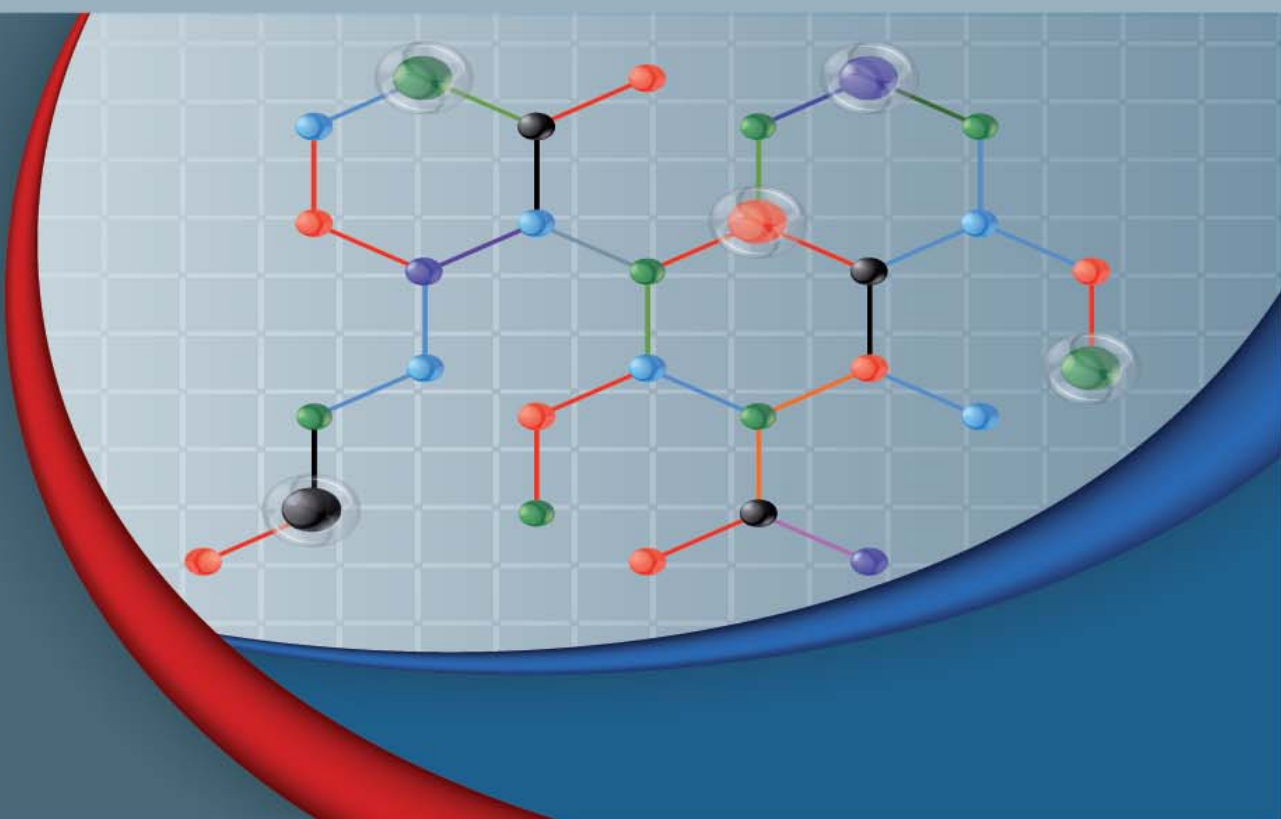


Г. В. Харина, М. В. Слинкина

ОСНОВНЫЕ АСПЕКТЫ ХИМИИ



**Екатеринбург
РГПУ
2017**

Министерство образования и науки Российской Федерации
ФГАОУ ВО «Российский государственный профессионально-педагогический университет»

Г. В. Харина, М. В. Слинкина

ОСНОВНЫЕ АСПЕКТЫ ХИМИИ

Учебное пособие

© ФГАОУ ВО «Российский государственный
профессионально-педагогический университет», 2017

ISBN 978-5-8050-0633-4

Екатеринбург
РГППУ
2017

УДК 54(075.8)

ББК Г11я73-1

X20

Харина, Галина Валерьяновна.

X20 Основные аспекты химии [Электронный ресурс]: учебное пособие / Г. В. Харина, М. В. Слинкина. Екатеринбург: Изд-во Рос. гос. проф.-пед. ун-та, 2017. 140 с. Режим доступа: <http://elar.rsvpu.ru/978-5-8050-0633-4>.
ISBN 978-5-8050-0633-4

Рассматриваются основы строения атома, химической связи, энергетики химических реакций, химической кинетики, а также основные положения электрохимических процессов. Большое внимание уделено теории растворов, умению рассчитывать концентрации и определять значение pH растворов.

Предназначено для студентов всех форм обучения направлений подготовки 44.03.04 Профессиональное обучение (по отраслям), 150400 Metallургия, 13.03.02 Электроэнергетика и электротехника, а также для всех тех, кто интересуется вопросами химии.

Рецензенты: доктор химических наук, доцент Е. В. Русинова (ФГАОУ ВО «Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б. Н. Ельцина»); доктор технических наук, профессор Б.Н. Гузанов (ФГАОУ ВО «Российский государственный профессионально-педагогический университет»)

Системные требования: Windows XP/2003; программа для чтения pdf-файлов Adobe Acrobat Reader

Учебное издание

Редактор Е. А. Ушакова; компьютерная верстка А. В. Кебель

Утверждено постановлением редакционно-издательского совета университета.

Подписано к использованию 16.01.18

Текстовое (символьное) издание (1,17 Мб)

Издательство Российского государственного профессионально-педагогического университета.

Екатеринбург, ул. Машиностроителей, 11

© ФГАОУ ВО «Российский государственный
профессионально-педагогический университет», 2017

Оглавление

Введение.....	7
Глава 1. Электронное строение атома.....	8
Примеры решения задач.....	12
Вопросы и задания для самоконтроля.....	15
Глава 2. Периодический закон и Периодическая система элементов Д. И. Менделеева.....	16
Примеры решения задач.....	20
Вопросы и задания для самоконтроля.....	22
Глава 3. Химическая связь.....	23
Примеры решения задач.....	28
Вопросы и задания для самоконтроля.....	31
Глава 4. Классы неорганических соединений.....	32
Примеры решения задач.....	35
Вопросы и задания для самоконтроля.....	38
Глава 5. Элементы химической термодинамики и термохимии.....	40
Примеры решения задач.....	45
Вопросы и задания для самоконтроля.....	48
Глава 6. Химическая кинетика и химическое равновесие.....	50
6.1. Основы химической кинетики.....	50
6.2. Химическое равновесие.....	51
6.3. Факторы, влияющие на химическое равновесие.....	53
Примеры решения задач.....	55
Вопросы и задания для самоконтроля.....	58
Глава 7. Электролитическая диссоциация. Реакции ионного обмена.....	60
7.1. Основы теории электролитической диссоциации.....	60
7.2. Особенности электролитической диссоциации.....	62
7.3. Диссоциация воды. Водородный показатель.....	64
7.4. Реакции ионного обмена.....	65
7.5. Гидролиз солей.....	66
Примеры решения задач.....	66
Вопросы и задания для самоконтроля.....	69

Глава 8. Истинные растворы: свойства и способы выражения концентрации	71
8.1. Основы теории растворов	71
8.2. Зависимость растворимости от различных факторов	72
8.3. Способы выражения концентрации раствора	72
Примеры решения задач	74
Вопросы и задания для самоконтроля	76
Глава 9. Дисперсные системы	77
9.1. Общая характеристика дисперсных систем	77
9.2. Свойства коллоидных растворов	78
9.3. Методы получения коллоидных растворов	82
9.4. Устойчивость коллоидных систем	82
Примеры решения задач	85
Вопросы и задания для самоконтроля	87
Глава 10. Растворы неэлектролитов	88
10.1. Закон Рауля	88
10.2. Осмотическое давление	90
Примеры решения задач	91
Вопросы и задания для самоконтроля	93
Глава 11. Окислительно-восстановительные реакции	94
11.1. Основы теории окислительно-восстановительных реакций	94
11.2. Составление уравнений окислительно-восстановительных реакций	96
Примеры решения задач	97
Вопросы и задания для самоконтроля	99
Глава 12. Электрохимические процессы в гетерогенных системах. Гальванические элементы	100
12.1. Понятие об электродном потенциале	100
12.2. Гальванический элемент	103
Примеры решения задач	106
Вопросы и задания для самоконтроля	107
Глава 13. Коррозия металлов	109
13.1. Виды коррозии	109
13.2. Механизм электрохимической коррозии	110

13.3. Виды электрохимической коррозии.....	111
13.4. Защитные покрытия.....	112
Примеры решения задач.....	113
Вопросы и задания для самоконтроля.....	116
Глава 14. Электролиз.....	117
14.1. Электролиз расплавов электролитов.....	117
14.2. Электролиз водных растворов электролитов.....	118
14.3. Особенности катодных процессов при электролизе водных растворов.....	121
14.4. Особенности анодных процессов при электролизе водных растворов.....	122
14.5. Законы электролиза.....	123
Примеры решения задач.....	124
Вопросы и задания для самоконтроля.....	128
Глава 15. Свойства металлов.....	129
15.1. Физические свойства металлов.....	130
15.2. Типы кристаллических решеток.....	132
15.3. Химические свойства металлов.....	132
15.4. Способы получения металлов.....	136
15.5. Металлические сплавы.....	136
Примеры решения задач.....	137
Вопросы и задания для самоконтроля.....	138
Заключение.....	139
Библиографический список.....	140

Введение

Химия в профессионально-педагогическом вузе не относится к предметам общеобразовательного цикла и не является профильной дисциплиной. Однако это одна из базовых дисциплин, которая служит фундаментом для изучения общих и некоторых специальных дисциплин.

Цель учебного пособия – оказание помощи студентам в организации самостоятельной работы при изучении основ химии, приобретении навыков обобщения, анализа и систематизации изучаемого материала, а также в применении теоретических знаний к решению практических задач.

Пособие состоит из 15 глав, соответствующих наиболее важным разделам курса общей химии. Для закрепления материала, а также для проверки усвоения основных положений курса химии в конце каждой главы приведены решения типовых задач и вопросы и задания для самоконтроля.

В целом содержание учебного пособия ориентировано на Федеральный государственный образовательный стандарт высшего образования. Пособие включает материал, частично излагаемый в лекционном курсе, а также рекомендуемый для обязательного самостоятельного изучения в соответствии с рабочей программой дисциплины «Химия».

Авторы надеются, что представленный в учебном пособии материал изложен в доступной форме, легко усваивается и способен максимально облегчить изучение химии.

Глава 1. ЭЛЕКТРОННОЕ СТРОЕНИЕ АТОМА

Атом – это электронейтральная частица, состоящая из положительно заряженного атомного ядра и отрицательно заряженных *электронов* (e^-). Ядро атома состоит из элементарных частиц – *протонов* (p) и *нейтронов* (n). Заряд протона равен $+1$, а заряд нейтрона – нулю. Положительный заряд ядра атома (Z) определяется числом протонов и численно равен порядковому номеру элемента (N_z) в Периодической системе элементов Д. И. Менделеева. Поскольку атом в целом электронейтрален, число электронов (n_{e^-}) в нем равно числу протонов (n_p), т. е. $n_{e^-} = n_p = N_z$.

В ядре сосредоточена почти вся масса атома. Массой электронов по сравнению с массой ядра можно практически пренебречь. При этом массы протона и нейтрона почти одинаковы и равны ~ 1 а. е. м. Поэтому относительная атомная масса элемента (точнее, массовое число) $A = p + n$.

Разновидности атомов одного элемента, обладающие одинаковыми зарядами ядер, но разными массовыми числами, называются **изотопами**.

Каждый изотоп характеризуется двумя величинами: *массовым числом* (проставляется вверху слева от химического символа) и *порядковым номером* (указывается внизу слева от химического символа). Например, изотопы углерода с массовыми числами 12 и 14 записываются так: ${}^{12}_6\text{C}$ и ${}^{14}_6\text{C}$. Каждый из них содержит 6 электронов и 6 протонов, но число нейтронов разное: $12 - 6 = 6$ и $14 - 6 = 8$ соответственно.

Химические свойства атомов элементов определяются строением их электронных оболочек. Поэтому для характеристики элемента с точки зрения его химических свойств необходимы знания о строении электронной оболочки его атома.

Современная теория строения атома основывается на положениях и выводах квантовой механики – науки, изучающей движение и взаимодействие микрочастиц. Согласно представлениям квантовой механики, электрон имеет двойственную природу: он ведет себя и как частица, и как волна. Электрон в атоме не имеет траектории движения. Квантовая механика рассматривает *вероятность* нахождения электрона в пространстве вокруг ядра. Быстро движущийся электрон может находиться в любой части пространства вокруг ядра, и различные его положения рассматриваются как электронное облако с определенной плотностью отрицательного заряда. Мак-

симальная плотность отвечает наибольшей вероятности нахождения электрона в данной части пространства.

Пространство вокруг ядра, в котором наиболее вероятно нахождение электрона, называется **атомной орбиталью** (АО) [8].

Состояние электронов в атоме определяется энергией их взаимодействия с ядром. Эта энергия квантована, т. е. ее величина не может быть любой, а принимает лишь определенные конкретные значения, зависящие от некоторых величин n , l , m_l , называемых *квантовыми числами*. Поэтому атомная орбиталь – это энергетическое состояние электрона, для которого определены значения n , l и m_l .

Главное квантовое число n характеризует уровень энергии электронов (энергетический уровень) и, следовательно, средний размер электронного облака: чем больше значение n , тем выше энергия соответствующего уровня и больше средний размер электронного облака:

$$n = 1, 2, 3 \dots$$

Своими значениями главное квантовое число нумерует энергетические уровни, на которых могут находиться электроны в атоме. Число заполняемых электронами энергетических уровней в атоме численно равно номеру периода, в котором находится элемент: у атомов элементов первого периода один энергетический уровень, второго периода – два, третьего периода – три и т. д. Максимальное число электронов (N_e^-) на энергетическом уровне равно удвоенному квадрату номера уровня, или главного квантового числа, т. е. $N_e^- = 2n^2$.

Каждый энергетический уровень (кроме первого) расщепляется на несколько энергетических подуровней. Они определяются **орбитальным квантовым числом l** , которое характеризует также форму атомной орбитали (рис. 1):

$$l = 0, 1, 2, 3 \dots (n - 1).$$

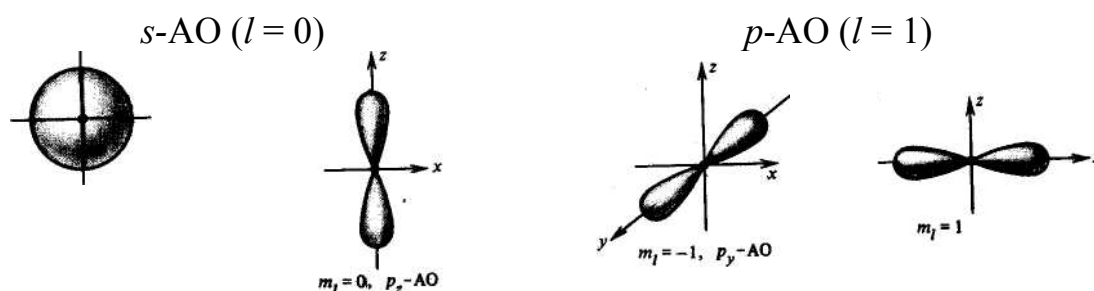


Рис. 1. Конфигурации s- и p-АО и их ориентации в пространстве

В зависимости от величины l подуровни энергий различаются по типам, которые обозначаются латинскими буквами. Величине $l = 0$ соответствует s -подуровень, $l = 1 - p$, $l = 2 - d$, $l = 3 - f$. Чем больше значение l , тем выше энергия соответствующего подуровня среди возможных в пределах одного и того же энергетического уровня.

1-й уровень ($n = 1, l = 0$) имеет s -подуровень ($1s$).

2-й уровень ($n = 2, l = 0, l = 1$) имеет s - и p -подуровни ($2s2p$).

3-й уровень ($n = 3, l = 0, l = 1, l = 2$) имеет s -, p - и d -подуровни ($3s3p3d$).

4-й уровень ($n = 4, l = 0, l = 1, l = 2, l = 3$) имеет s -, p -, d - и f -подуровни ($4s4p4d4f$) и т. д.

Магнитное квантовое число m_l характеризует пространственную ориентацию атомной орбитали. Его значения зависят от величины орбитального квантового числа:

$$m_l = -l \dots 0 \dots +l.$$

Например, для $l = 1$ (p -подуровень) $m_l = -1, 0, 1$. Число значений, принимаемых m_l , определяет число АО на данном подуровне, т. е. на p -подуровне имеются три АО, которым соответствуют три различные ориентации в пространстве (см. рис. 1).

Для условного изображения АО принят символ квадрата, называемый *квантовой или электронной ячейкой*. Так как каждой АО отвечает только одно значение m_l , число АО (или квантовых ячеек) для данной величины l будет следующим:

- $l = 0; m_l = 0; s$ -подуровень, 1АО (\square);
- $l = 1; m_l = -1, 0, 1; p$ -подуровень, 3АО ($\square\square\square$);
- $l = 2; m_l = -2, -1, 0, 1, 2; d$ -подуровень, 5АО ($\square\square\square\square\square$);
- $l = 3; m_l = -3, -2, -1, 0, 1, 2, 3; f$ -подуровень, 7АО ($\square\square\square\square\square\square\square$).

Электрон имеет собственные магнитный и механический моменты, которые объединили общим названием «спин» и в связи с этим ввели четвертое квантовое число m_s – *спиновое число*, принимающее всего два значения: $+\frac{1}{2}$ (\uparrow) и $-\frac{1}{2}$ (\downarrow).

Порядок заполнения электронами энергетических уровней и подуровней подчиняется определенным правилам.

Принцип минимума энергии отражает стремление любого атома находиться в основном (невозбужденном) состоянии. Электрон в атоме старается занять подуровень с наименьшим значением энергии, т. е. заполнение

электронами энергетических подуровней происходит в порядке возрастания их энергии. Так как энергия электронов на подуровнях главным образом определяется квантовыми числами n и l , в первую очередь электроны заполняют подуровень, характеризующийся наименьшей суммой $(n + l)$. Если для двух энергетических подуровней она одинакова, то прежде всего заполняется подуровень с меньшим значением n .

Эти утверждения выражают *правило Клечковского*, с учетом которого последовательность заполнения электронами энергетических подуровней может быть представлена в виде следующего ряда:

$$1s < 2s < 2p < 3s < 3p < 4s < 3d < 4p < 5s < 4d < 5p < 6s < 5d \approx \\ \approx 4f < 6p < 7s < 6d \approx 5f \dots$$

Принцип Паули определяет максимальное число электронов на атомной орбитали, которое не может быть больше двух: *в атоме не может быть двух электронов с одинаковыми значениями всех четырех квантовых чисел*. Если на атомной орбитали появится второй электрон, то он будет иметь спиновое квантовое число противоположного знака $\uparrow\downarrow$.

Принцип Паули позволяет определить максимальное число электронов на каждом энергетическом подуровне:

- s -подуровень – 2 электрона (s^2);
- p -подуровень – 6 электронов (p^6);
- d -подуровень – 10 электронов (d^{10});
- f -подуровень – 14 электронов (f^{14}).

Правило Гунда определяет порядок заполнения атомных орбиталей в пределах данного энергетического подуровня: *атомные орбитали заполняются так, чтобы суммарное спиновое квантовое число электронов на подуровне было максимальным*.

Например, заселение вакантных d -АО пятью электронами возможно только одним способом, отвечающим наименьшей энергии основного состояния d^5 :



Другие варианты противоречат правилу Гунда и соответствуют возбужденным состояниям.

Распределение электронов по различным АО называется *электронной конфигурацией* (электронной формулой) атома. Например, электронная конфигурация атома кислорода $1s^2 2s^2 2p^4$, а атома натрия – $1s^2 2s^2 2p^6 3s^1$.

В электронной конфигурации энергетические уровни обозначаются цифрами 1, 2, 3 ... Каждому энергетическому уровню соответствует определенное квантовое число $n = 1, 2, 3 \dots$. Энергетические подуровни обозначаются буквенными символами s, p, d, f . Каждый подуровень имеет соответствующее значение орбитального квантового числа l : $s - 0, p - 1, d - 2, f - 3$. Число электронов, находящихся на подуровне, изображается верхним индексом у буквенного символа, например $1s^2$. При составлении электронной конфигурации необходимо пользоваться Периодической системой Д. И. Менделеева, которая отражает электронное строение атома элемента (см. примеры решения задач).

