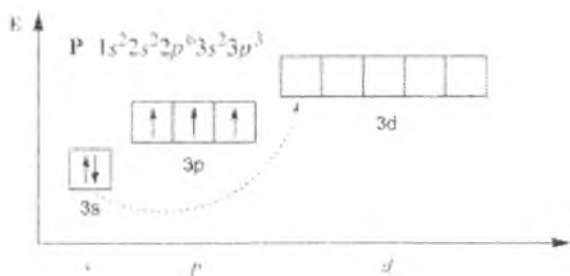
Рассмотрим, например, валентные возможности атомов ряда элементов.

Атом водорода имеет единственный валентный электрон, что отражает электронная формула  $1s^1$  или графическая формула:

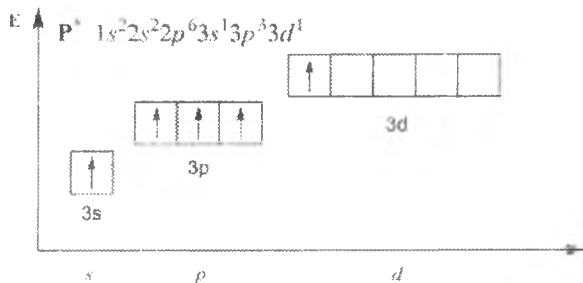


За счет этого неспаренного электрона атом водорода может образовать только одну ковалентную связь с каким-либо другим атомом по механизму спаривания (или обобществления) электронов. Другие валентные возможности у атома водорода отсутствуют. Поэтому водород проявляет единственную валентность, равную I.

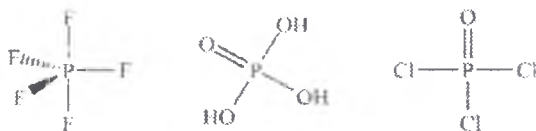
Элемент фосфор находится в третьем периоде, в главной подгруппе пятой группы. Электронная конфигурация его валентных электронов  $3s^23p^3$  или



Являясь аналогом азота, фосфор также может проявлять валентности I, II, III и IV. Но так как для элементов третьего периода доступны вакантные 3d- орбитали, атом фосфора может перейти в возбужденное состояние, переведя один из s- электронов на d- подуровень:



Таким образом, атом фосфора может образовать пять ковалентных связей по обменному механизму. Максимальную валентность V фосфор проявляет в молекулах  $PF_5$ ,  $H_3PO_4$ ,  $POCl_3$  и др.:



**Степень окисления** - это условный заряд атома в соединении в предположении, что все связи в этом

соединении ионные (т.е. все связывающие электронные пары полностью смещены к атому более электроотрицательного элемента).

Другими словами, степень окисления - это число, которое показывает, сколько электронов отдал (заряд «+») или принял (заряд «-») атом при образовании химической связи с другим атомом.

В отличие от валентности, степень окисления имеет знак - она может быть отрицательной, нулевой или положительной. Для подсчета степеней окисления атомов в соединении имеется ряд простых правил:

Степень окисления элемента в составе простого вещества принимается равной нулю. Если вещество находится в атомарном состоянии, то степень окисления его атомов также равна нулю.

Ряд элементов проявляют в соединениях постоянную степень окисления. Среди них фтор (-1), щелочные металлы (+1), щелочно-земельные металлы, бериллий, магний и цинк (+2), алюминий (+3).

- Кислород, как правило, проявляет степень окисления -2 за исключением пероксидов  $H_2O_2$  (-1), супероксидов  $MO_2$  (-1/2), озонидов  $M^I O_3$ ,  $M^{II}(O_3)_2$  (-1/3) и фторида кислорода  $OF_2$  (+2).
- Водород в соединении с металлами (в гидридах) проявляет степень окисления -1, а в соединениях с неметаллами, как правило, +1 (кроме  $SiH_4$ ,  $B_2H_6$ ).
- Алгебраическая сумма степеней окисления всех атомов в молекуле должна быть равной нулю, а в сложном ионе - заряду этого иона.

Высшая положительная степень окисления равна, как правило, номеру группы элемента в периодической системе.

Так, сера (элемент VIA группы), проявляет высшую степень окисления +6, азот (элемент V группы) - высшую степень окисления +5, марганец - переходный элемент VIIБ группы - высшую степень окисления +7. Это правило не распространяется на элементы побочной подгруппы первой группы, степени окисления которых обычно превышают +1, а также на элементы побочной подгруппы VIII группы. Также не проявляют своих высших степеней окисления, равных номеру группы, элементы кислород и фтор.

**Низшая отрицательная степень окисления** для элементов- неметаллов определяется вычитанием номера группы из числа 8.

Так, сера (элемент VIA группы), проявляет низшую степень окисления -2, азот (элемент V группы) - низшую степень окисления -3.

На основании приведенных выше правил можно найти степень окисления элемента в любом веществе.

### **13.2. Окислительно- восстановительные реакции**

Окислительно- восстановительные реакции (ОВР) - это реакции, при протекании которых происходит изменение степени окисления химических элементов, входящих в состав реагентов.

**Окисление** потеря электронов, т.е. повышение степени окисления.

**Окислитель** присоединяет электроны, сам восстанавливается, понижает свою степень окисления.

**Восстановление** приобретение электронов, т.е. понижение степени окисления.

**Восстановитель** отдает электроны, сам окисляется, повышает свою степень окисления.

*Число электронов, отдаваемых восстановителем, равно числу электронов, присоединяемых окислителем.*

**Окислителями** являются вещества, содержащие элемент, который может приобретать более низкую степень окисления, чем в данном веществе. Например,  $\text{Fe}^{+3}$  является окислителем в составе  $\text{FeCl}_3$ , так как существует  $\text{Fe}^{+2}$  в составе  $\text{FeCl}_2$ .

**Восстановителями** являются вещества, содержащие элемент, который может проявлять более высокую степень окисления. Например,  $\text{Fe}^{+2}$  в составе  $\text{FeCl}_2$  является восстановителем, так как существует  $\text{Fe}^{+3}$  в составе  $\text{FeCl}_3$ .

В промежуточной степени окисления элемент может выступать как в роли окислителя, так и восстановителя. Например, сера (IV) в составе  $\text{SO}_3^{2-}$  окислитель, так как существует сера S (0) в простом веществе, и, в других обстоятельствах - окислитель, так как существует S (VI) в составе  $\text{SO}_3$ .

Для составления уравнений окислительно - восстановительных реакций используют два метода подбора коэффициентов: электронного баланса и электронно - ионного баланса.

Для реакций, протекающих в водном растворе, предпочтителен метод электронно - ионного баланса. Этим методом составляются уравнения реакций окисления и восстановления реально существующих в растворе ионов (например,  $\text{MnO}_4^{2-}$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ ) и молекул (например,  $\text{H}_2\text{S}$ ,  $\text{SO}_2$ ,  $\text{H}_2\text{O}_2$ ).

Молекулы растворителя (вода) или ионы среды ( $\text{H}^+$ ,  $\text{OH}^-$ ) также могут участвовать в процессе окисления - восстановления.

Среда должна учитываться при составлении уравнений ОВР в соответствии со следующими правилами:

В кислой среде при составлении уравнений полуреакций можно использовать ионы  $\text{H}^+$  и молекулы  $\text{H}_2\text{O}$ .

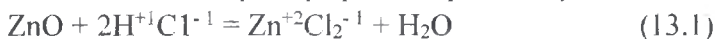
В щелочной - молекулы  $\text{H}_2\text{O}$  и ион  $\text{OH}^-$ .

В нейтральной среде в левой части уравнения полуреакции пишут только молекулы воды, а в правой как ионы  $\text{H}^+$ , так и  $\text{OH}^-$ .

### 13.3. Типы реакций окисления-восстановления

Существуют различные классификации химических реакций. К одной из них относится такие, при которых вещества, вступающие во взаимодействие друг с другом (или само вещество) меняют степени окисления элементов.

В качестве примера рассмотрим две реакции:



В реакции (13.1) участвуют цинк и соляная кислота. Цинк и водород меняют свои степени окисления, хлор оставляет свою степень окисления неизменной:



А в реакции (13.2), (реакция нейтрализации), хлор, водород, калий, и кислород не меняют свои степени окисления:  $\text{Cl}^{-1} = \text{Cl}^{-1}$ ,  $\text{H}^{+1} = \text{H}^{+1}$ ,  $\text{K}^{+1} = \text{K}^{+1}$ ,  $\text{O}^{-2} = \text{O}^{-2}$ ; Реакция (13.1) относится к окислительно-восстановительной, а реакция (13.2) принадлежит к другому типу.



Химические реакции, которые осуществляются с изменением степени окисления элементов, называются *окислительно-восстановительными*.

Для того чтобы определить окислительно-восстановительную реакцию необходимо установить степени окисления элементов в левой и в правой части уравнения. Для этого требуется знать, как определить степень окисления того или иного элемента.

В случае реакции (13.1) элементы Zn и H меняют свои состояния, теряя или приобретая электроны. Цинк, отдавая 2 электрона, переходит в ионное состояние - становится катионом  $Zn^{2+}$ . В данном случае происходит процесс восстановления и цинк окисляется. Водород приобретает 2 электрона, проявляет окислительные свойства, сам в процессе реакции восстанавливается.

**Определение степени окисления элементов.** Степень окисления элементов в его соединениях определяется, исходя из положения, что общий суммарный заряд степеней окисления всех элементов данного соединения равен нулю. Например, в соединении  $H_3PO_4$  степени окисления у водорода +1, у фосфора +5, у кислорода - 2; Составив математическое уравнение определим, что в сумме число частиц (атомов или ионов) составят заряд равный нулю:  $(+1) \times 3 + (+5) + (-2) \times 4 = 0$

Но в данном примере уже заданы степени окисления элементов. Каким же образом можно определить степень окисления серы, например, в соединении тиосульфат натрия  $Na_2S_2O_3$ , или марганца в соединении перманганат калия -  $KMnO_4$ ? Для этого необходимо знать постоянные степени окисления ряда элементов. Они имеют следующие значения:

- 1) Элементы I группы периодической системы (в том числе водород в соединении с неметаллами) +1;
- 2) Элементы II группы периодической системы +2;
- 3) Элементы III группы периодической системы +3;
- 4) Кислород (кроме в соединении со фтором или в перекисных соединениях) - 2;

Исходя из этих постоянных значений степеней окисления (для натрия и кислорода) определим степень окисления серы в соединении  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ . Поскольку суммарный заряд всех степеней окисления элементов, состав которых отражает данная формула соединения, равен нулю, то обозначив неизвестный заряд у серы «2X» (поскольку в формуле два атома серы), составим следующее математическое равенство:

$$(+1) \times 2 + 2X + (-2) \times 3 = 0$$

Решая это уравнение относительно 2x, получим  $2X = (-1) \times 2 + (+2) \times 3$  или  $X = [(-2) + (+6)] : 2 = +2$ ; Следовательно, степень окисления серы в соединении  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  равна (+2). Но неужели всегда будет необходимо пользоваться таким неудобным методом для определения степеней окисления тех или иных элементов в соединениях? Конечно же не всегда. К примеру, для бинарных соединений: оксидов, сульфидов, нитридов и т.д., можно пользоваться для определения степеней окисления так называемым методом «крест - на - крест». Допустим, дана формула соединения: оксид титана -  $\text{Ti}_2\text{O}_3$ . Используя простой математический анализ, исходя из того, что степень окисления кислорода нам известна и равна (- 2):  $\text{Ti}_2\text{O}_3$ , нетрудно установить, что степень окисления у титана будет равна (+3). Или, к примеру, в соединении метан  $\text{CH}_4$  известно, что степень окисления водорода равна (+1), тогда не составляет труда определить степень окисления углерода. Она будет

соответствовать в формуле этого соединения (- 4). Так же, пользуясь методом «крест - на - крест», не сложно установить, что если дана следующая формула соединения  $\text{Cr}_4\text{Si}_3$ , то степень окисления хрома в неё равна (+3), а кремния (- 4).

Для солей так же это не предоставляется затруднительным. Причём не имеет значения, дана или средняя соль или кислая соль. В данных случаях необходимо исходить из солеобразующей кислоты. К примеру, дана соль нитрат натрия ( $\text{NaNO}_3$ ). Известно, что она является производной азотной кислоты ( $\text{HNO}_3$ ), а в этом соединении степень окисления азота равна (+5), следовательно, и в её соли - нитрате натрия, степень окисления азота так же равна (+5). Гидрокарбонат натрия ( $\text{NaHCO}_3$ ) является кислой солью угольной кислоты ( $\text{H}_2\text{CO}_3$ ). Так же, как и в кислоте, степень окисления углерода в этой соли будет равна (+4).

Следует отметить то обстоятельство, что степени окисления в соединениях: металлах и неметаллах (при составлении уравнения электронного баланса) равны нулю:  $\text{K}^0$ ,  $\text{Ca}^0$ ,  $\text{Al}^0$ ,  $\text{H}_2^0$ ,  $\text{Cl}_2^0$ ,  $\text{N}_2^0$ . В качестве примера приведём степени окисления наиболее типичных элементов. (табл.13.2).

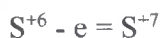
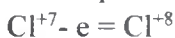
Таблица 13.2.

Степени окисления наиболее типичных элементов

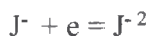
Щелочны е металлы	Щелочно- земельные металлы	C	Si	N	S	O	Cl, Br, I	F	H
							+7		
					+6				
				+5			+5		
		+4	+4	+4	+4				

				+3			+3		
	+2	+2		+2		+2			
+1				+1			+1		+1
0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
						-1	-1	-1	-1
						-2	-2		
				-3					
		-4	-4						

Только окислителями являются вещества, имеющие максимальную, как правило положительную, степень окисления, например:  $\text{KCl}^{+7}\text{O}_4$ ,  $\text{H}_2\text{S}^{+6}\text{O}_4$ ,  $\text{K}_2\text{Cr}^{+6}\text{O}_4$ ,  $\text{HN}^{+5}\text{O}_3$ ,  $\text{KMn}^{+7}\text{O}_4$ . Это легко доказать. Если бы данные соединения могли быть восстановителями, то в данных состояниях они должны были бы отдавать электроны:



Но элементы хлор и сера не могут существовать с такими степенями окисления. Аналогичным образом, только восстановителями являются вещества, имеющие минимальную, как правило, отрицательную степень окисления, например:  $\text{H}_2\text{S}^{-2}$ ,  $\text{HJ}$ ,  $\text{N}^{-3}\text{H}_3$ . В процессе окислительно-восстановительных реакций такие соединения не могут быть окислителями, поскольку им пришлось бы присоединять электроны:



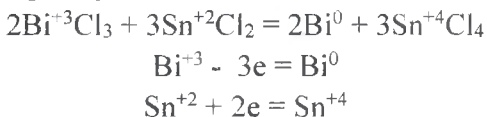
Но для серы и йода ионы с такими степенями окисления не характерны. Элементы с промежуточными степенями окисления, например  $\text{N}^{+1}$ ,  $\text{N}^{+4}$ ,  $\text{S}^{+4}$ ,  $\text{Cl}^{+3}$ ,  $\text{C}^{+2}$  могут проявлять как окислительные, так и восстановительные свойства.

## Типы окислительно-восстановительных реакций.

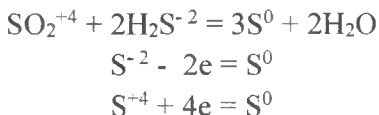
Существует четыре типа окислительно - восстановительных реакций.

1) *Межмолекулярные* окислительно-восстановительные реакции.

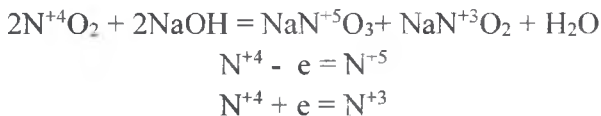
Наиболее часто встречающийся тип реакций. При данных реакциях изменяются степени окисления элементов в разных молекулах, например:



2) Разновидностью межмолекулярных окислительно - восстановительных реакций является реакция *конпропорционирования*, в которой окислителем и восстановителем являются атомы одного и того же элемента: в данной реакции два атома одного элемента различными степенями окисления образуют один атом с иной степенью окисления:

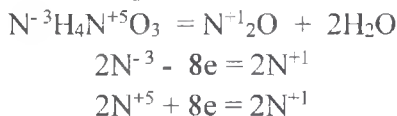


3) Реакции *диспропорционирования* осуществляются в случае, если окислителем и восстановителем являются атомы одного и того же элемента, или один атом элемента с одной степенью окисления образует соединение с двумя степенями окисления:



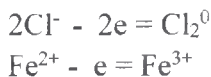
4) *Внутримолекулярные* окислительно - восстановительные реакции происходят в случаях, когда атом

- окислитель и атом - восстановитель находятся в составе одного вещества, например:

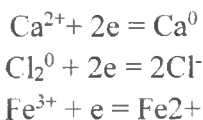


### 13.4. Составление уравнений окислительно-восстановительных реакций

**Механизм окислительно - восстановительных реакций.** Окислительно- восстановительные реакции осуществляются за счет перехода электронов от атомов одного элемента к другому. Если атом или молекула теряет электроны, то такой процесс называется окислением, а данный атом является восстановителем, например:  $\text{Al}^0 - 3\text{e} = \text{Al}^{3+}$



В данных примерах  $\text{Al}^0$ ,  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{Fe}^{2+}$  являются восстановителями, а процессы их превращения в соединения  $\text{Al}^{3+}$ ,  $\text{Cl}_2^0$ ,  $\text{Fe}^{3+}$  называются окислительными. Если атом или молекула приобретают электроны, то такой процесс называется восстановлением, а данный атом является окислителем, например:

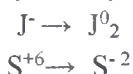


*Окислителями*, как правило, являются неметаллы ( $\text{S}$ ,  $\text{Cl}_2$ ,  $\text{F}_2$ ,  $\text{O}_2$ ) или соединения металлов, имеющих максимальную степень окисления ( $\text{Mn}^{-7}$ ,  $\text{Cr}^{+6}$ ,  $\text{Fe}^{-3}$ ). *Восстановителями* являются металлы ( $\text{K}$ ,  $\text{Ca}$ ,  $\text{Al}$ ) или соединения неметаллов, имеющих минимальную степень окисления ( $\text{S}^{-2}$ ,  $\text{Cl}^{-1}$ ,  $\text{N}^{-3}$ ,  $\text{P}^{-3}$ );

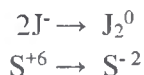
Окислительно - восстановительные уравнения отличаются от молекулярных уравнений других реакций сложностью подбора коэффициентов перед реагентами и продуктами реакции. Для этого используют *метод электронного баланса*, либо метод электронно - ионных уравнений (иногда последний называют «метод полуреакций»). В качестве примера составления уравнений окислительно-восстановительных реакций рассмотрим процесс, при котором концентрированная серная кислота ( $H_2SO_4$ ) вступит во взаимодействие с йодистым водородом (HI):



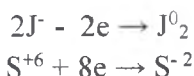
Прежде всего, установим, что степень окисления йода в йодистом водороде равна (- 1), а серы в серной кислоте: (+6). В процессе реакции йод (- 1) будет окисляться до молекулярного состояния, а сера (+6) восстанавливаться до степени окисления (- 2) - сероводорода:



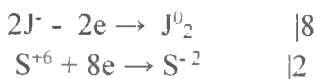
Чтобы составить уравнение *электронного баланса* необходимо учесть, что количество частиц атомов в левой и в правой частях полуреакций должно быть одинаковой



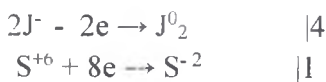
Далее необходимо определить количество электронов, принявших участие в реакции:



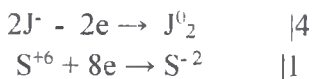
Установив вертикальную черту, справа данной схемы полуреакции, определим коэффициенты реакции:



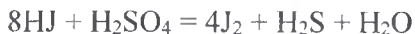
Сократив на «2», получим окончательные значения коэффициентов:



Подведем под данной схемой полуреакции горизонтальную черту и суммируем участвующее в реакции количество частиц атомов:



После этого необходимо расставить коэффициенты в уравнении реакции. Подставив полученные значения коэффициентов в молекулярное уравнение, приведем его к данному виду:



Подсчитав количество атомов водорода в левой и правой частях уравнения, убедимся в необходимости коррекции коэффициента «4» перед водой, получим полное уравнение:



Данное уравнение можно составить, используя метод электронно-ионного баланса. В этом случае отпадает необходимость в коррекции коэффициента перед молекулами воды. Уравнение составляется на основе диссоциации ионов соединений, участвующих в реакции: Например, диссоциация серной кислоты приводит к тому, что образуются два протона водорода и сульфат-анион:





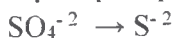
Аналогичным образом можно записать диссоциацию иодистого водорода и сероводорода:



$I_2$  не диссоциирует. Так же практически не диссоциирует  $H_2O$ . Составление уравнения методом полуреакции по йоду остается такой же:



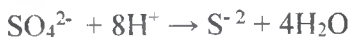
Полуреакция по атомам серы приобретет следующую форму:



Поскольку в правой части полуреакции недостает четыре атома кислорода, то это количество необходимо сбалансировать за счет воды:



Тогда в левой части полуреакции необходимо компенсировать атомы водорода за счет протонов (т.к. реакция среды кислая):



Подсчитав количество переходящих электронов, получим полную запись уравнения по методу полуреакций:



Суммируя обе полуреакции, получим уравнение электронного баланса:



Из данной записи следует, что метод электронно - ионного уравнения дает более полную картину окислительно - восстановительной реакции, чем метод электронного баланса.

Количество электронов, участвующих в процессе, совпадает при обоих методах баланса, но в последнем случае как бы «автоматически» устанавливается количество протонов и молекул воды, участвующих в окислительно-восстановительном процессе.

Разберем несколько конкретных случаев окислительно-восстановительных реакций, которые можно составить *методом электронно-ионного баланса*. Некоторые окислительно-восстановительные процессы осуществляются при участии щелочной среды, например:



В данной реакции восстановителем является хромит-ион ( $\text{CrO}_2^-$ ), который окисляется до хромат-иона ( $\text{CrO}_4^{2-}$ ). Окислитель - бром ( $\text{Br}_2^0$ ) восстанавливается до бромид-иона ( $\text{Br}^-$ ):



Поскольку реакция происходит в щелочной среде, то первую полуреакцию необходимо составить с учетом гидроксид-ионов ( $\text{OH}^-$ ):

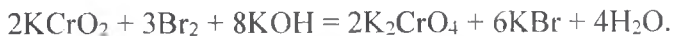


Вторую полуреакцию составляем уже известным способом:



После этого необходимо окончательно расставить коэффициенты в уравнении реакции и

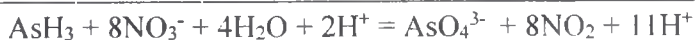
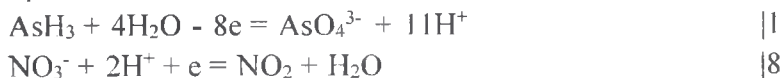
полностью молекулярное уравнение данного окислительно-восстановительного процесса примет вид:



В ряде случаев в окислительно-восстановительной реакции участвуют одновременно и недиссоциируемые вещества. Например:



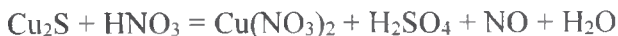
Тогда *метод полуреакций* составляется с учетом данного процесса:



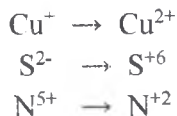
Молекулярное уравнение примет вид:



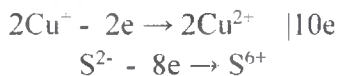
Окислительно-восстановительные реакции иногда сопровождаются одновременным процессом окисления-восстановления нескольких веществ. Например, в реакции с сульфидом меди взаимодействует концентрированная азотная кислота:



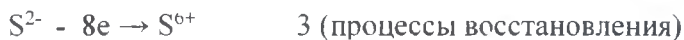
В окислительно-восстановительном процессе участвуют атомы меди, серы и азота. При составлении уравнения методом полуреакций необходимо учитывать стадии данного процесса:



В данной ситуации необходимо объединить в одну стадию окислительные и восстановительные процессы:

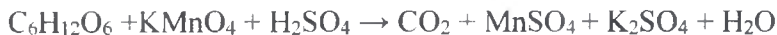


При котором окислительно-восстановительная полуреакция примет вид:



В итоге молекулярное уравнение реакции примет вид:  
 $3\text{Cu}_2\text{S} + 22\text{HNO}_3 = 6\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 + 3\text{H}_2\text{SO}_4 + 10\text{NO} + 8\text{H}_2\text{O}$ .

Особое внимание следует уделить окислительно-восстановительным реакциям с участием органических веществ. Например, при окислении глюкозы перманганатом калия в кислой среде происходит следующая реакция:



При составлении баланса методом полуреакции превращения глюкозы учитывается отсутствие её диссоциации, но коррекцию количества атомов водорода осуществляется за счет протонов и молекул воды:



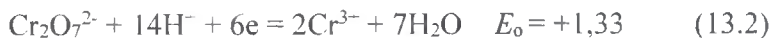
Полуреакция с участием перманганата калия примет вид:



В итоге получим следующую схему окислительно-восстановительного процесса:



окислителями являются  $K_2Cr_2O_7$  и  $Cl_2$ . Их стандартные окислительно-восстановительные потенциалы соответственно равны:



У хлора стандартный электродный потенциал выше, следовательно, в стандартных условиях он является более сильным окислителем, чем дихромат калия. Соответственно в смеси веществ (13.1) при стандартных условиях должна идти реакция:



Уравнения (13.2) и (13.3) называют уравнениями полуреакций.

Если разность стандартных восстановительных потенциалов невелика (не более  $\approx 0,3V$ ), направление окислительно-восстановительной реакции можно изменить, изменяя концентрации веществ и температуру.