Электронное строение атома, в частности строение внешнего энергетического уровня, определяет химические свойства атома – *способность принимать или отдавать электроны*. Вступая в химическое взаимодействие, атом стремится приобрести наиболее устойчивую конфигурацию внешнего уровня – конфигурацию атома ближайшего к нему инертного газа: двухэлектронную – ns^2 (типа He), восьмиэлектронную – ns^2np^6 (любого другого газа). Атомы, которые отдают свои электроны другим атомам при химическом взаимодействии, превращаясь в положительно заряженные ионы, проявляют *металлические, или восстановительные, свойства*. Атомы, которые принимают электроны, превращаясь в отрицательно заряженные ионы, проявляют *неметаллические, или окислительные, свойства*. Заряд образующегося иона называется *степенью окисления*. В Периодической системе Д. И. Менделеева все элементы делятся на металлы, неметаллы и химически инертные благородные газы (VIII группа, главная подгруппа). К металлам относятся s -элементы (элементы, у которых последним заполняется s -подуровень внешнего уровня), кроме водорода и гелия; все d - и f -элементы (у них последними заполняются d -подуровень второго снаружи уровня и f -подуровень третьего снаружи уровня соответственно); некоторые p -элементы (у них последним заполняется p -подуровень внешнего уровня). Среди p -элементов металлы отделены от неметаллов диагональю, проходящей от В к At, и лежат ниже этой диагонали [12].

Примеры решения задач

Пример 1. Какой из подуровней ($4d$ или $5s$) заполняется электронами в первую очередь?

Решение

Последовательность заполнения электронами подуровней в атоме определяется правилом Клечковского, которое предполагает сравнение зна-

чений суммы $(n + l)$ для каждого из подуровней. Следовательно, надо определить сумму квантовых чисел n и l для данных подуровней:

- для $4d$ -подуровня $n = 4, l = 2, n + l = 6$;
- для $5s$ -подуровня $n = 5, l = 0, n + l = 5$.

Таким образом, в первую очередь будет заполняться $5s$ -подуровень, так как для него значение $(n + l)$ меньше, чем для $4d$ -подуровня, т. е. $5s$ -подуровень имеет меньшее значение энергии, чем $4d$ -подуровень, а заполнение подуровней электронами происходит в порядке возрастания их энергии.

Пример 2. Запишите электронную конфигурацию и электронную схему строения внешнего уровня атома элемента с зарядом ядра, равным +33. Определите, какими химическими свойствами обладает атом этого элемента.

Решение

1. Определим, атом какого элемента имеет $Z = +33$. Так как заряд ядра атома равен порядковому номеру N элемента в Периодической системе, элементом с $N = 33$ является мышьяк (As).

2. Запишем электронную конфигурацию атома As (рассмотрим распределение электронов по энергетическим уровням и подуровням). Для этого определим координаты данного элемента в Периодической системе, т. е. номер периода (нумерация арабскими цифрами) и номер группы (нумерация римскими цифрами). Группы делятся на две подгруппы – главную (обозначают символом «А») и побочную (обозначают символом «В»). Номер периода равен числу энергетических уровней в атоме, а номер группы – числу электронов на внешнем уровне (валентных электронов). Координаты As: (4, VA) т. е. элемент расположен в четвертом периоде (атом имеет четыре энергетических уровня), в пятой группе (имеет пять электронов на внешнем уровне) и в главной подгруппе (p -элемент).

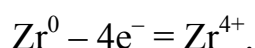
Число электронов в атоме равно заряду его ядра, следовательно, электронная оболочка атома As содержит 33 электрона.

Распределение 33 электронов по энергетическим уровням и подуровням проводим в соответствии с порядком их заполнения, учитывая максимальное число электронов на каждом подуровне: $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{10} 4s^2 4p^3$.

В электронной конфигурации выделим строение внешнего уровня, на котором находятся валентные электроны, способные участвовать в химическом взаимодействии, – $4s^2 4p^3$.

дело с d -элементом, а все d -элементы расположены в Периодической системе Д. И. Менделеева в побочных подгруппах. Таким образом, элемент (Э) имеет следующие координаты: Э (5, IVB). Как видно из Периодической системы, этот элемент – цирконий (Zr).

2. Установим химические свойства атома циркония. Вспомним, что все d -элементы являются металлами. Значит, атом циркония проявляет восстановительные свойства и способен только отдавать свои валентные электроны, превращаясь в положительно заряженный ион со степенью окисления +4:



Вопросы и задания для самоконтроля

1. Дайте определение понятия «атом». Каков состав атома?
2. В чем сущность корпускулярно-волновой природы электрона?
3. Охарактеризуйте энергетическое состояние электрона в атоме с позиции теории квантовой механики.
4. Что такое атомная орбиталь? Перечислите возможные орбитали на 1, 2, 3 и 4-м энергетических уровнях.
5. Как определить максимальное количество электронов на энергетическом уровне?
6. Как определить количество орбиталей на энергетическом уровне?
7. В чем физический смысл главного квантового числа? Какова связь между числом энергетических уровней в атоме и положением элемента в Периодической системе?
8. Какие значения может принимать орбитальное квантовое число? Какие энергетические уровни не имеют p -, d - и f -подуровней?
9. На основе учения о строении атома объясните, почему энергетический s -подуровень включает одну атомную орбиталь, p -подуровень – три, d -подуровень – пять и f -подуровень – семь?
10. Каким правилом определяется последовательность заполнения электронами энергетических подуровней? Какова последовательность заполнения электронами энергетических подуровней в многоэлектронных атомах?

Глава 2. ПЕРИОДИЧЕСКИЙ ЗАКОН И ПЕРИОДИЧЕСКАЯ СИСТЕМА ЭЛЕМЕНТОВ Д. И. МЕНДЕЛЕЕВА

Периодический закон, открытый Д. И. Менделеевым в 1869 г., является фундаментальным законом природы.

Современная формулировка Периодического закона: *свойства простых веществ, а также формы и свойства соединений элементов находятся в периодической зависимости от величины зарядов ядер их атомов.*

Физический смысл Периодического закона состоит в том, что с возрастанием заряда ядра происходит периодическое повторение сходного строения внешнего энергетического уровня атомов элементов. В соответствии с этим физические и химические свойства атомов элементов периодически повторяются.

Периодическая система является графическим выражением Периодического закона. Все элементы в Периодической системе расположены в виде горизонтальных и вертикальных рядов, называемых периодами и группами.

Период – это горизонтальная последовательность элементов, в атомах которых происходит заполнение электронами одинакового числа энергетических уровней.

Номер периода определяет число энергетических уровней в атомах элементов данного периода и соответствует значению главного квантового числа внешнего энергетического уровня. Каждый период начинается с *s*-элемента (щелочного металла), имеющего конфигурацию внешнего уровня ns^1 , а завершается *p*-элементом (инертным газом) с устойчивой восьмиэлектронной конфигурацией внешнего уровня $ns^2 np^6$ (кроме первого периода).

Первый период состоит только из *s*-элементов, второй и третий – из *s*- и *p*-элементов. Четвертый и пятый периоды содержат вставные декады *d*-элементов (переходных металлов), расположенных между *s*- и *p*-элементами. Еще более сложную структуру имеют шестой и седьмой периоды, так как между *s*- и *p*-элементами расположены *d*- и *f*-элементы (лантаноиды и актиноиды).

Группа – это вертикальная последовательность химических элементов, имеющих одинаковое число электронов на внешнем энергетическом уровне невозбужденного атома.

Номер группы указывает на число валентных электронов, т. е. тех, которые могут участвовать в образовании химической связи. В одну группу объединяются элементы с одинаковым числом валентных электронов независимо от их электронного типа (s -, p -, d -, f -). Номер группы совпадает с валентностью элемента в возбужденном состоянии и отвечает высшей положительной степени окисления атомов (кроме F, O и Br). Поэтому элементы, расположенные в одной группе, обладают общими свойствами только в том случае, когда их атомы имеют высшую степень окисления. У атомов в свободном состоянии или в любой другой степени окисления эта общность свойств отсутствует.

Каждая группа состоит из двух подгрупп – *главной* и *побочной*. В главную подгруппу входят s - и p -элементы, а в побочную – d -элементы.

Деление группы на две подгруппы основано на различии в характере заполнения валентных энергетических уровней: в каждой подгруппе объединены элементы, атомы которых имеют сходное строение валентного уровня. Такие элементы называют **электронными аналогами**. Например, электронными аналогами являются элементы главной подгруппы первой группы – Li ($2s^1$), Na ($3s^1$), K ($4s^1$) и др., а также элементы побочной подгруппы этой же группы – Cu ($3d^{10}4s^1$), Ag ($4d^{10}5s^1$), Au ($5d^{10}6s^1$).

Важнейшие характеристики атома, которые изменяются периодически в зависимости от величины заряда ядра и в конечном итоге определяют химические свойства элементов и их соединений, – это радиус атома, энергия ионизации, энергия сродства к электрону и электроотрицательность [12].

Эффективный радиус атома $r_{ат}$ принимают равным половине межъядерного расстояния в молекулах или кристаллах соответствующих простых веществ. Величина $r_{ат}$ зависит от заряда ядра (его электростатического взаимодействия с валентными электронами) и числа энергетических уровней в атоме.

В пределах одного периода (при движении слева направо) при неизменном числе энергетических уровней происходит увеличение заряда ядра атома. Это приводит к возрастанию силы электростатического притяжения валентных электронов к ядру, вследствие чего происходит сжатие орбиталей, т. е. *атомный радиус уменьшается*.

Внутри группы (при движении сверху вниз) заряд ядра атома возрастает, число энергетических уровней увеличивается. Вследствие проявления эффекта экранирования (защиты валентных электронов от влияния яд-

ра атома электронами внутренних энергетических уровней) силы электростатического притяжения между ядром и валентными электронами уменьшаются, и *радиус атома увеличивается*.

Атомные радиусы существенно влияют на энергетические характеристики атома (энергию ионизации, энергию сродства к электрону и электроотрицательность), от которых зависит его способность к химическому взаимодействию.

Энергия ионизации, или **ионизационный потенциал**, $E_{\text{и}}$ – это энергия, необходимая для отрыва одного электрона от невозбужденного атома. $E_{\text{и}}$ является количественной характеристикой восстановительных свойств атомов. Чем меньше величина энергии ионизации, тем легче атом отдает электрон и, следовательно, тем сильнее его восстановительные свойства.

Энергия сродства к электрону $E_{\text{е}}$ – это энергия, которая выделяется при присоединении электрона к нейтральному атому. $E_{\text{е}}$ характеризует окислительные свойства атомов. С увеличением энергии сродства к электрону окислительная способность атома повышается.

Энергия ионизации и энергия сродства к электрону зависят от заряда ядра атома, его электронного строения и радиуса атома.

В периоде (слева направо) вследствие возрастания заряда ядра и уменьшения радиуса атома $E_{\text{и}}$ и $E_{\text{е}}$ *увеличиваются*.

В группе (сверху вниз) вследствие возрастания радиуса атома $E_{\text{и}}$ и $E_{\text{е}}$ *уменьшаются*. С увеличением заряда ядра атома наблюдается четко выраженная периодичность в характере изменения энергии ионизации и энергии сродства к электрону [1].

Электроотрицательность (ЭО) – это способность атома в молекуле притягивать к себе чужие электроны, участвующие в образовании химической связи. Она может быть выражена как полусумма энергии ионизации и энергии сродства к электрону: $\text{ЭО} = (E_{\text{и}} + E_{\text{е}}) / 2$.

В настоящее время используется шкала относительных электроотрицательностей американского ученого Л. К. Полинга, в которой ЭО атома фтора как самого сильного окислителя условно принята равной 4 (табл. 1) [10]. Внутри периодов наблюдается общая тенденция роста электроотрицательности атомов, а в группах – ее падение.

При образовании молекулы электроны смещаются от атома с меньшей ЭО к атому с большей ЭО. Например, в молекуле NF_3 электроны смещены к атому фтора ($\text{N}^{+3} \rightarrow \text{F}^-$), а в молекуле NBr_3 – к атому азота ($\text{N}^{-3} \leftarrow \text{Br}^+$).

Химические свойства атома зависят от конфигурации внешнего энергетического уровня, $r_{\text{ат}}$, $E_{\text{и}}$ и $E_{\text{е}}$.

Таблица 1

Относительная электроотрицательность элементов

Период	Группа						
	I	II	III	IV	V	VI	VII
1	H 2,2						
2	Li 1,0	Be 1,6	B 2,0	C 2,6	N 3,0	O 3,5	F 4,0
3	Na 0,9	Mg 1,2	Al 1,6	Si 1,9	P 2,1	S 2,5	Cl 3,0
4	K 0,8	Ca 1,0	Ga 1,8	Ge 2,0	As 2,2	Se 2,5	Br 2,8
5	Rb 0,8	Sr 1,0	In 1,7	Sn 1,8	Sb 1,9	Te 2,1	I 2,5
6	Cs 0,7	Ba 0,9	Tl 1,8	Pb 1,6	Bi 1,9	Po 2,0	At 2,2

В пределах периода с возрастанием заряда ядра при одинаковом числе энергетических уровней происходит непрерывное увеличение числа электронов на внешнем уровне, которые вследствие уменьшения $r_{\text{ат}}$ все сильнее удерживаются ядром. При этом значения $E_{\text{и}}$ и $E_{\text{е}}$ повышаются. В результате способность атома к отдаче электрона уменьшается, а способность к присоединению электрона увеличивается. Таким образом, *в периоде (слева направо) металлические свойства атомов элементов ослабевают, а неметаллические усиливаются.*

В главной подгруппе при движении сверху вниз значения $r_{\text{ат}}$ увеличиваются, а значения $E_{\text{и}}$ уменьшаются, в результате способность атомов отдавать свои электроны повышается, а способность принимать чужие электроны снижается. Таким образом, *в главной подгруппе металлические свойства атомов элементов усиливаются, а неметаллические ослабевают.*

В побочной подгруппе расположены d -элементы, имеющие очень близкие металлические свойства. У них заполняется второй снаружи энергетический уровень, поэтому $r_{\text{ат}}$ и $E_{\text{и}}$ изменяются очень незначительно.

Характер изменения свойств химических соединений элементов в периоде можно проследить на примере гидроксидов третьего периода, в которых атомы имеют высшую степень окисления.

Основания	Амфотерный гидроксид	Кислоты
$\text{Na}^+\text{OH}, \text{Mg}^{2+}(\text{OH})_2$	$\text{Al}^{3+}(\text{OH})_3$	$\text{H}_2\text{Si}^{4+}\text{O}_3, \text{H}_3\text{P}^{5+}\text{O}_4,$ $\text{H}_2\text{S}^{6+}\text{O}_4, \text{HCl}^{7+}\text{O}_4$

Из этого ряда видно, что химический характер гидроксидов изменяется от основного через амфотерный к кислотному. Таким образом, *в периоде с ростом степени окисления основные свойства гидроксидов ослабевают, а кислотные усиливаются.*

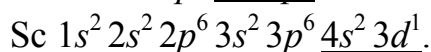
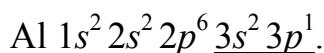
В подгруппах (сверху вниз) кислотные свойства кислородсодержащих соединений ослабевают, а основные усиливаются. Так, $\text{La}(\text{OH})_3$ значительно более сильное основание, чем $\text{Al}(\text{OH})_3$; H_3AsO_3 более слабая кислота, чем HNO_3 .

Примеры решения задач

Пример 1. Объясните, почему алюминий и скандий находятся в одной группе, но в разных подгруппах.

Решение

1. Запишем электронные конфигурации атомов и выделим валентные уровни.



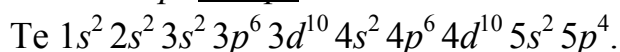
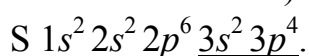
2. Обоснуем расположение элементов Al и Sc в одной группе, но в разных подгруппах. Атомы алюминия и скандия имеют одинаковое число валентных электронов – три. Следовательно, Al и Sc – это элементы одной группы (III). Однако характер заполнения валентного уровня у этих атомов различен. Алюминий – это *p*-элемент, у него последним заполняется *p*-подуровень внешнего энергетического уровня, поэтому валентными являются электроны $3s^2 3p^1$. Скандий – это *d*-элемент, у которого в последнюю очередь заполняется *d*-подуровень предпоследнего энергетического уровня, поэтому валентные электроны – $4s^2 3d^1$. Именно это является причиной расположения атомов Al и Sc в разных подгруппах: Al (IIIA) – в главной, а Sc (IIIB) – в побочной подгруппе.

Пример 2. Руководствуясь положением элементов в Периодической системе, определите, какой из атомов (серы или теллура) проявляет более сильные неметаллические свойства.

Решение

1. Определим координаты этих элементов в Периодической системе: S (3, VIA), Te (5, VIA), т. е. эти элементы являются электронными аналогами, так как расположены в одной (главной) подгруппе VI группы.

2. Составим электронные формулы атомов этих элементов и выделим строение внешних уровней (именно они ответственны за химические свойства любого атома).



Действительно, атомы S и Te имеют сходное строение внешнего уровня, который можно представить в виде ns^2np^4 , т. е. на внешнем уровне находится 6 валентных электронов.

3. Сравним неметаллические свойства атомов S и Te. Неметаллические свойства определяются способностью атома присоединять электроны при их химическом взаимодействии. Неметаллические свойства атомов зависят от конфигурации внешнего уровня, радиуса атома $r_{\text{ат}}$ и величины энергии сродства к электрону E_e .

Как уже отмечалось, элементы S и Te расположены в одной группе, имеют сходное строение внешнего уровня – ns^2np^4 . Однако атом S имеет три энергетических уровня, а атом Te – пять, поэтому валентные электроны в атоме S расположены ближе к ядру. Радиус атома S меньше, чем радиус атома Te, а энергия сродства к электрону больше, чем E_e атома Te (в главной подгруппе сверху вниз $r_{\text{ат}}$ увеличивается, а E_e уменьшается). Поэтому атом S обладает большей способностью присоединять электроны. Следовательно, атом S по сравнению с атомом Te проявляет более сильные неметаллические свойства.

Пример 3. Руководствуясь Периодической системой, определите, какой из элементов (магний или алюминий) обладает более выраженными металлическими свойствами.

Решение

1. Химические свойства элементов определяются электронным строением внешних уровней их атомов. Запишем электронные конфигурации атомов

магния и алюминия. Они расположены в третьем периоде (имеют одинаковое число энергетических уровней, равное трем, для внешнего уровня $n = 3$). Магний – элемент второй группы, имеет два валентных электрона. Алюминий – элемент третьей группы, имеет три валентных электрона. Оба элемента расположены в главных подгруппах, т. е. все валентные электроны находятся на внешнем уровне. Отсюда электронные конфигурации внешних уровней: Mg $2s^2$, Al $3s^23p^1$.

2. Сравним металлические свойства атомов этих элементов, под которыми понимается способность атомов отдавать электроны при химическом взаимодействии. Металлические свойства зависят от конфигурации внешнего уровня, радиуса атома $r_{ат}$ и энергии ионизации $E_{и}$. Магний и алюминий находятся в одном периоде. При переходе от Mg к Al происходит увеличение заряда ядра и числа электронов на внешнем уровне, которые все сильнее удерживаются ядром атома вследствие уменьшения $r_{ат}$. При этом возрастает энергия ионизации. В связи с этим при переходе от магния к алюминию способность атома к отдаче электронов уменьшается. Следовательно, магний обладает более сильными металлическими свойствами, чем алюминий.

Вопросы и задания для самоконтроля

1. Каким правилом определяется последовательность заполнения электронами энергетических подуровней? Какова последовательность заполнения электронами энергетических подуровней в многоэлектронных атомах?

2. Покажите, как при заполнении электронами атомных орбиталей образуются периоды и группы Периодической системы.

3. Что понимают под металлическими (восстановительными) и неметаллическими (окислительными) свойствами атомов?

4. Что такое энергия ионизации? В каких единицах она измеряется? Как изменяется энергия ионизации в группах и периодах Периодической системы?

5. Что такое электроотрицательность? Исходя из величин электроотрицательности, объясните, как в ряду F – Cl – Br – I изменяется способность атомов принимать электроны.

6. Что такое сродство к электрону? У какого из элементов (азота или фосфора) величина энергии сродства к электрону больше? Почему?

Глава 3. ХИМИЧЕСКАЯ СВЯЗЬ

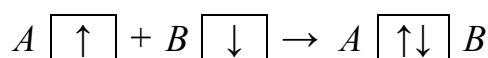
Химическая связь между двумя взаимодействующими атомами осуществляется за счет валентных электронов и имеет электрическое происхождение. Между электронами и ядрами атомов возникают электростатические силы притяжения, удерживающие атомы или ионы друг около друга в виде достаточно стабильного агрегата атомов или ионов.

Выделяют три типа химической связи: ковалентную, ионную и металлическую.

Ковалентная связь – химическая связь, осуществляемая общими электронными парами. Для объяснения механизма ее образования используются метод валентных связей и метод молекулярных орбиталей. Мы рассмотрим только метод валентных связей, в соответствии с которым ковалентная связь между двумя атомами осуществляется общей для этих атомов парой электронов с *противоположными спинами*. В момент образования связи атомные орбитали перекрываются, что приводит к увеличению электронной плотности между ядрами взаимодействующих атомов и к взаимному притяжению ядер к области повышенной электронной плотности. В результате этого происходит выделение энергии, и потенциальная энергия системы уменьшается.

Общая для двух атомов электронная пара может образовываться по двум механизмам: обменному или донорно-акцепторному.

При *обменном механизме* два связываемых атома (A и B) предоставляют для образования связи по одному неспаренному электрону, как бы обмениваясь ими:



Донорно-акцепторный механизм образования связи заключается в том, что один атом A (донор) на образование связи предоставляет пару электронов, а другой атом B (акцептор) – вакантную атомную орбиталь:



Прочность ковалентной связи зависит от степени перекрывания атомных орбиталей: она тем прочнее, чем в большей степени перекрываются АО. Количественными характеристиками прочности связи являются длина связи и энергия связи.

Длина связи l – это расстояние между ядрами в молекуле. Увеличение длины связи приводит к уменьшению степени перекрывания АО, т. е. к ослаблению связи.

Энергия связи $E_{\text{св}}$ – это энергия, которая выделяется при образовании химической связи. Чем больше $E_{\text{св}}$, тем прочнее связь.

Различают две разновидности ковалентной связи: неполярную и полярную.

Ковалентная неполярная связь – это связь, при которой область повышенной электронной плотности расположена симметрично относительно ядер обоих атомов. Такая связь образуется между атомами с одинаковой электроотрицательностью, например в молекулах Cl_2 , O_2 , H_2 и др.

Ковалентная полярная связь – это связь, при которой область повышенной электронной плотности смещена к ядру атома с большей электроотрицательностью. В результате этот атом приобретает эффективный отрицательный заряд, а на другом менее электроотрицательном атоме возникает равный по величине эффективный положительный заряд. Такая система представляет собой электрический диполь. Полярная связь образуется между атомами с разной электроотрицательностью, например в молекулах HCl , HI , H_2O , H_2S , CO и др. Чем больше разность электроотрицательностей атомов, образующих связь ($\Delta\text{ЭО}_{A-B}$), тем выше полярность связи.

Количественной мерой полярности связи (и молекулы) служит электрический **дипольный момент** $\mu = q l$ (q – абсолютное значение заряда на атоме, l – длина связи). Величина μ является векторной, направление ее условно принимают от положительного заряда к отрицательному ($\text{H} \rightarrow \text{Cl}$).

Важнейшие свойства ковалентной связи – насыщаемость и направленность.

Насыщаемость – это способность атомов образовывать ограниченное число ковалентных связей. В случае обменного механизма число связей равно числу неспаренных валентных электронов атома. Например, атом водорода (один неспаренный электрон) образует одну связь, атом углерода (четыре неспаренных электрона в возбужденном состоянии) – не более четырех связей.

Способность атома к образованию химических связей характеризуется **валентностью**. Она определяется как число химических связей, которыми данный атом соединен с другими атомами. Валентность зависит от того, в каком состоянии – основном или возбужденном – находится атом.

Основное состояние – это устойчивое состояние с наименьшей энергией.

Возбужденное состояние – это неустойчивое состояние, в котором атом обладает более высокой энергией, чем в основном состоянии. Перед образованием химических связей атомы большинства элементов переходят из основного состояния в возбужденное. При возбуждении спаренные валентные электроны разъединяются и переходят с одного подуровня на свободные АО другого, энергетически более высокого подуровня в пределах внешнего энергетического уровня. В результате число неспаренных электронов увеличивается, и атом данного элемента образует максимально возможное для него число химических связей, проявляя при этом высшую валентность и высшую положительную степень окисления, равную номеру группы в Периодической системе (см. примеры решения задач).

Ковалентная связь возникает в направлении максимального перекрытия АО взаимодействующих атомов, которое возможно при их определенной ориентации. Поэтому ковалентная связь имеет *направленность*, обуславливающую пространственную структуру молекулы, т. е. ее геометрическую форму.

В зависимости от способа перекрытия АО различают σ - (сигма-), π - (пи-) и δ - (дельта-) связи:

- σ -связь обладает осевой симметрией относительно межъядерной оси, и область перекрытия АО лежит на межъядерной оси. Эту связь могут образовывать s -АО, p -АО и d -АО (рис. 2). Между двумя атомами в молекуле возможна лишь одна σ -связь. Такие связи строго ориентированы в пространстве. В зависимости от состава молекулы они находятся под определенным углом друг к другу (например, в молекуле H_2O под углом $104,5^\circ$). Именно σ -связи определяют пространственную конфигурацию молекул;

- π -связь образуется при перекрытии АО, расположенных параллельно друг другу. Область перекрытия лежит по обе стороны от межъядерной оси. В образовании π -связи могут участвовать p - и d -АО (рис. 3);

- δ -связь образуют только d -АО. При этом перекрываются все четыре лопасти d -АО, расположенные в параллельных плоскостях.

Самой прочной является σ -связь, она всегда образуется в первую очередь, π -связь – после возникновения σ -связи; π -связь слабее, чем σ -связь, так как при ее образовании АО перекрываются меньше. В молекулах с одинарной связью (I_2 , H_2 , HCl , HBr и др.) возникает σ -связь, в молекулах с двойной

связью (O_2 , CO , NO и др.), образованной двумя общими парами электронов, – одна σ -связь и одна π -связь. В молекулах с тройной связью (три общие пары электронов), например в молекуле N_2 , образуются одна σ -связь и две π -связи.

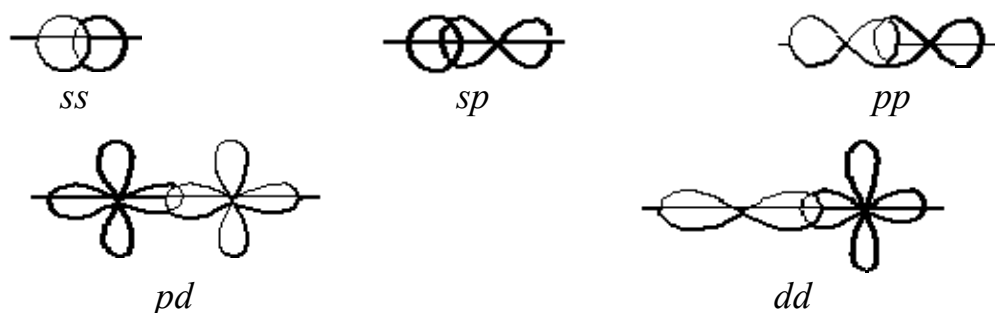


Рис. 2. Схемы перекрывания электронных облаков при образовании σ -связи

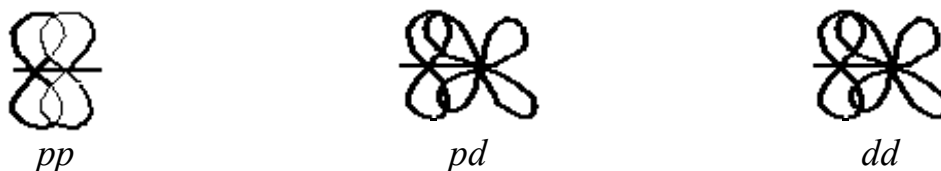


Рис. 3. Схемы перекрывания электронных облаков при образовании π -связи

Все двухатомные молекулы типа A_2 и AB имеют линейное строение, так как содержат только одну σ -связь. Многоатомные молекулы типа AB_n ($n > 1$) содержат несколько σ -связей, ориентированных под определенным углом друг к другу. От них зависит геометрическая форма молекулы. Например, молекула CH_4 имеет форму тетраэдра, NH_3 – треугольной пирамиды, BCl_3 – треугольника [12].

Для объяснения геометрической структуры молекул (или направленности ковалентной связи) используют представление о гибридизации атомных орбиталей центрального атома в молекуле AB_n .

Гибридизация – это выравнивание энергии различных АО у атома A в результате их смешения перед химическим взаимодействием, что приводит к образованию гибридных орбиталей. В гибридизации участвуют только те АО, энергии которых близки, т. е. АО одного уровня, например $2s$ и $2p$. Каждому виду гибридизации АО соответствует определенная геометрическая форма молекулы. Например, sp -гибридизации (две связи) соответствует линейная форма молекулы ($BeCl_2$), показанная на рис. 4; sp^2 -гиб-

ридизации (три связи) – плоская треугольная (BCl_3); sp^3 -гибридизации (четыре связи) – тетраэдрическая (CH_4).

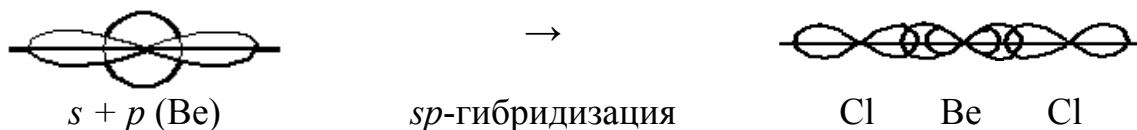
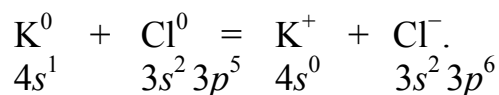


Рис. 4. Схема образования гибридных sp -орбиталей атома Be в молекуле BeCl_2

Следует различать *полярность связи* и *полярность молекулы*. В двухатомных молекулах они совпадают: если связь полярна, то и молекула полярна. В многоатомных молекулах связи между атомами могут быть полярными ($\mu \neq 0$), а сама молекула – как полярной, так и неполярной. Это зависит от пространственного строения молекулы. В таких молекулах электрический дипольный момент определяется числом полярных связей и их направленностью. Он равен векторной сумме дипольных моментов отдельных связей. Например, в молекуле CO_2 связи $\text{C} \rightarrow \text{O}$ полярны ($\mu \neq 0$), а сама молекула неполярна ($\mu = 0$). Она имеет линейное строение, и векторы μ радиально направлены от атома C к атомам O, поэтому результирующий дипольный момент равен нулю: $\text{O} \leftarrow \text{C} \rightarrow \text{O}$.

Ионная связь – это связь между ионами, осуществляемая их электростатическим взаимодействием. Она возникает между атомами металлов и неметаллов, резко отличающимися по своей электроотрицательности. Механизм образования ионной связи заключается в переходе электронов от одного атома к другому (более электроотрицательному), в результате чего атомы превращаются в противоположно заряженные ионы (катион и анион) и происходит их электростатическое взаимодействие. Схематически это можно показать на примере KCl ($\text{ЭО}_\text{K} = 0,8$, а $\text{ЭО}_\text{Cl} = 3,0$, т. е. $\text{ЭО}_\text{Cl} \gg \text{ЭО}_\text{K}$):



Ионную связь можно рассматривать как предельный случай ковалентной полярной связи, так как происходит настолько сильное смещение общей электронной пары к более электроотрицательному атому, что это равносильно переходу электрона от атома K к атому Cl.

Ионная связь обладает свойствами ненаправленности и ненасыщаемости.

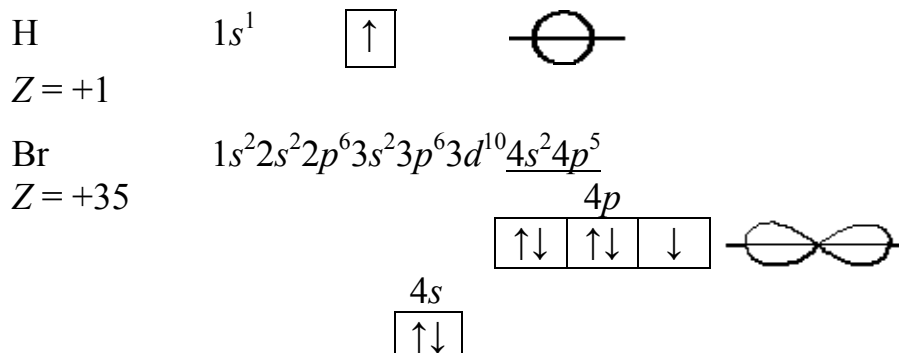
Металлическая связь – это связь, образованная в результате перекрытия валентных орбиталей атомов металлов, вследствие чего электроны свободно перемещаются из одной орбитали в другую, осуществляя связь между всеми атомами кристалла металла. Атомы металлов легко отдают свои электроны и имеют избыток свободных валентных орбиталей по отношению к числу валентных электронов. Например, у атома натрия один валентный электрон ($3s^1$) может занимать одну из девяти свободных орбиталей – $3s$ (одна), $3p$ (три) и $3d$ (пять). Химическая связь в металлических кристаллах сильно делокализована, т. е. электроны, осуществляющие связь, обобществлены и перемещаются по всему куску металла, в целом электронейтрального [13].

Примеры решения задач

Пример 1. Объясните механизм образования ковалентной химической связи в молекуле HBr и оцените степень ее полярности.

Решение

1. Для объяснения механизма возникновения ковалентной химической связи необходимо определить, какие электроны участвуют в ее образовании. Запишем электронные конфигурации атомов и электронные схемы строения их валентных уровней:



Для образования ковалентной связи атомы водорода и брома предоставляют по одному неспаренному электрону с антипараллельными спинами: атом H – электрон, находящийся на s -АО (форма АО – сфера), а атом Br – электрон с p -АО (форма АО – гантель).

2. Покажем механизм образования ковалентной связи в молекуле HBr. Связь создается за счет перекрытия двух атомных орбиталей (s -АО и p -АО) с образованием между ядрами атомов H и Br зоны повышенной электронной плотности:



3. Для определения степени полярности связи рассчитаем разность относительных электроотрицательностей атомов, образующих молекулу: $\chi_{\text{H}} = 2,2$, а $\chi_{\text{Br}} = 2,8$, т. е. $\chi_{\text{H}} - \chi_{\text{Br}} = 0,6$, поэтому связь в молекуле HBr ковалентная полярная.

4. Определим вид химической связи в зависимости от способа перекрывания АО взаимодействующих атомов. В молекулах с одинарной химической связью (а именно таковой является молекула HBr) всегда образуется σ -связь как более прочная. В случае σ -связи область перекрывания АО расположена на линии, соединяющей ядра двух атомов.

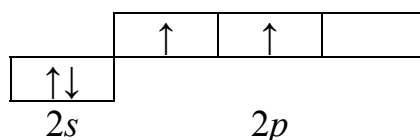
Пример 2. Определите химические свойства, валентность и возможные степени окисления атома углерода в основном и возбужденном состояниях.

Решение

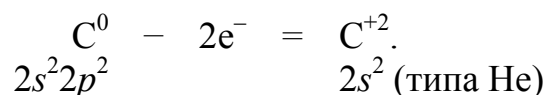
1. Рассмотрим *основное* состояние атома углерода. Так как химические свойства атома определяются его электронным строением, составим электронную конфигурацию атома C и выделим строение валентного уровня:



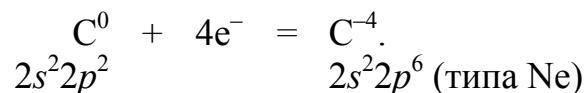
2. Составим электронную схему валентного уровня и определим химические свойства атома C, его валентность и степень окисления.



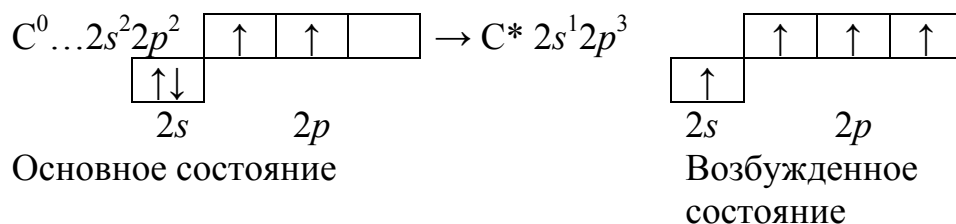
Валентность атома определяется числом неспаренных электронов валентного уровня. Из схемы видно, что атом углерода имеет два неспаренных валентных электрона, значит, в основном состоянии его валентность равна двум ($V = II$), т. е. атом углерода может образовывать две химические связи. Вступая во взаимодействие с другими атомами, атом C стремится завершить свой внешний уровень. Поэтому он может отдать два неспаренных электрона, проявляя при этом восстановительные свойства и превращаясь в положительно заряженный ион со степенью окисления +2:



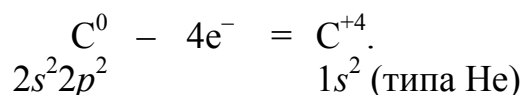
Но атом углерода как неметалл может принимать недостающие до завершения внешнего уровня четыре электрона, проявляя окислительные свойства и превращаясь в отрицательно заряженный ион со степенью окисления – 4:



3. Рассмотрим *возбужденное* состояние атома углерода (C*). Для возбуждения атома необходимо наличие свободной АО внутри валентного уровня и спаренных электронов. Из электронной схемы строения внешнего уровня атома углерода видно, что он имеет вакантную АО на 2p-подуровне, а из четырех валентных электронов два электрона (2s²) спарены. Следовательно, атом углерода может находиться в возбужденном состоянии. При возбуждении происходит распаривание 2s²-электронов и переход их с 2s- на 2p-подуровень:



При возбуждении число неспаренных электронов увеличивается до четырех. Значит, в возбужденном состоянии атом углерода проявляет валентность $V = IV$ и образует четыре химические связи. В возбужденном состоянии атом С может только отдать на связь свои четыре электрона, проявляя восстановительные свойства и превращаясь в положительно заряженный ион со степенью окисления +4:



Пример 3. Определите, какая связь (С – N или С – В) является более полярной. Укажите, к ядру какого атома происходит смещение общей электронной пары.

Решение

Для определения полярности связей необходимо найти разность электроотрицательностей атомов ($\Delta \text{ЭО}$), образующих данные связи. Из таблицы

относительных электроотрицательностей выписываем значения ЭО этих атомов и находим $\Delta\text{ЭО}$:

$$\begin{aligned}\text{ЭО}_C &= 2,6; \text{ЭО}_N = 3,0; \text{ЭО}_B = 2,0; \\ \Delta\text{ЭО}_{C-N} &= 3,0 - 2,6 = 0,4; \Delta\text{ЭО}_{C-B} = 2,6 - 2,0 = 0,6.\end{aligned}$$

Известно, что, чем больше $\Delta\text{ЭО}$ атомов, образующих связь, тем выше полярность связи. Поэтому более полярной является связь C – B.

При образовании ковалентной связи общая электронная пара смещается к ядру атома с большей электроотрицательностью. В химической связи C – N общая электронная пара смещена к атому N, а в химической связи C – B – к атому C.

Вопросы и задания для самоконтроля

1. Как образуется ковалентная химическая связь?
2. Что такое полярная и неполярная ковалентная связь?
3. Как образуется ионная связь? Приведите примеры.
4. Как изменяется прочность связи в ряду соединений HF–HCl–HBr–HI?

Приведите объяснение.

5. Составьте валентную схему молекулы хлороформа CHCl_3 и укажите: 1) какая связь наиболее полярна; 2) в каком направлении смещено электронное облако этой связи.

6. Какую валентность может проявлять в своих соединениях сера? Изобразите электронную структуру атома серы в нормальном и возбужденном состояниях.

7. Определите валентность и степень окисления азота в соединениях HNO_3 , HNO_2 , N_2 , NH_3 .

8. Какая связь является наиболее полярной: Ca–H, C–S, I–Cl? Почему?

Глава 4. КЛАССЫ НЕОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

Основные классы неорганических соединений – оксиды, кислоты, основания (гидроксиды) и соли.

Классификация веществ облегчает их изучение. Зная особенности классов соединений, можно охарактеризовать свойства отдельных их представителей. Между классами неорганических соединений существует взаимосвязь: из веществ одного класса можно получить вещества другого класса. Такую связь называют генетической [9].

Генетическую связь между классами неорганических соединений, т. е. возможность их взаимных переходов, можно выразить следующей схемой:

Металл → основной оксид → основание → соль.

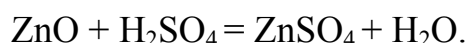
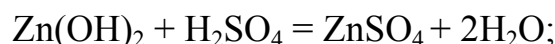
Металл → амфотерный оксид → амфотерный гидроксид → соль.

Неметалл → кислотный оксид → кислота → соль.

Знание состава, свойств химических соединений, генетической связи между ними необходимо для объяснения явлений, происходящих в природе и технике при получении, хранении, использовании веществ, очистке промышленных газов, сточных вод и т. д. Учитывая преемственность вузовского и школьного курсов химии, остановимся на рассмотрении отдельных наиболее сложных вопросов этой темы, в частности на свойстве амфотерности и одном из классов неорганических соединений – солях.

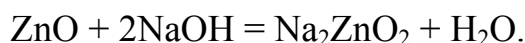
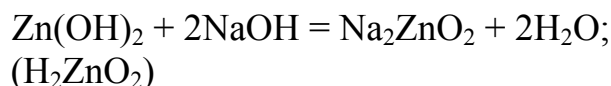
Амфотерность гидроксидов и оксидов – способность некоторых плохо растворимых гидроксидов и оксидов металлов проявлять кислотные или основные свойства в зависимости от природы партнера по реакции в кислотноосновном взаимодействии [4].