При изменении концентрации и температуры величина окислительно-восстановительного потенциала определяется уравнением Нернста

$$E = E_0 + \frac{RT}{nF} \cdot \ln \frac{K [\text{окисленная форма}]}{K [\text{восстановленная форма}]} \quad (13.5)$$

где  $R$  - газовая постоянная,  $8,314$  Дж/моль.  $T$  - температура,  $K$ ,  $n$  - число электронов, принимающих участие в полуреакции.

Например, для полуреакции (13.2) для стандартной температуры  $298$  К и с переходом от натурального логарифма к десятичному уравнение Нернста будет иметь вид

$$E = 1,33 + (0.059/6) \lg \frac{K [H^+]^{14} [Cr_2O_7^{2-}]}{[Cr^{3+}]^2} \quad (13.6)$$

восстановительные реакции протекают самопроизвольно, если разность стандартных электродных потенциалов окислителя и восстановителя, или э.д.с. окислительно-восстановительной реакции  $\Delta E > 0$ .

По известному значению  $\Delta E_0$  можно вычислить  $\Delta G_0$  и константу равновесия  $K$  окислительно-восстановительной реакции

$$\Delta G_0 = -mF\Delta E_0 = -RT \ln K_p$$

где  $m$  - наименьшее общее кратное числа отданных и принятых в реакции электронов.

$$\Delta E = (RT/mF) \ln K_p \quad (13.7)$$

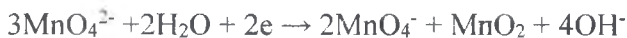
На окислительную способность реагентов влияет рН среды. Особенно наглядно это видно на примере окислительных свойств перманганат - иона (табл.13.3).

Таблица 13.3

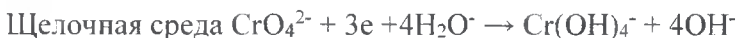
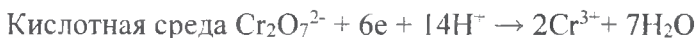
Окислительные свойства перманганат - иона.

Реакция	Внешний вид	Потенциал
Кислая среда		
$MnO_4^- + 8H^+ + 5e \rightarrow Mn^{2+} + 4H_2O$	(бесцветный или слабо розовый)	$E_0 = + 1,51 \text{ В}$
$MnO_4^- + 4H^+ + 3e \rightarrow MnO_2 + 2H_2O$	(бурый раствор или осадок) или	$E_0 = + 1,69 \text{ В}$
Нейтральная среда		
$MnO_4^- + 2H_2O + 3e \rightarrow MnO_2 + 4OH^-$	(бурый раствор или осадок)	$E_0 = + 0,60 \text{ В}$
Щелочная среда		
$MnO_4^- + e \rightarrow MnO_4^{2-}$	(зеленый раствор)	$E_0 = + 0,56 \text{ В}$

Манганат ион  $MnO_4^{2-}$  неустойчив и легко диспропорционирует



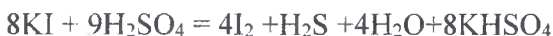
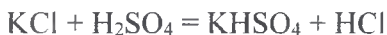
Для соединений хрома (VI) среда мало влияет на степень окисления продуктов, но вследствие амфотерности гидроксида хрома (III) оказывает влияние на их состав



Окислительные свойства галогенов ослабевают в ряду  $F_2 > Cl_2 > Br_2 > I_2$ :

$F_2 + 2e = 2F^-$	$E_0 = +2,87B$
$Cl_2 + 2e = 2Cl^-$	$E_0 = +1,36B$
$Br_2 + 2e = 2Br^-$	$E_0 = +1,06B$
$I_2 + 2e = 2I^-$	$E_0 = +0,54B$

Наглядно это проявляется в реакции кристаллических солей галогенидов с концентрированной серной кислотой.



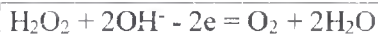
В случае бромида идут обе реакции.

Убедиться в образовании галогенов можно по окраске бензольного слоя.

Пероксид водорода  $H_2O_2$  проявляет как окислительные, так и восстановительные свойства. В зависимости от среды ОВР с его участием можно представить в виде следующих полуреакций:

Окислитель:	$H_2O_2 + 2H^+ + 2e = 2H_2O$	$E_0 = +1,77$
	$H_2O_2 + 2e = 2OH^-$	$E_0 = 0,94$
Восстановитель:	$H_2O_2 - 2e = O_2 + 2H^+$	$E_0 = -0,68$





$$E_0 = +0,15$$

Например, пероксид водорода в щелочной среде окисляет Cr(III) до Cr(VI)  $2[\text{Cr}(\text{OH})_4]^- + 3\text{H}_2\text{O}_2 + 2\text{OH}^- = 2\text{CrO}_4^{2-} + 8\text{H}_2\text{O}$  и образуется желтый раствор хромата.

В сильно кислой среде под действием дихромата идет окисление пероксида водорода.



В некоторых случаях, действие пероксида водорода на дихромат приводит к образованию различных пероксокомплексов, устойчивых только в органической фазе. Например, в кислой среде образуются голубого цвета соединения состава



Образующееся перекисное соединение экстрагируется в органический слой, окрашивая его в синий цвет. Эту реакцию используют в аналитической химии для обнаружения хрома (VI).

### 13.6. Роль окислительно-восстановительных реакций в природе и технике

Окислительно-восстановительные реакции играют важную роль в природе и технике. В качестве примеров окислительно-восстановительных процессов, протекающих в природных биологических системах, можно привести реакцию фотосинтеза у растений и процессы дыхания у животных и человека. Процессы горения топлива, протекающие в топках парогенераторов тепловых электростанций и в двигателях внутреннего сгорания, являются примером окислительно-восстановительных реакций.

Окислительно - восстановительные реакции самые распространенные и играют большую роль в природе и технике. Они являются основой жизни на Земле, так как с ними связаны дыхание и обмен веществ в живых организмах, гниение и брожение, фотосинтез в зеленых частях растений и нервная деятельность человека и животных. Их можно наблюдать при сгорании топлива, в процессах коррозии металлов и при электролизе. Они лежат в основе металлургических процессов и круговорота элементов в природе. С их помощью получают аммиак, щелочи, азотную, соляную и серную кислоты и многие другие ценные продукты. Благодаря окислительно- восстановительным реакциям происходит превращение химической энергии в электрическую в гальванических элементах и аккумуляторах. Они широко используются в мероприятиях по охране природы.

Окисление - восстановление - один из важнейших процессов природы. 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 др., играющие важную роль при контроле производственных процессов и выполнении научных исследований.

Окислительно - восстановительные реакции играют огромную роль в природе и технике. Без этих реакций невозможна жизнь, потому что дыхание, обмен веществ, синтез растениями клетчатки из углекислого газа и воды - все это окислительно - восстановительные процессы.

В технике с помощью реакций этого типа получают такие важные вещества как аммиак ( $\text{NH}_3$ ), серную ( $\text{H}_2\text{SO}_4$ ) и соляную ( $\text{HCl}$ ) кислоты и многие другие продукты. Вся металлургия основана на восстановлении металлов из их соединений - руд.

**Применение окислителей.** Существует большой выбор соединений, применяемых в качестве окислителей: перманганат калия, хромовый ангидрид и хромовая смесь, азотная кислота, двуокись свинца и двуокись селена, тетраацетат свинца, перекись водорода, хлорное железо и многие другие. Направление и интенсивность действия окислителя на органические соединения зависят от характера окисляемого вещества, природы окислителя, температуры, pH среды и т.д. Так, например, при окислении анилина хромовой кислотой образуется хинон, перманганатом калия в кислой среде - анилиновый черный, перманганатом калия в нейтральной или щелочной среде - азобензол и нитробензол.; Окисление проводится в большинстве случаев в водной или уксуснокислой среде. При определении коэффициентов в уравнениях окислительно- восстановительных реакций удобно пользоваться расчетной схемой, основанной на формальном представлении о степени окисления атомов, входящих в состав соединения.

## Задачи и вопросы для самоконтроля

1. Используя валентности элементов, напишите формулы соединений: а) калия с фтором; б) магния с кислородом; в) кальция с водородом; г) алюминия с фтором; д) алюминия с кислородом.

2. Нарисуйте структурные формулы соединений и определите валентность каждого атома: а)  $\text{HCl}$ ; б)  $\text{BeCl}_2$ ; в)  $\text{AlBr}_3$ ; г)  $\text{PH}_3$ ; д)  $\text{TiCl}_4$ .

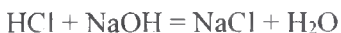
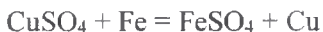
3. Напишите формулы соединений хрома (III) и хрома (VI) с кислородом.

4. Напишите формулы Льюиса для соединений:  $\text{H}_2\text{S}$ ,  $\text{CCl}_4$ ,  $\text{BF}_3$ ,  $\text{I}_2$ ,  $\text{ICl}$ . Найдите здесь соединение с ковалентной связью.

5. Можно ли окислить ионы  $\text{Fe}^{2+}$  иодом в стандартных условиях? В обосновании ответа приведите стандартные потенциалы полуреакций.

6. Можно ли окислить ионы  $\text{Fe}^{2+}$  хлором в стандартные условия? В обосновании ответа приведите стандартные потенциалы полуреакций.

7. К какому типу можно отнести каждую из приведенных реакций?



8. Что такое окислитель, восстановитель, степень окисления?

9. Могут ли данные вещества проявлять в реакциях свойства окислителя:  $\text{Mg}$ ,  $\text{HNO}_3$ ,  $\text{HClO}$ ,  $\text{S}$ ,  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ ,  $\text{KOH}$ ? Приведите примеры реакций, подтверждающих Ваш ответ.

10. Приведите 3 примера веществ, проявляющих как свойства окислителя, так и восстановителя.

**МОДУЛ 6. МЕТАЛЛЫ, НАХОЖДЕНИЕ ИХ В ПРИРОДЕ,  
ПОЛУЧЕНИЕ, ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА.  
ЭЛЕКТРОХИМИЯ. ТЕОРИЯ ГАЛЬВАНИЧЕСКИХ  
ЭЛЕМЕНТОВ. КОРРОЗИЯ МЕТАЛЛОВ**

**ТЕМА 14. СВОЙСТВА МЕТАЛЛОВ**

*Опорные слова и выражения: металлы, энергии ионизации, сродства к электрону и электроотрицательность металлов, кристаллическая решетка и металлическая связь, плотность, твердость, температура плавления металлов, нахождение металлов в природе, способы получения металлов, черная и цветная металлургия, свойства металлов, сплавы металлов, интерметаллиды, применение металлов в промышленности*

**14.1. Роль и расположение металлов в периодической системе**

Металлы и их соединения играют важную роль в минеральной и органической жизни Земли. Атомы и ионы металлов входят в состав важнейших соединений, участвующих в жизнедеятельности растений, животных и человека.

По своей химической природе металлы - это химические элементы, атомы которых отдают электроны с внешнего или предвнешнего энергетического уровней, образуя при этом положительно заряженные ионы.

Практически все металлы имеют сравнительно большие радиусы и малое, от 1 до 3, число электронов на внешнем энергетическом уровне, исключения составляют только германий, олово, свинец (4 электрона), сурьма, висмут (5

электронов) и полоний (6 электронов). Для атомов металлов характерны низкие значения электроотрицательности и восстановительные свойства.

Положение металлов в Периодической системе элементов Д.И. Менделеева. В Периодической системе химических элементов Д.И. Менделеева металлы располагаются ниже диагонали бериллий - астат. Элементы, расположенные вблизи диагонали, например, бериллий, алюминий, титан, германий, сурьма обладают двойственным характером и относятся к металлоидам. Металлы располагаются в начале периодов, к ним относятся s-элементы 1 и 2 групп, p-элементы 13 группы, все, кроме бора, 14 группы: германий, олово, свинец, 15 группы: сурьма, висмут, а также все d- и f-элементы.

В перечне простых веществ, составленном великим французским химиком Лавуазье в 1789 г. присутствует 17 металлов, в первом варианте периодической таблицы Д.И. Менделеева (1869) - их уже 47. В традиционном варианте Периодической системе элементы-металлы расположены в начале периодов, а также в побочных подгруппах. Условной границей, отделяющей металлы от неметаллов, служит прямая, проведенная от бора до астата в длинном варианте периодической таблицы. Металлы оказываются левее и ниже этой прямой, неметаллы - правее и выше, а элементы, находящиеся вблизи прямой имеют двойственную природу, иногда их называют металлоидами. В Периодической системе, утвержденной ИЮПАК, металлы расположены в 1- 12 группах. Атомы металлов на внешнем уровне содержат не более четырех электронов, как правило, от одного до трех. Отдавая эти электроны, они приобретают устойчивую оболочку ближайшего инертного газа (Рис.14.1).

Вследствие низких значений электроотрицательности металлы легче отдают электроны, чем притягивают их, и, следовательно, проявляют восстановительные свойства.

**Кальций** Электронная формула элемента  
 $1S^2 2S^2 2P^6 3S^2 3P^6 4S^2$



**Аргон** Электронная формула элемента  
 $1S^2 2S^2 2P^6 3S^2 3P^6$

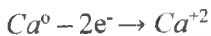
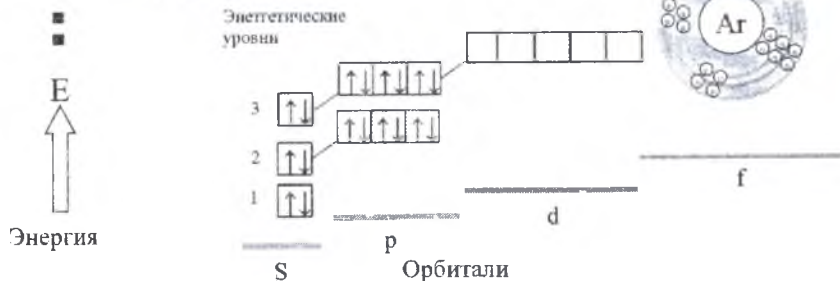


Рис. 14.1. Схема приобретения положительную степень окисления

Таким образом, металлы в химических реакциях являются восстановителями - они приобретают положительную степень окисления. В этом заключается их принципиальное отличие от элементов- неметаллов.

Слова «металл» и «неметалл» применимы не только к химическим элементам, но и к простым веществам. Например, говоря, что простое вещество является металлом, мы подразумеваем не только что оно состоит из атомов элемента-металла, но и определенную общность физических (металлический блеск, пластичность) и химических (восстановитель) свойств. Металлические свойства простых веществ убывают при движении по периоду слева направо, а по группе - снизу вверх. В наибольшей степени металлические свойства выражены у элементов главной подгруппы I группы Периодической системы - щелочных металлов. Их атомы настолько легко отдают валентный электрон, что в природе эти элементы встречаются исключительно в виде соединений.

### **Кристаллическая решетка и металлическая связь.**

Металлы имеют металлическую кристаллическую решетку, в узлах которой расположены отдельные атомы. Они слабо удерживают валентные электроны, которые по этой причине свободно перемещаются по всему объему металла, формируя единое электронное облако и в равной степени притягиваются всеми атомами. Такая связь называется металлической.

Общие свойства металлов - пластичность, способность отражать свет, тепло - и электропроводность - объясняются особенностями их строения. При сильном надавливании кусок металла изменяет форму - часть атомов смещается, но не рассыпается: общее электронное облако прочно удерживает все атомы вместе. В электрическом поле свободные электроны начинают двигаться в определенном направлении, такое



упорядоченное движение электронов называют электрическим током.

Чем больше в металле свободных электронов и чем сильнее колебания атомов, находящихся в узлах решетки, тем быстрее происходит выравнивание температуры во всем куске металла, то есть тем больше его теплопроводность. Поэтому относительные значения тепло - и электропроводности для многих металлов близки.

Металлы по сравнению с диэлектриками более мягкие (пластичные), потому что один слой кристалла легко скользит над другим. Скольжение слоев возникает не сразу, а последовательно от атома к атому. Свойства металлов обусловлены строением их кристаллической решетки. Большинство металлов имеют гранецентрированную, объемноцентрированную кубическую или плотно упакованную гексагональную решетку (рис. 14.2).

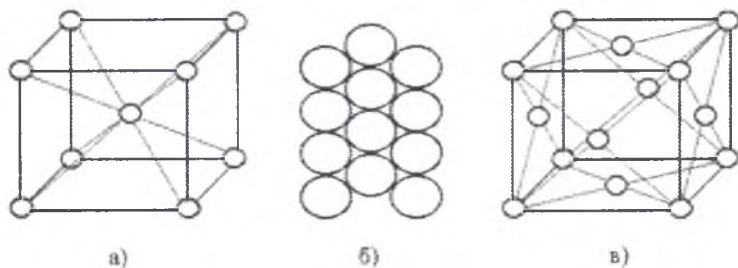


Рис. 14.2. Виды кристаллических решеток: а - объемноцентрированная решетка (железо при низких температурах); б - гексагональная решетка с плотной упаковкой; в - гранецентрированная решетка (железо при высоких температурах)

Образование вида решетки существенно зависит от угловой зависимости межатомных сил. Металлическая связь

имеет ненаправленный характер, что приводит к повышению плотности упаковки. В металлах валентные электроны не локализируются в атомах, а свободно перемещаются внутри кристаллической решетки, образуя так называемый “электронный газ”. Атомы, отдав электроны, превращаются в положительно заряженные ионы, которые удерживаются в узлах кристаллической решетки электростатическим взаимодействием с электронами. Таким образом, электроны связывают положительные ионы в твердых телах. Свободные электроны (электроны проводимости) определяют электрические, магнитные, оптические и термические свойства (теплоемкость и теплопроводность). Свободные электроны играют значительную роль в ряде механических свойств металлов (сжимаемость, пластичность). Выделение металлов в отдельный класс веществ связано с разделением веществ на проводники и изоляторы. Поскольку и ряд других веществ может обладать достаточно высокой проводимостью (полуметаллы, полупроводники), то вводится понятие металлическое состояние, которое характеризуется достаточно большим количеством свободных (коллективизированных) электронов, причем их подвижность достаточно велика и вблизи температуры абсолютного нуля, а концентрация мало зависит от температуры.

## **14.2. Физико - химические свойства металлов**

**Физические свойства металлов.** *Агрегатное состояние и температуры плавления.* Температуры плавления металлов меняются в очень широких пределах. Самый легкоплавкий из металлов - ртуть - при комнатной температуре является жидкостью. Металл галлий плавится от теплоты

человеческого тела. Из металлов широко применяемых в технике, наиболее легкоплавкие - олово и свинец. Наибольшую температуру плавления имеет вольфрам, из которого изготавливают нити накаливания лампочек. Металлы с температурой плавления выше 1000°C принято называть *тугоплавкими*.

*Окраска.* Среди металлов немногие обладают характерной окраской. «Золото через свой изрядно желтый цвет и блестящую светлость от прочих металлов отлично», - писал Михаил Васильевич Ломоносов. Медь имеет розово-красный цвет, серебро и платина - белый, щелочной металл цезий - бледно-желтый. Для описания цвета других металлов трудно подобрать слова. Все они кажутся нам серыми с тем или иным едва заметным оттенком.

*Плотность.* Металлы сильно различаются по плотности. Наиболее легкими являются щелочные металлы литий, натрий и калий. Литий плавает даже на поверхности керосина - жидкости с плотностью меньшей плотности воды. Металлы с плотностью ниже 5 г/см<sup>3</sup> называют легкими. К ним, помимо щелочных и щелочно-земельных металлов, принадлежат магний, алюминий и другие. В число наиболее тяжелых входят переходные металлы, расположенные в шестом периоде, а также актиноиды. Ртуть, например, имеет плотность 13,6 г/см<sup>3</sup>, то есть литровая банка, заполненная ртутью, весит 13,6 кг.

*Твердость* вещества оценивают по его способности оставлять царапину на другом веществе. Наиболее твердым веществом является алмаз - он оставляет след на любых поверхностях. Из металлов по твердости к алмазу приближается хром - он царапает стекло. Наиболее мягкие

металлы - щелочные. Они легко режутся ножом. Мягкими являются также свинец, олово, цинк, серебро.

*Электро- и теплопроводность.* Все без исключения металлы хорошо проводят электрический ток. Наибольшей электропроводностью обладает серебро, немного уступают ему медь и золото. Серебро - очень дорогой металл. Его используют в электротехнике при изготовлении высокоточных дорогостоящих приборов. Самые хорошие провода, применяемые в быту, медные. Они во много раз превосходят по своим характеристикам провода, изготовленные из алюминия. При прохождении через металл электрического тока часть электрической энергии преобразуется в тепловую - металл нагревается. Использование алюминиевых проводов при больших нагрузках на электрическую сеть может привести к их плавлению. Особенно опасны места стыка алюминиевых и медных проводов - они нагреваются намного быстрее. Неисправная электропроводка является причиной многих пожаров.

*Пластичность.* Многие металлы пластичны, то есть обладают способностью изменять форму, например, расплющиваться при ударе молотком. Наибольшей пластичностью обладают золото, серебро, медь, олово. Их можно раскатывать в фольгу.

**Химические свойства металлов.** По своим химическим свойствам все металлы являются восстановителями, все они сравнительно легко отдают валентные электроны, переходят в положительно заряженные ионы, то есть окисляются. Восстановительную активность металла в химических реакциях, протекающих в водных растворах, отражает его

положение в электрохимическом ряду напряжения металлов, или ряду стандартных электродных потенциалов металлов.

Чем левее стоит металл в ряду стандартных электродных потенциалов, тем более сильным восстановителем он является, самый сильный восстановитель - металлический литий, золото - самый слабый, и, наоборот, ион золота (III) - самый сильный окислитель, литий (I) - самый слабый.

Каждый металл способен восстанавливать из солей в растворе те металлы, которые стоят в ряду напряжений после него, например, железо может вытеснять медь из растворов ее солей. Однако следует помнить, что металлы щелочных и щелочно-земельных металлов будут взаимодействовать непосредственно с водой.

Металлы, стоящие в ряду напряжений левее водорода, способны вытеснить его из растворов разбавленных кислот, при этом растворяясь в них.

Если металл реагирует с кислотой, то он входит в состав образующейся соли. Когда металл взаимодействует с растворами кислоты, он может окисляться ионами водорода, имеющимися в этом растворе. Сокращённое ионное уравнение в общем виде можно записать так:



Более сильными окислительными свойствами, чем ионы водорода, обладают анионы таких кислородосодержащих кислот, как например, концентрированная серная и азотная. Поэтому с этими кислотами реагируют те металлы, которые не способны окисляться ионами водорода, например, медь и серебро.

При взаимодействии металлов с солями происходит реакция замещения: электроны от атомов замещающего - более активного металла переходят к ионам замещаемого -

менее активного металла. То есть происходит замещение металла металлом в солях. Данные реакции не обратимы: если металл А вытесняет металл В из раствора солей, то металл В не будет вытеснять металл А из раствора солей.

В порядке убывания химической активности, проявляемой в реакциях вытеснения металлов друг друга из водных растворов их солей, металлы располагаются в электрохимическом ряду напряжений (активности) металлов:

$\text{Li} \rightarrow \text{Rb} \rightarrow \text{K} \rightarrow \text{Ba} \rightarrow \text{Sr} \rightarrow \text{Ca} \rightarrow \text{Na} \rightarrow \text{Mg} \rightarrow \text{Al} \rightarrow \text{Mn} \rightarrow \text{Zn} \rightarrow \text{Cr} \rightarrow \text{Fe} \rightarrow \text{Cd} \rightarrow \text{Co} \rightarrow \text{Ni} \rightarrow \text{Sn} \rightarrow \text{Pb} \rightarrow \text{H} \rightarrow \text{Sb} \rightarrow \text{Bi} \rightarrow \text{Cu} \rightarrow \text{Hg} \rightarrow \text{Ag} \rightarrow \text{Pd} \rightarrow \text{Pt} \rightarrow \text{Au}$

Металлы, расположенные в этом ряду левее, более активны и способны вытеснять следующие за ними металлы из растворов солей.

В электрохимический ряд напряжений металлов включён водород, как единственный неметалл, разделяющий с металлами общее свойство - образовывать положительно заряженные ионы. Поэтому водород замещает некоторые металлы в их солях и сам может замещаться многими металлами в кислотах, например:



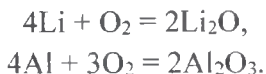
Металлы, стоящие в электрохимическом ряду напряжений до водорода, вытесняют его из растворов многих кислот (соляной, серной и др.), а все следующие за ним, например, медь не вытесняют.

Восстановительная активность металла не всегда соответствует его положению в периодической системе, потому что при определении места металла в ряду учитывается не только его способность отдавать электроны, но и энергия, которая затрачивается на разрушение

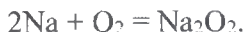
кристаллической решетки металла, а также энергия, затрачиваемая на гидратацию ионов.

### **Взаимодействие с простыми веществами.**

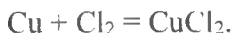
С кислородом большинство металлов образует оксиды - амфотерные и основные:



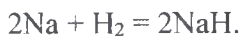
Щелочные металлы, за исключением лития, образуют пероксиды:



С галогенами металлы образуют соли галогеноводородных кислот, например,



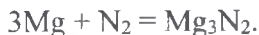
С водородом самые активные металлы образуют ионные гидриды - солеподобные вещества, в которых водород имеет степень окисления - 1.



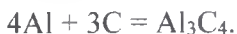
С серой металлы образуют сульфиды - соли сероводородной кислоты:



С азотом некоторые металлы образуют нитриды. реакция практически всегда протекает при нагревании:



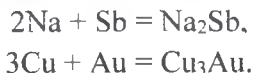
С углеродом образуются карбиды:



осфором - фосфиды:



Металлы могут взаимодействовать между собой, образуя интерметаллические соединения:



Металлы могут растворяться друг в друге при высокой температуре без взаимодействия, образуя *сплавы*.