Амфотерные оксиды и гидроксиды могут взаимодействовать как с кислотами (подобно основаниям), так и со щелочами (подобно кислотам), образуя в том и в другом случае соли:



В этих реакциях ZnO и Zn(OH)₂ проявляют свойства основных оксидов и гидроксидов, т. е. реагируют с кислотой, образуя соль, в которой Zn является катионом Zn²⁺.

В других реакциях $Zn(OH)_2$ и ZnO проявляют кислотные свойства, взаимодействуя со щелочью и образуя соль, в состав которой цинк входит в виде аниона ZnO_2^{2-} (является кислотным остатком). В связи с проявлением кислотных свойств при взаимодействии со щелочами амфотерный гидроксид, в частности $Zn(OH)_2$, можно представить в виде кислоты H_2ZnO_2 :

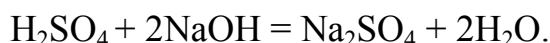


Таким образом, амфотерность (двойственность свойств) гидроксидов и оксидов некоторых элементов проявляется в образовании ими двух рядов солей, в состав которых элемент входит либо в виде катиона, либо в виде аниона.

К амфотерным гидроксидам относятся $Be(OH)_2$, $Al(OH)_3$, $Zn(OH)_2$, $Sn(OH)_2$, $Pb(OH)_2$, а также гидроксиды *d*-металлов в их промежуточных степенях окисления. Например, для Cr наиболее устойчивы степени окисления +2, +3, +6. У соединений Cr^{3+} (Cr_2O_3 и $Cr(OH)_3$) кислотные и основные свойства выражены в равной степени, тогда как у соединений Cr^{2+} (CrO и $Cr(OH)_2$) наблюдается преобладание основных свойств, а у соединений Cr^{6+} (CrO_3 и H_2CrO_4) – кислотных свойств.

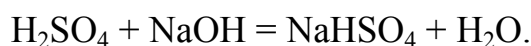
Соль – это продукт взаимодействия основания и кислоты. Следовательно, соли можно рассматривать, с одной стороны, как продукты полного или частичного замещения атомов водорода кислоты атомами металла, с другой стороны, как продукты полного или частичного замещения гидроксильных групп основания кислотными остатками. Все соли делят на три группы: средние (или нормальные), кислые и основные.

Средние (или нормальные) соли – это продукты полного замещения атомов водорода кислоты атомами металла:



Na_2SO_4 – сульфат натрия – средняя соль, так как она получена в результате полного замещения ионов H^+ серной кислоты катионами Na^+ .

Кислые соли – это продукты неполного замещения атомов водорода кислоты атомами металла:



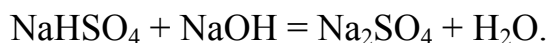
NaHSO_4 – гидросульфат натрия («гидро» обозначает атом водорода) – кислая соль, так как в ее состав входит сложный анион HSO_4^{2-} (гидросульфат), т. е. один ион водорода H_2SO_4 не замещен ионом Na^+ .

Кислые соли получают, если основания взято меньше, чем требуется для полной нейтрализации кислоты. Кислые соли образуют многоосновные кислоты (основность кислоты определяется числом атомов водорода). Одноосновные кислоты кислых солей не образуют.

Кислые соли также могут быть получены при взаимодействии избытка кислоты со средними солями:



Поскольку в состав кислых солей входит сложный анион, содержащий катион H^+ , кислая соль взаимодействует со щелочью с образованием соответствующей ей средней соли:

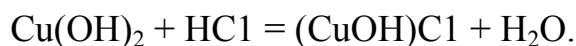


Следовательно, эта реакция может использоваться для превращения: кислая соль \rightarrow средняя соль.

При нагревании многие кислые соли разлагаются:



Оснóвные соли – продукты неполного замещения гидроксильных групп основания кислотными остатками:

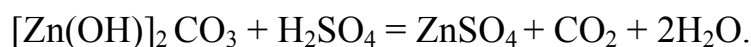


$(\text{CuOH})\text{Cl}$ – гидроксохлорид меди (гидроксогруппа OH^-) – оснóвная соль, так как содержит сложный катион $(\text{CuOH})^+$ с одной не замещенной хлорид-ионом Cl^- группой OH^- в $\text{Cu}(\text{OH})_2$.

Оснóвные соли получают, когда взятого количества кислоты недостаточно для образования средней соли. Оснóвные соли образуют многокислотные основания (кислотность основания определяется числом OH^- -групп). Однокислотные основания оснóвных солей не образуют. Оснóвные соли получают при добавлении небольших количеств щелочей к растворам средних солей металлов, имеющих малорастворимые основания, например:



Оснóвные соли взаимодействуют с кислотами с образованием средних солей (это отражает превращение: оснóвная соль → средняя соль):



Оснóвные соли при нагревании легко разлагаются:



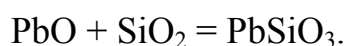
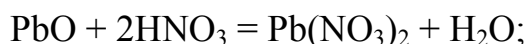
Примеры решения задач

Пример 1. Докажите, что оксид свинца (II) имеет амфотерный характер.

Решение

Для доказательства амфотерного характера любого оксида (или гидроксида) необходимо привести уравнения химических реакций, в которых это соединение проявляет оснóвные и кислотные свойства.

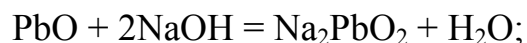
1. Оснóвные свойства оксида свинца (II) проиллюстрируем на примере взаимодействия PbO с веществами, имеющими кислотный характер, т. е. с кислотой и кислотным оксидом:



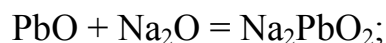
В приведенных реакциях PbO проявляет свойства оснóвного оксида, так как реагирует с кислотой и кислотным оксидом и образует соли, в состав которых свинец входит в виде катиона Pb^{2+} .

2. Кислотные свойства оксида свинца (II) продемонстрируем с помощью реакций взаимодействия PbO со щелочами и оснóвными оксидами:

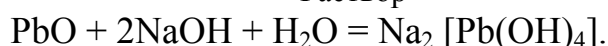
Расплав



Расплав



Раствор



В этих реакциях PbO выступает в роли кислотного оксида и образует соли, в состав которых свинец входит в виде аниона PbO_2^{2-} или комплексного иона $[Pb(OH)_4]^{2-}$.

Таким образом, PbO является амфотерным оксидом, так как он проявляет и оснóвные, и кислотные свойства.

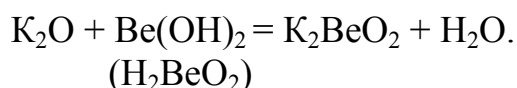
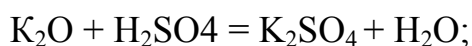
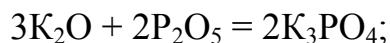
Пример 2. Напишите уравнения всех возможных реакций между следующими веществами, взятыми попарно: оксид калия, оксид фосфора (V), гидроксид натрия, серная кислота, гидросульфат натрия, гидроксид бериллия.

Решение

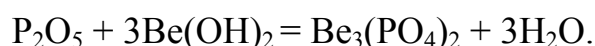
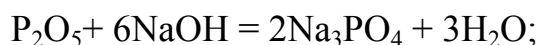
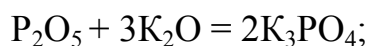
1. Установим принадлежность каждого из этих веществ к определенному классу неорганических соединений: K_2O – основной оксид, P_2O_5 – кислотный оксид, $NaOH$ – основание (щелочь), H_2SO_4 – кислота, $NaHSO_4$ – кислая соль, $Be(OH)_2$ – амфотерный гидроксид.

2. Используя сведения о химических свойствах оксидов, гидроксидов и солей, напомним уравнения реакций между представителями этих классов соединений.

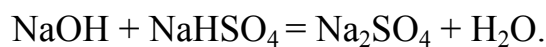
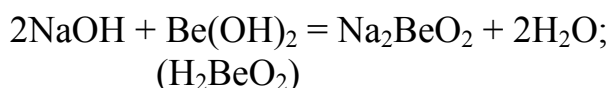
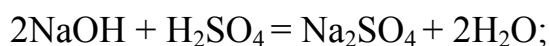
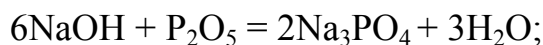
Основной оксид K_2O может взаимодействовать с кислотным оксидом, кислотой и амфотерным гидроксидом:



Кислотный оксид P_2O_5 может взаимодействовать с основным оксидом, основанием и амфотерным гидроксидом:

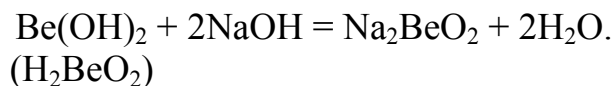
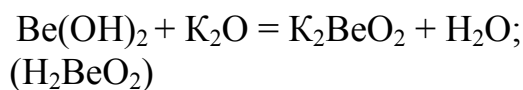


Основной гидроксид $NaOH$ реагирует с кислотным оксидом, кислотой, амфотерным гидроксидом и кислой солью:

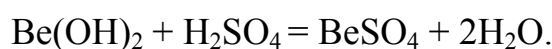
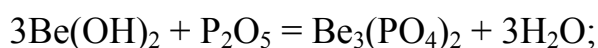


Амфотерный гидроксид $Be(OH)_2$ реагирует с основным оксидом, основанием, кислотным оксидом и кислотой.

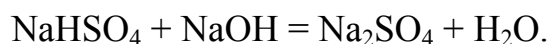
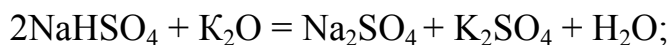
При взаимодействии с основным оксидом и щелочью амфотерный гидроксид $\text{Be}(\text{OH})_2$ проявляет свойства кислоты H_2BeO_2 :



При взаимодействии с кислотным оксидом и кислотой он проявляет основные свойства:



Кислая соль NaHSO_4 реагирует с основным оксидом и основанием:



Следовательно, из приведенных веществ попарно не взаимодействуют только K_2O и NaOH , поскольку основные оксиды не вступают в реакции с основаниями.

Пример 3. Объясните закономерность в изменении кислотно-основных свойств гидроксидов элементов третьего периода Периодической системы Д. И. Менделеева в их высших степенях окисления.

Решение

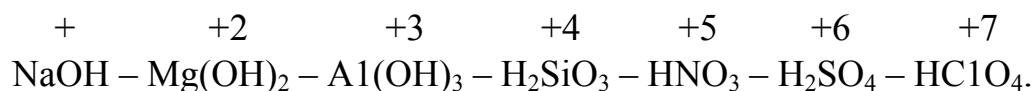
1. Введем понятие «гидроксиды». Гидроксиды – это сложные вещества, в состав которых входит гидроксильная группа OH^- . Условно класс гидроксидов можно описать с помощью общей формулы $\text{Э} - \text{O} - \text{H}$ (Э – химический элемент).

2. Гидроксиды делят на три группы: основные, кислотные и амфотерные. Рассмотрим, как определяется принадлежность гидроксидов к кислотам, основаниям и амфотерным гидroxидам. Принадлежность гидроксида к классу кислот или оснований определяется местом разрыва химических связей в $\text{Э}-\text{O}-\text{H}$. Если разрывается связь $\text{O}-\text{H}$ ($\text{Э}-\text{O}\downarrow-\text{H} \rightarrow \text{H}^+ + \text{ЭO}^-$), то такой гидроксид относится к классу кислот, поскольку при разрыве связи образуется ион H^+ – носитель кислотных свойств. Если разрывается связь $\text{Э}-\text{O}$ ($\text{Э}\downarrow-\text{O}-\text{H} \rightarrow \text{Э}^+ + \text{OH}^-$), то гидроксид относится к классу

оснований, так как образуется ион OH^- – носитель основных свойств. Если же в зависимости от среды разрываются обе связи ($\text{Э}-\text{O}$ и $\text{O}-\text{H}$), то такие гидроксиды проявляют двойственность свойств и называются амфотерными.

Место разрыва химической связи в гидроксиде $\text{Э}-\text{O}-\text{H}$ зависит от положения элемента в Периодической системе, что и определяет относительную прочность связей $\text{Э}-\text{O}$ и $\text{O}-\text{H}$. Силы притяжения между противоположно заряженными частицами тем значительнее, чем больше заряд каждой из них и меньше радиус.

3. Запишем формулы гидроксидов элементов третьего периода Периодической системы в их высших степенях окисления (высшая степень окисления атома элемента соответствует номеру группы):



4. Сравним относительную прочность связей $\text{Э}-\text{O}$ и $\text{O}-\text{H}$ у высших гидроксидов третьего периода, учитывая, что при переходе от Na к Cl наблюдается уменьшение радиуса атома. Благодаря своим малым размерам ион водорода H^+ в NaOH и $\text{Mg}(\text{OH})_2$ сильнее взаимодействует с кислородом, чем ион металла. Вследствие этого менее прочными оказываются связи $\text{Na}-\text{O}$ и $\text{Mg}-\text{O}$, поэтому NaOH и $\text{Mg}(\text{OH})_2$ являются основаниями. В результате дальнейшего увеличения заряда и уменьшения радиуса атома при переходе к Al связи $\text{Al}-\text{O}$ и $\text{O}-\text{H}$ становятся близки по прочности, и $\text{Al}(\text{OH})_3$ является типичным амфотерным гидроксидом. Наконец, у последних четырех соединений вследствие еще большего увеличения заряда и уменьшения радиуса атомов заметно возрастает прочность связи $\text{Э}-\text{O}$ и уменьшается прочность связи $\text{O}-\text{H}$, поэтому гидроксиды H_2SiO_3 , HNO_3 , H_2SO_4 и HClO_4 являются кислотами.

Вопросы и задания для самоконтроля

1. Дайте определения понятий «простое вещество», «сложное вещество».
2. Какие вещества называются оксидами? Какие признаки лежат в основе классификации оксидов на солеобразующие и несолеобразующие; кислотные, основные и амфотерные?
3. Какие вещества называются гидроксидами? Приведите примеры формул гидроксидов.

4. Какие гидроксиды обладают основными химическими свойствами (относятся к классу оснований)? Приведите примеры реакций, характерных для оснований. Чем определяется кислотность оснований?

5. Какие гидроксиды обладают кислотными свойствами (относятся к классу кислородсодержащих кислот)?

6. Чем определяется основность кислот? Приведите примеры кислот разной основности. Приведите химические реакции, характерные для кислот.

7. Какие гидроксиды относятся к амфотерным? Приведите примеры амфотерных гидроксидов. В чем сущность амфотерности?

8. Дайте определения нормальных (средних), кислых и основных солей. Приведите примеры.

9. Покажите пути взаимных переходов между различными классами неорганических соединений.

Глава 5. ЭЛЕМЕНТЫ ХИМИЧЕСКОЙ ТЕРМОДИНАМИКИ И ТЕРМОХИМИИ

Термодинамика – это наука о превращениях одних видов энергии и работы в другие.

Химическая термодинамика – часть термодинамики, рассматривающая превращения энергии и работы при химических реакциях.

Термохимия – раздел химической термодинамики в приложении к тепловым эффектам химических реакций.

Тепловой эффект химической реакции – это количество теплоты, которое выделяется или поглощается при реакции.

Химическая термодинамика рассматривает химические системы и переходы их из одного состояния в другое.

Химическая система – произвольно выбранная часть пространства, содержащая одно или несколько веществ. Все, что не входит в систему, – окружающая среда. В зависимости от характера взаимодействия системы с окружающей средой выделяют системы открытые (обмениваются с окружающей средой веществом и энергией), закрытые (обмениваются только энергией) и изолированные (нет обмена ни веществом, ни энергией).

Состояние системы задается с помощью *термодинамических параметров*: температуры T , давления P , объема V и концентрации веществ C . Если один из параметров изменяется, то система переходит из одного состояния (начального) в другое (конечное), т. е. протекает химическая реакция (термодинамический процесс) [12].

Выделение или поглощение теплоты при протекании химической реакции свидетельствует об изменении *внутренней энергии системы* U – суммы кинетической и потенциальной энергий всех частиц, составляющих систему: $\Delta U = U_2 - U_1$ (U_1 – начальное состояние системы, U_2 – конечное состояние системы).

В соответствии с **первым законом термодинамики** (законом сохранения энергии) *изменение внутренней энергии закрытой системы определяется количеством теплоты Q , полученной системой из окружающей среды, и работой A , произведенной системой над окружающей средой:*

$$\Delta U = Q - A,$$

где $A = P \Delta V$ – механическая работа расширения.

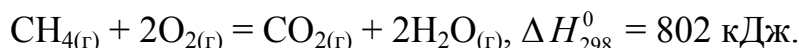
Для изобарных процессов ($P = \text{const}$, $\Delta V \neq 0$) в термодинамике вводится новая функция – *энтальпия* $H = U + PV$, а Q определяется как изменение энтальпии $\Delta H = H_2 - H_1$:

$$Q_P = \Delta H,$$

где ΔH – тепловой эффект химической реакции при $P = \text{const}$.

Реакции, протекающие с выделением теплоты, называются *экзотермическими*. В экзотермических реакциях внутренняя энергия и энтальпия системы уменьшаются, $\Delta H < 0$. Реакции, протекающие с поглощением теплоты, называются *эндотермическими*. В эндотермических реакциях внутренняя энергия и энтальпия системы увеличиваются, $\Delta H > 0$.

Уравнения химических реакций, записанные с указанием теплового эффекта ΔH и агрегатного состояния всех участников реакции, называются *термохимическими уравнениями*. Пример термохимического уравнения:



Запись ΔH_{298}^0 означает тепловой эффект химической реакции при стандартных условиях: $T = 25^\circ\text{C}$ (298 К), $P = 1$ атм.

В основе термохимических расчетов лежит **закон Гесса**: *тепловой эффект химической реакции зависит только от природы и физического состояния исходных веществ и продуктов реакции и не зависит от пути реакции, т. е. числа промежуточных стадий*. Закон Гесса констатирует, что U и H являются функциями состояния системы, т. е. их изменение (ΔU и ΔH) зависит только от начального и конечного состояний системы.

Следствия из закона Гесса:

1. Тепловой эффект прямой химической реакции равен тепловому эффекту обратной химической реакции, взятой с противоположным знаком, т. е., если прямая реакция экзотермическая, то обратная – эндотермическая, и наоборот.

2. Тепловой эффект химической реакции равен разности между суммой энтальпий образования продуктов реакции и суммой энтальпий образования исходных веществ:

$$\Delta H_{f,298}^0 = \sum \nu \Delta H_{f,298}^0 - \sum \nu' \Delta H_{f,298}^0,$$

Продукты реакции	Исходные вещества
(конечное состояние системы)	(начальное состояние системы)

где ν и ν' – стехиометрические коэффициенты;

$\Delta H_{f,298}^0$ – стандартная энтальпия образования вещества, или теплота образования вещества, кДж/моль.

Стандартная энтальпия образования вещества ($\Delta H_{f,298}^0$) – это тепловой эффект образования одного моль данного вещества из простых веществ в стандартных условиях (индекс f – от англ. formation, что означает «образование»). Значения $\Delta H_{f,298}^0$ приводятся в справочной литературе (табл. 2). Для простых веществ $\Delta H_{f,298}^0 = 0$.

Таблица 2

Термодинамические величины некоторых веществ в стандартных условиях

Вещество	$\Delta H_{f,298}^0$, кДж/ моль	S_{298}^0 , Дж/ моль·К	$\Delta G_{f,298}^0$, кДж/ моль	Вещество	$\Delta H_{f,298}^0$, кДж/ моль	S_{298}^0 , Дж/ моль·К	$\Delta G_{f,298}^0$, кДж/ моль
Al _(т)	0,0	+23,3	0,0	HCl _(г)	-92,3	+187,6	-95,3
Al ₂ O _{3(т)}	-1375,0	+50,9	-1576,4	H ₂ S _(г)	-20,2	+205,6	-33,0
Al ₂ (SO ₄) _{3(т)}	-3434,0	+239,2	-3091,9	H ₂ Se _(г)	+86,0	+221,0	+71,0
C _(т)	0,0	+5,7	0,0	H ₂ Te _(г)	+154,0	+234,0	+138,0
CO _(г)	-110,5	+197,4	-137,3	Mg _(т)	0,0	+32,0	0,0
CO _{2(г)}	-393,0	+214,0	-394,0	MgO _(т)	-601,2	+26,9	-569,6
Cl _{2(г)}	0,0	+223,0	0,0	MgCO _{3(т)}	-1096	+65,7	-1029
CaO _(т)	-635,1	+29,7	-604,2	N _{2(г)}	0,0	+191,5	0,0
Ca(OH ₂) _(т)	-966,2	+83,4	-896,8	NH _{3(г)}	-46,2	+192,5	-16,6
CaCO _{3(т)}	-1206,0	+92,3	-1128,8	NO _(г)	+90,4	+210,6	+86,7
Cr _(т)	0,0	+23,8	0,0	NO _{2(г)}	+33,9	+240,5	+51,8
Cr ₂ O _{3(т)}	-1141,0	+81,1	-1046,8	NH ₄ Cl _(т)	-315,4	+94,5	-343,6
Cu _(т)	0,0	+33,0	0,0	O _{2(г)}	0,0	+205,0	0,0
CuO _(т)	-156,0	+43,0	-127,0	SO _{2(г)}	-296,9	+248,1	-300,4
Fe _(т)	0,0	+27,2	0,0	SO _{3(г)}	-395,2	+256,2	-370,4
Fe ₂ O _{3(т)}	-821,3	+90,0	-741,0	S _(т)	0,0	+31,9	0,0
H _{2(г)}	0,0	+130,6	0,0	Ti _(т)	0,0	+31,0	0,0
H ₂ O _(г)	-241,8	+188,7	-228,8	TiCl _{4(г)}	-759,0	+353,1	-714,0
H ₂ O _(ж)	-285,8	+70,0	-237,5	–	–	–	–

Величина теплового эффекта химической реакции не позволяет определить, в каком направлении – прямом или обратном – реакция протекает *самопроизвольно*, т. е. без затраты работы извне. Наблюдения показывают, что самопроизвольно могут идти как экзотермические, так и эндотермические реакции, если последние сопровождаются повышением степени неупорядоченности системы (например, реакции, в которых из твердых веществ образуются газообразные вещества).

Степень неупорядоченности системы выражается термодинамической величиной – *энтропией* S . Чем выше неупорядоченность системы, тем больше ее энтропия. Так же, как U и H , энтропия S является функцией состояния системы. Для вычисления изменения энтропии ($\Delta S = S_2 - S_1$) в химических реакциях используют следствие из закона Гесса:

$$\Delta S_{298}^0 = \sum_{\text{Продукты}} \nu S_{298}^0 - \sum_{\text{Исходные}} \nu' S_{298}^0,$$

реакции вещества

где ΔS_{298}^0 – изменение энтропии реакции при стандартных условиях, Дж/моль;

ν и ν' – стехиометрические коэффициенты;

S_{298}^0 – стандартная энтропия вещества, Дж/моль·К.

Абсолютные значения энтропии веществ приведены в справочной литературе (см. табл. 2).

В термодинамике ΔS вводится как отношение количества теплоты Q , полученной (или отданной) системой при температуре T , к температуре:

$$\Delta S = Q / T.$$

В изобарно-изотермических условиях ($P, T = \text{const}$)

$$\Delta S = \Delta H / T.$$

Согласно **второму закону термодинамики**, в изолированной системе самопроизвольно протекают только такие процессы, которые ведут к росту неупорядоченности системы, т. е. к росту энтропии ($\Delta S > 0$).

Самопроизвольный процесс заканчивается, когда энтропия достигает состояния *термодинамического равновесия*, при котором $\Delta S = 0$.

Величина ΔS является критерием направления и предела самопроизвольного протекания химических реакций в изолированных системах: $\Delta S \geq 0$.

В закрытых системах самопроизвольные процессы могут идти как с увеличением, так и с уменьшением энтропии, лишь бы соблюдалось соотношение $T\Delta S \geq \Delta H$, или $\Delta H - T\Delta S \leq 0$.

Термодинамическая величина, связанная с энтальпией и энтропией, называется **энергией Гиббса** (изобарно-изотермическим потенциалом) и обозначается буквой G : $G = H - TS$.

В изобарно-изотермических условиях

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

Величина ΔG является критерием направления и предела самопроизвольного протекания химических реакций в закрытых системах при $P, T = \text{const}$: $\Delta G \leq 0$.

Если $\Delta G < 0$, то реакция протекает самопроизвольно в прямом направлении (ему отвечает уменьшение энергии: $G_2 < G_1$).

Если $\Delta G > 0$, то самопроизвольно протекает обратная реакция ($G_2 > G_1$).

Если $\Delta G = 0$, то система находится в состоянии равновесия, при котором достигается минимальное для данных условий значение $G = G_{\text{min}}$.

Так как G является функцией состояния системы, для стандартных условий изменение свободной энергии Гиббса химической реакции ΔG_{298}^0 рассчитывается следующим образом:

$$\Delta G_{298}^0 = \sum \nu \Delta G_{f,298}^0 - \sum \nu' \Delta G_{f,298}^0,$$

Продукты
Исходные
реакции
вещества

где ν и ν' – стехиометрические коэффициенты;

$\Delta G_{f,298}^0$ – стандартная энергия Гиббса образования вещества, кДж/моль.

Стандартная энергия Гиббса образования вещества ($\Delta G_{f,298}^0$) – это изменение энергии Гиббса при реакции образования одного моль вещества из простых веществ при стандартных условиях.

Значения $\Delta G_{f,298}^0$ приведены в справочниках, для простых веществ $\Delta G_{f,298}^0 = 0$ (см. табл. 2).

Для расчета ΔG при температуре, отличающейся от стандартной ($T \neq 298$ К), используется соотношение

$$\Delta G_T = \Delta H_{298}^0 - T\Delta S_{298}^0,$$

где ΔH_{298}^0 – тепловой эффект химической реакции при стандартных условиях, *энтальпийный фактор*;

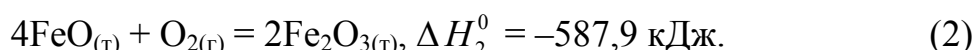
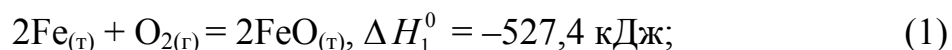
ΔS_{298}^0 – изменение энтропии химической реакции при стандартных условиях;

$T\Delta S_{298}^0$ – *энтропийный фактор*.

Знак и величина ΔG , а следовательно, и возможность самопроизвольного протекания процесса при заданных температуре и давлении зависят от соотношения энтальпийного и энтропийного факторов [4].

Примеры решения задач

Пример 1. Рассчитайте тепловой эффект реакции образования оксида железа (III) из простых веществ в стандартных условиях и стандартную энтальпию образования оксида железа (III), используя следующие термохимические уравнения:



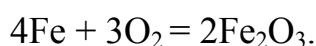
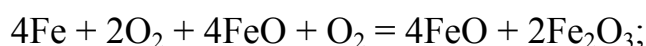
Решение

1. Запишем термохимическое уравнение образования оксида железа (III) из простых веществ:



Здесь ΔH_3^0 – тепловой эффект реакции.

2. Для расчета ΔH_3^0 необходимо провести такую комбинацию уравнений (1) и (2), которая позволит получить уравнение заданной реакции (3). На основании закона Гесса с термохимическими уравнениями можно оперировать так же, как с алгебраическими. Для получения искомого результата уравнение (1) умножим на уравнение (2), а затем суммируем с уравнением (2):



3. Тепловые эффекты реакций являются составной частью термохимических уравнений, поэтому с ними проведем аналогичные преобразования:

$$2 \cdot \Delta H_1^0 + \Delta H_2^0 = \Delta H_3^0.$$

4. Рассчитаем ΔH_3^0 – тепловой эффект реакции (3):

$$\Delta H_3^0 = 2 \cdot (-527,4) + (-587,9) = -1054,8 - 587,9 = -1642,7 \text{ кДж}.$$

5. Определим стандартную энтальпию образования Fe_2O_3 ($\Delta H_{f,298}^0$).

Под стандартной энтальпией образования вещества понимают тепловой эффект образования 1 моль вещества из простых веществ при стандарт-

ных условиях. Согласно уравнению (3) в результате реакции образуются 2 моль Fe_2O_3 , поэтому

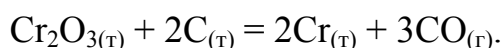
$$\Delta H_{f,298}^0(\text{Fe}_2\text{O}_3) = \Delta H_3^0 / 2 = -1642,7 / 2 = -821,35 \text{ кДж/моль.}$$

Правильность расчета проверим, сравнив полученное значение со справочными данными, приведенными в табл. 2.

Пример 2. Определите возможность самопроизвольного протекания реакции восстановления оксида хрома (III) углеродом при 298 К и 1500 К.

Решение

1. Запишем уравнение этой реакции с указанием агрегатного состояния реагирующих веществ:



2. Согласно условию задачи необходимо ответить на вопрос, будет ли данная реакция протекать в прямом направлении. Критерием направленности химической реакции выступает изменение свободной энергии Гиббса, а условием самопроизвольного протекания реакции в прямом направлении является соотношение $\Delta G < 0$. Поэтому для решения задачи определим величину ΔG .

3. Выясним, будет ли данная реакция осуществляться при $T = 298 \text{ К}$, отвечающей стандартным условиям. Рассчитаем ΔG по уравнению

$$\Delta G_{298}^0 = \sum \nu \cdot \Delta G_{f,298}^0 \text{ (Продукты реакции)} - \sum \nu' \Delta G_{f,298}^0 \text{ (Исходные вещества)}$$

которое для данной реакции имеет вид

$$\Delta G_{298}^0 = (2 \cdot \Delta G_{f,298}^0 \text{ Cr} + 3 \cdot \Delta G_{f,298}^0 \text{ CO}) - (\Delta G_{f,298}^0 \text{ Cr}_2\text{O}_3 + 3 \cdot \Delta G_{f,298}^0 \text{ C}).$$

Для расчета используем справочные значения $\Delta G_{f,298}^0$, приведенные в табл. 3.

Таблица 3

Значения термодинамических параметров углерода, хрома и их оксидов в стандартных условиях

Вещество	$\Delta G_{f,298}^0$, кДж/моль	$\Delta H_{f,298}^0$, кДж/моль	S_{298}^0 , Дж/моль·К
$\text{Cr}_2\text{O}_{3(\text{т})}$	-1046,8	-1141,0	81,1
$\text{C}_{(\text{т})}$	0,0	0,0	5,7
$\text{Cr}_{(\text{т})}$	0,0	0,0	23,8
$\text{CO}_{(\text{г})}$	-137,8	-110,5	197,4

Так как $\Delta G_{f,298}^0$ простых веществ Cr и C равны нулю, уравнение упрощается:

$$\begin{aligned}\Delta G_{298}^0 &= 3 \text{ моль} \cdot (-137,3 \text{ кДж/моль}) - 1 \text{ моль} \cdot (-1046,8 \text{ кДж/моль}) = \\ &= -411,9 \text{ кДж} + 1046,8 \text{ кДж} = 634,9 \text{ кДж}.\end{aligned}$$

Таким образом, поскольку $\Delta G_{298}^0 > 0$, в стандартных условиях невозможно самопроизвольное протекание процесса в прямом направлении, т. е. при 298 К нельзя восстановить Cr_2O_3 до Cr.

4. Выясним, возможна ли данная реакция при 1500 К. В условиях, отличающихся от стандартных, расчет величины ΔG_T^0 осуществляется по уравнению $\Delta G_T = \Delta H_{298}^0 - T\Delta S_{298}^0$.

Рассчитаем тепловой эффект химической реакции при стандартных условиях, используя следствие из закона Гесса:

$$\Delta H_{298}^0 = \sum v \Delta H_{f,298}^0 \text{ (Продукты реакции)} - \sum v' \Delta H_{f,298}^0 \text{ (Исходные вещества)}$$

$$\Delta H_{298}^0 = (2\Delta H_{f,298}^0 \text{ Cr} + 3\Delta H_{f,298}^0 \text{ CO}) - (\Delta H_{f,298}^0 \text{ Cr}_2\text{O}_3 + 2\Delta H_{f,298}^0 \text{ C}).$$

Но $\Delta H_{f,298}^0 \text{ Cr} = 0$ и $\Delta H_{f,298}^0 \text{ C} = 0$, поэтому

$$\Delta H_{298}^0 = 3\Delta H_{f,298}^0 \text{ CO} - \Delta H_{f,298}^0 \text{ Cr}_2\text{O}_3;$$

$$\begin{aligned}\Delta H_{298}^0 &= 3 \text{ моль} \cdot (-110,5 \text{ кДж/моль}) - 1 \text{ моль} \cdot (-1141,0 \text{ кДж/моль}) = \\ &= 331,5 \text{ кДж} + 1141,0 \text{ кДж} = 809,5 \text{ кДж}.\end{aligned}$$

Так как $\Delta H_{298}^0 > 0$, реакция эндотермическая.

Определим изменение энтропии реакции при стандартных условиях. Для расчета используем следствие из закона Гесса:

$$\Delta S_{298}^0 = \sum v S_{298}^0 \text{ (Продукты реакции)} - \sum v' S_{298}^0 \text{ (Исходные вещества)}$$

$$\Delta S_{298}^0 = (2 S_{298}^0 \text{ Cr} + 3 S_{298}^0 \text{ CO}) - (S_{298}^0 \text{ Cr}_2\text{O}_3 + 2 S_{298}^0 \text{ C});$$

$$\begin{aligned}\Delta S_{298}^0 &= (2 \text{ моль} \cdot 23,8 \text{ Дж/моль}\cdot\text{К} + 3 \text{ моль} \cdot 197,4 \text{ Дж/моль}\cdot\text{К}) - \\ &- (1 \text{ моль} \cdot 81,1 \text{ Дж/моль}\cdot\text{К} + 3 \text{ моль} \cdot 5,7 \text{ Дж/моль}\cdot\text{К}) = 639,8 - 98,2 = 541,6 \text{ Дж/К}.\end{aligned}$$

Поскольку $\Delta S_{298}^0 > 0$, реакция сопровождается увеличением энтропии.

Рассчитаем энергию Гиббса химической реакции при $T = 1500$ К, т. е. величину ΔG_{1500} :

$$\Delta G_{1500} = \Delta H_{298}^0 - 1500 \cdot \Delta S_{298}^0;$$

$$\Delta G_{1500} = 809,5 \text{ кДж} - 1500 \text{ К} \cdot 541,6 \text{ Дж/К} = 809,5 \text{ кДж} - 1500 \cdot 541,6 \text{ Дж}.$$

Как видно, члены этого уравнения имеют разную размерность, поэтому приведем их к одной размерности: $1 \text{ кДж} = 1 \cdot 10^{-3} \text{ Дж}$. Тогда имеем

$$\Delta G_{1500} = 809,5 - 1500 \cdot 541,6 / 1000 = 809,5 - 812,4 = -2,9 \text{ кДж}.$$

Таким образом, поскольку $\Delta G_{1500} < 0$, при 1500 К данная реакция протекает самопроизвольно, т. е. при этих условиях можно получить металлический хром.

Вопросы и задания для самоконтроля

1. Дайте определение понятия термодинамической системы. Какие параметры определяют состояние системы?
2. Что изучает химическая термодинамика?
3. Что такое термодинамический процесс? Каковы особенности изотермического, изобарного и изохорного процессов?
4. Что такое внутренняя энергия системы? Почему она является функцией состояния системы?
5. Сформулируйте первое начало термодинамики. Дайте определения понятий «теплота» и «работа».
6. Что такое энтальпия? Каков ее физический смысл?
7. Что такое тепловой эффект химической реакции? Какие реакции называются экзотермическими, эндотермическими?
8. Что происходит с теплотой и внутренней энергией при эндотермической реакции?
9. Что представляет собой термохимическое уравнение химической реакции?
10. Сформулируйте закон Гесса и следствия из него.
11. Что такое стандартная энтальпия (теплота) образования вещества? Чему равна стандартная энтальпия образования простых веществ?

12. Назовите стандартные условия. Что такое стандартное состояние вещества?

13. Что такое самопроизвольные и несамопроизвольные процессы? Приведите примеры.

14. Что такое энтропия? Как изменяется энтропия при фазовых превращениях?

15. В чем физический смысл термодинамической вероятности? Приведите математическое выражение уравнения Больцмана.

16. Что является критерием направленности и равновесия в изолированных системах?

17. Приведите формулировку и математическое выражение второго закона термодинамики для изолированных систем.

18. Что такое энергия Гиббса (изобарно-изотермический потенциал)? В чем ее физический смысл?

19. Приведите условие принципиальной возможности самопроизвольного протекания процесса в закрытых системах.

20. Какую тенденцию системы выражает: 1) энтальпийный фактор; 2) энтропийный фактор? Как влияет соотношение этих факторов на самопроизвольное протекание экзо- и эндотермических реакций?

21. Что такое стандартная энергия Гиббса?

22. Как определяется энергия Гиббса химической реакции в стандартных условиях?

Глава 6. ХИМИЧЕСКАЯ КИНЕТИКА И ХИМИЧЕСКОЕ РАВНОВЕСИЕ

6.1. Основы химической кинетики

Химическая кинетика – раздел химии, изучающий скорость и механизм химических реакций.

Различают гомогенные и гетерогенные химические реакции.

Гомогенные реакции протекают в объеме одной фазы – в жидком (водном) или газовом растворе, например:



Гетерогенные реакции протекают на границе раздела фаз («газ–жидкость», «газ–твердое тело» и т. д.), например:



Скорость химической реакции v – это изменение количества вещества одного из реагентов за единицу времени в единице реакционного пространства. Для гомогенной реакции реакционным пространством служит объем сосуда, в котором происходит взаимодействие, и скорость гомогенной реакции – это изменение концентрации одного из реагирующих веществ в единицу времени при неизменном объеме:

$$v = \frac{C_2 - C_1}{\tau_2 - \tau_1} = \pm \frac{\Delta C}{\Delta \tau}, \quad \frac{\text{моль}}{\text{л} \cdot \text{с}}.$$

При определении скорости реакции по изменению концентрации исходных веществ v приобретает отрицательное значение, а при определении скорости реакции по изменению концентрации продуктов реакции – положительное.

Скорость химической реакции зависит от природы реагирующих веществ, температуры, давления, концентрации реагирующих веществ и других факторов.

Зависимость скорости химической реакции от концентрации реагирующих веществ выражается **законом действующих масс**, являющимся основным законом химической кинетики: *при постоянной температуре*

скорость химической реакции прямо пропорциональна произведению концентраций реагирующих веществ, взятых в степенях, равных стехиометрическим коэффициентам в уравнении реакции.

Например, для гомогенной реакции (4) в соответствии с законом действующих масс

$$v = k \cdot C_{\text{CO}}^2 \cdot C_{\text{O}_2},$$

где k – константа скорости химической реакции, которая зависит от природы реагирующих веществ, температуры, присутствия катализатора, но не зависит от концентрации реагирующих веществ;

C – молярные концентрации веществ, моль / л.

Скорость гетерогенной реакции (5) составляет

$$v = k \cdot C_{\text{O}_2},$$

так как концентрации твердых веществ постоянны и приняты равными единице, т. е. $C_C = 1$.

Зависимость скорости химической реакции от температуры выражает **правило Вант-Гоффа**: при повышении температуры на каждые 10° скорость химической реакции увеличивается примерно в 2–4 раза.

Математическая запись правила Вант-Гоффа имеет вид

$$v_{T_2} = v_{T_1} \cdot \gamma^{\frac{T_2 - T_1}{10}},$$

где v_{T_1}, v_{T_2} – скорости реакции при температурах T_1 и T_2 ;

γ – температурный коэффициент скорости химической реакции (показывает, во сколько раз увеличивается скорость реакции при повышении температуры на 10°).

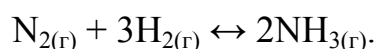
Правило Вант-Гоффа справедливо только в узком интервале температур: 0 – 400 °С.

6.2. Химическое равновесие

По полноте протекания химических процессов различают необратимые и обратимые химические реакции.

Необратимые реакции протекают только в одном направлении и завершаются полным превращением исходных веществ в продукты реакции.

Обратимые реакции при одной и той же температуре протекают как в прямом, так и в обратном направлении и завершаются установлением в системе химического равновесия:



Обратимые реакции не идут до конца, в системе всегда остаются исходные вещества.

Химическое равновесие – такое состояние химического взаимодействия, при котором скорости прямой и обратной реакций равны между собой: $\vec{v} = \bar{v}$ – кинетическое условие равновесия.

При химическом равновесии протекают как прямая, так и обратная реакции, т. е. оно является динамическим, или подвижным. После наступления состояния равновесия концентрации реагирующих веществ при данных условиях остаются неизменными и называются *равновесными концентрациями* (обозначаются в квадратных скобках). Так, например, равновесная концентрация H_2 обозначается $[\text{H}_2]$.

Количественной характеристикой химического равновесия является *константа химического равновесия* K .

Для описания состава равновесных систем используют различные способы выражения констант равновесия. Так, если в соотношение для константы равновесия входят равновесные концентрации, то ее обозначают символом K_C , а если используются парциальные давления газов, то символом K_P . Тогда K_C (K_P) – это отношение произведений молярных концентраций (парциальных давлений газов) участников равновесия, взятых в степенях, равных стехиометрическим коэффициентам в уравнении химической реакции. Например, для вышеприведенной реакции получения аммиака из водорода и азота

$$K_C = \frac{[\text{NH}_3]^2}{[\text{N}_2][\text{H}_2]^3}, \quad K_P = \frac{P_{\text{NH}_3}^2}{P_{\text{N}_2} \cdot P_{\text{H}_2}^3}.$$

Парциальное давление газа P_i в газовой смеси – это давление, которое оказывал бы этот газ, если бы из смеси были удалены все другие газы при сохранении первоначального объема и температуры. В соответствии с законом Дальтона общее давление газовой смеси $P_{\text{общ}} = \sum P_i$.