### **14.3. Твердые металлы и интерметаллические соединения металлов**

Металлы находят применение не только в чистом виде, но и (в большинстве случаев) в виде различных сплавов. Металлическим сплавом называются однофазные или многофазные микроскопически однородные смеси различных металлов. Фазы, образующиеся при сплавлении двух или нескольких металлов, представляют собой либо твердые растворы, либо интерметаллические соединения (интерметаллиды). При образовании твердого раствора сохраняется кристаллическая решетка металла растворителя. Многие металлы, имеющие одинаковые типы кристаллической решетки, смешиваются друг с другом в любых пропорциях, образуя непрерывный ряд твердых растворов. Однако есть металлы, которые ограниченно растворяются друг в друге или вообще не растворяются в твердой фазе. Существуют три типа структурных твердых растворов:

1) растворы замещения, когда атомы растворенного металла замещают в узлах кристаллической решетки атомы металла - растворителя, распределяясь среди них по определенному закону;

2) растворы внедрения, когда атомы растворенного металла не замещают атомы металла растворителя, а располагаются в межатомных промежутках его кристаллической решетки;

3) твердые растворы вычитания, которые образуются при недостатке одного из компонентов сплава.



Поскольку атомы растворителя и растворимого металла имеют отличные друг от друга радиусы, то кристаллические решетки твердого раствора замещения искажаются (рис. 14.3). Поэтому период решетки замещенного твердого раствора может быть меньше или больше периода решетки атомов растворителя.

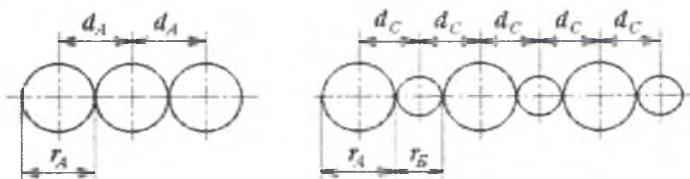


Рис. 14.3. Искажение строения твердого раствора замещения при атомных радиусах растворителя больше атомных радиусов растворенных элементов

Металлы характеризуются склонностью сплавляться друг с другом, образуя твердые растворы и химические соединения, называемые интерметаллическими, или интерметаллидами.

В противоположность твердым растворам интерметаллиды имеют кристаллическую структуру, отличную от структур исходных металлов. Состав интерметаллических соединений не всегда подчиняется правилам валентности, но эти соединения имеют ярко выраженную индивидуальность свойств. Два металла могут образовывать между собой не одно, а несколько соединений, например,  $\text{NaSn}_3$ ,  $\text{NaSn}_2$ ,  $\text{NaSn}$ ,  $\text{Na}_4\text{Sn}_3$ ,  $\text{Na}_2\text{Sn}$ ,  $\text{Na}_4\text{Sn}$  и др., существующие лишь в определенных пределах состава и температуры.

Устойчивость интерметаллидов определяется природой взаимодействующих металлов. Чем сильнее отличаются

металлы по своей природе и электроотрицательности (ЭО), тем более прочные соединения они образуют, а их образование сопровождается значительным экзотермическим эффектом. Эту закономерность можно наблюдать на примере соединений Mg с металлами II-V групп, в которых  $\Delta H_{\text{обр}}$  резко повышается при переходе от MgZn к  $\text{Mg}_3\text{Sb}_2$  (табл. 14.1).

Таблица 14.1

Интерметаллиды магния

Интерметаллид	MgZn	MgY	MgTi	MgSn	$\text{Mg}_3\text{Sb}_2$
Электроотрицательность (ЭО)	+10,5	-10,5	-50,2	-76,6	-232,2

Среди соединений различают два типа: валентные и электронные.

Валентные интерметаллиды, как правило, образуют металлы с заметно отличающимися электроотрицательностями ( $\Delta\text{ОЭО}$ ). Диаграммы плавкости в этом случае имеют четко выраженный максимум, соответствующий составу интерметаллида. Формула последнего отвечает обычным валентностям элементов ( $\text{Na}_2\text{Sn}$ ,  $\text{Na}_4\text{Sn}$ ,  $\text{Mg}_2\text{Ge}$ ,  $\text{Mg}_2\text{Sn}$ ,  $\text{Mg}_3\text{Sb}_2$ ,  $\text{Mg}_3\text{Al}_2$ ). Связь в таких соединениях ковалентно-полярная, растет с уменьшением  $\Delta\text{ОЭО}$  атомов. При электролизе расплавов валентных интерметаллидов на аноде осаждается более электроотрицательный металл.

Типичные металлы образуют второй тип интерметаллидов - электронные соединения. В них элементы не проявляют своих характерных степеней окисления. Их состав определяется не свойствами взаимодействующих компонентов, а формальной электронной концентрацией (ФЭК), т. е. отношением числа валентных

электронов к числу взаимодействующих атомов в формуле. В соответствии со значениями ФЭК (табл. 14.2) большинство известных электронных соединений можно отнести к трем типам со свойственными им кристаллическими решетками. Для первого типа ФЭК равна  $3/2$ , для второго -  $21/13$ , третьего -  $7/4$ .

Таблица 14.2

Интерметаллиды электронного типа

Формула интерметаллида	Число валентных электронов	Число атомов в формуле	ФЭК	Структура
AgMg	1 + 2	2	$3/2$	Кубическая объемноцентри- рованная
Cu <sub>5</sub> Sn	5 + 4	4	$3/2$	
Na <sub>3</sub> Sn	3 + 4	4	$7/4$	Гексагональная
Ag <sub>5</sub> Al <sub>3</sub>	5 + 9	8	$7/4$	
Cu <sub>9</sub> Al <sub>4</sub>	9 + 12	13	$21/13$	Кубическая особая
Na <sub>31</sub> Pb <sub>8</sub>	31 + 32	39	$21/13$	

**Сплавы и их применение.** В чистом виде металлы применяются незначительно. Гораздо большее применение находят сплавы металлов, так как они обладают особыми индивидуальными свойствами. Наиболее часто используются сплавы алюминия, хрома, меди, железа, магния, никеля, титана и цинка. Много усилий было уделено изучению сплавов железа и углерода. Обычная углеродистая сталь используется для создания дешёвых, высокопрочных изделий, когда вес и коррозия не критичны.

Нержавеющая или оцинкованная сталь используется, когда важно сопротивление коррозии. Алюминиевые и

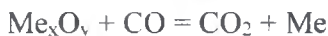
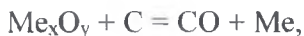
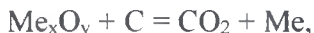
магниевого сплавы используются, когда требуются прочность и легкость.

Медно - никелевые сплавы (такие, как монель - металл) используются в коррозионно - агрессивных средах и для изготовления немагнитных изделий. Суперсплавы на основе никеля (например, инконель) используются при высоких температурах (турбоагрегаты, теплообменники и т. п.). При очень высоких температурах используются монокристаллические сплавы.

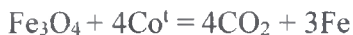
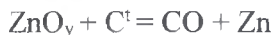
#### 14.4. Основные методы получения металлов. Получение чистых металлов

**Общие способы получения металлов.** Существуют несколько основных способов получения - металлов.

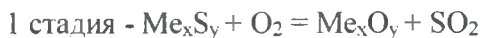
1. *Восстановление металлов* из оксидов углем или угарным газом



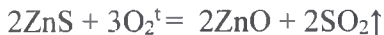
Например,



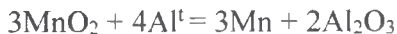
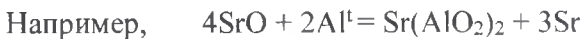
2. *Обжиг сульфидов* с последующим восстановлением (если металл находится в руде в виде соли или основания, то последние предварительно переводят в оксид)



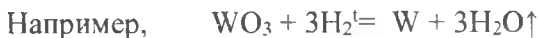
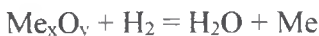
Например,



3. *Алюмотермия* (в тех случаях, когда нельзя восстановить углём или угарным газом из-за образования карбида или гидрида)



4. *Водородотермия* - для получения металлов особой чистоты

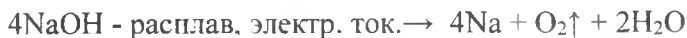


5. *Восстановление металлов* электрическим током (электролиз)

А) *Щелочные и щелочноземельные металлы* получают в промышленности электролизом расплавов солей (хлоридов):



расплавов гидроксидов:



Б) *Алюминий* в промышленности получают в результате электролиза расплава оксида алюминия в криолите  $\text{Na}_3\text{AlF}_6$  (из бокситов):



В) *Электролиз* водных растворов солей используют для получения металлов средней активности и неактивных:



**Промышленные способы получения металлов.** Промышленности получением металлов занимается металлургия. Любой металлургический процесс - это процесс

восстановления катионов металла с помощью различных восстановителей.

Металлургия и металлургия (от др. греч. μεταλλουργεω - *добываю руду, обрабатываю металлы*) - область науки и техники, охватывающая процессы получения металлов из руд или других видов сырья, а также процессы, связанные с изменением химического состава, структуры и свойств металлических сплавов и производством разнообразных металлических изделий из них. В первоначальном, узком значении - искусство извлечения металлов из руд. В настоящее время металлургия является также отраслью промышленности.

В мировой практике исторически сложилось деление металлов на чёрные (железо и сплавы на его основе) и все остальные - нечёрные (анг. *Non - ferrous metals*) или цветные металлы. Соответственно, металлургия часто подразделяется на чёрную и цветную.

*Чёрная металлургия* включает добычу и обогащение руд чёрных металлов, производство чугуна, стали и ферросплавов. К чёрной металлургии относят также производство проката черных металлов, стальных, чугунных и других изделий из чёрных металлов.

*К цветной металлургии* относят добычу, обогащение руд цветных металлов, производство цветных металлов и их сплавов. По физическим свойствам и назначению цветные металлы условно делят на тяжёлые (медь, свинец, цинк, олово, никель) и лёгкие (алюминий, титан, магний).

Существует несколько способов получения металлов:

Способы получения металлов обычно разделяют на три типа:

- *пирометаллургические* (восстановление при высоких температурах);
- *гидрометаллургические* (восстановление из солей в растворах);
- *электрометаллургические* (электролиз раствора или расплава).

*Пирометаллургически* получают (методы извлечения металлов из руд под действием высоких температур. Оксидные руды и оксиды восстанавливают углем, оксидом углерода (II), более активными металлами (алюминий, магний)): чугун, сталь, медь, свинец, никель, хром и другие металлы.



**Доменное производство чугуна.** На первой стадии получения железосодержащих сплавов происходит высвобождение железа из руды или окучкованного сырья в доменной печи при температуре свыше 1000 градусов Цельсия и выплавка чугуна. Свойства получаемого чугуна зависят от хода процесса в доменной печи. Поэтому задавая процесс восстановления железа в доменной печи можно получить два вида чугуна: передельный, который идёт в дальнейший передел для выплавки стали, и литейный чугун, из которого получают чугунные отливки (рис 14.4).

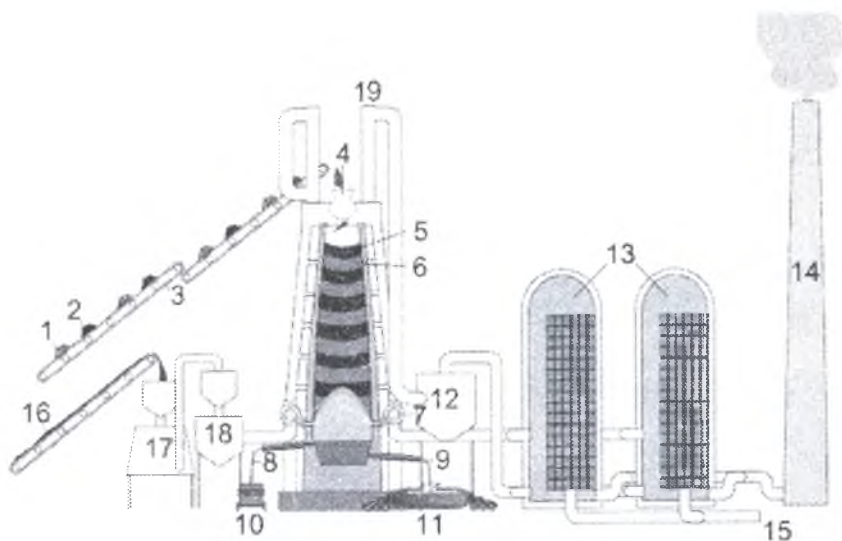


Рис. 14.4. Схема доменного процесса 1 - железная руда + известняк; 2 - кокс; 3 - лента конвейера; 4 - колошник с аппаратом, предотвращающим уход доменного газа в атмосферу; 5 - слой кокса; 6 - слои известняка, оксида железа, руды; 7 - горячий воздух (с температурой около 1200 °С); 8 - шлак; 9 - жидкий передельный чугун; 10 - шлаковый ковш; 11 - чугуновоз; 12 - циклон для очистки доменного газа от пыли перед сжиганием его в регенераторах (13); 13 - регенераторы (кауперы); 14 - дымовая труба; 15 - подача воздуха в регенераторы (кауперы); 16 - порошок угля; 17 - коксовая печь; 18 - резервуар для кокса; 19 - газоотвод для горячего колошникового газа.

*Гидрометаллургически* получают (методы получения металлов, основанные на химических реакциях, протекающих в растворах): золото, цинк, никель и некоторые другие металлы.





Электрометаллургически получают (выделение металлов из их солей и оксидов под действием электрического тока): щелочные и щёлочноземельные металлы, алюминий, магний и другие металлы (рис.14.5).

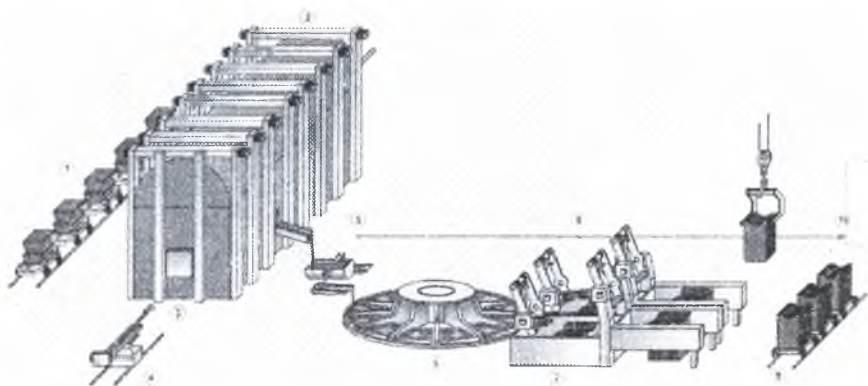


Рис.14.5. Схема медеаффинировочного производства (на примере медеплавильного цеха Уралэлектромедь) 1- черновая медь; 2-плавнение; 3 - отражательная печь; 4-съём шлака; 5-разлив меди в аноды; 6 - разливочная машина карусельного типа; 7- анодосъёмная машина; 8- съём анодов; 9- вагонетки; 10- транспортировка в цех электролиза.

При разработке технологии получения химических веществ используются законы термодинамики, кинетики, теплотехники, физико- химического анализа и др. Учитываются, естественно, и экономические условия. В случае, если реакция обратима, применяется принцип Ле Шателье:

*Если на систему, находящуюся в равновесии, воздействовать извне, то равновесие в системе сместится в сторону той реакции (прямой или обратной), которая приводит к частичной компенсации этого воздействия.*

Химические методы применяются и при очистке выбросов, а также сточных вод химических производств.

### Задачи и вопросы для самоконтроля

1. Где проходит граница между металлами и неметаллами в Периодической системе? Как и почему изменяются металлические свойства химических элементов в периодах и в группах?

2. В чем состоит главное и наиболее общее химическое свойство металлов? Объяснение иллюстрируйте уравнениями реакций.

3. Почему атомы металлов (сравнительно с неметаллами) легко отдают валентные электроны, переходят в положительно заряженные ионы и являются восстановителями? Приведите примеры реакций металлов с неметаллами, водой, щелочами, кислотами и солями.

4. При реакции с водой одновалентного металла массой 15,6 г выделилось 4,48 л газа (н. у.). Определите, какой это металл.

5. По какому признаку составлен электрохимический ряд напряжений металлов? Приведите этот ряд и опишите его свойства.

6. Напишите продукты возможных реакций, объясните возможность их протекания: а)  $Zn + HCl =$  б)  $Ag + HCl =$  в)  $Zn + FeSO_4 =$  в)  $Cu + FeSO_4 =$

7. Приведите примеры получения металлов пирометаллургическим и гидрометаллургическим методами, напишите уравнения соответствующих реакций.

8. При действии на смесь меди и железа массой 20 г избытком соляной кислоты выделилось 5,6 л газа (н.у.). Определить массовые доли металлов в смеси.

9. При действии смеси порошков железа и цинка массой 9,3 г на избыток раствора хлорида меди (II) образовалось 9,6 г меди. Определите состав исходной смеси.

10. Какой объем 15%-го раствора серной кислоты ( $\rho = 1,10$ ) потребуется для реакции с 24,3 г магния?

11. По какой химической реакции из гидридов щелочных металлов выделяется водород? Какой объем водорода ( $\text{м}^3$ ), измеренный при н.у., можно получить из 1 кг гидрида лития?

12. Каким уравнением описывается взаимодействие гидридов натрия и алюминия, к какому классу соединений относится получаемое вещество и как оно называется? Какие свойства (кислотные или основные) проявляют  $\text{NaNH}_2$  и  $\text{AlH}_3$  в этой реакции?

## ТЕМА 15. ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЕ ПРОЦЕССЫ

**Опорные слова и выражения:** электрохимия, электрохимические реакции, электроды, водородный электрод, электроды сравнения, хлорсеребряный электрод, электродные потенциалы уравнения Нернста, стандартные электродные потенциалы металлов и водорода, электродвижущая сила, гальванические элементы, химические источники тока, двойной электрический слой (ДЭС),

### 15.1. Электрохимические процессы

Электрохимические процессы, как и окислительно-восстановительные реакции (ОВР), связаны с изменением степени окисления веществ, участвующих в реакции. Основное отличие ОВР от электрохимических процессов заключается в том, что процессы восстановления и окисления пространственно разделены и перенос электронов может быть зафиксирован как некоторый ток (в гальваническом элементе, при коррозии) или, наоборот, электрохимический процесс может происходить за счет внешнего источника тока (электролиз).

В любом случае для протекания электрохимической реакции необходима электрохимическая цепь, существенными компонентами которой являются электроды и электролит (водный или неводный).

Под электродами обычно понимают или собственно некий проводник или систему, состоящую из проводника, погруженного в раствор электролита. При контакте металлического проводника с раствором электролита на его

поверхности возникает некий заряд, за счет переноса электронов, что приводит к возникновению разности электростатических потенциалов между электродом и находящимся с ним в контакте электролитом. Эта разность называется электродным потенциалом.

Абсолютную величину электродного потенциала отдельного электрода измерить невозможно, поэтому измеряют всегда разность потенциалов исследуемого электрода и некоторого стандартного электрода сравнения, т.е. составляют электрохимическую цепь. В качестве электродов сравнения для водных сред используют хлорсеребряный или обратимый водородный электрод сравнения. Последний представляет собой платинированную (электрохимическим способом осажденную на платиновую пластину) платину, погруженную в раствор кислоты (серной, соляной) с активностью ионов водорода равной 1, через который продувают водород при давлении 101 кПа. В системе устанавливается равновесие



Потенциал этого равновесия в указанных условиях принят равным нулю при любых температурах.

Табличные значения стандартных электродных потенциалов ( $E_0$ ) приведены относительно обратимого водородного электрода. Эти значения нормированы на один электрон и их относят к процессу восстановления:



В практических работах в качестве электрода сравнения чаще, чем водородный, используют хлорсеребряный электрод. Хлорсеребряный электрод представляет собой серебряную проволоку, электролитически покрытую  $\text{AgCl}$ , помещенную в насыщенный раствор  $\text{KCl}$ .

Стандартные электродные потенциалы металлов и водорода, расположенные в порядке их возрастания, составляют ряд стандартных электродных потенциалов металлов, или электрохимический ряд напряжений металлов. Ряд электродных потенциалов дает полезные знания:

1. Металлы, имеющие значения электродного потенциала меньше, чем у водорода, могут растворяться с выделением водорода в кислотах, анионы которых не являются окислителями.

2. Металлы, имеющие большее, чем у водорода, значение стандартного электродного потенциала могут встречаться в природе в самородном виде.

3. Металлы, имеющие меньшее значение электродного потенциала могут вытеснять металлы с большим значением электродного потенциала из растворов их солей.

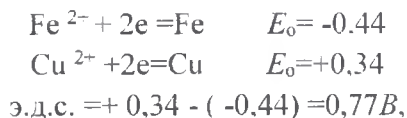
4. Металлы, имеющие электродный потенциал меньше, чем потенциал реакции



в стандартных условиях могут растворяться в воде с выделением водорода.

Под гальваническим элементом понимают единичные ячейки химических источников тока, предназначенных для однократного электрического разряда. Гальванический элемент представляет собой два электрода различной природы и электролит. Максимальная разность потенциалов этих электродов в отсутствие электрического тока называется электродвижущей силой (э.д.с.) гальванического элемента. Э.д.с. может быть рассчитана как разность равновесных потенциалов этих электродов.

Для гальванического элемента, составленного из железного и медного электродов э.д.с. будет равна:



**Электрические потенциалы на фазовых границах.**  
 При соприкосновении проводника первого рода (электрода) с полярным растворителем (водой) либо раствором электролита на границе электрод - жидкость возникает т.н. двойной электрический слой (ДЭС). В качестве примера рассмотрим медный электрод, погруженный в воду либо в раствор сульфата меди (рис. 15.1).

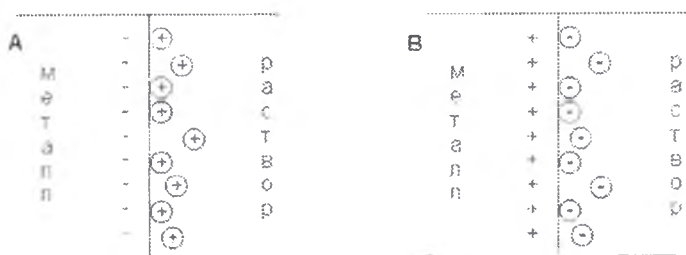


Рис. 15.1 Схема двойного электрического слоя на границе электрод - раствор

При погружении медного электрода в воду часть ионов меди, находящихся в узлах кристаллической решетки, в результате взаимодействия с диполями воды будет переходить в раствор. Возникающий при этом на электроде отрицательный заряд будет удерживать перешедшие в раствор ионы в приэлектродном пространстве - образуется двойной электрический слой.

Отрицательный заряд на электроде будет препятствовать дальнейшему переходу ионов меди в раствор, и через некоторое время установится динамическое равновесие, которое можно однозначно охарактеризовать потенциалом

электрического поля ДЭС  $\Phi$ , зависящего от заряда на электроде, или некоторой равновесной концентрацией ионов в приэлектродном слое  $C_0$ . При погружении медного электрода в раствор  $\text{CuSO}_4$ , содержащий ионы меди в концентрации  $C$  возможны три случая:

1.  $C < C_0$ . Поскольку концентрация ионов меди в поверхностном слое меньше равновесной, начнется переход ионов из электрода в раствор: электрод заряжается отрицательно, в поверхностном слое раствора катионов будет больше, чем анионов (рис. 15.1А).

2.  $C > C_0$ . Поскольку концентрация ионов меди в поверхностном слое больше равновесной, начнется переход ионов из раствора в электрод; на электроде возникает положительный заряд и в поверхностном слое преобладают анионы  $\text{SO}_4^{2-}$  (рис. 15.1В).

3.  $C = C_0$ . Поскольку концентрация ионов меди в поверхностном слое равна равновесной (такие растворы называют нулевыми), заряд на электроде не возникает, двойной электрический слой не образуется.

**Гальванический элемент. ЭДС гальванического элемента.** Гальванический элемент - система, в которой химическая энергия окислительно - восстановительного процесса превращается в электрическую, названный в честь Луиджи Гальвани. При этом процессы окисления и восстановления в системе пространственно разделены.



Рассмотрим простейший гальванический элемент Даниэля - Якоби, состоящий из двух полуэлементов - цинковой и медной пластин, помещенных в растворы сульфатов цинка и меди соответственно, которые соединены между собой посредством электролитического ключа - например, полоски бумаги, смоченной раствором какого-либо электролита. Схематически данный элемент изображается следующим образом:



На поверхности каждого из электродов имеет место динамическое равновесие перехода ионов металла из электрода в раствор и обратно, характеризуемое потенциалом ДЭС (зарядом на электроде  $q$ ). Если соединить медный и цинковый электроды металлическим проводником, немедленно произойдет перераспределение зарядов - электроны начнут перемещаться с электрода с более отрицательным зарядом (в нашем случае - цинкового) на электрод с более положительным зарядом (медный), т.е. в проводнике возникнет электрический ток. Изменение величины заряда каждого из электродов нарушает равновесие - на цинковом электроде начнется процесс перехода ионов из электрода в раствор (окисление металла), на медном - из раствора в электрод (восстановление металла); при этом протекание процесса на одном электроде обуславливает одновременное протекание противоположного процесса на другом (рис.15.2):



Луиджи Гальвани



Электрод, на котором при работе гальванического элемента протекает процесс окисления, называется *анодом*, электрод, на котором идет процесс восстановления - *катодом*.