Константа равновесия показывает направление и глубину протекания процесса, по ее значению можно судить о выходе продукта реакции при заданных условиях. Так, при $K > 1$ в равновесной системе преобладают продукты реакции, при $K < 1$ – исходные вещества.

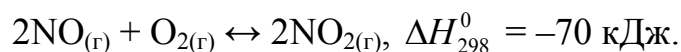
Состояние химического равновесия устанавливается и сохраняется лишь при определенных условиях (температуре, давлении и концентрации реагирующих веществ). В состоянии химического равновесия система может находиться сколько угодно долго, если эти условия остаются неизменными. При изменении хотя бы одного из условий, т. е. при каком-либо внешнем воздействии, равновесие в системе нарушается, и она переходит в новое состояние равновесия. Этот переход называется *смещением химического равновесия*.

6.3. Факторы, влияющие на химическое равновесие

Влияние внешних воздействий (изменение T , P или C) на состояние химического равновесия можно предсказать, используя **принцип Ле Шателье – Брауна (принцип подвижного равновесия)**: *если на систему, находящуюся в равновесии, оказать внешнее воздействие, то равновесие сместится в том направлении, которое ослабляет эффект внешнего воздействия*.

При использовании принципа Ле Шателье – Брауна следует оценить внешнее воздействие и определить соответствующее ему противодействие.

Влияние концентрации веществ на состояние химического равновесия. Рассмотрим равновесную систему



Увеличение концентрации какого-либо вещества, согласно принципу Ле Шателье – Брауна, вызовет противодействие системы – стремление уменьшить концентрацию этого вещества, что возможно путем смещения равновесия в направлении, при котором концентрация будет уменьшаться.

Так, например, при увеличении концентрации реагирующих веществ (NO или O_2) система стремится противодействовать этому внешнему воздействию. Единственный способ такого противодействия – смещение равновесия в сторону протекания прямой реакции, так как за счет прямой реакции избыточные количества NO и O_2 будут расходоваться. Этот процесс будет продолжаться до тех пор, пока система не придет к новому состоянию химического равновесия. В новом состоянии равновесия равновесные концентрации всех веществ отличны от начальных, но соотношение между

ними, выражаемое константой равновесия $K_C = \frac{[\text{NO}_2]^2}{[\text{NO}]^2 \cdot [\text{O}_2]}$, остается по-

стоянным. Следовательно, в системе, находящейся в состоянии равновесия, нельзя изменить концентрацию какого-либо из реагентов, не изменяя концентрацию всех остальных.

Влияние давления на состояние химического равновесия. Давление оказывает влияние на состояние равновесия, если в реакции участвуют газообразные вещества и она сопровождается изменением объема системы или числа моль газообразных веществ. Давление не влияет на состояние равновесия в системах, в которых реакции протекают без изменения объема газообразных веществ ($\Delta V = 0$ или $\Delta n = 0$). Если реакция протекает с участием веществ, находящихся в конденсированном состоянии (жидком или твердом), то давление также не влияет на состояние химического равновесия.

Повышение $P_{\text{общ}}$ или P_i приводит к смещению равновесия в сторону протекания той реакции, которая вызывает уменьшение $P_{\text{общ}}$ и P_i , и наоборот, понижение $P_{\text{общ}}$ или P_i смещает равновесие в направлении той реакции, которая приводит к увеличению этих параметров.

В ранее рассмотренной реакции повышение $P_{\text{общ}}$ приводит к смещению равновесия в сторону протекания прямой реакции, так как прямая реакция сопровождается уменьшением числа моль газообразных веществ системы, а следовательно, и $P_{\text{общ}}$. Повышение P_{NO_2} приводит к смещению равновесия в направлении обратной реакции.

Влияние температуры на состояние химического равновесия. Чтобы оценить влияние температуры на состояние равновесия в реакционной системе, необходимо знать величину ΔH , т. е. тепловой эффект химической реакции. Согласно принципу Ле Шателье – Брауна, повышение T вызывает смещение равновесия в направлении протекания той реакции, которая сопровождается поглощением теплоты, т. е. эндотермической ($\Delta H > 0$). Понижение температуры приводит к смещению равновесия в сторону экзотермической реакции, сопровождающейся выделением теплоты ($\Delta H < 0$).

Вновь обратимся к реакции окисления NO. Из термохимического уравнения этой реакции следует, что $\Delta H < 0$, т. е. прямая реакция является экзотермической. Поэтому понижение температуры, согласно принципу Ле Шателье – Брауна, приведет к смещению равновесия в направлении протекания прямой реакции и увеличению выхода NO_2 . Напротив, повышение температуры будет вызывать смещение равновесия в сторону обратной реакции – эндотермической ($\Delta H > 0$) – и способствовать разложению NO_2 на NO и O_2 .

Примеры решения задач

Пример 1. Определите, как изменится скорость реакции, схема которой $2\text{NO}_{(г)} + \text{O}_{2(г)} = 2\text{NO}_{2(г)}$, если одновременно концентрацию NO увеличить в 2 раза, а концентрацию O_2 уменьшить в 8 раз.

Решение

1. Зависимость скорости химической реакции от концентрации реагирующих веществ выражается законом действующих масс, поэтому запишем математическое выражение этого закона для данной реакции в начальный момент времени:

$$v = kC_{\text{NO}}^2 \cdot C_{\text{O}_2}.$$

Согласно условию концентрацию NO увеличили в 2 раза, т. е. $C'_{\text{NO}} = 2C_{\text{NO}}$, а концентрацию O_2 уменьшили в 8 раз, т. е. $C'_{\text{O}_2} = C_{\text{O}_2} / 8$.

2. Запишем выражение для скорости реакции в конечный момент времени: $v' = k \cdot (C'_{\text{NO}})^2 \cdot C'_{\text{O}_2}$, или $v' = k(2C_{\text{NO}})^2 \cdot \frac{C_{\text{O}_2}}{8} = 2^2 \cdot \frac{1}{8} k \cdot C_{\text{NO}}^2 \cdot C_{\text{O}_2}$.

3. Определим, как изменится скорость реакции. Для этого рассмотрим отношение

$$\frac{v'}{v} = \frac{\frac{1}{2} k \cdot C_{\text{NO}}^2 \cdot C_{\text{O}_2}}{k \cdot C_{\text{NO}}^2 \cdot C_{\text{O}_2}}.$$

Таким образом, при одновременном увеличении концентрации NO в 2 раза и уменьшении концентрации O_2 в 8 раз скорость реакции снизится в 2 раза.

Пример 2. Определите, во сколько раз изменятся скорости прямой и обратной реакций в системе $2\text{SO}_{2(г)} + \text{O}_{2(г)} \leftrightarrow 2\text{SO}_{3(г)}$, если объем газовой смеси уменьшить в 3 раза. Каково направление смещения равновесия в этой системе?

Решение

1. Запишем выражения для скоростей прямой и обратной реакций, используя закон действующих масс:

$$\vec{v} = \vec{k} \cdot C_{\text{SO}_2}^2 \cdot C_{\text{O}_2}, \quad \vec{v} = \vec{k} \cdot C_{\text{SO}_3}^2.$$

2. Рассмотрим, что происходит в реакционной системе при уменьшении ее объема. Уменьшение объема гомогенной системы в 3 раза приводит

к увеличению концентрации каждого из реагирующих веществ также в 3 раза. Математически это можно представить в виде

$$C'_{\text{SO}_2} = 3 C_{\text{SO}_2}, C'_{\text{O}_2} = 3 C_{\text{O}_2}, C'_{\text{SO}_3} = 3 C_{\text{SO}_3}.$$

3. Запишем выражения для скоростей прямой и обратной реакций после изменения объема системы:

$$\vec{v}' = \vec{k} \cdot (C'_{\text{SO}_2}) \cdot (C'_{\text{O}_2}) = \vec{k} \cdot (3C_{\text{SO}_2})^2 \cdot 3C_{\text{O}_2} = 3^2 \cdot 3\vec{k} \cdot C_{\text{SO}_2}^2 \cdot C_{\text{O}_2} = 27\vec{k} C_{\text{SO}_2}^2 \cdot C_{\text{O}_2};$$

$$\overleftarrow{v}' = \overleftarrow{k} \cdot (C'_{\text{SO}_3})^2 = \overleftarrow{k} \cdot (3C_{\text{SO}_3})^2 = 9\overleftarrow{k} \cdot C_{\text{SO}_3}^2.$$

4. Определим, во сколько раз изменятся скорости прямой и обратной реакций:

$$\frac{\vec{v}'}{\vec{v}} = \frac{27\vec{k} C_{\text{SO}_2}^2 C_{\text{O}_2}}{\vec{k} C_{\text{SO}_2}^2 C_{\text{O}_2}} = 27;$$

$$\frac{\overleftarrow{v}'}{\overleftarrow{v}} = \frac{9\overleftarrow{k} C_{\text{SO}_3}^2}{\overleftarrow{k} C_{\text{SO}_3}^2} = 9.$$

Таким образом, при уменьшении объема газовой смеси в 3 раза скорость прямой реакции увеличится в 27 раз, а скорость обратной реакции – в 9 раз.

5. Установим направление смещения равновесия в этой системе. В связи с тем, что скорость прямой реакции увеличилась в 27 раз, а обратной – только в 9 раз, равновесие сместится в направлении протекания прямой реакции, т. е. в сторону образования SO_3 .

Пример 3. Рассчитайте температурный коэффициент скорости химической реакции, если известно, что константа скорости этой реакции при 140°C равна $5,5 \cdot 10^{-4}$, а при 185°C – $9,2 \cdot 10^{-3}$.

Решение

1. Зависимость скорости химической реакции от температуры описывается правилом Вант-Гоффа в форме $v_{T_2} = v_{T_1} \cdot \gamma^{\frac{T_2 - T_1}{10}}$. Для проведения расчетов прологарифмируем это уравнение:

$$\lg \frac{kT_2}{kT_1} = \frac{T_2 - T_1}{10} \lg \gamma.$$

2. Рассчитаем температурный коэффициент скорости реакции.

Вычислим температуру по абсолютной шкале:

$$T_1 = 140 + 273 = 413 \text{ К}, T_2 = 185 + 273 = 458 \text{ К}.$$

Найдем численное значение γ :

$$\lg \frac{9,2 \cdot 10^{-3}}{5,5 \cdot 10^{-4}} = \frac{458 - 413}{10} \lg \gamma, \lg 16,7 = 4,5 \lg \gamma,$$

отсюда $\lg \gamma = \frac{\lg 16,7}{4,5} = 0,27$, тогда $\gamma = 1,87$.

Таким образом, температурный коэффициент этой реакции равен 1,87.

Пример 4. При синтезе аммиака $\text{N}_2 + 3\text{H}_2 \leftrightarrow 2\text{NH}_3$ равновесие установилось при следующих концентрациях реагирующих веществ, моль/л: $[\text{N}_2] = 4$, $[\text{H}_2] = 2$ и $[\text{NH}_3] = 6$. Рассчитайте константу равновесия и исходные концентрации H_2 и N_2 .

Решение

1. Запишем выражение для константы равновесия в этой системе и рассчитаем ее значение: $K_C = \frac{[\text{NH}_3]^2}{[\text{N}_2][\text{H}_2]^3}$; $K_C = \frac{6^6}{4 \cdot 2^2} = \frac{36}{4 \cdot 8} = 1,1$.

2. Определим исходные концентрации H_2 и N_2 . Следует иметь в виду, что при обратимых реакциях ни одно из реагирующих веществ не расходуется полностью. Поэтому исходная концентрация вещества A складывается из его равновесной концентрации $[A]$ и концентрации этого вещества, которая была израсходована на реакцию к моменту установления равновесия (условно обозначим ее $X(A)$). Таким образом, выражение для исходной концентрации вещества A может быть представлено в виде

$$C_{\text{исх}}(A) = [A] + X(A).$$

Для определения $C_{\text{исх}}(\text{N}_2)$ и $C_{\text{исх}}(\text{H}_2)$ обратимся к уравнению реакции, согласно которому на образование 2 моль NH_3 требуется 1 моль N_2 и 3 моль H_2 . Но поскольку равновесная концентрация NH_3 равна 6 моль/л, было израсходовано $6/2 = 3$ моль N_2 и $3 \cdot (6 / 2) = 9$ моль H_2 .

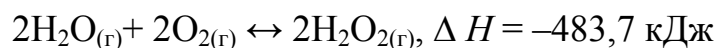
Рассчитаем $C_{\text{исх}}(\text{N}_2)$ и $C_{\text{исх}}(\text{H}_2)$:

$$C_{\text{исх}}(\text{H}_2) = [\text{H}_2] + X(\text{H}_2) = 2 + 9 = 11 \text{ моль/л};$$

$$C_{\text{исх}}(\text{N}_2) = [\text{N}_2] + X(\text{N}_2) = 4 + 3 = 7 \text{ моль/л}.$$

Таким образом, константа равновесия реакции равна 1,1; исходные концентрации H_2 и N_2 составляют 11 моль/л и 7 моль/л соответственно.

Пример 5. Установите направление смещения равновесия в системе



при понижении температуры и уменьшении общего давления.

Решение

Влияние внешнего воздействия на состояние химического равновесия в системах, в которых протекают обратимые реакции, оценивается с помощью принципа Ле Шателье – Брауна.

1. Рассмотрим влияние температуры на состояние равновесия в данной системе. Термохимическое уравнение реакции показывает, что $\Delta H < 0$, следовательно, прямая реакция экзотермическая. При понижении температуры, согласно принципу Ле Шателье – Брауна, система будет стремиться ослабить внешнее воздействие, т. е. повысить T , а это возможно за счет реакции, протекающей с выделением теплоты, т. е. экзотермической реакции. Следовательно, понижение температуры приведет к смещению равновесия в направлении протекания прямой реакции.

2. Определим влияние изменения давления на состояние равновесия в данной системе. Из уравнения реакции видно, что прямая реакция сопровождается уменьшением объема системы: $2V (\text{H}_2\text{O}) + 1V (\text{O}_2) \neq 2V (\text{H}_2\text{O}_2)$, т. е. $\Delta V \neq 0$. Поэтому общее давление ($P_{\text{общ}}$) будет влиять на состояние равновесия в данной системе. Уменьшение $P_{\text{общ}}$, согласно принципу Ле Шателье – Брауна, вызовет противодействие системы (увеличение $P_{\text{общ}}$) за счет смещения равновесия в сторону протекания реакции, сопровождающейся увеличением $P_{\text{общ}}$, т. е. в сторону обратной реакции. Действительно, обратная реакция приводит к увеличению числа моль газообразных веществ в системе, а это значит, что при протекании обратной реакции $P_{\text{общ}}$ повышается.

Вопросы и задания для самоконтроля

1. Что является предметом изучения химической кинетики?
2. Что такое гомогенные и гетерогенные реакции?
3. Что называется скоростью химической реакции? От каких факторов она зависит для гомо- и гетерогенных реакций?
4. Как скорость химической реакции зависит от концентрации реагирующих веществ? Сформулируйте закон действующих масс и приведите его математическое выражение.

5. В чем состоит физический смысл константы скорости химической реакции?

6. Как скорость химической реакции зависит от температуры? Сформулируйте правило Вант-Гоффа.

7. Что такое температурный коэффициент скорости реакции? В чем его физический смысл?

8. Приведите уравнение Аррениуса. Что такое энергия активации? В чем ее физический смысл?

9. Что такое катализаторы? Дайте определения понятий гомогенного и гетерогенного катализаторов.

10. Что такое обратимые и необратимые химические реакции?

11. Охарактеризуйте состояние химического равновесия. Назовите кинетическое и термодинамическое условия состояния химического равновесия.

12. Что такое константа химического равновесия?

13. Приведите зависимость константы химического равновесия от температуры.

14. Какими параметрами характеризуется состояние химического равновесия?

15. Какой процесс называют смещением химического равновесия?

16. Сформулируйте принцип Ле Шателье – Брауна (принцип подвижного равновесия).

17. Как влияет изменение температуры, общего давления в системе и концентрации реагирующих веществ на состояние химического равновесия?

Глава 7. ЭЛЕКТРОЛИТИЧЕСКАЯ ДИССОЦИАЦИЯ. РЕАКЦИИ ИОННОГО ОБМЕНА

7.1. Основы теории электролитической диссоциации

Электролитическая диссоциация – процесс распада молекул электролита на ионы под действием полярных молекул растворителя.

Электролиты – вещества, расплавы или водные растворы которых проводят электрический ток. Электролитами являются многие неорганические вещества: растворы кислот, расплавы и растворы щелочей и солей.

Неэлектролиты – вещества, которые не проводят электрический ток. К ним относятся, как правило, многие органические вещества.

Электролитическая диссоциация вызвана взаимодействием полярных молекул растворителя с частицами растворенного вещества [3]. Рассмотрим процесс диссоциации молекул хлороводородной кислоты под действием полярных молекул воды. Взаимодействие молекул HCl с полярными молекулами H₂O приводит к поляризации ковалентных связей в молекулах HCl. В результате происходит сильное смещение связывающей электронной пары к более электроотрицательному элементу Cl и связь H–Cl становится ионной, после чего связь H–Cl разрывается и ионы H⁺ и Cl⁻ переходят в раствор (рис. 5):

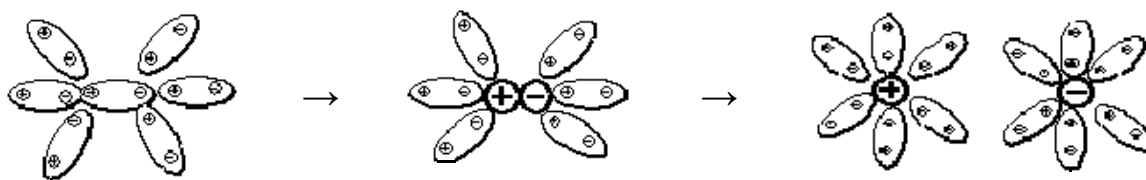
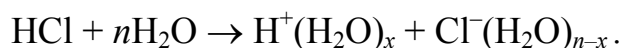


Рис. 5. Схема диссоциации полярной молекулы HCl на ионы

Образующиеся при диссоциации ионы гидратированы, т. е. окружены молекулами воды. Процесс гидратации сильно экзотермичен и идет самопроизвольно с понижением энтальпии.

Электролиты, которые практически полностью диссоциируют на ионы, называются *сильными*, электролиты, которые не полностью диссоциируют, называются *слабыми* (табл. 4).

Таблица 4

Сильные и слабые электролиты

Сильные электролиты	Слабые электролиты	Средние электролиты
Все растворимые соли Щелочи: NaOH, KOH, Ba(OH) ₂ Кислоты: H ₂ SO ₄ , HCl, HNO ₃ , HBr, HI	Труднорастворимые ос- нования Кислоты: H ₂ CO ₃ , H ₂ S, H ₂ O, HNO ₂ и др. Растворимое основание NH ₄ OH	Кислота H ₃ PO ₄

Для количественной оценки полноты диссоциации введено понятие **степени диссоциации**, под которой понимают отношение числа молекул, распавшихся на ионы, к общему числу молекул, находящихся в растворе.

Обычно степень диссоциации выражают в долях единицы или в процентах:

$$\alpha = \frac{n}{n_0} \cdot 100,$$

где n – число частиц, подвергшихся электролитической диссоциации;
 n_0 – общее число частиц в растворе.

У сильных электролитов $\alpha > 30\%$, у слабых $\alpha < 3\%$, у электролитов средней силы $3\% < \alpha < 30\%$.

На степень диссоциации влияют следующие факторы:

1) температура. Ее влияние можно оценить по принципу Ле Шателье. Если диссоциация – процесс эндотермический, то для его усиления необходимо повышение температуры;

2) концентрация. Степень диссоциации с разбавлением раствора возрастает;

3) природа электролита;

4) введение одноименных ионов (подавляет диссоциацию).

7.2. Особенности электролитической диссоциации

Особенности процесса диссоциации сильных электролитов:

1. Сильные электролиты диссоциируют на ионы практически нацело, т. е. процесс диссоциации является необратимым:



2. Сильные электролиты диссоциируют одностадийно:



Особенности процесса диссоциации слабых электролитов:

1. Слабые электролиты диссоциируют частично, т. е. процесс диссоциации является обратимым:



Процесс электролитической диссоциации завершается установлением в системе состояния химического равновесия, которое характеризуется константой равновесия:

$$K_d = \frac{[\text{NH}_4^+] \cdot [\text{OH}^-]}{[\text{NH}_4\text{OH}]}.$$

Константа равновесия процесса электролитической диссоциации называется *константой диссоциации* K_d . Она зависит от природы электролита, природы растворителя, температуры, но не зависит от концентрации электролита [2].

Между K_d и α существует количественная связь. Рассмотрим ее на примере диссоциации некоторого вещества КА: $\text{КА} \rightleftharpoons \text{K}^+ + \text{А}^-$. Введем следующие обозначения: C – концентрация растворенного вещества КА; α – степень диссоциации. Поскольку концентрации образующихся при диссоциации КА ионов равны, справедливо соотношение $[\text{K}^+] = [\text{А}^-] = \alpha C$.