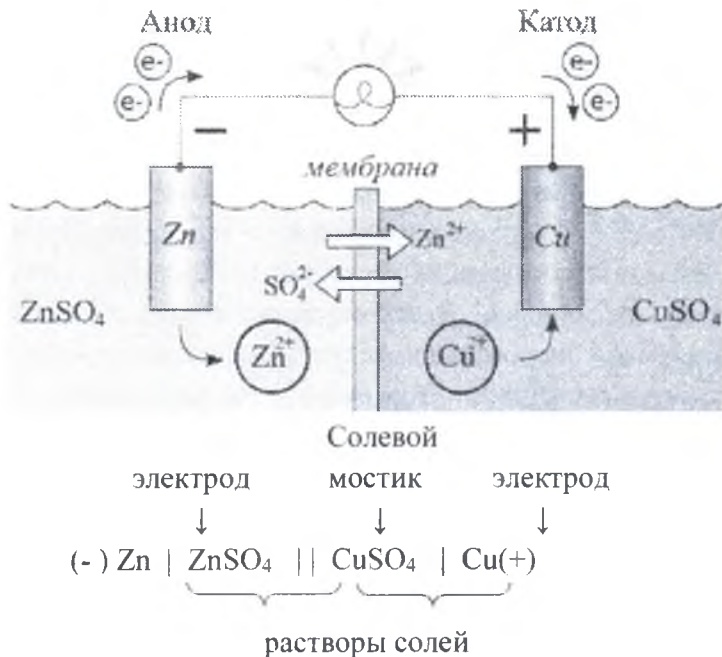


Рис. 15.2. Гальванический элемент Даниэля - Якоби

При схематическом изображении гальванических элементов слева записывают анод, справа - катод (стандартный водородный электрод всегда записывают слева). Суммарный окислительно-восстановительный процесс, происходящий в гальваническом элементе, выражается следующим уравнением:



Таким образом, гальванический элемент можно определить как прибор для преобразования химической энергии окислительно-восстановительной реакции в электрическую за счет пространственного разделения процессов окисления и восстановления. Работа, которую может совершить электрический ток, вырабатываемый гальваническим элементом, определяется разностью электрических потенциалов между электродами (называемой обычно просто разностью потенциалов)  $\Delta\phi$  и количеством прошедшего по цепи электричества  $q$ :

$$da = \Delta\phi \cdot dq \quad (15.1)$$

Работа тока гальванического элемента (и, следовательно, разность потенциалов), будет максимальна при его обратимой работе, когда процессы на электродах протекают бесконечно медленно и сила тока в цепи бесконечно мала. Максимальная разность потенциалов, возникающая при обратимой работе гальванического элемента, есть электродвижущая сила (ЭДС) гальванического элемента.

## 15.2. Понятие о потенциале электрода. Уравнение Нернста

**Электродный потенциал. Уравнение Нернста.** ЭДС гальванического элемента  $E$  удобно представлять в виде разности некоторых величин, характеризующих каждый из электродов - электродных потенциалов; однако для точного определения этих величин необходима точка отсчета - точно известный электродный потенциал какого - либо электрода. Электродным потенциалом электрода  $\epsilon_z$  называется ЭДС элемента, составленного из данного электрода и стандартного водородного электрода (см. ниже), электродный потенциал которого принят равным нулю.

При этом знак электродного потенциала считают положительным, если в таком гальваническом элементе испытуемый электрод является катодом, и отрицательным, если испытуемый электрод является анодом. Необходимо отметить, что иногда электродный потенциал определяют как "разность потенциалов на границе электрод - раствор", т.е. считают его тождественным потенциалу ДЭС, что не вполне правильно (хотя эти величины взаимосвязаны).

Электродный потенциал  $M \leftrightarrow M^{n+} + ne$

**Электродный потенциал** - разность потенциалов, возникающая между металлом и раствором его соли.

**Стандартный электродный потенциал  $E_0$**  - разность потенциалов между системой металл/раствор соли металла и стандартным водородным электродом, измеренная в стандартных условиях ( $p - 1 \text{ атм.}$ ,  $T - 25^\circ\text{C}$ , концентрации всех ионов  $1 \text{ M}$ ).

Величина электродного потенциала металлического электрода зависит от температуры и активности (концентрации) иона металла в растворе, в который опущен электрод; математически эта зависимость выражается уравнением Нернста (здесь  $F$  - постоянная Фарадея,  $z$  - заряд иона):

$$E = E_0^M + \frac{RT}{zF} \ln a_{M^{n+}} \quad E_0^M + \frac{RT}{zF} \ln [M^{n+}] \quad (15.2)$$

В уравнении Нернста  $E^\circ$  - стандартный электродный потенциал, равный потенциалу электрода при активности иона металла, равной 1 моль/л. Стандартные электродные потенциалы электродов в водных растворах составляют ряд напряжений. Величина  $E^\circ$  есть мера способности окисленной формы элемента или иона принимать электроны, т.е. восстанавливаться.



Джон Даниэль

Иногда различием между концентрацией и активностью иона в растворе пренебрегают, и в уравнении Нернста под знаком логарифма фигурирует концентрация ионов в растворе. Величина электродного потенциала определяет направление процесса, протекающего на электроде при работе гальванического элемента.

На полуэлементе, электродный потенциал которого имеет большее (иногда говорят - более положительное) значение, будет протекать процесс восстановления, т.е. данный электрод будет являться катодом.

Рассмотрим расчёт ЭДС элемента Даниэля - Якоби с помощью уравнения Нернста. ЭДС всегда является положительной величиной и равна разности электродных потенциалов катода и анода:

$$E = E_{\text{Cu}} - E_{\text{Zn}} \quad (15.3)$$

$$E_{\text{Cu}} = E^\circ_{\text{Cu}} + \frac{RT}{2F} \ln[\text{Cu}^{2+}] \quad (15.4)$$

$$E_{\text{Zn}} = E^\circ_{\text{Zn}} + \frac{RT}{2F} \ln[\text{Zn}^{2+}] \quad (15.5)$$

$$E = E^{\circ}_{Cu} + \frac{RT}{2F} \ln[Cu^{2+}] - E^{\circ}_{Zn} - \frac{RT}{2F} \ln[Zn^{2+}] \quad (15.6)$$

$$E = E^{\circ}_{Cu} - E^{\circ}_{Zn} + \frac{RT}{2F} \ln \frac{[Cu^{2+}]}{[Zn^{2+}]} \quad (15.7)$$

Как видно из уравнения (15.7), ЭДС элемента Даниэля - Якоби зависит от концентрации (точнее говоря, активности) ионов меди и цинка; при их равных концентрациях ЭДС элемента будет равна разности стандартных электродных потенциалов:

$$E = E^{\circ}_{Cu} - E^{\circ}_{Zn} \quad (15.8)$$

Анализируя уравнение (15.7), можно определить предел необратимой работы гальванического элемента.



Мориц Якоби

Поскольку на аноде идет процесс окисления цинка, концентрация ионов цинка при необратимой работе гальванического элемента постоянно увеличивается; концентрация ионов меди, напротив, уменьшается. Отношение концентраций ионов меди и цинка постоянно уменьшается и логарифм этого отношения при  $[Cu^{2+}] < [Zn^{2+}]$  становится отрицательным. Т.о., разность потенциалов при необратимой

работе гальванического элемента непрерывно уменьшается; при  $E = 0$  (т.е.  $e_k = e_a$ ) гальванический элемент не может совершать работу (необратимая работа гальванического элемента может прекратиться также и в результате полного растворения цинкового анода).

Уравнение (15.7) объясняет также и работоспособность т.н. концентрационных цепей - гальванических элементов, состоящих из двух одинаковых металлических электродов, опущенных в растворы соли этого металла с различными активностями  $a_1 > a_2$ . Катодом в этом случае будет являться электрод с большей концентрацией, т.к. стандартные электродные потенциалы обоих электродов равны; для ЭДС концентрационного гальванического элемента получаем:

$$E = E_1 - E_2 + \frac{RT}{zF} \ln \frac{a_1}{a_2} \quad (15.9)$$

Единственным результатом работы концентрационного элемента является перенос ионов металла из более концентрированного раствора в менее концентрированный. Т.о., работа электрического тока в концентрационном гальваническом элементе - это работа диффузионного процесса, который проводится обратимо в результате пространственного разделения его на два противоположных по направлению обратимых электродных процесса.

### 15.3. Определение электродвижущей силы

Электродвижущая сила гальванического элемента зависит от химических и физических свойств веществ, его составляющих, и не зависит ни от формы и размеров элемента, ни от его внутреннего устройства. Но внутреннее устройство и размеры отдельных частей элемента имеют большое влияние на его внутреннее сопротивление, так как оно зависит от расстояния между полюсами (при уменьшении этого расстояния внутреннее сопротивление элемента уменьшается), от размера погруженной в жидкость поверхности полюсов (при увеличении этой поверхности

внутреннее сопротивление уменьшается), от химического состава жидкости элемента. Внутреннее сопротивление гальванических элементов не является постоянным и по мере работы элемента оно постепенно возрастает.

Электродвижущая сила гальванического элемента равна разности его электродных потенциалов:  $E - E_1 - E_2$ , где  $E$  - электродвижущая сила элемента, а  $E_1$  и  $E_2$  - электродные потенциалы. Абсолютное значение электродного потенциала измерить нельзя, но можно определить электродвижущую силу гальванического элемента, составленного из двух электродов, причем потенциал одного из них условно принять равным нулю. Безусловно, при этом измеряют не абсолютную величину электродного потенциала, а его относительное значение. В качестве электрода с нулевым потенциалом принят нормальный водородный электрод, представляющий собой пластинку с нанесенной на нее мелко раздробленной платиной (платиновая чернь), погруженную в раствор серной кислоты (рис. 15.3).

Через раствор пропускают газообразный водород, который адсорбируется платиной, тогда водородный электрод ведет себя так, как если бы водород был твердым металлом, опущенным в раствор, содержащий его ионы.

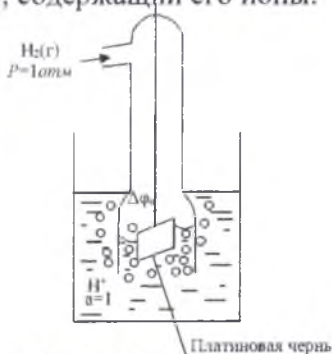


Рис. 15.3. Схема стандартного водородного электрода



Что касается платины, то она является носителем этого водорода и проводником электронов.

В водородном электроде происходит реакция



Вполне аналогичная реакция, протекающим на поверхности металлических электродов, обратимых относительно катиона. Платина здесь играет роль только инертного проводника и может быть заменена палладием, иридием, золотом или некоторыми другими металлами. Электродный потенциал такого электрода зависит от концентрации ионов водорода в растворе, от давления водорода в растворе, от давления водорода в газовой фазе и от температуры. При постоянном давлении  $p\text{H}_2 = 1$  атм.

$$E_{\text{H}^+} = E^{\circ}_{\text{H}^+} + \frac{RT}{2F} \ln a_{\text{H}^+},$$

Можно показать, что для другого давления  $p\text{H}_2$

$$E_{\text{H}^+} = E^{\circ}_{\text{H}^+} + \frac{RT}{2F} (\ln a_{\text{H}^+} - 1/2 \ln p_{\text{H}_2})$$

Водородный электрод может применяться при любых давлениях водорода, при любых концентрациях ионов водорода в растворе и при любых температурах. Электродный потенциал его зависит от условий, при которых он работает.

Нормальным водородным электродом считают такой, в котором платина погружена в раствор серной кислоты, содержащий 1 г-ион водорода на 1 л и когда газообразный водород, адсорбируемый платиной, поступает в электрод под давлением в 1 атм. Если такой электрод соединить с другим электродом, то измеренная электродвижущая сила будет потенциалом другого электрода. Так, электродвижущую силу элемента, составленного из водородного и цинкового электродов, определяют уравнением:

$$E = E_{\text{H}_2/\text{H}^+} - E_{\text{Zn}/\text{Zn}^{2+}}$$

#### 15.4. Стандартный электродный потенциал водорода и металлов

Потенциал стандартного водородного электрода при стандартных условиях (101 325 Па, 298 К) принят равным 0,00В. Так как значение стандартного водородного электрода будет иметь более положительное число, чем потенциал водородного электрода 0,1М растворах кислот, то он будет являться катодом, а кислотные электроды - анодами.

Стандартный водородный электрод является эталоном, относительно которого ведется определение электродного потенциала всех существующих электродов.

Для определения ЭДС гальванического элемента необходимо из потенциала катода вычесть потенциал анода, т. е. при вычислении ЭДС элемента меньший электродный потенциал вычитается из большего (в алгебраическом смысле), получим:

$$\text{ЭДС} = E_{(\text{катод})} - E_{(\text{анод})}$$

Электронные потенциалы рассчитываются по уравнению Нернста:

$$E = E^0 + \frac{0,059}{n} \lg c$$

где,  $E_0$  - стандартный электродный потенциал электрода;  $n$  - число электронов, принимающих участие в процессе;  $c$  - концентрация ионов электрода в растворе.

**Пример.** Гальванический элемент составлен из двух водородных электродов, из которых один стандартный. В какой из перечисленных растворов следует погрузить другой электрод для получения наибольшей э. д. с.: а) 0,1 М НСl; б) 0,1 М СН<sub>3</sub>СООН; в) 0,1 М Н<sub>3</sub>РO<sub>4</sub>?

**Решение.**

Чем меньше численное значение логарифма, тем больше получается значение счлена  $\frac{0,059}{n}$ . Так как  $\text{CH}_3\text{COOH}$  является более слабым электролитом, нежели  $\text{HCl}$  и  $\text{H}_3\text{PO}_4$ , то при равных концентрациях раствор в нём будет содержать меньше число ионов водорода (с будет иметь меньшее численное значение). Член  $\frac{0,059}{n}$ , следовательно, будет иметь большее численное значение, т.е. анод в растворе  $\text{CH}_3\text{COOH}$  будет более электроотрицательный, чем в растворах  $\text{HCl}$  и  $\text{H}_3\text{PO}_4$ , потому что увеличится разница между значениями потенциалов катода и анода [ $E_{(\text{катод})} - E_{(\text{анод})}$ ], ЭДС гальванического элемента увеличится.

Стандартный потенциал электрода  $E^0$  - это ЭДС системы, составленный из этого электрода в стандартных условиях ( $a_{ox} = a_{red} = 1$ ,  $t = 25^\circ\text{C}$ ) и стандартного водородного электрода.

Стандартный потенциал зависит от природы электрода и природы растворителя.

Стандартные потенциалы в водородной шкале для многих электродов сведены в таблицы и широко используются в электрохимии (Табл. 15.1).

Использование таблицы стандартных потенциалов:

- 1) Для расчета равновесного потенциала по уравнению Нернста.

Например, для цинкового электрода

$$E_p = -0,76 + \frac{RT}{2F} \ln a_{\text{Zn}^{2+}},$$

Таблица 15.1

Стандартные потенциалы

Электрод	Электродная реакция	$E^0, B$
$\text{Na}^+ / \text{Na}$	$\text{Na}^+ + e \leftrightarrow \text{Na}$	- 2,71
$\text{Zn}^{2+} / \text{Zn}$	$\text{Zn}^{2+} + 2e \leftrightarrow \text{Zn}$	- 0,76
$\text{Fe}^{2+} / \text{Fe}$	$\text{Fe}^{2+} + 2e \leftrightarrow \text{Fe}$	- 0,44
$\text{Cd}^{2+} / \text{Cd}$	$\text{Cd}^{2+} + 2e \leftrightarrow \text{Cd}$	- 0,40

$\text{Ni}^{2+}/\text{Ni}$	$\text{Ni}^{2+} + 2e \leftrightarrow \text{Ni}$	- 0,25
$\text{Sn}^{2+}/\text{Sn}$	$\text{Sn}^{2+} + 2e \leftrightarrow \text{Sn}$	- 0,14
$2\text{H}^+/\text{H}_2$	$\text{H}^+ + e \leftrightarrow 1/2\text{H}_2$	0,00
$\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}$	$\text{Cu}^{2+} + 2e \leftrightarrow \text{Cu}$	+0,34
$\text{OH}^-/\text{O}_2$	$1/2\text{O}_2 + \text{H}_2\text{O} + 2e \leftrightarrow 2\text{OH}^-$	+0,40
$2\text{Cl}^-/\text{Cl}_2$	$\text{Cl}_2 + 2e \leftrightarrow 2\text{Cl}^-$	+1,36

2) Для правильной записи элементов и определения направления реакции в них.

Согласно Международной конвенции справа записывают электрод с более положительным потенциалом, а слева - с более отрицательным.

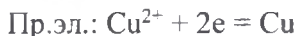
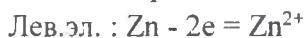
В качестве примера рассмотрим, систему, состоящую из меди, цинка и растворов, содержащих их ионы:



$$E^0_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}} = +0,34\text{В}; \quad E^0_{\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}} = -0,76\text{В};$$

Процессу окисления на левом электроде соответствует

реакция восстановления на правом.



Суммарное уравнение в элементе:  $\text{Zn} + \text{Cu}^{2+} = \text{Zn}^{2+} + \text{Cu}$

3) Для определения константы равновесия.

На примере той же системы:  $\text{Zn} \mid \text{ZnSO}_4 \parallel \text{CuSO}_4 \mid \text{Cu}$  рассчитаем ее стандартную ЭДС:

$$E^0_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}} - E^0_{\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}} = +0,34 + 0,76\text{В} = 1,1\text{В}.$$

Константа равновесия суммарной реакции:



$$K_{\text{равн.}} = \frac{a_{\text{Zn}^{2+}}}{a_{\text{Cu}^{2+}}}$$

Тогда в соответствии с уравнением  $E_0 = RT/zF \ln K_p$

$$1,1 = \frac{0,059}{2} \lg \frac{a_{Zn^{2+}}}{a_{Cu^{2+}}} \quad \frac{a_{Zn^{2+}}}{a_{Cu^{2+}}} = 10^{\frac{2,2}{0,059}} = 10^{37}$$

В условиях равновесия отношение концентраций ионов цинка и меди в растворе должно быть равным  $10^{37}$ .

Если взятые концентрации не равны равновесным, то в элементе самопроизвольно пойдет процесс в сторону достижения равновесных концентраций.

Следовательно, знание стандартных потенциалов позволяет оценить те концентрации, до достижения которых один металл будет вытеснять другой металл (или водород) из раствора его ионов. В общем случае:

$$K_p = \frac{a_{M_1}^{v_1}}{a_{M_2}^{v_2}} = 10^{\frac{z}{0,059}(E_2^0 - E_1^0)}$$

Отношение равновесных концентраций тем больше, чем больше разность стандартных потенциалов. Причем металл с более отрицательным будет вытеснять из раствора металл с более положительным потенциалом и это вытеснение тем полнее, чем дальше расположены друг от друга металлы в таблице стандартных потенциалов.

На этом свойстве основан контактный способ очистки растворов путем *цементации* одного металла другим. Например, промышленный раствор для электрорафинирования никеля получается при анодном растворении черного никеля и содержит много ионов меди. Очистка от меди происходит путем цементации ее железом - в раствор при перемешивании засыпается железный порошок или крупка. Возникает обменная реакция (цементации):



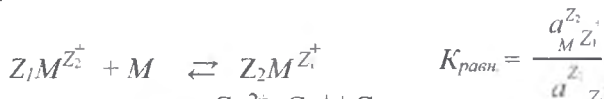
она пойдет до наступления равновесия, при котором потенциалы соответствующих электродов становятся равными.

$$0,34 + \frac{0,059}{2} \lg a_{\text{Cu}^{2+}} = -0,44 + \frac{0,059}{2} \lg a_{\text{Fe}^{2+}}$$

$$\frac{0,059}{2} \lg \frac{a_{\text{Fe}^{2+}}}{a_{\text{Cu}^{2+}}} = 0,34 + 0,44 = 0,78 \text{ В: } \frac{a_{\text{Fe}^{2+}}}{a_{\text{Cu}^{2+}}} = 10^{\frac{2 \cdot 0,78}{0,059}} = 10^{26}$$

Практически полная очистка раствора от ионов меди.

Если металл находится в растворе, содержащем ионы этого металла разной степени окисления, то, используя стандартные потенциалы, можно рассчитать равновесные концентрации этих ионов.



Например, для системы  $\text{Cu}^{2+}, \text{Cu}^+ | \text{Cu}$ , где протекает реакция:



$$\frac{a_{\text{Cu}^+}^2}{a_{\text{Cu}^{2+}}} = 10^{\frac{2}{0,059} (0,34 - 0,52)} = 10^{-6}$$

Таким образом, если медь находится в равновесии с раствором, содержащим ее ионы, концентрация ее одновалентных ионов в 10<sup>3</sup> раз меньше, чем двухвалентных.

Поскольку электрохимические реакции идут с заметной скоростью при концентрациях не ниже 10<sup>-8</sup> - 10<sup>-10</sup> М, применение термодинамических уравнений к электрохимическим реакциям имеет смысл в растворах с концентрацией не ниже 10<sup>-6</sup> М.

Расчет константы равновесия позволяет правильно выбрать реактив для проведения титрования в аналитической химии. Например, растворы солей олова (II) применяют для

количественного определения ионов  $\text{Fe}^{3+}$ . В равновесном состоянии, как это следует из стандартных потенциалов, почти все растворенное железо будет присутствовать в форме  $\text{Fe}^{2+}$ .

$$\frac{a_{\text{Fe}^{3+}}}{a_{\text{Fe}^{2+}}} \frac{a_{\text{Sn}^{2+}}}{a_{\text{Sn}^{4+}}} = 10^{\frac{2(0,15 - 0,77)}{0,059}} = 10^{-20,7}$$

Для создания ХИТов с целью получения максимальной ЭДС необходимо брать электроды как можно дальше отстоящие друг от друга в таблице стандартных потенциалов. Однако это не всегда возможно сделать, так как не все электроды термодинамически устойчивы.

### *Задачи и вопросы для самоконтроля*

1. Что такое электродный потенциал, стандартный электродный потенциал, э.д.с.? Как зависит электродный потенциал от концентрации, температуры?
2. Что такое гальванический элемент?
3. Рассчитайте по уравнению Нернста (15.2) теоретическое значение электродного потенциала пары  $\text{Fe(II)} | \text{Fe(III)}$  для каждого случая
4. Рассчитайте теоретическое э.д.с. гальванического элемента, составленного из:  $\text{Fe(II)} | \text{Fe(III)}$  (Pt) и хлорсеребряного электрода. Потенциал хлорсеребряного электрода  $E = +0,22\text{В}$ .
5. Сравните измеренное э.д.с. электрохимической цепи  $\text{Fe(II)} | \text{Fe(III)}$  (Pt) ||  $\text{Ag} | \text{AgCl}$  с теоретическим. Подчиняется полученная вами зависимость уравнению Нернста?
6. Составьте электрохимическую цепь для измерения стандартного электродного потенциала свинца.

7. Составьте уравнения реакций взаимодействия кальция с сульфатом цинка, соляной кислотой, водой.
8. Изобразите схему цинково-оловянного гальванического элемента и рассчитайте его э.д.с. при концентрациях:  $[Zn^{2+}] = 0,01M$ ,  $[Sn^{2+}] = 0,1M$ .
9. Рассчитайте величину электродного потенциала цинка в  $0,01M$  растворе сульфата цинка, по отношению к хлорсеребряному электроду в насыщенном растворе гидроксида цинка



## ТЕМА 16. ЭЛЕКТРОЛИЗ. ЭЛЕКТРОЛИЗ РАСТВОРОВ СОЛЕЙ И РАСПЛАВОВ

**Опорные слова и выражения:** *электролиз, электролиз растворов солей и расплавов, электрод, анод, катод, восстановительная активность, окислительная активность, процессы на катоде, процессы на аноде, окисление, восстановление, электролиз с растворимым анодом, электролизер, электролиз с нерастворимым анодом.*

### 16.1. Электролиз, растворов солей и расплавов

Электролиз – физико-химический процесс, состоящий в выделении на электродах составных частей растворённых веществ или других веществ, являющихся результатом вторичных реакций на электродах, который возникает при прохождении электрического тока через раствор, либо расплав электролита (Рис.16.1).



Рис. 16.1. Перемещение ионов в электролите под действием электрического поля

*Анод – это положительно заряженный электрод – он обозначается А(+)*

*Катод – это отрицательно заряженный электрод – он обозначается К(-)*

При электролизе растворов нужно учитывать возможность разряда на электродах нейтральных молекул растворителя - воды:



В растворе электролита кроме ионов, получившихся при его диссоциации, присутствуют еще и молекулы воды, а также ионы  $H^+$  и  $OH^-$  (Рис. 16.2).

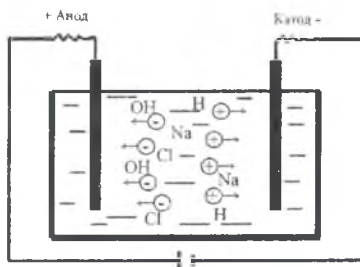


Рис. 16.2. Электролиз растворов

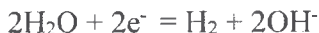
Возможность протекания электродной реакции разряда ионов металла или молекул воды определяется значением электродного потенциала. Если стандартный электродный потенциал реакции разряда металла



имеет положительное значение, то в стандартных условиях на катоде будет выделяться металл. Если  $E_0$  реакции (5.1) меньше, чем потенциал реакции разряда воды ( $-0,83B$ ), то на катоде выделяется только водород. В остальных случаях параллельно протекают оба процесса.

Li K Ba Ca Na Mg Al Mn Zn Cr Fe Co Ni Sn Pb H<sub>2</sub> Cu Ag Au

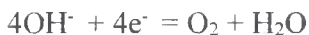
- 1) Если металл стоит до *Mn*, то восстанавливается ионы водорода



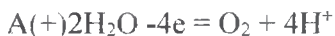
- 2) Если металл, который расположен в ряду напряжений (после *Al* и до *H<sub>2</sub>*), то будут протекать два процесса: восстановление металла и ионов водорода





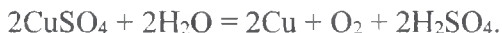


При электролизе раствора  $\text{CuSO}_4$



на катоде выделяется медь. На аноде выделяется кислород, а в растворе накапливается кислота.

Суммарное уравнение



Электролиз - это физико-химический окислительно-восстановительный процесс, протекающий в растворах или расплавах электролитов под действием электрического тока, заключающийся в выделении на электродах составных частей растворённых веществ или других веществ - продуктов вторичных реакций на электродах.

*процесс на катоде* К(-): катион принимает электроны и восстанавливается;

*процесс на аноде* А(+): анион отдает электроны и окисляется.

Рассмотрим процессы, протекающие при электролизе, на примере хлорида натрия. При сильном нагревании твердый хлорид натрия плавится. Полученный расплав содержит подвижные ионы натрия и хлора, освободившиеся из кристаллической решетки, и поэтому проводит электрический ток. Если в расплав опустить угольные электроды, присоединенные к источнику тока, ионы приобретают направленное движение: катионы  $\text{Na}^+$  движутся к отрицательно заряженному электроду - катоду, анионы  $\text{Cl}^-$  - к положительно заряженному электроду - аноду (Рис. 16.4).

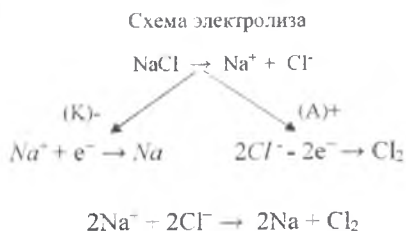
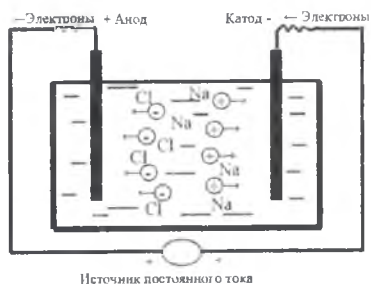


Рис.16.4. Электролиз расплава хлорида натрия

На катоде ионы  $\text{Na}^+$  получают электроны и восстанавливаются до металла:



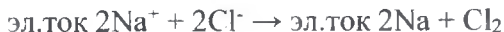
а на аноде ионы  $\text{Cl}^-$  отдают электроны и окисляются до свободного хлора:



Таким образом, в результате процесса электролиза расплав хлорида натрия разлагается на простые вещества:



Суммарное уравнение электролиза:



Электролиз отличается от обычных окислительно-восстановительных реакций. При электролизе полуреакции разделены в пространстве: восстановление происходит только на катоде, а окисление - на противоположном электроде - аноде.

Окислительное и восстановительное действие электрического тока намного сильнее действия обычных химических веществ. Только с помощью тока ученым удалось получить наиболее активные простые вещества - натрий, калий и фтор. Пионером в использовании электрического тока в химии был английский ученый Гемфри Дэви.

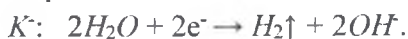


Гемфри Дэви  
(1778-1829)

В первые годы XIX века увлекся изучением действия электрического тока на различные вещества, в том числе на расплавленные соли и щелочи. Подвергая электролизу расплавы различных соединений, он открыл восемь неизвестных до него химических элементов.

**Электролиз растворов электролитов.** В водных растворах процессы электролиза осложняются присутствием воды, которая проявляет двойственную природу: она может проявлять свойства и окислителя, и

восстановителя. На катоде вода может принимать электроны, и тогда атомы водорода в ней будут восстанавливаться до газообразного водорода:



На аноде вода может отдавать электроны, при этом атомы кислорода будут окисляться до газообразного кислорода:



Другими словами, при электролизе растворов электролитов (чаще всего солей) на катоде и аноде протекают

конкурирующие процессы: катионы металла  $Me^{+n}$  конкурируют с катионами водорода  $H^+$ , а анионы кислотных остатков  $An^{n-}$  конкурируют с анионами гидроксильных групп ( $OH^-$ ). Рассмотрим подробнее процессы, протекающие на электродах.

**Закономерности процессов на катоде.** На отрицательно заряженном электроде - катоде, происходит восстановление катионов, которое не зависит от материала катода, из которого он сделан, но зависит от активности металла, т.е. от положения металла в электрохимическом ряду напряжения (ЭХР). (Сравниваем окислительную способность, то есть способность принимать электроны, ионов металлов и иона водорода) (табл.16.1).

Таблица 16.1

Окислительные способности ионов металлов и иона водорода

Li K Ca Na Mg Al	Mn Zn Fe Ni Sn Pb	Cu Hg Ag Pt Au
$Me + ne^- \neq$ $2H_2O + 2e^- = H_2 + 2OH^-$	$Me^{+n} + ne^- = Me^0$ $2H_2O + 2e^- = H_2 + 2OH^-$	$Me^{+n} + ne^- = Me^0$
<p>На катоде всегда восстанавливаются молекулы воды</p>	<p>На катоде могут восстанавливаться и ионы металла, и воды в зависимости от плотности тока, <math>T</math> и концентрации соли</p>	<p>На катоде всегда восстанавливаются ионы металлов</p>

Если соль образована активным металлом, стоящим в ряду напряжения до марганца, на катоде не восстанавливаются катионы металла, а происходит восстановление воды с выделением газообразного водорода.

Если металл, образующий соль средней активности (после алюминия, но до водорода), то на катоде возможны два конкурирующих процесса: и восстановление воды, и восстановление катионов металла. Преобладание того или иного процесса зависит от плотности тока, температуры и концентрации соли.

Легче всего принимаю электроны неактивные металлы (стоящие в ЭХР после H), поэтому они легко восстанавливаются на катоде до простого вещества - металла.

**Закономерности процессов на аноде.** Процесс на положительно заряженном электроде - аноде зависит от материала анода и от природы аниона. При электролизе растворов электролитов на аноде происходит окисление анионов. Образующийся продукт зависит от восстановительной активности аниона кислотного остатка.

Ряд восстановительной активности анионов (уменьшается). По способности окисляться анионы располагаются в следующем порядке:



Анод может быть растворимым и нерастворимым (инертным).

1. Растворимый анод при электролизе, как правило, растворяется с образованием катионов металла анода.
2. На нерастворимом аноде, если кислотный остаток соли бескислородный (кроме фторидов), происходит окисление аниона до простого вещества - неметалла.
3. Если в состав соли входит остаток кислородсодержащей кислоты, то на аноде происходит окисление воды и выделяется кислород (табл. 16.2).



Таблица 16.2

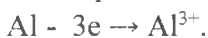
Электролиз с участием растворимых и нерастворимых анодов

Анод	Кислотный остаток	
	Бескислородный Cl <sup>-</sup> , Br <sup>-</sup> , I <sup>-</sup> , S <sup>2-</sup>	кислородсодержащий NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> , SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> , PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup> , F <sup>-</sup>
	на аноде окисляются ионы кислотного остатка	на аноде окисляются молекулы воды
нерастворимый	Окисление аниона (кроме фторидов): Asn <sup>-</sup> - me <sup>-</sup> = Ac <sup>0</sup>	В щелочной среде: 4OH <sup>-</sup> - 4e <sup>-</sup> → 2H <sub>2</sub> O + O <sub>2</sub> В кислой, нейтральной среде: 2H <sub>2</sub> O - 4e <sup>-</sup> → 4H <sup>+</sup> + O <sub>2</sub>
растворимый	Окисление металла анода: Me <sup>0</sup> - ne <sup>-</sup> = Me + n анод раствор	

## 16.2. Процесс электролиза с растворимым и нерастворимым анодным электродом

**Электролиз с растворимым анодом.** В данном случае растворимым анодом является металлический, обычно, расплавленный, электрод, посылающий в электролит ионы. Типичным процессом такого рода является электролитическое рафинирование алюминия с целью получения металла высокой степени чистоты. Анодом служит здесь сплав алюминия с другими металлами: электролитом - расплав из

BaCl<sub>2</sub>, NaF, AlF<sub>3</sub>. При электролизе происходит анодное растворение алюминия (как менее электроположительного по сравнению с другими металлами, входящими в анодный сплав) с переходом его в электролит в виде ионов;



На катоде происходит разряд ионов алюминия с выделением чистого (рафинированного) алюминия:



Элементы, более электроположительные, чем алюминий (медь, железо, кремний и другие), анодно не растворяются и накапливаются в анодном сплаве. Металлы же менее электроположительные, чем алюминий (магний, кальций и другие), будут подвергаться анодному растворению ранее алюминия или одновременно с ним, и переходить в электролит в виде соответствующих ионов, которые, однако, остаются в электролите, не разряжаясь на катоде, так как потенциалы их выделения выше, чем у алюминия.

Ввиду того, что при электролитическом рафинировании алюминия анодный процесс (переход алюминия в ионное состояние) энергетически уравнивается катодным процессом (разрядом ионов алюминия), напряжение на клеммах электролизера должно было бы определяться только падением напряжения в электролите, проводниках и контактах. Однако в действительности в этом процессе возникают две концентрационные цепи: одна в силу разницы в концентрации металлического алюминия в анодном сплаве и на катоде, другая же в силу разницы в концентрации ионов алюминия в при анодном и при катодном слоях электролита.

Возникновение этих цепей является причиной появления определенной противозлектродвижущей силы (обратная а. д. с.), вызывающей необходимость повышения на эту величину

напряжения, приложенного к электролизеру извне. При установившемся процессе и поддержании устойчивой концентрации алюминия в анодном сплаве указанная обратная э. д. с. будет выражаться некоторой постоянной величиной в несколько десятых долей вольта.

Аналогичные процессы электролиза расплавленных солей с растворимым анодом могут быть применены и для других случаев рафинирования и электрохимического разделения металлов. Так, например, одним из возможных путей очистки свинца от примесей (висмута, сурьмы, мышьяка, олова) является его рафинирование в расплавленных солях при электролизе в ячейке типа  $Pb/PbCl_2 + NaCl + KCl/Pb + Me$ , где анодом является свинец, загрязненный примесями, катодом - чистый свинец, а электролитом - расплавленная тройная эвтектика  $PbCl_2 - NaCl - KCl$ . Здесь анодно растворяется свинец, ионы которого затем разряжаются на катоде, а в анодном сплаве концентрируются более положительные компоненты (примеси).

К случаю электролиза с растворимым анодом относится также электролиз расплавленных солей (например, хлоридов) с окисно- угольным анодом, состоящим из окисла того металла, который получают, и углеродистого материала. Такие окисно - угольные аноды могут содержать  $Al_2O_3$ ,  $MgO$ ,  $BeO$ . При электролизе соответствующих хлоридов ( $AlCl_3$ ,  $MgCl_2$ ,  $BeCl_2$ ) хлор выделяется на аноде, хлорирует (в присутствии угля) окисел анода и образовавшийся хлорид подвергается электролизу. Эти процессы не получили пока промышленного использования, но для отдельных редких трудно восстанавливаемых металлов они могут иметь практическое значение.

### Электролиз с нерастворимым (углеродистым) анодом.

Электролиз с нерастворимым анодом, т. е. таким, который не посылает ионов в электролит, является наиболее распространенным при получении металлов из расплавленных солей (рис. 10, а). Такие металлы, как алюминий, магний, бериллий, литий, натрий и другие, получают электролизом с нерастворимыми анодами. В качестве последних применяют угольные (при выделении на них кислорода) или графитированные (при выделении на них хлора).

При электролизе расплавленных хлоридов анодный процесс прост и заключается в первичном разряде ионов хлора, который в элементарном виде выделяется на аноде, хотя в переносе тока к аноду могут принимать участие и более сложные комплексные анионы. Например, в случае электролиза расплавленного карналлита (при получении магния) в электролите, помимо анионов  $\text{Cl}^-$  присутствуют, по-видимому, и более сложные комплексные анионы  $\text{MgCl}_3^-$ , которые находятся в равновесии с простыми ионами:



и наряду с ионами  $\text{Cl}^-$  также принимают участие в переносе тока к аноду, хотя разряжаются на аноде только ионы хлора:



Ток к катоду переносится здесь всеми катионами:  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{K}^+$  и  $\text{Na}^+$ , однако на катоде имеет место первичный разряд только ионов магния, обладающего среди этих металлов наиболее положительным электродным потенциалом.

Более сложен, по всей вероятности, механизм переноса тока, в том числе и к аноду, при получении алюминия электролизом криолито - глиноземных расплавов. Криолит,

исходя из строения его кристаллической решетки. в расплаве распадается в первую очередь на ионы  $\text{Na}^+$  и  $\text{AlF}_6^{3-}$  :



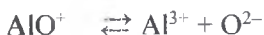
Сложные же комплексные анионы  $\text{AlF}_6^{3-}$  находятся в равновесии с простыми ионами:



Глинозем, в силу взаимодействия ионов  $\text{O}^{2-}$  и  $\text{Al}^{3+}$ , образует в расплаве сложные ионы  $\text{AlO}^+$  и  $\text{AlO}_2^-$ :



находятся в равновесии с простыми ионами:



причем эти равновесия по мере течения процесса электролиза все более и более сдвигаются в сторону образования простых ионов  $\text{Al}^{3+}$  и  $\text{O}^{2-}$ .

К аноду ток переносится всеми анионами, присутствующими в электролите. ( $\text{AlF}_6^{3-}$ ,  $\text{AlO}_2^-$ , и  $\text{O}^{2-}$ ), но на аноде разряжаются только ионы кислорода, причем этот разряд, как мы указывали выше, происходит без образования молекуляр - ного кислорода и на угольном аноде непосредственно образуются в результате хемосорбции углерод - кислородные комплексы ( $\text{C}_x\text{O}$ ).

Перенос тока к катоду осуществляется, соответственно всеми катионами, присутствующими в электролите ( $\text{Na}^+$ ,  $\text{Al}^{3+}$ ), однако на катоде первично разряжаются ионы алюминия с выделением элементарного металла:



При электролизе расплавленного хлористого натрия в смеси, например с фтористым натрием и калием или расплавленного хлористого лития в смеси с хлористым калием анодным процессом является первичный разряд ионов хлора

(хотя в переносе тока в случае электролитического получения натрия принимают участие и ионы  $F^-$ ), а на катоде первично разряжаются ионы  $Na^+$  (в первом случае) и  $Li^+$  (во втором).

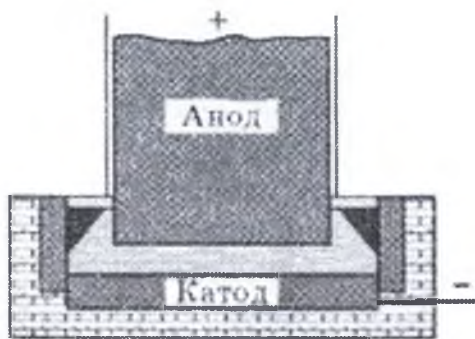


Рис. 16.5. Производство алюминия (схема промышленной установки). Дно и стенки ванны служат катодом; алюминий собирается на дне ванны. Угольный блок служит анодом, на нем выделяется водород

Однако в переносе тока к катоду участвуют также и ионы калия.

**Применение электролиза для получения металлов.** Электролиз широко используют в промышленности. С помощью электролиза из солей и оксидов получают многие металлы: медь, никель, алюминий и др. Например, чтобы получить

алюминий, в качестве электролита используют алюминий оксид ( $Al_2O_3$ , растворенный в расплавленном криолите ( $Na_8AlF_6$ ) при температуре  $950^\circ C$ . Раст-вор помещают в специальные электролитические ванны; катодом обычно служат дно и стенки ванны, выложенные графитом, а анодом - погруженные в электролит угольные блоки. При прохождении тока через электролит на катоде выделяется алюминий (рис. 16.5).

**Получение чистые металлы.** Металлы, полученные в результате электролиза (или иным способом), обычно содержат некоторое количество примесей, поскольку сырье не может быть «идеальным». Так, в расплаве всегда имеются

соли и оксиды других металлов, которые тоже могут выделиться на катоде. Для очистки металлов от примесей можно снова использовать электролиз.

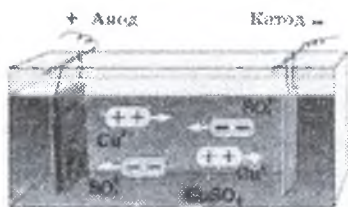


Рис. 16.6. Рафинирование меди: тонкая пластинка чистой меди является катодом, толстая пластинка неочищенной меди – анодом; ванна наполнена водным раствором купрум(II) сульфата

Способ очистки металлов с помощью электролиза называют рафинированием.

Таким способом очищают медь, алюминий, свинец, серебро и некоторые другие металлы. В качестве примера рассмотрим очищение меди.

В ванну с раствором купрум (II) сульфата ( $\text{CuSO}_4$ ) опускают два электрода. Анодом служит толстая пластинка неочищенной меди, а катодом – тонкая пластинка чистой меди (рис. 16.6).

В растворе купрум (II) сульфат распадается на ионы купрума ( $\text{Cu}^{2+}$ ) и ионы сульфата ( $\text{SO}_4^{2-}$ ). Ионы Купрума движутся к катоду и оседают на нем. Ионы сульфата движутся к аноду и «забирают» у него ионы купрума. Вновь образовавшийся купрум (II) сульфат попадает в раствор, и там распадается. В итоге чистая медь переносится с анода на катод. Анод при этом растворяется, а примеси оседают на дне или остаются в растворе.

**Гальваностегия.** С помощью электролиза можно нанести тонкий слой металла на поверхность изделия – сделать серебрение, золочение, никелирование, хромирование и т. д. Такой слой может защищать от коррозии, увеличивать прочность изделия или просто быть его украшением (рис. 16.7).



*Электролитический способ покрытия изделия тонким слоем металла называют гальваностегией.*

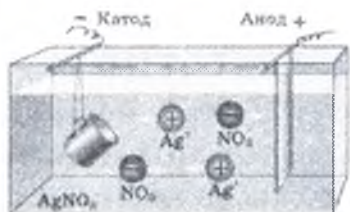


Рис 16.7. Гальваническое серебрение. Предмет, который покрывает серебром (кружка), является катодом, серебряная пластинка – анодом; ванна наполнена раствором аргентум(II) нитрата

Изделие, которое хотят покрыть слоем какого - либо металла, опускают в ванну с раствором электролита, в состав которого входит данный металл. Изделие служит катодом, а пластинка металла, которым покрывают изделие, - анодом. Во время прохождения тока металл

оседает на изделии (катоде), а анодная пластинка постепенно растворяется.

**Гальванопластика** - это получение с помощью

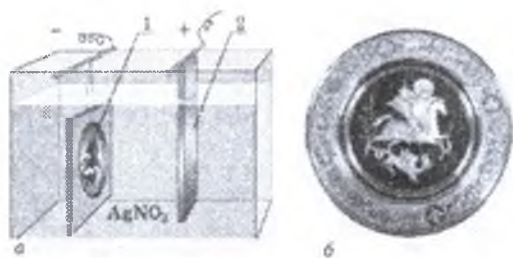


Рис 16.8. Получение рельефных копий с помощью электролиза а - схема устройства: восковой слепок, покрытый тоеским слоем графита, является катодом (1), серебряная пластинка - анодом(2); ванна наполнена раствором аргентум(II) нитрата; б - полученная копия

электролиза точных копий рельефных изделий (рис. 16.8).

Сначала из воска или другого пластичного материала делают слепок рельефного изделия. Чтобы поверхность слепка проводила ток, ее покрывают тонким слоем графита. Затем

слепок помещают в ванну с раствором электролита.

Слепок будет служить катодом, а пластинка металла - анодом. Во время электролиза на слепке образуется довольно



толстый слой металла, который заполняет все неровности слепка.

После прекращения электролиза восковой слепок отделяют от слоя металла и в результате получают точную копию изделия.

Понятно, что применение электролиза в современной технике не ограничено рассмотренными примерами. С помощью электролиза можно осуществить полировку поверхности анода; электролиз лежит в основе зарядки и разрядки кислотных и щелочных аккумуляторов и др.

### **Задачи и вопросы для самоконтроля**

1. Что такое электролиз? Какие процессы включает в себя электролиз?

2. Какие процессы протекают при электролизе на катоде и аноде?

3. Какова последовательность разрядки ионов на катоде и аноде?

4. В чем различие процессов электролиза с растворимым и нерастворимым анодом?

5. Какие процессы протекают на электродах при электролизе водного раствора хлорида железа(II): а) на угольных электродах; б) с железным анодом?

6. Какие металлы можно получить путем электролиза водных растворов их солей? Какие металлы нельзя получить таким способом?

7. Электролизом каких соединений, и при каких условиях можно получить металлы: K, Ca, Al?

8. Почему потенциалы разложения кислот:  $\text{H}_3\text{PO}_4$ ,  $\text{HNO}_3$ ,  $\text{H}_2\text{SO}_4$  и щелочей  $\text{NaOH}$ ,  $\text{KOH}$  очень близки по значениям (1,67-1,70 В)?

9. Имеется смесь солей с равной концентрацией катионов в растворе. В какой последовательности будут выделяться металлы при электролизе, если напряжение достаточно для выделения любого из них: а)  $\text{Na}^+$ ,  $\text{Sn}^{2+}$ ,  $\text{Au}^{3+}$ ; б)  $\text{Ni}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{2+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$ ; в)  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Cr}^{3+}$ ,  $\text{Au}^{3+}$ ; г)  $\text{Pb}^{2+}$ ,  $\text{Sn}^{2+}$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ; д)  $\text{Mn}^{2+}$ ,  $\text{Ag}^+$ ,  $\text{Zn}^{2+}$ ?

10. Проводится электролиз раствора гидроксида натрия. Будет ли меняться во времени: а) количество щелочи; б) концентрация раствора? Почему? Напишите уравнения реакций, протекающих на электродах.

## ТЕМА 17. ЗАКОНЫ ФАРАДЕЯ. АККУМУЛЯТОРЫ

**Опорные слова и выражения:** электролиз, электролиз растворов солей и расплавов, электрод, анод, катод, восстановительная активность, окислительная активность, процессы на катоде, процессы на аноде, окисление, восстановление, электролиз с растворимым анодом, электролизер, электролиз с нерастворимым анодом.

### 17.1. Законы Фарадея

Законы электролиза Фарадея представляют собой количественные соотношения, основанные на электрохимических исследованиях Майкла Фарадея, которые он опубликовал в 1836 году.

Данные законы определяют связь между количеством веществ, выделяющихся при электролизе и количеством электричества, которое прошло при этом через электролит. Законов Фарадея два. В научной литературе и в учебниках встречаются различные формулировки данных законов.



Майкл Фарадей (1791 - 1867)

**Первый закон Фарадея.** *Масса вещества, осаждённого на электроде при электролизе, прямо пропорциональна количеству электричества, переданного на этот электрод.*

Под количеством электричества имеется в виду электрический заряд, измеряемый, как правило, в кулонах.

В 1832 году Фарадей установил, что масса  $m$  вещества, выделившегося на электроде, прямо пропорциональна электрическому заряду  $q$ , прошедшему через электролит:  $m = k \cdot q = k \cdot I \cdot t$  если через электролит пропускается в течение времени  $t$  постоянный ток с силой тока  $I$ . Коэффициент пропорциональности  $k$  называется электрохимическим эквивалентом вещества. Он численно равен массе вещества, выделившегося при прохождении через электролит единичного электрического заряда, и зависит от химической природы вещества.

#### Выводы из закона Фарадея

$$m = m_i N_i \quad (17.1)$$

$$M_i = \frac{\mu}{N_A} \quad (17.2)$$

$$N_i = \frac{\Delta q}{q_i} \quad (17.3)$$

$$\Delta q = \frac{q_i}{\Delta t} \quad (17.4)$$

$$q_i = ez \quad (17.5)$$

где,  $z$  - валентность атома (иона) вещества,  $e$  - заряд электрона.

Подставляя (17.2) - (17.5) в (1), получим

$$m = \frac{\mu}{zeN_A} I \Delta t$$

$$m = \frac{\mu}{zF} I \Delta t$$

где,  $F = eN_A = 96485,33(83)$  Кл/моль - число Фарадея.

$$k = \frac{\mu}{Fz}$$

$$m = kI \Delta t$$

**Второй закон Фарадея.** Для определенного количества электричества (электрического заряда) масса химического элемента, который оседет на электроде при электролизе,

прямо пропорциональна эквивалентной массе данного элемента. Эквивалентной массой вещества является его молярная масса, делённая на целое число, зависящее от химической реакции, в которой участвует вещество; или одно и то же количество электричества приводит к выделению на электродах при электролизе эквивалентных масс различных веществ. Для выделения одного моля эквивалента любого вещества необходимо затратить одно и то же количество электричества, а именно 96485,33 Кл. Данная электрохимическая константа называется числом Фарадея.

Электрохимические эквиваленты различных веществ относятся, как их химические эквиваленты.

Химическим эквивалентом иона называется отношение молярной массы  $A$  иона к его валентности  $z$ . Поэтому электрохимический эквивалент

$$K = \frac{I}{F} \cdot \frac{A}{z}$$

где,  $F$  - постоянная Фарадея.

Второй закон Фарадея записывается в следующем виде:

$$m = \frac{M I \Delta t}{n \cdot F}$$

где,  $M$  - молярная масса данного вещества, образовавшегося (однако не обязательно выделившегося - оно могло и вступить в какую-либо реакцию сразу после образования) в результате электролиза, г/моль;  $I$  - сила тока, пропущенного через вещество или смесь веществ (раствор, расплав), А;  $\Delta t$  - время, в течение которого проводился электролиз, с;  $F$  - постоянная Фарадея, Кл·мол<sup>-1</sup>;  $n$  - число участвующих в процессе электронов, которое при достаточно больших значениях силы тока равно абсолютной величине заряда иона (и его противоиона), принявшего

непосредственное участие в электролизе (окисленного или восстановленного). Однако это не всегда так; например, при электролизе раствора соли меди(II) может образовываться не только свободная медь, но и ионы меди(I) (при небольшой силе тока).