$[\text{КА}] = (1 - \alpha)C$ – концентрация недиссоциированных молекул КА.

Константа диссоциации КА определяется по формуле

$$K_d = \frac{\alpha C \alpha C}{(1 - \alpha)C} = \frac{\alpha^2 C}{1 - \alpha};$$

$$K_d = \frac{\alpha^2 C}{1 - \alpha}. \quad (6)$$

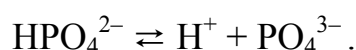
Соотношение (6) называют *законом разбавления Оствальда*.

Для слабых электролитов ($\alpha \ll 1$) $K_d = \alpha^2 C$, отсюда

$$\alpha = \sqrt{\frac{K_d}{C}}, \quad \alpha = \sqrt{K_d V}.$$

Таким образом, закон разбавления Оствальда может быть сформулирован следующим образом: *степень диссоциации слабого электролита возрастает с разбавлением раствора.*

2. Слабые электролиты диссоциируют ступенчато. Например, у многоосновных кислот на каждой стадии происходит отрыв одного иона водорода. Таким образом, число стадий определяется основностью кислоты:



У многокислотных оснований число стадий будет определяться кислотностью основания (или числом гидроксильных групп) [10].

Каждая ступень диссоциации характеризуется собственной константой диссоциации:

$$K_{d1} = \frac{[\text{H}^+] \cdot [\text{H}_2\text{PO}_4^-]}{[\text{H}_3\text{PO}_4]};$$

$$K_{d2} = \frac{[\text{H}^+] \cdot [\text{HPO}_4^{2-}]}{[\text{H}_2\text{PO}_4^-]};$$

$$K_{d3} = \frac{[\text{H}^+] \cdot [\text{PO}_4^{3-}]}{[\text{HPO}_4^{2-}]}.$$

Суммарное равновесие:



Суммарная константа диссоциации описывается выражением

$$K = \frac{[\text{H}^+] \cdot [\text{PO}_4^{3-}]}{[\text{H}_3\text{PO}_4]};$$

$$K = K_{d1} K_{d2} K_{d3}.$$

Причем $K_{д1} > K_{д2} > K_{д3}$, т. е. каждая последующая стадия диссоциации значительно слабее предыдущей. Таким образом, диссоциация слабых многоосновных кислот и многокислотных оснований всегда идет преимущественно по первой ступени.

7.3. Диссоциация воды. Водородный показатель

Вода, как известно, является слабым электролитом, поэтому диссоциирует обратимо:



т. е. в воде присутствуют катионы водорода и гидроксид-ионы в строго эквивалентных количествах. Константа диссоциации воды

$$K_d = \frac{[\text{H}^+] \cdot [\text{OH}^-]}{[\text{H}_2\text{O}]} = 1,8 \cdot 10^{-16}.$$

Степень диссоциации воды очень мала (это очень слабый электролит). Так как вода присутствует в большом избытке, ее концентрация считается величиной постоянной и составляет $55,6 \text{ моль/л} = \frac{1000 \text{ г}}{18 \text{ г/моль}}$. Тогда

$$K_d [\text{H}_2\text{O}] = [\text{H}^+] \cdot [\text{OH}^-] = 55,6 \cdot 1,8 \cdot 10^{-16} = 10^{-14}.$$

$$[\text{H}^+] \cdot [\text{OH}^-] = 10^{-14} = K_w - \text{ионное произведение воды.}$$

Так как в воде концентрации гидратированных ионов равны,

$$[\text{H}^+] = [\text{OH}^-] = \sqrt{10^{-14}} = 10^{-7} \text{ моль/л}.$$

Это соотношение справедливо не только для чистой воды, но и для любых разбавленных водных растворов. Растворение в воде других веществ (кислот, оснований, солей) изменяет концентрацию ионов H^+ или OH^- , а их произведение всегда остается постоянным и равным 10^{-14} при $T = 25 \text{ }^\circ\text{C}$: при добавлении в воду кислоты концентрация H^+ возрастает, концентрация OH^- уменьшается, а при добавлении щелочи концентрация OH^- повышается, концентрация H^+ снижается. Таким образом, концентрация ионов H^+ может служить мерой кислотности или щелочности раствора. Обычно для этой цели используется *водородный показатель*

$$\text{pH} = -\lg [\text{H}^+].$$

Таким образом, водородный показатель – это десятичный логарифм концентрации ионов водорода, взятый с обратным знаком.

В зависимости от концентрации ионов водорода различают три среды.

В *нейтральной среде* $[H^+] = [OH^-] = 10^{-7}$ моль/л, $pH = -\lg 10^{-7} = 7$. Эта среда характерна как для чистой воды, так и для нейтральных растворов.

В *кислых растворах* $[H^+] > 10^{-7}$ моль/л, $pH < 7$. В кислых средах pH меняется в пределах $0 < pH < 7$.

В *щелочных средах* $[H^+] < [OH^-]$ и $[H^+] < 10^{-7}$ моль/л, следовательно, $pH > 7$. Пределы изменения pH: $7 < pH < 14$.

7.4. Реакции ионного обмена

Согласно теории электролитической диссоциации все реакции в водных растворах являются реакциями между ионами. Реакционная способность электролита определяется ионами, поэтому химические свойства любого раствора электролита обуславливаются свойствами образующих его ионов.

Реакции ионного обмена – это реакции между ионами, протекающие в водных растворах электролитов. Отличительная особенность обменных реакций заключается в том, что элементы, входящие в состав реагирующих веществ, не меняют свою степень окисления.

Реакции ионного обмена являются необратимыми и протекают при условии:

- 1) образования малорастворимого вещества;
- 2) выделения газообразного вещества;
- 3) образования слабого электролита.

Таким образом, при протекании реакции ионного обмена противоположно заряженные ионы связываются и выводятся из сферы реакции. Сущность реакций ионного обмена выражают с помощью ионных уравнений, которые, в отличие от молекулярных, показывают истинных участников реакций.

При составлении ионных уравнений все сильные электролиты записываются в виде ионов, а слабые (малорастворимые, газообразные, малодиссоциирующие вещества) – в молекулярной форме. Поэтому при написании ионных уравнений необходимо руководствоваться таблицей растворимости солей и оснований в воде.

7.5. Гидролиз солей

Гидролизом соли называют взаимодействие ионов соли с молекулами воды, приводящее к образованию малодиссоциированных соединений. Причиной гидролиза является электролитическая диссоциация молекул соли и воды. Несмотря на очень незначительную диссоциацию молекул воды, все же образующиеся ионы H^+ и OH^- способны связываться с ионами, образующимися при диссоциации молекул соли. Таким образом, гидролиз – это частный случай реакций ионного обмена. Поэтому гидролизу подвергаются только те соли, взаимодействие которых с водой ведет к образованию слабого электролита. Гидролизу подвергаются соли, образованные:

1) слабой кислотой и сильным основанием ($NaCH_3COO$, Na_2CO_3 , Na_2S , $NaCN$);

2) слабым основанием и сильной кислотой (NH_4Cl , $FeCl_3$, $AlCl_3$, $Cu(NO_3)_2$);

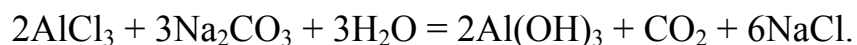
3) слабым основанием и слабой кислотой (NH_4CN , NH_4CH_3COO).

Гидролизу подвергаются не все соли. Например, соли, образованные сильной кислотой и сильным основанием, гидролизу не подвергаются (Na_2SO_4 , $BaCl_2$, $NaCl$, NaI и т. д.).

Гидролиз солей, образованных многозарядным ионом слабого электролита, протекает ступенчато, причем преимущественно по 1-й ступени.

Гидролиз солей приводит к увеличению концентрации ионов H^+ или OH^- . Это ведет к смещению ионного равновесия воды и в зависимости от природы соли сообщает раствору кислую или щелочную среду.

Гидролиз практически всегда бывает неполным, т. е. заканчивается на 1-й ступени. Случай полного гидролиза – совместный гидролиз двух солей, причем одна из них гидролизуется по аниону, другая – по катиону:



Гидролиз усиливается с повышением температуры и с разбавлением раствора.

Примеры решения задач

Пример 1. Вычислите константу диссоциации уксусной кислоты CH_3COOH , зная, что в 0,1 М растворе она диссоциирована на 1,32 %.

Решение

Для решения задачи воспользуемся законом разбавления Оствальда:

$$K_d = \frac{\alpha^2 C}{1 - \alpha},$$

где C – концентрация уксусной кислоты;

α – степень ее диссоциации в данном растворе, значение которой равно $1,32/100 = 0,0132$.

Следовательно, $K_d = \frac{0,1 \cdot (0,0132)^2}{1 - 0,0132} = 1,76 \cdot 10^{-5}$.

Таким образом, константа диссоциации уксусной кислоты составляет $1,76 \cdot 10^{-5}$.

Пример 2. Вычислите значение pH 0,1 М раствора гидроксида аммония NH_4OH , приняв степень диссоциации раствора равной 1 %.

Решение

1. Запишем уравнение диссоциации раствора NH_4OH :



2. Определим концентрацию гидроксид-ионов. Так как гидроксид аммония является слабым электролитом и процесс его диссоциации носит обратимый характер, к моменту равновесия в 1 л раствора продиссоциировало $C\alpha$ моль NH_4OH ($C = 0,1$ моль/л) и образовалось столько же моль ионов OH^- : $[\text{OH}^-] = C\alpha = 0,1 \cdot 0,01 = 1 \cdot 10^{-3}$ моль/л.

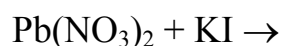
Следовательно, $\text{pOH} = 3$.

3. Рассчитаем значение pH:

$$\text{pH} + \text{pOH} = 14, \text{pH} = 14 - 3 = 11.$$

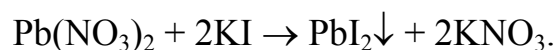
Таким образом, значение pH 0,1 М раствора гидроксида аммония равно 11.

Пример 3. Выразите с помощью ионного уравнения сущность реакции



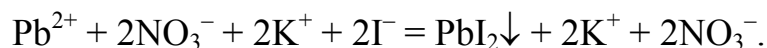
Решение

1. Запишем молекулярное уравнение реакции:

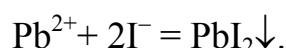
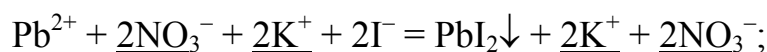


Отметим, что в результате образуется малорастворимое вещество PbI_2 .

2. Составим полное ионное уравнение (сильные электролиты запишем в виде ионов, а слабые, уходящие из сферы реакции, – в виде молекул):



3. Составим сокращенное ионное уравнение, в котором исключим все ионы, повторяющиеся в обеих частях уравнения, т. е. ионы, не участвующие в реакции:



Из сокращенного ионного уравнения видно, что сущность реакции сводится к взаимодействию ионов Pb^{2+} и I^- , в результате которого образуется труднорастворимое вещество PbI_2 .

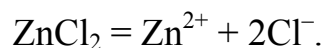
Пример 4. Определите характер среды водного раствора соли ZnCl_2 .

Решение

ZnCl_2 – соль, образованная сильной кислотой (HCl) и слабым основанием ($\text{Zn}(\text{OH})_2$), следовательно, она подвергается гидролизу по катиону. Так как соль образована двухзарядным катионом, гидролиз будет протекать по двум ступеням.

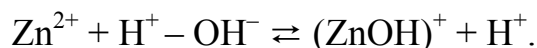
1 - я ступень

1. Запишем уравнение процесса диссоциации ZnCl_2 :

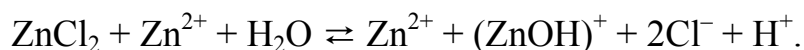
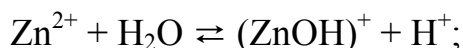
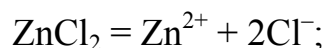


Подчеркнем ион, по которому идет гидролиз. Это ион Zn^{2+} , значит, гидролиз будет протекать по катиону.

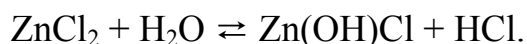
2. Составим схему процесса взаимодействия иона Zn^{2+} с водой:



3. Запишем суммарное уравнение гидролиза:



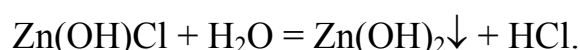
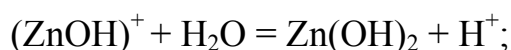
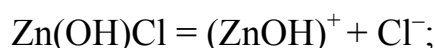
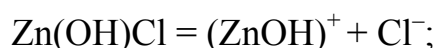
После преобразований получим



Таким образом, в результате гидролиза образуется сильная кислота HCl, т. е. соль, образованная сильной кислотой и слабым основанием, создает кислую среду раствора ($\text{pH} < 7$).

2 - я ступень

При рассмотрении гидролиза по второй ступени используем аналогичный подход:



Таким образом, в результате гидролиза по второй ступени образуется сильная кислота HCl, которая создает кислую среду раствора ($\text{pH} < 7$).

Вопросы и задания для самоконтроля

1. Какие вещества относятся к электролитам и неэлектролитам? Вещества каких классов неорганических соединений являются электролитами?
2. Что такое электролитическая диссоциация? Приведите примеры уравнений электролитической диссоциации.
3. Введите понятия «кислота», «основание», «соль» с точки зрения электролитической диссоциации.
4. Дайте определение понятия степени диссоциации электролитов. По какому признаку проводят условное деление электролитов на сильные и слабые?
5. Перечислите факторы, от которых зависит степень диссоциации.
6. Назовите особенности процесса диссоциации слабых электролитов. Дайте определение понятия константы диссоциации.
7. Как связаны между собой константа диссоциации и степень диссоциации? Приведите математическое выражение закона разбавления Оствальда.

8. Что такое водородный показатель (pH)? Для чего он используется?
9. Каково соотношение ионов H^+ и OH^- в кислой, нейтральной и щелочной средах?
10. Какие кислотно-основные индикаторы вы знаете? Как меняется окраска каждого из них в зависимости от среды?
11. Какие реакции называются реакциями ионного обмена? Перечислите условия необратимого протекания реакций ионного обмена.
12. Какой процесс называется гидролизом? От каких факторов зависит гидролиз солей?
13. Какие соли подвергаются гидролизу? Приведите примеры.
14. Что такое совместный гидролиз солей? Приведите примеры.
15. Что такое степень гидролиза?
16. Какие факторы влияют на состояние равновесия процесса гидролиза?
17. Подвергаются ли гидролизу растворы следующих солей: нитрата натрия, хлорида цинка, нитрата кальция, сульфита натрия?
18. Каков характер среды (кислая, щелочная, нейтральная) растворов следующих солей: хлорид алюминия, нитрат калия, сульфат меди?

Глава 8. ИСТИННЫЕ РАСТВОРЫ: СВОЙСТВА И СПОСОБЫ ВЫРАЖЕНИЯ КОНЦЕНТРАЦИИ

8.1. Основы теории растворов

Раствор – гомогенная система переменного состава, находящаяся в состоянии равновесия и состоящая из двух или более веществ. Вещества, составляющие раствор, называют *компонентами* раствора.

Растворы представляют собой дисперсные системы, в которых частицы одного вещества равномерно распределены в другом. Дисперсные системы по характеру агрегатного состояния могут быть газообразными (воздух), жидкими и твердыми (сплавы).

По степени дисперсности растворы могут быть *взвесьми*, *коллоидными* и *истинными* растворами. Взвеси принято относить к гетерогенным системам, так как размер частиц растворенного вещества составляет порядка 1 мкм. Примеры взвесей: туман, дым, суспензия, эмульсия, пена. При образовании истинного раствора растворенное вещество диспергировано до атомного или молекулярного уровня.

Растворы – как минимум двухкомпонентные системы, состоящие из растворителя и растворенного вещества. Например, водный раствор хлорида натрия состоит из двух компонентов: воды (растворителя) и хлорида натрия (растворенного вещества).

Раствор, в котором данное вещество при данной температуре больше не растворяется (избыток выпадает в осадок), называется *насыщенным*. Содержание вещества в насыщенном растворе (при постоянной температуре) количественно характеризует *растворимость* этого вещества [13].

Растворимость (или коэффициент растворимости) выражают массой вещества, растворяющегося при данных условиях в 100 г воды с образованием насыщенного раствора. Значения растворимости большинства веществ определены экспериментально и приведены в химических справочниках. Например, при 20 °С растворимость карбоната натрия Na_2CO_3 составляет 21,5 г. Это значит, что при данной температуре максимальная масса соли, которая может раствориться в 100 г воды, составляет 21,5 г. При растворении 21,5 г Na_2CO_3 в 100 г воды образуется насыщенный раствор.

8.2. Зависимость растворимости от различных факторов

Температура. С повышением температуры растворимость большинства твердых веществ растёт. Однако есть такие вещества, растворимость которых с увеличением температуры понижается: CaCO_3 , CaSO_4 , $\text{Ca}(\text{OH})_2$, $\text{Mg}(\text{OH})_2$. Значения растворимости приведены в соответствующих таблицах в химических справочниках.

Растворимость может быть выражена в тех же единицах, что и концентрация, например в граммах растворённого вещества на 100 г раствора или моль растворённого вещества на 1 л раствора.

Природа компонентов. Справедливо правило: подобное растворяется в подобном. Например, неполярные и малополярные соединения хорошо растворимы в неполярных и малополярных растворителях: I_2 в спирте, толуоле растворяется хорошо, а в воде практически не растворяется, и наоборот, NaCl в спирте и гексане растворяется плохо, а в воде – хорошо.

При растворении кристаллического вещества протекают два последовательных процесса. Например, растворение гидроксида калия KOH и нитрата аммония NH_4NO_3 сопровождается разными тепловыми эффектами. При растворении NH_4NO_3 теплота поглощается, так как в этом случае в суммарном тепловом эффекте, состоящем из энергии, необходимой для разрушения кристаллической решетки, и энергии гидратации, преобладает первая:

$$E = E_{\text{разр}} + E_{\text{гидр}}, E_{\text{разр}} > E_{\text{гидр}}.$$

При растворении KOH происходит сильное разогревание раствора, так как в этом случае преобладает гидратация – образование химических связей между частицами растворённого вещества и растворителя, а при образовании любой химической связи энергия выделяется:

$$E_{\text{разр}} < E_{\text{гидр}}.$$

Теплота, выделяемая или поглощаемая при растворении 1 моль вещества, называется *теплотой растворения*.

8.3. Способы выражения концентрации раствора

Многие свойства растворов зависят от их *концентрации*. Она выражается через число частиц в единице объема или как отношение числа частиц данного объема к общему числу частиц в растворе. Существует несколько способов выражения концентрации растворов.

Молярность – количество моль вещества, содержащегося в 1 л раствора:

$$C_M = \frac{\nu}{V} \text{ [моль/дм}^3\text{]},$$

где ν – число моль растворенного вещества;

V – объем раствора.

Нормальность – количество эквивалентов растворенного вещества в 1 л раствора:

$$N = \frac{C_{\text{экв}}}{V} \text{ [моль-экв/дм}^3\text{]},$$

где $C_{\text{экв}}$ – число эквивалентов растворенного вещества;

V – объем раствора.

Моляльность – число моль растворенного вещества в 1 кг раствора:

$$b = \frac{\nu}{m} \text{ [моль/кг]},$$

где ν – число моль растворенного вещества;

m – масса растворителя, кг.

Массовая доля – отношение массы растворенного вещества к массе раствора:

$$\omega = \frac{m_{\text{р.в}}}{m_{\text{р-ра}}} \cdot 100 \%,$$

где $m_{\text{р.в}}$ – масса растворенного вещества;

$m_{\text{р-ра}}$ – масса раствора.

Иногда уточняют: процентная концентрация показывает массу растворенного вещества, содержащегося в 100 г раствора.

Молярная доля – отношение количества растворенного вещества (или растворителя) к сумме количеств всех веществ, находящихся в растворе. Например, в системе, состоящей из растворителя и одного растворенного вещества, его молярная доля равна

$$N_{\text{р.в}} = \frac{\nu_{\text{р.в}}}{\nu_{\text{р.в}} + \nu_{\text{р-ля}}},$$

где $\nu_{\text{р.в}}$ – количество растворенного вещества, моль;

$\nu_{\text{р-ля}}$ – количество вещества растворителя.

Молярная доля растворителя составляет

$$N_{\text{р-ля}} = \frac{V_{\text{р-ля}}}{V_{\text{р-ля}} + V_{\text{р.в}}}.$$

Объемная доля – отношение объема растворенного вещества к объему раствора:

$$\Phi = \frac{V_{\text{р.в}}}{V_{\text{р-ра}}},$$

где $V_{\text{р.в}}$ – объем растворенного вещества;

$V_{\text{р-ра}}$ – объем раствора.

Титр раствора – отношение массы растворенного вещества к объему раствора:

$$T = \frac{m}{V} \text{ [г/ см}^3\text{]},$$

где m – масса растворенного вещества, г;

V – объем раствора, см³.

Примеры решения задач

Пример 1. Определите молярную концентрацию раствора NaOH с массовой долей 10 % и плотностью $\rho = 1,1 \text{ г/см}^3$.