Законы Фарадея в математической форме можно описать еще в следующем виде

$$m = \frac{Q}{F} \cdot \frac{M}{z}$$

$m$  - масса вещества, осевшего на электроде;

$Q$  - величина полного электрического заряда в кулонах, который прошел при электролизе;

$F = 96485,33(83)$  Кл/моль — число Фарадея;

$M$  - молярная масса элемента в г/моль;

$z$  - валентное число ионов вещества (электронов на ион);

$M/z$  - эквивалентная масса осевшего на электроде вещества.

Применительно к первому закону электролиза Фарадея,  $M$ ,  $F$  и  $z$  - константы, поэтому чем больше будет  $Q$ , тем больше окажется и  $m$ .

Применительно ко второму закону электролиза Фарадея,  $Q$ ,  $F$  и  $z$  - константы, поэтому чем больше будет  $M/z$ , тем больше окажется  $m$ .

Для постоянного тока имеем

$$m = \frac{It}{F} \cdot \frac{M}{z} \qquad n = \frac{It}{F} \cdot \frac{1}{z}$$

$n$  - количество молей (количество вещества), выделенного на электроде:  $n = m/M$ .

$t$  - время прохождения постоянного тока через электролит. Для переменного тока суммируется полный заряд за время.

$Q = \int_0^t Id\tau$   
 $\tau$  - полное время электролиза.

Электролиз находит применение в очистке сточных вод (процессы электрокоагуляции, электроэкстракции, электрофлотации). Применяется для получения многих веществ (металлов, водорода, хлора и др.), при нанесении металлических покрытий (гальваностегия), воспроизведении формы предметов (гальванопластика).

## 17.2. Практическое применение электролиза

**Пример применения законов Фарадея.** Необходимо записать уравнение электрохимических процессов на катоде и аноде при электролизе водного раствора сульфата натрия при инертном аноде. Решение задачи будет таким. В растворе сульфат натрия станет диссоциировать по такой схеме:



Стандартный электродный потенциал в данной системе таков:



Это значительно более отрицательный уровень потенциала нежели для водородного электрода в нейтральной среде (-0,41 В). Поэтому на отрицательном электроде (катоде) начнет протекать электрохимическая диссоциация воды с выделением водорода и гидроксид-иона по следующей схеме:

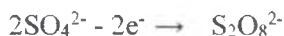


А положительно заряженные ионы натрия, подходящие к отрицательно заряженному катоду, станут скапливаться возле катода, в прилегающей к нему части раствора.

На положительном электроде (аноде) будет протекать электрохимическое окисление воды, что приведет к выделению кислорода, по следующей схеме:



В данной системе стандартный электродный потенциал  $+1,23В$ , что сильно ниже стандартного электродного потенциала, характерного для следующей системы:



Отрицательно заряженные сульфат- ионы, бегущие к положительно заряженному аноду, станут скапливаться в пространстве возле анода

**Изменение электролизом веществ.** Не все вещества будут электролизироваться при пропускании электрического тока. Существуют следующие некоторые закономерности и правила (табл.17.1).

Таблица 17.1

Некоторые закономерности и правила электролиза

Катионы активных металлов	Катионы менее активных металлов	Катионы неактивных металлов
Li <sup>+</sup> , Cs <sup>+</sup> , Rb <sup>+</sup> , K <sup>+</sup> , В a <sup>2+</sup> , Sr <sup>2+</sup> , Ca <sup>2+</sup> , Na <sup>+</sup> , Mg <sup>2+</sup> , Be <sup>2+</sup> , Al <sup>3+</sup>	Mn <sup>2+</sup> , Cr <sup>3+</sup> , Zn <sup>2+</sup> , Ga <sup>3+</sup> , Fe <sup>2+</sup> , Cd <sup>2+</sup> , In <sup>3+</sup> , Tl <sup>+</sup> , Co <sup>2+</sup> , Ni <sup>2+</sup> , Mo <sup>4+</sup> , Sn <sup>2+</sup> , Pb <sup>2+</sup>	Bi <sup>3+</sup> , Cu <sup>2+</sup> , Ag <sup>+</sup> , Hg <sup>2+</sup> , Pd <sup>3+</sup> , Pt <sup>2+</sup> , Au <sup>3+</sup>
Тяжело разряжаются (только из расплавов), в водном растворе электролизу подвергается вода с выделением водорода	В водном растворе восстанавливается металл (при малой концентрации катионов в растворе - металл и водород)	Легко разряжаются, и восстанавливается только металл
Анионы кислородсодержащи	Гидроксид	-



х кислот и фторид- ион	ионы; анионы бескислородных кислот (кроме F <sup>-</sup> )
PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup> , CO <sub>3</sub> <sup>2-</sup> , SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> , NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> , NO <sub>2</sub> <sup>-</sup> , ClO <sub>4</sub> <sup>-</sup> , F <sup>-</sup>	OH <sup>-</sup> , Cl <sup>-</sup> , Br <sup>-</sup> , I <sup>-</sup> , S <sup>2-</sup>
Тяжело разряжаются (только из расплавов), в водном растворе электролизу подвергается вода с выделением кислорода	Легко разряжаются

**Расплавы.** Активные металлы, менее активные металлы и неактивные металлы в расплавах ведут себя одинаково (табл.17.2).

Таблица 17.2

Электролиз активных металлов, менее активных металлов и неактивных металлов в расплавах

Соль активного металла и бескислородной кислоты	Соль активного металла и кислородсодержащей кислоты	Гидроксид: активный металл и гидроксид- ион
$\text{NaCl} \leftrightarrow \text{Na}^+ + \text{Cl}^-$ К(-): $\text{Na}^+ + e^- = \text{Na}^0$ А(+): $\text{Cl}^- + e^- = \text{Cl}^0$ $\rightarrow \text{Cl}_2$ Вывод: $2\text{NaCl} \rightarrow 2\text{Na} + \text{Cl}_2 \uparrow$	$\text{Na}_2\text{SO}_4 \leftrightarrow 2\text{Na}^+ + \text{SO}_4^{2-}$ К(-): $2\text{Na}^+ + 2e^- = 2\text{Na}^0$ А(+): $2\text{SO}_4^{2-} - 4e^- = 2\text{SO}_3 + \text{O}_2$ Вывод: $2\text{Na}_2\text{SO}_4 \rightarrow 4\text{Na} + 2\text{SO}_3 + \text{O}_2 \uparrow$	$\text{NaOH} \leftrightarrow \text{Na}^+ + \text{OH}^-$ К(-): $\text{Na}^+ + e^- = \text{Na}^0$ А(+): $4\text{OH}^- - 4e^- = 2\text{H}_2\text{O} + \text{O}_2$ Вывод: $2\text{NaOH} \rightarrow 4\text{Na} + 2\text{H}_2\text{O} + \text{O}_2 \uparrow$

**Растворы.** При электролизе в растворах активных, менее и неактивных металлов наблюдается образование газообразных веществ (табл.17.3 - 17.4).

Таблица 17.3

Электролиз активных металлов

Соль активного металла и бескислородной кислоты	Соль активного металла и кислородсодержащего кислотного остатка	Гидроксид: активный металл и гидроксид- ион
$\text{NaCl} \leftrightarrow \text{Na}^+ + \text{Cl}^-$ К(-): $2\text{H}_2\text{O} + 2\text{e}^- = \text{H}_2\uparrow + 2\text{OH}^-$ А(+): $2\text{Cl}^- - 2\text{e}^- = \text{Cl}_2$ Вывод: $2\text{NaCl} + 2\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{H}_2\uparrow + \text{Cl}_2\uparrow + 2\text{NaOH}$	$\text{Na}_2\text{SO}_4 \leftrightarrow 2\text{Na}^+ + \text{SO}_4^{2-}$ К(-): $2\text{H}_2\text{O} + 2\text{e}^- = \text{H}_2\uparrow + 2\text{OH}^-$ А(+): $2\text{H}_2\text{O} - 4\text{e}^- = \text{O}_2\uparrow + 4\text{H}^+$ Вывод: $2\text{H}_2\text{O} \rightarrow 2\text{H}_2\uparrow + \text{O}_2\uparrow$	$\text{NaOH} \leftrightarrow \text{Na}^+ + \text{OH}^-$ К(-): $2\text{H}_2\text{O} + 2\text{e}^- = \text{H}_2\uparrow + 2\text{OH}^-$ А(+): $4\text{OH}^- - 4\text{e}^- = \text{O}_2\uparrow + 2\text{H}_2\text{O}$ Суммарно: $4\text{H}_2\text{O} + 4\text{e}^- + 4\text{OH}^- = 2\text{H}_2\uparrow + 4\text{OH}^- + 4\text{e}^- + \text{O}_2\uparrow + 2\text{H}_2\text{O}$ Вывод: $2\text{H}_2\text{O} \rightarrow 2\text{H}_2\uparrow + \text{O}_2\uparrow$

Таблица 17.4

Электролиз менее активных и неактивных металлы

Соль менее активного металла и бескислородной кислоты	Соль менее активного металла и кислородсодержащей кислоты	Гидроксид
$\text{ZnCl}_2 \leftrightarrow \text{Zn}^{2+} + 2\text{Cl}^-$ К(-): $\text{Zn}^{2+} + 2\text{e}^- = \text{Zn}^0$ А(+): $2\text{Cl}^- - 2\text{e}^- = 2\text{Cl}^0$ Вывод: $\text{ZnCl}_2 \rightarrow \text{Zn}^0 + \text{Cl}_2\uparrow$	$\text{ZnSO}_4 \leftrightarrow \text{Zn}^{2+} + \text{SO}_4^{2-}$ К(-): $\text{Zn}^{2+} + 2\text{e}^- = \text{Zn}^0$ А(+): $2\text{H}_2\text{O} - 4\text{e}^- = \text{O}_2\uparrow + 4\text{H}^+$ Вывод: $2\text{ZnSO}_4 + 2\text{H}_2\text{O} \rightarrow 2\text{Zn}^0 + 2\text{H}_2\text{O} + \text{O}_2\uparrow$	Невозможно: гидроксиды неактивных металлов нерастворимы в воде

### 17.3. Аккумуляторы, их разновидности и использование

АКБ или аккумуляторные батареи - это оборудование, которое состоит из нескольких аккумуляторов. Оно может накапливать, хранить и расходовать энергию. Благодаря обратимости химических процессов, происходящих внутри аккумулятора, такие устройства могут заряжаться и разряжаться многократно.

Сфера применения аккумуляторов весьма обширна. Они применяются в автомобилях и различной бытовой технике, например, в пультах ДУ и ноутбуках. Но также и в качестве резервных источников питания в медицинской сфере, производстве, космической отрасли, дата - центрах.

**Виды и типы АКБ.** Сегодня производят около 30 типов аккумуляторов. Такое большое количество обуславливается возможностью применять в качестве электродов и электролитов различные химические элементы. Именно от материала электрода и состава электролита зависят все характеристики аккумулятора.

Аккумуляторные батареи состоят из нескольких банок аккумуляторов, соединенных либо параллельно, либо последовательно. Последовательное соединение применяют в целях увеличения напряжения, а параллельное для увеличения силы тока.

Каждый из отдельно взятого аккумулятора в АКБ состоит из двух электродов и электролита, помещенных в корпус из специального материала.

Электрод с отрицательным зарядом - анод, с положительным зарядом - катод. Анод содержит восстановитель, катод - окислитель. Внутри корпуса

аккумулятора стоит разделительная пластина, которая не позволяет электродам замыкаться (Рис.17.1).

Электролит - водный раствор, в который погружены оба электрода.

При разрядке аккумулятора восстановитель анода начинает окисляться и выделяются электроны. Электроны затем попадают в электролит и оттуда движутся к катоду, при этом создавая разрядный ток. Попадая в катод электроны восстанавливают его окислитель. Простыми словами можно описать процесс так: электроны идут от отрицательного электрода к положительному и создают разрядный ток.

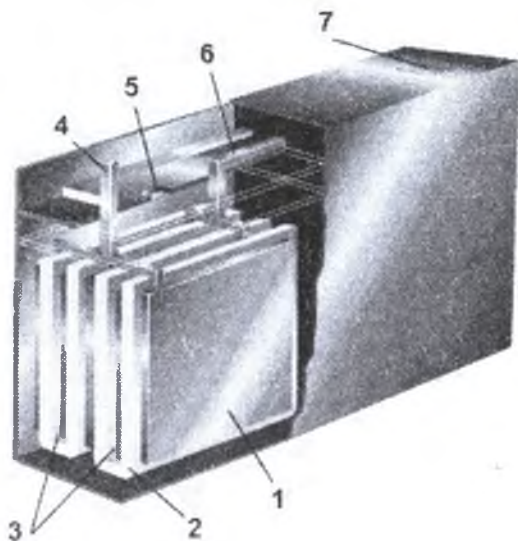


Рис. 17.1. 1 - Отрицательный электрод; 2 - Разделительный слой;  
3 - Положительные электроды; 4 - Отрицательный контакт;  
5 - Предохранительный клапан; 6 - Положительные электроды;  
7 - Положительный контакт

При зарядке аккумулятора электроды меняются своим химическим составом и происходит обратная реакция. Электроны здесь двигаются от положительного анода к отрицательному катоду.

**Свинцово - кислотные аккумуляторы.** Разработан Гастоном Планте в 19 веке. Эти аккумуляторные батареи сегодня наиболее актуальны благодаря дешевизне и универсальности. Сфера их применения обширна ввиду большого количества разновидностей этого типа. В качестве отрицательно заряженных электродов здесь используется оксид свинца. Положительные электроды выполняются из свинца. Электролит - серная кислота.



У свинцовых - кислотных батарей есть следующие разновидности:

**LA** - аккумуляторы с напряжением 6 или 12 Вольт. Традиционное устройство для осуществления запуска двигателей автомобилей. Требуют постоянного обслуживания и вентиляции.

**VRLA** - напряжением 2, 4, 6 или 12 Вольт. Клапанно - регулируемая свинцово - кислотная аккумуляторная батарея. Как видно из названия этот АКБ укомплектован разгрузочным клапаном. Его роль - минимизировать выделение газа и расход

воды. Такие батареи можно устанавливать в жилых помещениях.

**AGM VRLA** - как и предыдущий тип оснащен клапаном, но имеет совсем другие свойства. В аккумуляторах, сделанных по технологии AGM роль сепаратора играет стекловолокно. Его микропоры пропитаны жидким электролитом. Такие АКБ не требуют обслуживания и устойчивы к вибрациям.

**GEL VRLA** - подвид свинцово-кислотных аккумуляторов с гелеобразным электролитом. Благодаря этому увеличен их ресурс заряда/разряда. Не требуют обслуживания.

**OPzV** - герметичные аккумуляторы используемые в области телекоммуникации и для аварийного освещения. Электролит, как и в предыдущем случае гелевый. В электродах содержится кальций, благодаря которому срок службы такого типа батарей - 20 лет.

**OPzS** - катод таких аккумуляторов имеет трубчатую структуру. Это существенно повышает циклический ресурс этого типа батарей. Служит также около 20 лет. Выпускается в виде АКБ с напряжением от 2 до 125 В.

**Литий - ионные аккумуляторы.** Литий-ионный аккумулятор - тип электрического аккумулятора, который широко распространён в современной бытовой электронной технике и находит своё применение в качестве источника энергии в электромобилях и накопителях энергии в энергетических системах.

Был впервые выпущен Sony в 1991 году и с тех пор активно применяется в бытовой технике, электронных устройствах. Практически все мобильные телефоны, ноутбуки, фотоаппараты и видеокамеры оснащены таким видом батарей. Роль катода здесь играет литий-ферро-

фосфатная пластина. Отрицательный анод - каменноугольный кокс. Положительный ион лития переносит заряд в таких батареях. Он может проникать в кристаллическую решетку других материй и образовывать с ними химическую связь. Преимуществом этого типа является высокая энергоемкость, низкий саморазряд и отсутствие нужды в обслуживании.

Литий - ионные аккумуляторные батареи также, как и их свинцовые аналоги имеют большое количество подтипов. В данном случае подтипы отличаются между собой составом катода и анода. Напряжение литий - ионных аккумуляторов варьируется в пределах от 2,4 до 3,7 В.

Одним из самых известных подтипов является литий-полимерные аккумуляторные батареи. Они появились сравнительно недавно и быстро завоевал популярность. Она обусловлена тем, что в литий - полимерных батареях используется твердый полимерный электролит. Это позволяет создавать батареи любой формы. При этом стоимость этих батарей всего лишь на 15% выше обычных литий - ионных.

### **Задачи и вопросы для самоконтроля**

1. При электролизе водного раствора хлорида калия образовалось 112 кг. гидроксида калия. Какие газы выделились и каков их объем?

2. При электролизе раствора нитрата серебра выделилось 5,6 л. газа. Сколько граммов металла отложилось на катоде?

3. При электролизе раствора хлорида меди (II) масса катода увеличилась на 8 г. Какой газ выделился и каковы его масса и объем?

4. При электролизе 250 г. раствора, содержащего 0,3 массовых долей хлорида натрия, выделилось 10 л. водорода. Сколько хлорида натрия разложилось в массовых долях?

5. Электролиз 100 г водного раствора серной кислоты с мольной долей последней 2,5 % проводили в течении 15 минут. Сила тока была постоянной и равнялась 10 А. Рассчитайте количество электричества, прошедшего через раствор (в Кл).

6. Ток силой 2,2 А проходит через раствор медного купороса в течение 2 ч. Какова масса выделившейся меди? Ответ: 5,216 г.

7. Сколько граммов серной кислоты образуется при электролизе раствора медного купороса в течение 3 ч 10 мин при силе тока 0,56 А? Ответ: 3,245 г.

8. Через раствор  $\text{FeCl}_2$  пропускали ток силой 3 А в течение 12 мин. а через раствор  $\text{FeCl}_3$  за это же время - ток силой 4 А. В каком из растворов масса выделившегося железа больше? Ответ: больше из  $\text{FeCl}_2$ .

9. Через раствор йодида бария пропускают ток силой 5,2 А в течение 18 мин. Какие реакции протекают на электродах? Какие вещества и в каких количествах выделяются на электродах? Ответ:  $\text{H}_2$  - 0,058665 г;  $\text{I}_2$  - 7,387 г.

10. Сколько граммов КОН образуется при электролизе раствора  $\text{KCl}$ , если на аноде выделилось 10,85 л хлора, объем которого измерен при 22°C и 99 975 Па? Ответ: 49,64 г.

11. Какие процессы происходят на электродах при электролизе раствора  $\text{NiSO}_4$ , если оба электрода сделаны из никеля? Как изменится масса анода после пропускания тока силой 3,2 А в течение 30 мин? Ответ: уменьшится на 1,752 г.



## ТЕМА 18. КОРРОЗИЯ МЕТАЛЛОВ

**Опорные слова и выражения:** *Коррозия, окислительно-восстановительны процессы, химическая коррозия, газовая коррозия, жидкостная коррозия, электрохимическая коррозия, виды коррозии металлов, анодные и катодные процессы, окислирование, фосфатирование, азотирование воронение стали, цементация, предотвращение коррозии.*

### 18.1. Коррозия металлов и их разновидности

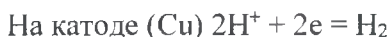
Материалы из металлов под химическим или электрохимическим воздействием окружающей среды подвергаются разрушению, которое называется коррозией. Коррозия металлов вызывается окислительно-восстановительными реакциями, в результате которых металлы переходят в окисленную форму и теряют свои свойства, что приводит в негодность металлические материалы.

Коррозией называется процесс самопроизвольного разрушения металлов под влиянием внешней среды. Коррозия - окислительно-восстановительная реакция, сопровождающаяся переходом металла в ионное состояние.

Разрушение металла при соприкосновении с электролитом с возникновением в системе электрического тока называется электрохимической коррозией.

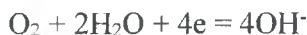
В атмосферных условиях роль электролита играет водяная пленка на металлической поверхности, в которой растворены электропроводящие примеси. Electroдами являются сам металл и содержащиеся в нем примеси. В таком гальваническом элементе примеси, имеющие большее

значение электродного потенциала играют роль катода, а сам металл является анодом. На катоде обычно выделяется водород из молекул или ионов среды, а анод растворяется, т.е. подвергается коррозии. Например, при контакте железа с медью в растворе соляной кислоты образуется гальванический элемент:



Суммарная реакция  $\text{Fe} + 2\text{H}^{+} = \text{H}_2 + \text{Fe}^{2+}$ .

Если реакция проходит в атмосферных условиях в воде, процесс усложняется другим процессом, связанным с растворенным в электролите кислородом, который на катоде может участвовать в реакции, именуемой кислородной деполаризацией катода



В этом случае ионы железа соединяются с перешедшими в раствор ионами  $\text{OH}^{-}$  и окисляются кислородом воздуха,



Последний частично отщепляет воду



Полученное вещество примерно отвечает составу бурой ржавчины.

По характеру защитного действия против электрохимической коррозии различают анодные и катодные покрытия. К анодным относят такие покрытия, в которых покрывающий металл обладает более отрицательным потенциалом, чем защищаемый (оцинкованное железо). К катодным относятся покрытия металлом с большим значением электродного потенциала (луженое, т.е. покрытое оловом

железо). Пока слой, покрывающий основной металл, полностью изолирует его от воздействия окружающей среды, принципиального различия между этими видами покрытий нет. При нарушении целостности покрытия создаются совершенно различные условия. Катодное покрытие престаёт защищать и усиливает своим присутствием коррозию. Анодное покрытие будет само подвергаться разрушению, продолжая защищать основной металл.

Можно выделить 3 признака, характеризующих коррозию:

Коррозия - это с химической точки зрения процесс окислительно-восстановительный.

Коррозия - это самопроизвольный процесс, возникающий по причине неустойчивости термодинамической системы металл - компоненты окружающей среды.

Коррозия - это процесс, который развивается в основном на поверхности металла. Однако, не исключено, что коррозия может проникнуть и вглубь металла.

**Виды коррозии металлов.** Наиболее часто встречаются следующие виды коррозии металлов:

- a) Равномерная - охватывает всю поверхность равномерно
- b) Неравномерная
- c) Избирательная
- d) Местная пятнами - корродируют отдельные участки поверхности
- e) Язвенная (или питтинг)
- f) Точечная
- g) Межкристаллитная - распространяется вдоль границ кристалла металла
- h) Растрескивающая
- i) Подповерхностная (Рис.18.1.)

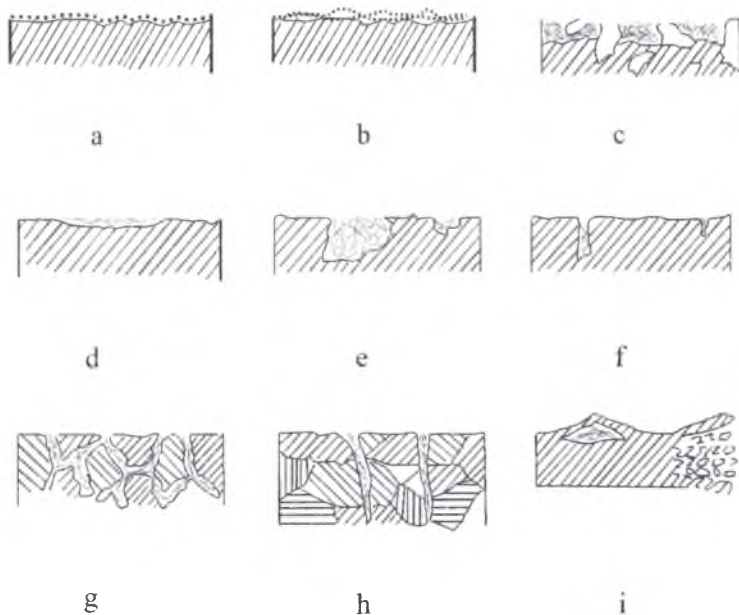


Рис. 18.1. Основные виды коррозии

С точки зрения механизма коррозионного процесса можно выделить два основных типа коррозии: *химическую и электрохимическую*.

**Химическая коррозия металлов.** Химическая коррозия металлов - это результат протекания таких химических реакций, в которых после разрушения металлической связи, атомы металла и атомы, входящие в состав окислителей, образуют химическую связь. Электрический ток между отдельными участками поверхности металла в этом случае не возникает. Такой тип коррозии присущ средам, которые не способны проводить электрический ток - это газы, жидкие неэлектролиты.

Химическая коррозия металлов бывает газовой и жидкостной.

**Газовая коррозия металлов** - это результат действия агрессивных газовых или паровых сред на металл при высоких температурах, при отсутствии конденсации влаги на поверхности металла. Это, например, кислород, диоксид серы, сероводород, пары воды, галогены. Такая коррозия в одних случаях может привести к полному разрушению металла (если металл активный), а в других случаях на его поверхности может образоваться защитная пленка (например, алюминий, хром, цирконий).

**Жидкостная коррозия металлов** - может протекать в таких неэлектролитах, как нефть, смазочные масла, керосин и др. Этот тип коррозии при наличии даже небольшого количества влаги, может легко приобрести электрохимический характер.

При химической коррозии скорость разрушения металла пропорциональна скорости химической реакции и той скорости с которой окислитель проникает сквозь пленку оксида металла, покрывающую его поверхность. Оксидные пленки металлов могут проявлять или не проявлять защитные свойства, что определяется сплошностью.

Сплошность такой пленки оценивают величине фактора Пиллинга- Бэдвордса: ( $\alpha = V_{ок}/V_{Ме}$ ) по отношению объема образовавшегося оксида или другого какого- либо соединения к объему израсходованного на образование этого оксида металла

$$\alpha = V_{ок}/V_{Ме} = M_{ок} \cdot \rho_{Ме} / (n \cdot A_{Ме} \cdot \rho_{ок}),$$

где  $V_{ок}$  - объем образовавшегося оксида

$V_{Ме}$  - объем металла, израсходованный на образование оксида

$M_{ок}$  - молярная масса образовавшегося оксида

$\rho_{\text{Me}}$  - плотность металла

$n$  - число атомов металла

$A_{\text{Me}}$  - атомная масса металла

$\rho_{\text{ок}}$  - плотность образовавшегося оксида

Оксидные пленки, у которых  $\alpha < 1$ , не являются сплошными и сквозь них кислород легко проникает к поверхности металла. Такие пленки не защищают металл от коррозии. Они образуются при окислении кислородом щелочных и щелочно-земельных металлов (исключая бериллий).

Оксидные пленки, у которых  $1 < \alpha < 2,5$  являются сплошными и способны защитить металл от коррозии.

При значениях  $\alpha > 2,5$  условие сплошности уже не соблюдается, вследствие чего такие пленки не защищают металл от разрушения.

Ниже представлены значения  $\alpha$  для некоторых оксидов металлов (табл.18.1)

Таблица 18.1.

Значения  $\alpha$  для некоторых оксидов металлов

металл	Оксид	$\alpha$	металл	оксид	$\alpha$
K	$K_2O$	0,45	Zn	ZnO	1,55
Na	$Na_2O$	0,55	Ag	$Ag_2O$	1,58
Li	$Li_2O$	0,59	Zr	$ZrO_2$	1,60
Ca	CaO	0,63	Ni	NiO	1,65
Sr	SrO	0,66	Be	BeO	1,67
Ba	BaO	0,73	Cu	$Cu_2O$	1,67
Mg	MgO	0,79	Cu	CuO	1,74
Pb	PbO	1,15	Ti	$Ti_2O_3$	1,76
Cd	CdO	1,21	Cr	$Cr_2O_3$	2,07
Al	$Al_2O_3$	1,28	Fe	$Fe_2O_3$	2,14
Sn	$SnO_2$	1,33	W	$WO_3$	3,35
Ni	NiO	1,52			

## Электрохимическая коррозия металлов.

Электрохимическая коррозия металлов - это процесс разрушения металлов в среде различных электролитов, который сопровождается возникновением внутри системы электрического тока.

При таком типе коррозии атом удаляется из кристаллической решетки результате двух сопряженных процессов:

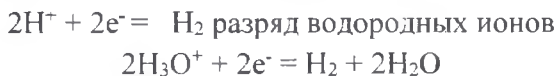
*Анодного* - металл в виде ионов переходит в раствор.

*Катодного* - образовавшиеся при анодном процессе электроны, связываются деполяризатором (вещество — окислитель).

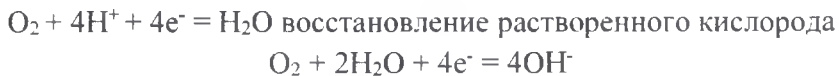
Сам процесс отвода электронов с катодных участков называется деполяризацией, а вещества способствующие отводу - деполяризаторами.

Наибольшее распространение имеет коррозия металлов с водородной и кислородной деполяризацией.

Водородная деполяризация осуществляется на катоде при электрохимической коррозии в кислой среде



Кислородная деполяризация осуществляется на катоде при электрохимической коррозии в нейтральной среде



Все металлы, по их отношению к электрохимической коррозии, можно разбить на 4 группы, которые определяются величинами их стандартных электродных потенциалов:

Активные металлы (высокая термодинамическая нестабильность) - это все металлы, находящиеся в интервале щелочные металлы - кадмий ( $E^0 = - 0,4 \text{ В}$ ). Их коррозия

возможна даже в нейтральных водных средах, в которых отсутствуют кислород или другие окислители.

Металлы средней активности (термодинамическая нестабильность) - располагаются между кадмием и водородом ( $E^0 = 0,0 \text{ В}$ ). В нейтральных средах, в отсутствие кислорода, не корродируют, но подвергаются коррозии в кислых средах.

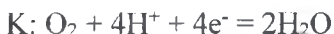
Малоактивные металлы (промежуточная термодинамическая стабильность) - находятся между водородом и родием ( $E^0 = +0,8 \text{ В}$ ). Они устойчивы к коррозии в нейтральных и кислых средах, в которых отсутствует кислород или другие окислители.

Благородные металлы (высокая термодинамическая стабильность) - золото, платина, иридий, палладий. Могут подвергаться коррозии лишь в кислых средах при наличии в них сильных окислителей.

Электрохимическая коррозия может протекать в различных средах. В зависимости от характера среды выделяют следующие виды электрохимической коррозии:

Коррозия в растворах электролитов - в растворах кислот, оснований, солей, в природной воде.

**Атмосферная коррозия** - в атмосферных условиях и в среде любого влажного газа. Это самый распространенный вид коррозии. Например, при взаимодействии железа с компонентами окружающей среды, некоторые его участки служат анодом, где происходит окисление железа, а другие - катодом, где происходит восстановление кислорода:



Катодом является та поверхность, где больше приток кислорода.



**Почвенная коррозия** - в зависимости от состава почв, а также ее аэрации, коррозия может протекать более или менее интенсивно. Кислые почвы наиболее агрессивны, а песчаные - наименее.

**Аэрационная коррозия** - возникает при неравномерном доступе воздуха к различным частям материала.

**Морская коррозия** - протекает в морской воде, в связи с наличием в ней растворенных солей, газов и органических веществ.

**Биокоррозия** - возникает в результате жизнедеятельности бактерий и других организмов, вырабатывающих такие газы как  $\text{CO}_2$ ,  $\text{H}_2\text{S}$  и др., способствующие коррозии металла.

**Электрокоррозия** - происходит под действием блуждающих токов на подземных сооружениях, в результате работ электрических железных дорог, трамвайных линий и других агрегатов.

## 18.2. Предотвращение коррозии металлов

**Методы защиты от коррозии металла.** Основной способ защиты от коррозии металла - это создание защитных покрытий - металлических, неметаллических или химических.

**Металлические покрытия.** Металлическое покрытие наносится на металл, который нужно защитить от коррозии, слоем другого металла, устойчивого к коррозии в тех же условиях. Если металлическое покрытие изготовлено из металла с более отрицательным потенциалом (более активный), чем защищаемый, то оно называется анодным покрытием. Если металлическое покрытие изготовлено из металла с более положительным потенциалом (менее

активный), чем защищаемый, то оно называется катодным покрытием.

Например, при нанесении слоя цинка на железо, при нарушении целостности покрытия, цинк выступает в качестве анода и будет разрушаться, а железо защищено до тех пор, пока не израсходуется весь цинк. Цинковое покрытие является в данном случае анодным.

Катодным покрытием для защиты железа, может, например, быть медь или никель. При нарушении целостности такого покрытия, разрушается защищаемый металл.

**Неметаллические покрытия.** Такие покрытия могут быть неорганические (цементный раствор, стекловидная масса) и органические (высокомолекулярные соединения, лаки, краски, битум).

**Химические покрытия.** В этом случае защищаемый металл подвергают химической обработке с целью образования на поверхности пленки его соединения, устойчивой к коррозии. Сюда относятся:

*оксидирование* - получение устойчивых оксидных пленок ( $Al_2O_3$ ,  $ZnO$  и др.);

*фосфатирование* - получение защитной пленки фосфатов ( $Fe_3(PO_4)_2$ ,  $Mn_3(PO_4)_2$ );

*азотирование* - поверхность металла (стали) насыщают азотом;

*воронение стали* - поверхность металла взаимодействует с органическими веществами;

*цементация* - получение на поверхности металла его соединения с углеродом.

Изменение состава технического металла также способствует повышению стойкости металла к коррозии. В

этом случае в металл вводят такие соединения, которые увеличивают его коррозионную стойкость.

Изменение состава коррозионной среды (введение ингибиторов коррозии или удаление примесей из окружающей среды) тоже является средством защиты металла от коррозии.

Электрохимическая защита основывается на присоединении защищаемого сооружения катоду внешнего источника постоянного тока, в результате чего оно становится катодом. Анодом служит металлический лом, который разрушаясь, защищает сооружение от коррозии.

**Протекторная защита** - один из видов электрохимической защиты - заключается в следующем.

К защищаемому сооружению присоединяют пластины более активного металла, который называется протектором. Протектор - металл с более отрицательным потенциалом - является анодом, а защищаемое сооружение - катодом. Соединение протектора и защищаемого сооружения проводником тока, приводит к разрушению протектора.

Для защиты металлов от коррозии часто химическим или электрохимическим путем формируют на его поверхности защитную оксидную пленку. Для алюминия используют электрохимический способ: анодирование. Для железа, применяют, например, кипячение в растворе солей фосфорной кислоты или в азотной кислоте.

**Предотвращение сплошной коррозии**, защищая поверхность металла. Сплошная коррозия является одним из видов коррозии, которая возникает однородным способом на открытой поверхности металла. В этом типе коррозии вся поверхность металла подвержена коррозии и, таким образом,

коррозия проходит с одинаковой скоростью. Например, если незащищенная железная крыша систематически подвергается воздействию дождя, вся поверхность крыши будет вступать в контакт с примерно одинаковым количеством воды и, таким образом, будет разъедаться с равномерной скоростью. Самый простой способ защиты от сплошной коррозии - поставить защитный барьер между металлом и разъедающим агентом. Этого можно избежать большим разнообразием методов, применением краски, масляного герметика или электрохимическим решением типа гальванического цинкового покрытия.

**Предотвращение гальванической коррозии** путем остановки ионного потока из одного металла в другой. Это одна из важных форм коррозии, которая может произойти, независимо от физической силы металлов, участвующих в электрохимической коррозии. Гальваническая коррозия происходит, когда два металла с различным электродным потенциалом находятся в контакте друг с другом в присутствии электролита (например, морской воды), который выступает в качестве электрического проводника между ними. Когда это происходит, ионы металлов вытекают из более активного металла к менее активному металлу, в результате чего более активный металл подвергается коррозии в ускоренном темпе, а менее активный металл - с меньшей скоростью. В практическом плане это означает, что коррозия будет развиваться на более активном металле в точке контакта между двумя металлами.

Любой метод защиты, который предотвращает поток ионов между металлами, может потенциально остановить электрохимическую коррозию. Если защитить металл защитным покрытием, это может помочь предотвратить

воздействие электролитов из окружающей среды от создания электрического проводника между двумя металлами, а электрохимические процессы защиты, такие как гальванизация и анодирование, также будут хорошо работать. Кроме того, можно помешать электрохимической коррозии изолируя области металлов, которые вступают в контакт друг с другом.

Также, от гальванической коррозии может защитить использование катодной защиты или расходоуемого анода.

**Предотвращение точечной коррозии,** защищая поверхность металла, избегая экологических источников хлорида и избегая вмятин и царапин. Точечная коррозия - одна из форм коррозии, которая происходит на микроскопическом уровне, но может иметь масштабные последствия. Она оказывает большое воздействие на металлы, которые защищаются от нее тонким слоем пассивных соединений на поверхности, так как эта форма коррозии может привести к повреждению конструкции в ситуациях, когда защитный слой, как правило, им мешает. Точечная коррозия происходит, когда небольшая часть металла теряет свой защитный пассивный слой. Когда это происходит, гальваническая коррозия происходит на микроскопическом уровне, что приводит к образованию небольших отверстий в металле. Вокруг этих отверстий локальное окружение становится очень кислым, что ускоряет процесс. Точечную коррозию обычно можно предотвратить путем нанесения защитного покрытия на металлическую поверхность или используя катодную защиту.

Контакт с окружающей средой с высоким содержанием хлоридов (как, например, с соленой водой), как известно, ускоряет процесс точечной коррозии.

**Предотвращение щелевой коррозии** за счет минимизации ограниченного пространства при проектировании объекта. Щелевая коррозия происходит в пространствах металлических предметов, которые имеют плохой доступ к воздуху или жидкости, например, под винтами, под шайбами, под раковинами или между соединениями шарнира. Щелевая коррозия происходит там, где разрыв вблизи металлической поверхности достаточно широк, чтобы позволить жидкости войти, но достаточно узок, чтобы жидкость могла оттуда выйти, поэтому она там застаивается. Локальное окружение этих небольших пространств образует коррозию и металл разъедается как в случае с точечной коррозией. Предотвращение щелевой коррозии, как правило, вопрос дизайна. Нужно сводить к минимуму возникновение узких щелей в строительстве металлических предметов путем закрытия этих пробелов или создавать хороший поток воздуха или жидкости, чтобы минимизировать щелевую коррозию.

Щелевая коррозия вызывает особые проблемы, при работе с такими металлами, как алюминий, который имеет защитный, пассивный внешний слой, а механизм щелевой коррозии может способствовать пробиванию этого слоя.

**Предотвращение коррозии под напряжением** с помощью безопасной нагрузки и отжига. Коррозия под напряжением (*SCC - stress corrosion cracking - коррозионное растрескивание под напряжением*) является редкой формой коррозии, связанной с разрушением конструкции, которая представляет особый интерес для инженеров, которые проектируют строительные конструкции, предназначенные для выдерживания серьезных нагрузок. В случае SCC, несущие металлические формы образуют трещины и

переломы ниже указанного предела нагрузки. В присутствии коррозионных ионов, крошечные, микроскопические трещины в металле, вызванные растягивающим напряжением от большой нагрузки, распространяются как коррозионные ионы и достигают конца трещины. Это приводит к тому, что трещины постепенно начинают расти и в конечном итоге могут привести к разрушению конструкции. SCC особенно опасно, так как это может произойти даже в присутствии веществ, которые очень слабо влияют на коррозию металла. Это означает, что коррозия происходит в то время, когда остальная часть поверхности металла кажется незатронутой.

### 18.3. Коррозионные активаторы и ингибиторы

*Активаторы* (от лат. *activus* - активный, деятельный). Вещества, способствующие коррозии, напр. ионы водорода, кислород, растворенный в воде. В биохимии активаторами называют вещества, усиливающие действие ферментов.

Химическую коррозию ускоряет повышение концентрации агрессивных (способных химически взаимодействовать с металлами) веществ.

Интенсивность электрохимической коррозии в основном зависит от природы контактирующих металлов, от концентрации и вида электролита. Скорость электрохимической коррозии тем выше, чем больше разность потенциалов между находящимися в контакте металлами. Например, железо ( $E^{\circ}_{\text{Fe}/\text{Fe}^{2+}} = -0,44 \text{ В}$ ) при контакте с медью ( $E^{\circ}_{\text{Cu}/\text{Cu}^{2+}} = +0,34 \text{ В}$ ) будет разрушаться быстрее, чем при контакте с оловом ( $E^{\circ}_{\text{Sn}/\text{Sn}^{2+}} = -0,14 \text{ В}$ ).

Процессы окисления на аноде и восстановления на катоде взаимосвязаны. При ускорении или торможении катодного

процесса будет также повышаться или снижаться и скорость коррозии. Так, повышение концентрации ионов  $H^+$  или молекул кислорода  $O_2$  в электролите увеличивает скорость катодной реакции, а следовательно, ускоряет электрохимическую коррозию металла.

Процессы электрохимической коррозии также сильно ускоряются в присутствии ионов  $Cl^-$  (растворённые соли - хлориды:  $NaCl$ ,  $CaCl_2$  и др.).

Химическое взаимодействие металлов с различными веществами в дополнение к электрохимической коррозии всегда увеличивает общую скорость разрушения металлов. В большинстве случаев такими активными веществами по отношению к металлам являются кислоты. Кислоты, в которых окислителем является ион  $H^+$ , реагируют с металлами, имеющими отрицательные значения потенциалов, с образованием солей и выделением газа - водорода  $H_2$ .

Например, если цинковое изделие подвергается воздействию раствора соляной кислоты  $HCl$ , то наряду с обычной реакцией растворения цинка в кислоте:



происходят также электрохимические процессы в гальванических элементах разного рода, образующихся на поверхности металла:

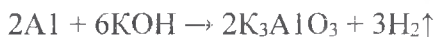


Общая скорость разрушения металла будет складываться из скоростей химического и электрохимического процессов.

Щёлочи в водных растворах химически не взаимодействуют с большинством металлов, однако некоторые амфотерные

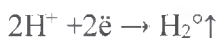
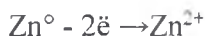


металлы (алюминий, цинк, бериллий, олово, свинец) разрушаются водными растворами щелочей, например:

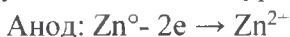


Рассмотрим, какие процессы происходят при контакте цинкового изделия с водным раствором щёлочи, например, NaOH.

Так же как и в предыдущем примере, цинк вступает в химическую реакцию, и при этом, окисляясь, разрушается:



Электрохимическая коррозия цинка в среде электролита в данном случае описывается уравнениями:

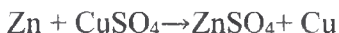


Катод:  $\text{O}_2 + 2\text{H}_2\text{O} + 4\text{e} \rightarrow 4(\text{OH})^-$  (в отсутствие кислоты)

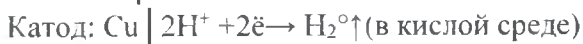
Присутствующие в щелочном растворе ионы  $\text{OH}^-$  замедляют катодную реакцию, а, следовательно, анодный процесс окисления цинка также будет подавляться.

Таким образом, в щелочной среде коррозия амфотерных металлов происходит практически полностью за счёт химического взаимодействия.

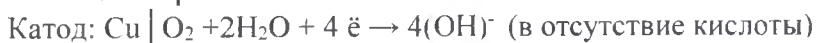
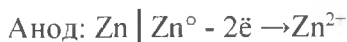
Химическое взаимодействие металла с растворами солей также может ускорять процесс коррозии за счёт образования дополнительных микрогальванических элементов. Известно, что металл может восстанавливать ионы металлов, имеющих более высокие значения потенциалов, из водных растворов солей. Например, при добавлении в электролит, находящийся в контакте с цинком, раствора медной соли происходит восстановление меди ( $E_{\text{Zn}^0} < E_{\text{Cu}^0}$ ):



Медь осаждается на поверхности цинка в виде мелких кристаллов - образуется множество микрогальванических пар цинк- медь. Сразу начинается дополнительная электрохимическая коррозия цинка по схемам:



или:



Ингибиторы коррозии - вещества, которые, находясь в коррозионной среде в достаточной концентрации, сильно замедляют либо вообще прекращают коррозионное разрушение металла. Ингибитором коррозии может быть как одно соединение, так и смесь нескольких.

Эффективность действия ингибиторов коррозии можно оценить по двум показателям: степени защиты ( $Z$ , %) и коэффициенту торможения коррозии  $\gamma$  (защитный эффект ингибитора).

Формула для определения степени защиты  $Z$ :

$$Z = [(K_1 - K_2)/K_1] \cdot 100 = [(i_1 - i_2)/i_1] \cdot 100,$$

где  $K_1$ ,  $K_2$  - скорость коррозии (растворения) металла в среде без ингибитора и с ним [ $\text{г}/(\text{м}^2 \cdot \text{ч})$ ];

$i_1$ ,  $i_2$  - плотность коррозионного тока в неингибируемой среде и ингибируемой, соответственно [ $\text{А}/\text{см}^2$ ].

Значение  $Z$  равно 100% тогда, когда металл полностью защищен, скорость коррозии сводится к 0.

Защитный эффект ингибитора рассчитывается по формуле:

$$\gamma = K_1/K_2 = i_1/i_2.$$

Коэффициент торможения показывает, во сколько раз под действием ингибитора уменьшается скорость коррозии.

Между коэффициентом торможения и степенью защиты существует связь, определяющаяся формулой:

$$Z = (1 - 1/\gamma) \cdot 100.$$

**Классификация ингибиторов коррозии.** По типу среды ингибиторы коррозии различают:

- ингибиторы нейтральных коррозионных сред;
- атмосферной коррозии;
- ингибиторы кислых сред;
- сероводородной коррозии;
- ингибиторы нефтяных сред.

В разных коррозионных средах один и тот же ингибитор может вести себя совершенно по-разному.

Классификация ингибиторов коррозии по механизму действия:

- пассивирующие ингибиторы;
- адсорбционные ингибиторы.

По характеру защитного действия различают ингибиторы анодные, катодные, смешанные.

По химической природе ингибиторы делятся на: летучие, органические, неорганические.

Адсорбционные ингибиторы коррозии адсорбируются на поверхности защищаемого изделия, образуя пленку, и тормозят электрохимические реакции. Иногда достаточно образование тонкой мономолекулярной пленки. Адсорбционными ингибиторами чаще всего являются ПАВ (поверхностно-активные вещества), а также органические соединения. При воздействии на изделие они дополнительно усиливают защитные свойства оксидной пленки. Поэтому можно сделать вывод, что наличие в коррозионной среде кислорода способствует увеличению защитного эффекта адсорбционных ингибиторов коррозии. Если же оксидная

пленка неустойчива - затрудняется адсорбция ингибитора на поверхности металла, кислород дополнительного влияния не оказывает.

Пассивирующие ингибиторы коррозии играют важную роль при образовании на поверхности металла защитной пленки, которая пассивирует ее. Пассиваторами чаще всего являются неорганические соединения, обладающие окислительными свойствами (нитриты, молибдаты, хроматы). При обработке поверхности этими веществами коррозионный потенциал сдвигается к положительной стороне. Пассивирующие соединения считаются более эффективными, чем большая часть неактивирующих.

Неорганические ингибиторы коррозии используются чаще всего. К ним относятся некоторые пассиваторы, катодные, анодные, пленкообразующие ингибиторы и т.д. Ингибирующий эффект таких соединений можно объяснить их составом. Некоторые анионы ( $\text{PO}_4^{3-}$ ,  $\text{NO}_2^-$ ,  $\text{CrO}_4^{2-}$ ,  $\text{SiO}_3^{2-}$ ,  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ ), а также катионы ( $\text{Ni}^{2+}$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{As}^{3+}$ ,  $\text{Sb}^{3+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$ ,  $\text{Bi}^{3+}$ ) способствуют уменьшению скорости коррозионного процесса.

К неорганическим ингибиторам коррозии относятся фосфаты, бихроматы, хроматы, нитриты, полифосфаты, силикаты и т.д.

Органические ингибиторы коррозии считаются веществами смешанного действия. Они замедляют катодную и анодную реакции. Очень часто их используют при кислотном травлении. При этом различные загрязнения, ржавчина, окалина удаляются с поверхности, а основной металл не растворяется. Защитный эффект органических ингибиторов зависит от их концентрации, температуры, природы соединений.

Чаще всего в состав органических ингибиторов входит кислород, азот, сера. Они адсорбируются исключительно на поверхности металла. К органическим ингибиторам относятся некоторые летучие, амины, органические кислоты и их соли, меркаптаны (тиолы) и др.

**Ингибиторы нейтральных сред.** По Розенфельду ингибиторы данного вида классифицируют так:

- с окислительными свойствами (хроматы, нитрит натрия, органические соединения, которые содержат нитро и карбоксильную группу);
- ингибиторы, которые образуют труднорастворимые соединения, но не имеют окислительных свойств (бораты, силикаты, фосфаты, карбонат натрия, гидрат натрия);
- ингибиторы со слабым окислительным действием с анионами типа  $(\text{MeO}_4)^{n-}$  (ванадаты, хроматы, вольфраматы, молибдаты).

Ниже рассмотрено несколько групп часто применяемых ингибиторов коррозии нейтральных сред.

**Нитрит натрия.** Самое широкое распространение среди ингибиторов нейтральных сред получил анодный ингибитор нитрит натрия  $\text{NaNO}_2$ . Доступный, простой ингибитор очень часто применяется для защиты стали в воде. При повышении температуры эффективность действия нитрита натрия уменьшается, поэтому нужно повышать его концентрацию.

Очень часто нитрит натрия применяется при межоперационной защите металла. Для этого его поверхность обрабатывают 10% водным раствором ингибитора. Концентрация нитрита натрия во многом зависит от количества в воде ионов хлора. Концентрация данного вещества должна быть раз в 10 больше концентрации ионов хлора.

Нитрит натрия не применяется для защиты меди и цинка. при рН более 5.

**Фосфаты.** Широко применяются для ингибирования охладительных систем энергетических установок. Фосфаты - довольно сильные ингибиторы, кроме того, нетоксичные. С ними обращаться нужно осторожно, чтоб не переборщить с концентрацией. Если ввести слишком большое количество - скорость коррозии наоборот увеличится. Фосфаты с продуктами коррозии образуют на поверхности стали труднорастворимые соединения, которые со временем уплотняются, изолируя поверхность. Фосфаты, как и нитрит натрия, является опасным ингибитором, т.к. если ввести его в систему в слишком малом либо большом количестве - это приведет к усилению коррозионного разрушения. Но перед нитритом натрия фосфаты имеют свои преимущества - их защитный эффект не зависит от содержания в воде хлоридов. 10 мг/л - часто используемая концентрация фосфатов для защиты стали в воде.

**Хроматы.** Хроматы относятся к универсальным ингибиторам. т.к. применяются для защиты почти всех металлов. Очень эффективны для ингибирования водных сред. На практике часто применяют для защиты от коррозии теплоносителей. На защитный эффект большое влияние оказывают хлор ионы, которые уменьшают действие ингибитора. Концентрация хроматов должна превышать концентрацию хлор ионов не менее, чем в 2 - 3 раза.

С повышением температуры эффективность действия хроматов сразу значительно уменьшается, требуется его большая концентрация. Например, при температуре коррозионной среды 20 °С требуется в 2 - 3 раза меньше ингибитора, чем при температуре 80°С. Если при повышенной

температуре в коррозионной среде содержится недостаточное количество ингибирующих добавок - коррозия носит локальный характер.

Немного более эффективными считаются хроматы на органической основе (метиламина, циклогексиламина, изопропиламина, гуанидина).

Хроматы применяются только для защиты металла в оборотной воде.

### **Задачи и вопросы для самоконтроля**

1. Химическая и электрохимическая коррозия: в чем принципиальное различие между ними? Приведите примеры коррозии железа по химическому и электрохимическому механизмам коррозии.

2. Перечислите основные факторы, определяющие скорость химической и электрохимической коррозии.

3. Напишите уравнения анодных и катодных процессов, протекающих при коррозии: а) оцинкованного и луженого железа в атмосферных условиях при 25 нарушении покрытия; б) магния, находящегося в контакте с медью в соляной кислоте.

4. В чем заключается сущность протекторной защиты металлов от коррозии? Какие металлы могут служить в качестве протектора при защите от коррозии железа, свинца?

5. Железный гвоздь вбит во влажную древесину. Какая часть гвоздя будет быстрее ржаветь? Наружная часть гвоздя или та, что находится в древесине?

6. На чем основано действие ингибиторов коррозии? Приведите примеры ингибиторов.

7. Какие металлы: железо, серебро или никель будут разрушаться в атмосфере влажного воздуха, насыщенного  $\text{CO}_2$ ? Ответ дайте на основании расчета  $\Delta G^\circ_{298}$  процессов.



## ГЛОССАРИЙ

**Химия** - это наука о веществах, их свойствах, строении и превращениях, происходящих в результате химических реакций, а также о законах, которым эти превращения подчиняются. Поскольку все вещества состоят из атомов, которые благодаря химическим связям между ними способны формировать молекулы, то химия занимается в основном изучением взаимодействий между атомами и молекулами, полученными в результате таких взаимодействий.

**Вещество** - вид материи с определёнными химическими и физическими свойствами. Совокупность атомов, атомных частиц или молекул, находящаяся в определённом агрегатном состоянии. Из веществ состоят физические тела (медь - вещество, а медная монета - физическое тело).

**Атом** - мельчайшая, химически неделимая, электронейтральная частица вещества. Состоит из ядра и электронной оболочки. Каждый атом принадлежит определённому химическому элементу. Элемент имеет название, порядковый номер, и положение в периодической таблице Менделеева. В настоящее время известно 118 химических элементов, заканчивая Uuo (Ununocium - унуноктий). Каждый элемент обозначен символом, который представляет одну или две буквы из его латинского названия (водород обозначен буквой H - первой буквой его латинского названия Hydrogenium).

**Валентность** - количество химических связей, которое образует один атом.

**Молекула** - наименьшая частица вещества, сохраняющая его химические свойства. Состоит из атомов.

**Свойства** - совокупность признаков по которым одни вещества отличаются от других. они бывают химическими и физическими.

**Физические свойства** - признаки вещества, при характеристике которых вещество не изменяет свой химический состав (плотность, агрегатное состояние, температуры плавления и кипения и т. п.)

**Химические свойства** - способность веществ взаимодействовать с другими веществами или изменяться под действием определённых условий. Результатом является превращение одного вещества или веществ в другие вещества.

**Агрегатные состояния вещества** - состояние вещества, характеризующееся определёнными свойствами (способность сохранять форму, объём). Выделяют три основных агрегатных состояния: твёрдое тело, жидкость и газ.

**Анод** - электрод, соединённый с положительным источником тока.

**Атомный вес** - среднее значение массы атома химического элемента, выраженной в относительных углеродных единицах.

**Интермедиат** - промежуточное вещество с коротким временем жизни, образующееся в ходе химической реакции и затем реагирующие далее до продуктов реакции. Обычно интермедиатами являются атомы или молекулы с незаполненными электронными оболочками, например радикалы, карбокатионы, карбанионы.

**Квазистационарный процесс** - процесс, протекающий в ограниченной системе и распространяющийся в ней так быстро, что за время распространения этого процесса в пределах системы её состояние не успевает измениться.

**Моль** - мера количества вещества, содержащая Число Авогадро ( $N_A \approx 6,02 \times 10^{23}$ ) любых структурных частиц. ( $N_A$  - количество атомов в 12 граммах углерода  $^{12}\text{C}$ .)

**Периодический закон** - фундаментальный закон природы, открытый Д. И. Менделеевым в 1869 году при сопоставлении свойств известных в то время химических элементов и величин их атомных масс. В настоящее время Периодический закон Д. И. Менделеева имеет следующую формулировку: «свойства химических элементов, а также формы и свойства образуемых ими простых веществ и соединений находятся в периодической зависимости от величины зарядов ядер их атомов». Особенность Периодического закона среди других фундаментальных законов заключается в том, что он не имеет выражения в виде математического уравнения. Графическим (табличным) выражением закона является Периодическая система химических элементов, первоначальный вариант которой был разработан Д. И. Менделеевым в 1869- 1871 годах.

**Простое вещество** - вещество, состоящее из атомов одного химического элемента: водород, кислород и т. д.

**Сложное вещество** - вещество, состоящее из атомов разных химических элементов: кислоты, вода и др.

**Относительная атомная масса** - масса (а.е.м.)  $6,02 \times 10^{23}$  молекул простого вещества, где а. е. м. - атомная единица массы.

**Относительная молекулярная масса** - масса (а. е. м.)  $6,02 \times 10^{23}$  молекул сложного вещества. Численно равна молярной массе, но отличается размерностью.

**Реакционная система (реактор)** - часть пространства, содержащая составляющие вещества: исходные реагенты,

интермедиаты, продукты, инертные компоненты. Реакционным пространством может служить поверхность.

**Химическая связь** – это взаимодействие атомов, обуславливающее устойчивость молекулы или кристалла как целого. Химическая связь определяется взаимодействием между заряженными частицами (ядрами и электронами).

**Вода тяжелая** - изотопная разновидность воды, в которой обыкновенный водород замещен его тяжелым изотопом - дейтерием D. Формула HDO или D<sub>2</sub>O.

**Водородный показатель pH** – величина, характеризующая концентрацию ионов водорода в растворах; численно равна отрицательному логарифму концентрации, выраженной в грамм-ионах на литр.

**Возгонка** (сублимация) - превращение вещества при нагревании из твердого состояния непосредственно в пар без плавления.

**Восстановление** - химическая реакция, в результате которой к атомам или ионам присоединяются электроны. В органической химии восстановлением называют присоединение водорода к молекуле органического соединения.

## СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННОЙ ЛИТЕРАТУРЫ

1. O'zbekiston Respublikasi Prezidentining 2017 yil 7 fevraldagi PF-4947 - sonli "O'zbekiston Respublikasini yanada rivojlantirish bo'yicha harakatlar strategiyasi to'g'risi"dagi farvoni.

2. O'zbekiston Respublikasi Prezidentining 2017 yil 22 dekabrda Oliy Majlisga Murojaatnomasi.

3. O'zbekiston Respublikasi Oliy va o'rta maxsus ta'lim vazirligi tomonidan 2013 yil 2 avgustdagi 278 - sonli "Oliy ta'lim muassasalarini zamonaviy o'quv adabiyotlari bilan ta'minlashni takomillashtirish to'g'risida"gi buyrug'iga 1- ilova.

4. N.A.Parpiyev, A.G.Muftaxov, X.R.Raximov. Anorganik kimyo. - T.: O'zbekiston, 2003 yil.

5. N.A.Parpiev, X.R.Raximov, A.G.Muftaxov Anorganik kimyo nazariy asoslari -T.: O'zbekiston, 2002 yil.

6. Қ. Расулов, О. Йўлдошев, Б. Қораболаев. Умумий ва анорганик кимё, - Т.: Ўқитувчи, 1996 й.

7. Ю.Т.Тошпўлатов, Ш.С. Исҳоқов. Анорганик кимё.- Т.: Ўқитувчи, 1992 й.

8. Н.Каттаев Кимёвий технология. - Т.: «Янгиюл полиграф сервис» МЧЖ, 2008 й.

9. Q.M.Axmerov, A.Jalilov, R.Sayfutdinov "Umumiy va anorganik kimyo" T.: O'zbekiston, 2003, 2006 yil.

10. Q.M.Axmerov, A.Jalilov, R.Sayfutdinov, A.Akbarov, S.Turobjonov "Umumiy va anorganik kimyo" T.: O'zbekiston, 2017 yil.

11. X.R.To'xtayev, R.Aristanbekov, K.A.Cho'lponov, S.N.Aminov. "Anorganik kimyo". T.: 2008 yil.

12. А.Э.Эргашев, А.Ш.Шералиев, Х.А.Суванов, Т.А.Эргашев. "Экология ва табиатни муҳофаза қилиш" Т.: «Фан», 2009 й.

13. Elzbieta Horszczaruk. Influence of addition of fluidal fly ashes on the mechanical properties of underwater concretes. *Journal of Building Chemistry*. 1(2016), 26-30

14. Фримантл М. Химия в действии: Учеб. пособие по общей химии - для преподавателей химии в средней школе и общей химии в нехимических вузах. - В 2- хч. Ч.2.: Пер. с англ.- М.:Мир, 1991.- 622 С.

15. М.А.Аскарлов, Ёриев О.М., Ёдгоров М. Полимерлар физикаси ва кимёси. - Т.: Университет, 2005 й.

16. R.A.Shoyardonov. *Organik kimyo. II qism.* - Т.: «Yangiyul poligraf servis», 2008 yil.

17. A.V.Alovitdinov, Ismatullayeva M.G., Xolmuradov N.A. *Organik kimyo.* -Т.: «O'qituvchi», 2005 y.

18. Z.Sobirov *Organik kimyo.* -Т.: «Aloqachi», 2005 y.

19. В.И.Сидоров, Э.П.Агасян, Т.П.Никифорова и др. *Химия в строительстве.* - М.: АСВ, 2007. - 310 б.

20. Julia Burdge. *Chemctry. Americas*, New York, NY 10020. Copyright © 2011 by The McGraw - Hill Companies

21. Andreas Jess, Peter Wasserscheid. *Chemical Technology 2013* Wiley-VCH Verlag & Co. KGaA, Boschstr. 12,69469 Weinheim, Germany

22. Коровин Н. В. *Общая химия.* - М.: Высш. шк., 1998. - 557 с.

23. Фролов В. В. *Химия.* - М.: Высш. шк., 1986. - 545 с.

24. Григорьева Л.С. *Химия в строительстве: Курс лекций.* /Моск. гос. строит. ун- т. М.: МГСУ, 2010. - 104 с.

25. Тринкер А.Б. «Технологии бетонов в жарком климате», «Технологии бетонов», № 11- 12, 2017, стр. 24- 26.

26. Куценко, С.А. *Методы решения и сборник контрольных задач по химии: Учебное пособие / С.А. Куценко, Д.В. Цымай, К.Ю. Фроленков.* - Орел: ОрелГТУ, 2009. -189 с.

27. Савельев Г.Г., Смолова Л.М. Общая химия: учебное пособие. / Г.Г.Савельев, Л.М. Смолова: Томский политехнический университет. - Томск: Изд-во Томского политехнического университета, 2006. - 202 с.

28. Фримантл М. Химия в действии. 2-е изд. - М.: Мир, 1998. - 528 с., М.: Мир, 1998. - 620 с. Части 1 и 2

29. Парпиев Н.А., Муфтахов А.Г., Рахимов Х.Р. Анерганик кимё. Дарслик. Тошкент: "Ўзбекистан" - 2003.- 504 бет

30. Ахмеров Қ., Жалилов А., Сайфутдинов Р. Умумий ва анерганик кимё. Тошкент. "Ўзбекистон". 2003

31. Лучинский Г. П. Курс химии. - М.: Высш. шк., 1985.- 416 с.

32. Глинка Н. Л. Общая химия. - Л.: Химия, 1985. - 702 с.

33. Лебедева М.И., Анкудимова И.А. Сборник задач и упражнений по химии с решением типовых и усложненных задач: Практикум. Москва: «Изд - во Машиностроение - 1», 2002. 166 с.

34. Карапетьянц М. Х., Дракин С. И. Общая и неорганическая химия. - М.: Химия, 1994. - 640 с.

35. Ахметов Н. С. Общая и неорганическая химия. - М.: Высш. шк., 1988. - 640 с.

36. Зайцев О. С. Общая химия. - М.: Высш. шк., 1990. - 352 с.

37. Блинов Л. Н., Перфилова И. Л., Соколова Т. В. Сборник задач и упражнений по общей химии: Учебное пособие. - СПб.: Издательство «Лань», 2016. - 188 с.: ил. - (Учебники для вузов. Специальная литература).

38. Субботина, Н.В. Химия воды и микробиология [Текст]: учебное пособие / Н.В. Субботина, Н.П. Горленко. - Томск: Изд-во Том. гос. архит.-строит. ун-та, 2014. - 60 с.

39. Физическая химия. Учебное пособие/ Н.А.Колпакова, В.А.Колпаков, С.В.Романенко. - Томс:Изд.ТПУ, 2004.- Ч.1.- 168 с.

40. Гладышева, И.В. Г523 Химия элементов: учебное пособие / И.В. Гладышева, Е.Ю. Никифорова, Е.Ю. Кондракова. - Тамбов: Изд- во ФГБОУ ВПО «ТГТУ», 2013. - 100 с. - С.25- 27.

41. Бутлеров А. О химическом строении веществ // Учёные записки Казанского университета (отд. физ.- мат. и мед. наук). Вып.1, отд.1. - 1862. - С. 1- 11.

42. Butlerow A. Einiges über die chemische Structur der Körper. (Vorgetragen in der chemischen Section der 36. Versammlung deutscher Naturforscher und Aerzte zu Speyer am 19. Septbr) (нем. Кое- что о химической структуре тела). (Представлено в химической секции 36 - й ассамблеи немецких натуралистов и врачей в Шпейере 19 сентября) // Zeitschrift für Chemie und Pharmacie: magazin. - 1861. - Bd. 4. - S. 549- 560.

43. Полимерные соединения и их применение: Учебное пособие/ Л.А.Максанова, О.Ж.Аюрова.- Улан- Удэ: изд. ВСГТУ, 2004- с

44. Куренков, В.Ф. Практикум по химии и физике высокомолекулярных соединений/ В.Ф.Куренков, Л.А. Бударина, А.Е. Заикин. М.: Колос, 2008. 396 с.

45. Семчиков, Ю.Д. Высокомолекулярные соединения/ Ю.Д.Семчиков. М.: Академия, 2003. 367.

46. Зуев В.В., Успенская М.В., Олехнович А.О. Физика и химия полимеров. Учеб. пособие. - СПб.: СПбГУ ИТМО, 2010. - 45 с.

47. Авалбаев Г. А., Эргашев Б. О., Бобомуратова С. Ю., Сагдуллаева С. Экологические проблемы промышленности



строительных материалов // Молодой ученый. - 2016. - №11. - С. 564- 566.

48. Белик В.В. Физическая и коллоидная химия: учебник / В.В.Белик, К.И.Киенская. - 9- е изд., стер. - М.: ИЦ Академия, 2015. - 288 с. - (Профессиональное образование).

49. Калюкова Е. Н. Свойства металлов и их соединений: учебное пособие / Е. Н. Калюкова. - Ульяновск УлГТУ, 2009. - 56 с.

50. А.с. СССР №1620391 А1, МПК В65G 5/00, «Способ эксплуатации подземного резервуара в вечномёрзлых породах», 1988 г.

51. С.И.Левченков. Физическая и коллоидная химия. Электрохимические процессы. Конспект лекций для студентов вечернего отделения биолого- почвенного факультета ЮФУ (РГУ) часть 3. Термодинамика растворов Кафедра физической и коллоидной химии Южного федерального университета, Ростов - на - Дону 2004 стр - 23 - 29

52. Лукьянова Н. П. Конкурсные задачи по химии на закон электролиза Фарадея // Молодой ученый. - 2014. - № 6. - С. 56-62.

53. Chalmers, A. 2009. The Scientist's Atom and the Philosopher's Stone Springer Dordrecht Heidelberg London, New York

## СОДЕРЖАНИЕ

<b>ВВЕДЕНИЕ</b> .....	3
<b>МОДУЛЬ 1. АТОМНО-МОЛЕКУЛЯРНОЕ УЧЕНИЕ.</b>	
<b>СТРОЕНИЕ АТОМА</b> .....	6
<b>ТЕМА 1. ВВЕДЕНИЕ В ПРЕДМЕТ ХИМИИ</b> .....	6
1.1. История зарождения химии.....	6
1.2. Цель и задачи химии.....	13
1.3. Основные понятия о материи, веществе, атоме, молекуле и химическом элементе .....	16
1.4. Атомно-молекулярное учение.....	21
<b>ТЕМА 2. ОСНОВНЫЕ ЗАКОНЫ ХИМИИ</b> .....	25
2.1. Атомизм Дальтона.....	25
2.2. Основные стехиометрические законы химии.....	29
2.3. Определение молекулярной массы газообразных веществ.....	34
<b>ТЕМА 3. КЛАССИФИКАЦИЯ НЕОРГАНИЧЕСКИХ ВЕЩЕСТВ</b>	39
3.1. Важнейшие классы неорганических соединений.....	39
3.2. Оксиды, их названия, получение и свойства.....	42
3.3. Основания, их названия, получение, свойства.....	52
3.4. Кислоты, их названия, получение, свойства и использование .....	53
3.5. Соли, их названия, получение, свойства и использование.....	55
<b>ТЕМА 4. СТРОЕНИЕ АТОМА</b> .....	60
4.1. Строение атома. Постулаты Бора. Изотопы.....	60
4.2. Радиоактивность. Естественная и искусственная радиоактивность. Ядерные реакции .....	66
4.3. Квантовые числа и их физический смысл, форма электронных облаков.....	68

4.4. Заполнение атомных орбиталей электронами в многоэлектронном атоме.....	74
<b>МОДУЛЬ 2. ПЕРИОДИЧЕСКИЙ ЗАКОН Д.И.МЕНДЕЛЕЕВА И ПЕРИОДИЧЕСКАЯ СИСТЕМА ХИМИЧЕСКИХ ЭЛЕМЕНТОВ. ХИМИЧЕСКАЯ СВЯЗЬ...</b>	<b>81</b>
<b>ТЕМА 5. ПЕРИОДИЧЕСКИЙ ЗАКОН И ПЕРИОДИЧЕСКАЯ СИСТЕМА ХИМИЧЕСКИХ ЭЛЕМЕНТОВ Д.И.МЕНДЕЛЕЕВА .....</b>	<b>81</b>
5.1. Периодический закон и периодическая система химических элементов .....	81
5.2. Структура периодической системы .....	83
5.3. Изменения свойств химических элементов и их соединений.....	87
5.4. Значение периодического закона и периодической системы .....	90
<b>ТЕМА 6. ХИМИЧЕСКАЯ СВЯЗЬ.....</b>	<b>95</b>
6.1. Образование химической связи.....	95
6.2. Химическая связь и ее виды .....	96
6.3. Виды связи в твердых телах. Понятия о кристаллических решетках .....	107
6.4. Межмолекулярные связи .....	109
6.5. Виды связи в твердых телах.....	112
<b>МОДУЛЬ 3. ОБЩИЕ ЗАКОНЫ ХИМИЧЕСКИХ ПРОЦЕССОВ. ХИМИЧЕСКАЯ КИНЕТИКА И ХИМИЧЕСКОЕ РАВНОВЕСИЕ.....</b>	<b>116</b>
<b>ТЕМА 7. ТЕРМОХИМИЧЕСКИЕ ПРОЦЕССЫ .....</b>	<b>116</b>
7.1. Понятие о термохимических процессах.....	116
7.2. Тепловые эффекты химических реакций.....	119
7.3. Термохимические расчеты. Закон Гесса и его следствие	120
7.4. Основной (второй) закон термодинамики. Функции	

Гельмгольца и Гиббса.....	126
<b>ТЕМА 8. ХИМИЧЕСКАЯ КИНЕТИКА И ХИМИЧЕСКОЕ РАВНОВЕСИЕ</b> .....	135
8.1. Основные понятия химической кинетики.....	135
8.2. Скорость химической реакции и факторы влияющие на её значения.....	138
8.3. Простые и сложные реакции. Цепные реакции.....	143
8.4. Каталитические реакции. Гомогенный и гетерогенный катализ.....	150
8.5. Значение катализаторов в промышленности.....	153
8.6. Обратимые и необратимые реакции. Химическое равновесие. Принцип Ле Шателье .....	156
<b>МОДУЛЬ 4. ВОДА. РАСТВОРЫ. РАСТВОРЫ ЭЛЕКТРОЛИТОВ</b> .....	165
<b>ТЕМА 9. ВОДА. ВОДА В ПРИРОДЕ И ЕЁ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА</b> .....	165
9.1. Структура водной среды планеты (гидросфера).....	165
9.2. Поверхностные водные источники .....	166
9.3. Циркуляция воды в природе.....	169
9.4. Структура молекулы воды.....	172
9.5. Химические основы образования воды .....	178
9.6. Физико- химические свойства воды.....	182
9.7. Понятия о водных растворах.....	188
9.8. Растворы и дисперсные системы, их виды.....	192
9.9. Способы выражения концентрации растворов.....	199
<b>ТЕМА 10. РАЗБАВЛЕННЫЕ РАСТВОРЫ И ИХ СВОЙСТВА</b> .....	204
10.1. Растворимость .....	204
10.2. Свойства разбавленных растворов неэлектролитов. Давление паров растворов. Законы Рауля.....	207

10.3. Явление осмоса и осмотическое давление.....	212
<b>ТЕМА 11. РАСТВОРЫ ЭЛЕКТРОЛИТОВ И НЕЭЛЕКТРОЛИТОВ.....</b>	<b>216</b>
11.1. Растворы электролитов и неэлектролитов. Теория электролитической диссоциации .....	216
11.2. Теория «гидратации» Д.И. Менделеева. Кристаллогидраты.....	219
11.3. Сильные и слабые электролиты. Степень электролитической диссоциации .....	225
11.4. Диссоциация кислот, оснований и солей.....	227
<b>ТЕМА 12. ОСОБЕННОСТИ РАСТВОРОВ ЭЛЕКТРОЛИТОВ МЕТАЛЛОВ. ГИДРОЛИЗ СОЛЕЙ.....</b>	<b>233</b>
12.1. Свойства растворов электролитов. Ионные реакции.....	233
12.2. Понятие о произведении растворимости.....	239
12.3. Электролитическая диссоциации воды. Водородный показатель.....	245
12.4. Гидролиз солей. Константы гидролиза и степень гидролиза.....	248
<b>МОДУЛЬ 5. ОКИСЛИТЕЛЬНО-ВОССТАНОВИТЕЛЬНЫЕ РЕАКЦИИ .....</b>	<b>253</b>
<b>ТЕМА 13. ОКИСЛИТЕЛЬНО- ВОССТАНОВИТЕЛЬНЫЕ РЕАКЦИИ.....</b>	<b>253</b>
13.1. Валентность химических элементов и степень окисления.....	253
13.2. Окислительно - восстановительные реакции.....	261
13.3. Типы реакций окисления- восстановления.....	263
13.4. Составление уравнений окислительно- восстановительных реакций .....	269
13.5. Потенциалы окислительно-восстановительных реакций	276
13.6. Роль окислительно- восстановительных реакций в	

природе и технике.....	280
<b>МОДУЛ 6. МЕТАЛЛЫ, НАХОЖДЕНИЕ ИХ В ПРИРОДЕ, ПОЛУЧЕНИЕ, ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА.</b>	
<b>ЭЛЕКТРОХИМИЯ. ТЕОРИЯ ГАЛЬВАНИЧЕСКИХ ЭЛЕМЕНТОВ. КОРРОЗИЯ МЕТАЛЛОВ.....</b>	<b>284</b>
<b>ТЕМА 14. СВОЙСТВА МЕТАЛЛОВ .....</b>	<b>284</b>
14.1. Роль и расположение металлов в периодической системе.....	284
14.2. Физико- химические свойства металлов.....	289
14.3. Твердые металлы и интерметаллические соединения металлов.....	295
14.4. Основные методы получения металлов. Получение чистых металлов.....	299
<b>ТЕМА 15. ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЕ ПРОЦЕССЫ.....</b>	<b>307</b>
15.1. Электрохимические процессы.....	307
15.2. Понятие о потенциале электрода. Уравнение Нернста ...	314
15.3. Определение электродвижущей силы.....	318
15.4. Стандартный электродный потенциал водорода и металлов. ....	321
<b>ТЕМА 16. ЭЛЕКТРОЛИЗ. ЭЛЕКТРОЛИЗ РАСТВОРОВ СОЛЕЙ И РАСПЛАВОВ.....</b>	<b>328</b>
16.1. Электролиз, растворов солей и расплавов.....	328
16.2. Процесс электролиза с растворимым и нерастворимым анодным электродом.....	336
<b>ТЕМА 17. ЗАКОНЫ ФАРАДЕЯ. АККУМУЛЯТОРЫ.....</b>	<b>346</b>
17.1. Законы Фарадея .....	346
17.2. Практическое применение электролиза .....	350
17.3. Аккумуляторы, их разновидности и использование.....	354
<b>ТЕМА 18. КОРРОЗИЯ МЕТАЛЛОВ.....</b>	<b>360</b>
18.1. Коррозия металлов и их разновидности.....	360

18.2. Предотвращение коррозии металлов .....	368
18.3. Коррозионные активаторы и ингибиторы.....	374
<b>ГЛОССАРИЙ .....</b>	<b>384</b>
<b>СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННОЙ ЛИТЕРАТУРЫ.....</b>	<b>388</b>

З. ТУРАЕВ

# ХИМИЯ

УЧЕБНИК

Редактор *Н.Ниязова*  
Корректор *М.Талитова*  
Компьютерная верстка *Н.Файзиева*

Подписано в печать 25.12.2021. Формат 60x84 1/16.  
Гарнитура Times. Офисная бумага. Ризографная печать  
Усл.печ.л. 26.4. Тираж 100. Заказ № 5-12.

Отпечатано в типографии ООО “IMPRESS MEDIA”  
Ташкент, Яккасарой, ул. Кушбеги, 6.



ISBN 878-9943-7883-0-5



9 17 8 9 4 3 17 8 8 3 0 5