Решение

1. Запишем выражение для молярной концентрации раствора NaOH:

$$C_{\text{MNaOH}} = \frac{V_{\text{NaOH}}}{V_{\text{р-ра}}}.$$

2. Поскольку 10 %-й раствор – это 10 г NaOH в 100 г раствора, найдем количество вещества NaOH, содержащееся в 10 г:

$$V_{\text{NaOH}} = \frac{m_{\text{NaOH}}}{M_{\text{NaOH}}};$$

$$m_{\text{NaOH}} = 10 \text{ г}, M_{\text{NaOH}} = 23 + 16 + 1 = 40 \text{ г/моль};$$

$$V_{\text{NaOH}} = \frac{10}{40} = 0,25 \text{ моль}.$$

Следовательно, 0,25 моль NaOH содержится в 100 г раствора.

3. Найдем объем раствора массой 100 г:

$$m = V \cdot \rho, V = \frac{m}{\rho} = \frac{100}{1,1} = 91 \text{ мл} = 0,091 \text{ л.}$$

4. Рассчитаем молярную концентрацию:

$$C_{\text{MNaOH}} = \frac{0,25 \text{ моль}}{0,091 \text{ л}} = 2,74 \frac{\text{моль}}{\text{л}}.$$

Таким образом, молярная концентрация заданного раствора гидроксида натрия с массовой долей 10 % составляет 2,74 моль/дм³.

Пример 2. Найдите молярную долю растворенного вещества в растворе сахарозы с массовой долей 67 %.

Решение

1. Вспомним, что молярная доля растворенного вещества равна

$$N_{\text{р.в}} = \frac{V_{\text{р.в}}}{V_{\text{р.в}} + V_{\text{р-ля}}}.$$

По условию раствор 67 %-й (по массе). Это означает, что в 100 г раствора содержится 67 г сахарозы и 33 г воды.

2. Определим количество вещества сахарозы и количество вещества воды:

$$v_{\text{р.в}} = 67/342 = 0,196 \text{ моль};$$

$$v_{\text{р-ля}} = 33/18 = 1,83 \text{ моль}.$$

Следовательно, молярная доля сахарозы равна

$$N_{\text{р.в}} = \frac{0,196}{1,83 + 0,196} = 0,097.$$

Таким образом, молярная доля сахарозы в растворе сахарозы с массовой долей 67 % составляет 0,097.

Пример 3. Какой объем серной кислоты с массовой долей 96 % ($\rho = 1,84 \text{ г/см}^3$) и какую массу воды нужно взять для приготовления 100 мл 15 %-го (по массе) раствора H_2SO_4 ($\rho = 1,10 \text{ г/см}^3$)?

Решение

1. Найдем массу 100 мл 15 %-го раствора H_2SO_4 :

$$m_{15\% \text{ р-ра}} = V \cdot \rho = 100 \cdot 1,10 = 110 \text{ г.}$$

2. По формуле массовой доли рассчитаем массу серной кислоты, содержащейся в этом растворе:

$$\omega = \frac{m_{\text{р.в}}}{m_{15\% \text{ р-ра}}} \cdot 100 \%;$$

$$m_{\text{р.в}} = \frac{\omega \cdot m_{15\% \text{ р-ра}}}{100} = \frac{15 \cdot 110}{100} = 16,5 \text{ г}.$$

3. Найдем массу 96 %-го раствора, содержащего 16,5 г H_2SO_4 :

$$m_{96\% \text{ р-ра}} = \frac{m_{\text{р.в}} \cdot 100}{\omega} = \frac{16,5 \cdot 100}{96} = 17,2 \text{ г}.$$

4. Определим объем 96 %-го раствора серной кислоты:

$$V_{96\% \text{ р-ра}} = \frac{m_{96\% \text{ р-ра}}}{\rho} = \frac{17,2}{1,84} = 9,3 \text{ мл}.$$

Таким образом, для приготовления 100 мл 15 %-го раствора H_2SO_4 требуется 9,3 мл 96 %-го раствора серной кислоты и $110 - 16,5 = 93,5$ г воды.

Вопросы и задания для самоконтроля

1. Какие химические системы называют растворами? Приведите примеры газовых, жидких и твердых растворов.

2. От каких факторов зависит растворимость веществ?

3. Какими тепловыми эффектами сопровождается растворение веществ?

Приведите примеры.

4. Дайте определение понятия концентрации раствора.

5. Перечислите основные способы выражения концентрации растворов.

6. Дайте определение понятия массовой доли раствора.

7. Что такое молярность раствора? В каких единицах она измеряется?

8. Как рассчитывается молярная (мольная) доля?

9. Что такое насыщенный раствор?

Глава 9. ДИСПЕРСНЫЕ СИСТЕМЫ

9.1. Общая характеристика дисперсных систем

До сих пор рассматривались *истинные растворы*, которые представляют собой гомогенную смесь компонентов. Истинные растворы содержат молекулы или атомы, размеры которых не превышают $5 \cdot 10^{-9}$ м (5 нм). При увеличении размеров частицы система становится гетерогенной, т. е. состоящей из двух или более фаз с сильно развитой поверхностью раздела. Такие системы называются *дисперсными* (рис. 6).



Рис. 6. Состав дисперсной системы

В зависимости от размеров частиц дисперсные системы подразделяют на следующие группы (табл. 5):

- 1) взвеси (суспензии, эмульсии), размер частиц 1000 нм ($\geq 10^{-6}$ м);
- 2) коллоидные системы, размер частиц 1 – 500 нм ($10^{-9} \div 10^{-7}$ м).

Таблица 5

Классификация дисперсных систем по агрегатному состоянию

Тип дисперсной системы	Фазовое состояние		Примеры
	Дисперсионная среда	Дисперсная фаза	
Аэрозоль	г	ж тв	Туман Дым, пыль
Пена	ж	г	Взбитые сливки, мыльная пена
Эмульсия	ж	ж	Молоко, майонез
Золь	ж	тв	Краски
Твердая эмульсия	тв	ж	Масло
Гель	тв	ж	Желе, агар-агар

Примечание. г – газ, ж – жидкость, тв – твердое вещество.

Аэрозоли находят широкое применение в сельском хозяйстве, быту и медицине. Например, аэрозоли AgI и PbI₂ используют для искусственного вызывания дождей и для борьбы с градообразованием. В виде аэрозолей сжигается и большая часть твердого топлива. Краски и лаки в форме аэрозолей широко используют для окрашивания различных поверхностей. В медицине аэрозоли применяют в ингаляционной терапии. Опасные для здоровья аэрозоли используют в литейном, керамическом производствах, при добыче и переработке полезных ископаемых. Аэрозоли, содержащие частицы угля, вызывают заболевание антракоз. Дисперсная фаза аэрозолей, образующихся при сгорании топлива, состоит из сажи, смол, золы, канцерогенных углеводородов.

Суспензии широко применяют в производстве строительных материалов, например кирпича, бетона (суспензии глины, песка, цемента). Многие лекарственные вещества используют в виде суспензий.

9.2. Свойства коллоидных растворов

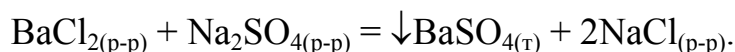
К основным свойствам коллоидных растворов относятся следующие:

1. *Колоссальные размеры суммарной поверхности коллоидных частиц.* Так, если диаметр частицы составляет 10 нм, то при $V_{\text{общ}} = 1 \text{ см}^3$ площадь поверхности $S = 100 \text{ м}^2$.

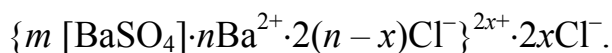
2. *Повышенная энергия поверхностного слоя* и способность адсорбировать те или иные частицы, в том числе и ионы из раствора.

3. *Наличие заряда коллоидных частиц*, обусловленного избирательной адсорбцией ионов. Согласно современным представлениям, коллоидные частицы представляют собой образования сложной структуры – *мицеллы* (от лат. *micella* – крошка, крупинка).

Рассмотрим строение мицелл гидрозоль BaSO₄, который получается в результате взаимодействия хлорида бария с сульфатом натрия (в избытке раствор BaCl₂) в соответствии с уравнением реакции



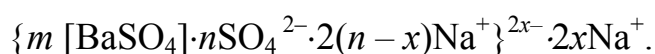
Труднорастворимый BaSO₄ образует ядро мицеллы, состоящее из m молекул BaSO₄:



На поверхности ядра адсорбируется n ионов Ba^{2+} (из электролита, находящегося в избытке), к ним притягивается определенное количество ионов противоположного заряда, а именно $2(n - x)Cl^-$, которые вместе с ядром образуют *гранулу*, имеющую заряд избыточных ионов Ba^{2+} . Таким образом, ионы Ba^{2+} и Cl^- образуют *адсорбированный слой*. Остальные противоионы (кроме $2(n - x)Cl^-$) распределяются в *диффузном слое*.

Адсорбированные из раствора на поверхности ядра ионы называются *потенциалопределяющими*. В данном случае это ионы Ba^{2+} .

Если в рассматриваемой реакции в избытке находится раствор Na_2SO_4 , то строение мицеллы выглядит следующим образом:



Таким образом, потенциалопределяющими являются ионы, входящие одновременно в состав ядра (осадка) и избыточного электролита (табл. 6).

Таблица 6

Состав коллоидных частиц некоторых зольей

Золь	Ядро коллоидной частицы	Потенциалопределяющие ионы
AgI	$mAgI$	Ag^+ или I^-
Sb_2S_3	mSb_2S_3	S^{2-} или HS^-
$Fe(OH)_3$	$mFe(OH)_3$	Fe^{3+} , $Fe(OH)^{2+}$ или $Fe(OH)_2^+$

Потенциалопределяющие частицы и противоионы гидратированы, поэтому вместе с ними в коллоидную частицу переходит вода, молекулы которой создают гидратную оболочку. Весь этот комплекс перемещается в растворе как единое целое и называется *коллоидной частицей*.

4. *Броуновское движение*. В 1827 г. Р. Броун, изучая цветочную пыльцу под микроскопом, обнаружил, что ее частицы, взвешенные в воде, совершают интенсивные непрерывные хаотичные движения. Затем было обнаружено, что такие же движения совершают частицы как органической, так и неорганической природы. Броуновское движение характерно для частиц, размеры которых не больше 10^{-6} м. Оно зависит от следующих факторов:

- температуры;
- вязкости среды;
- размеров частиц.

Коллоидная частица, находящаяся в хаотическом движении, изменяет направление своего движения примерно 10^{14} раз за 1 с. На рис. 7 представлены последовательные положения коллоидной частицы при броуновском движении.

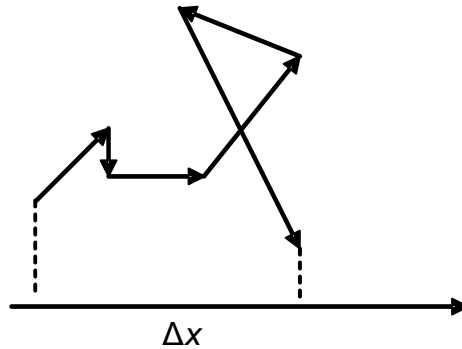


Рис. 7. Броуновское движение коллоидной частицы

5. *Диффузия.* Это самопроизвольный процесс переноса вещества, в результате которого устанавливается равновесное распределение концентраций вследствие беспорядочного теплового движения молекул, атомов, ионов в газах, жидкостях или твердых телах. Скорость диффузии в газах максимальная, а в твердых телах наименьшая.

Диффузия коллоидных растворов как истинных описывается *законом Фика*: скорость диффузии прямо пропорциональна площади поверхности, через которую проходит вещество, и градиенту его концентрации:

$$\frac{dm}{dt} = -Ds \frac{dc}{dx},$$

где dm – масса вещества, кг;

dt – время, с;

s – площадь поверхности, m^2 ;

D – коэффициент диффузии, m^2/c ;

$\frac{dc}{dx}$ – градиент концентрации, $кг \cdot м^{-4}$.

6. *Осмотическое давление.* Под осмосом понимают самопроизвольное перемещение растворителя через полупроницаемую мембрану, разделяющую два раствора различной концентрации, в сторону раствора с большей концентрацией растворенного вещества.

Осмотическое давление коллоидных растворов подчиняется *закону Вант-Гоффа*:

$$\pi = cRT,$$

где c – частичная концентрация, м^{-3} ;

T – температура.

Частичную концентрацию c можно определить по формуле

$$c = \frac{m_g}{mV},$$

где m_g – масса дисперсной фазы;

m – масса коллоидной частицы;

V – объем раствора.

Растворы с одинаковым значением π называются *изотоническими*.

7. *Опалесценция*. Это дифракционное рассеяние света коллоидной системой, в которой показатель преломления частиц дисперсной фазы отличается от показателя преломления дисперсионной среды. В результате окраска коллоидных растворов в рассеянном свете при рассмотрении сбоку и в проходящем свете неодинакова.

Опалесценцию наблюдали М. Фарадей и Дж. Тиндаль (1868). При рассмотрении сбоку хорошо виден опалесцирующий конус, который называют *конусом Фарадея – Тиндаля*.

8. *Электрические свойства*. При воздействии на дисперсную систему электрического поля можно наблюдать перемещение дисперсной фазы и дисперсионной среды друг относительно друга. Движение частиц в электрическом поле – *электрофорез*, движение растворителя – *электроосмос* – изучал в 1807 г. Ф. Ф. Рейсс [8]. На рис. 8 представлена схема установки в опыте Ф. Ф. Рейсса.

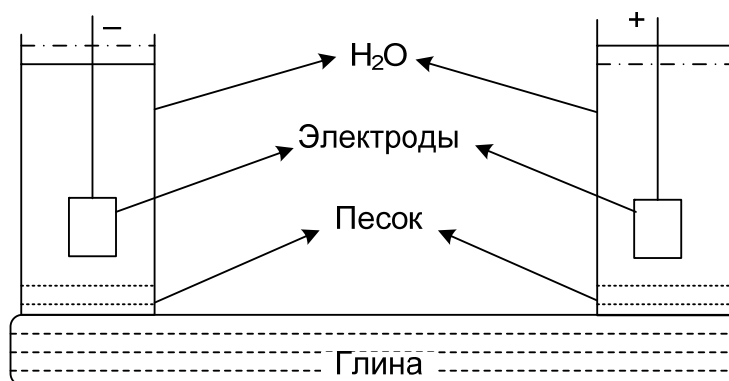


Рис. 8. Движение растворителя в электрическом поле в установке Ф. Ф. Рейсса

В слой влажной глины вставлены две стеклянные трубки, наполненные песком и водой. В трубки опущены электроды, подключенные к источнику постоянного тока. Через некоторое время под действием электрического тока уровень воды в анодном пространстве понижается и она мутнеет вследствие появления частиц глины, уровень воды в катодном пространстве повышается.

Таким образом, *электрофорез* – это перемещение частиц дисперсной фазы относительно неподвижной дисперсионной среды под действием внешнего электрического поля.

9.3. Методы получения коллоидных растворов

Для получения коллоидных растворов необходимо:

- 1) достичь коллоидной степени дисперсности;
- 2) подобрать дисперсионную среду, в которой нерастворимо вещество дисперсной фазы;
- 3) определить третий компонент – стабилизатор, сообщаящий коллоидной системе устойчивость.

Образовывать коллоидные системы в воде могут металлы, малорастворимые оксиды, гидроксиды, соли. В качестве стабилизаторов используют вещества, препятствующие агрегации (укрупнению) коллоидных частиц и выпадению их в осадок. Таким действием обладают небольшой избыток одного из реагентов, поверхностно-активные вещества (ПАВ), белки, полисахариды.

Методы получения коллоидных растворов:

1) *диспергирование*. Это метод дробления (измельчения) более крупных частиц. Применяют ультразвуковое, механическое, электрическое, химическое диспергирование;

2) *конденсация*. Это метод укрупнения, т. е. получения частиц дисперсной фазы путем объединения атомов, молекул, ионов. При химической конденсации, как правило, используют реакции, в результате которых образуются труднорастворимые соединения.

9.4. Устойчивость коллоидных систем

Коллоидные системы – это *термодинамически неустойчивые системы*. Причина неустойчивости – большая межфазная поверхность. Вследствие этого коллоидные системы обладают избыточным запасом поверхностной энергии Гиббса. Поэтому в коллоидных растворах самопроизвольно

протекают процессы агрегации, приводящие к уменьшению поверхности и, следовательно, к снижению поверхностной энергии Гиббса.

Таким образом, под **устойчивостью** дисперсных систем понимают их способность сохранять свое состояние и свойства неизменными в течение времени. Выделяют два вида устойчивости: кинетическую и агрегативную. Они были выделены М. П. Песковым в 1825 г.

Кинетическая устойчивость характеризует способность частиц дисперсной фазы оставаться во взвешенном состоянии в течение определенного промежутка времени.

Агрегативная устойчивость дисперсной системы характеризует способность частиц дисперсной фазы противостоять их агрегации.

Одним из следствий агрегации коллоидных систем является коагуляция. **Коагуляция** (свертывание, сгущение) – это потеря коллоидными системами агрегативной устойчивости.

Коагуляция может быть вызвана разными факторами: концентрированием дисперсной фазы, изменением температуры, диализом, механическим воздействием, различными видами излучения, добавлением электролитов. *Диализ* (отделение, разложение) – удаление с помощью мембран низкомолекулярных соединений из коллоидных растворов и растворов высокомолекулярных соединений (ВМС).

Наибольшее практическое значение имеет разрушение золя при добавлении электролита. Процесс начинается только после достижения некоторого определенного значения концентрации электролита.

Минимальная концентрация электролита, по достижении которой начинается коагуляция, называется *порогом коагуляции* C_p .

Величина, обратная C_p , называется *коагулирующей способностью*:

$$V_{kc} = \frac{1}{C_p}.$$

Коагуляция зольей электролитами подчиняется **правилу Шульце – Гарди**: *коагулирующая способность электролита повышается с увеличением заряда коагулирующего иона.*

Коагулирующим действием обладает *противоион* – тот ион, который заряжен противоположно грануле.

При смешении двух коллоидных растворов с разноименно заряженными частицами происходит образование осадка, называемое *взаимной коагуляцией*. Это происходит в том случае, когда сумма зарядов частиц одного золя компенсирует сумму зарядов другого золя.

Пептизация – процесс перехода свежеполученного при коагуляции осадка в золь под действием веществ, называемых *пептизаторами*.

Пептизация представляет собой обратный коагуляции процесс, происходящий в результате дезагрегации частиц осадка до отдельных коллоидных частиц (рис. 9).

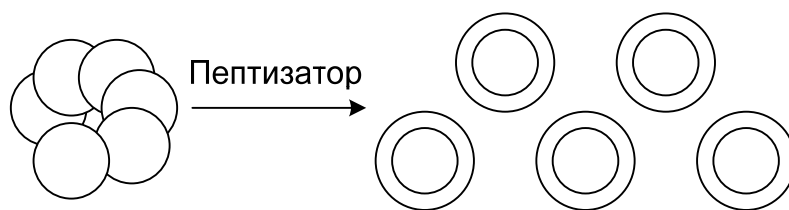
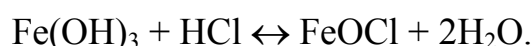


Рис. 9. Механизм пептизации

Пептизаторами могут быть как электролиты, так и неэлектролиты. Ионы и молекулы пептизаторов, адсорбируясь на коллоидных частицах осадка, образуют двойной электрический слой или сольватную оболочку вокруг частиц, что и приводит к преодолению сил молекулярного сцепления между ними.

Например, рассмотрим переход в золь свежеполученного и промытого водой осадка гидроксида железа (III) при добавлении к нему небольших количеств раствора хлорида железа (III). Частицы осадка $\text{Fe}(\text{OH})_3$ избирательно адсорбируют ионы Fe^{3+} , которые сообщают частицам положительный электрический заряд. Вследствие этого между ними возникают силы электростатического отталкивания, и они переходят во взвешенное состояние – золь. Это пример так называемой *адсорбционной пептизации*.

Другой вид пептизации – *диссолюционная* – наблюдается при переходе в золь осадка $\text{Fe}(\text{OH})_3$ при добавлении небольших объемов соляной кислоты, которая не является пептизатором, но химически взаимодействует с поверхностью осадка с образованием собственно пептизатора FeOCl :



Длительное хранение уменьшает способность осадка к пептизации вследствие срастания его частиц в результате рекристаллизации, происходит *старение осадка*.

Вещества, повышающие устойчивость золь к коагулирующему действию электролитов, называются *защитными*, а их стабилизирующее действие на дисперсные системы – *коллоидной защитой*. Защитными свойствами обладают ВМС (белковые вещества: желатин, казеин и др.), полисахариды (крахмал, декстрин), ПАВ (мыла).

Если, например, к гидрозоль $\text{Fe}(\text{OH})_3$ добавить небольшое количество раствора желатина, то для коагуляции такого золя требуется значительно больше электролита, чем для коагуляции незащищенного золя. При выпаривании защищенных коллоидных растворов досуха часто получают осадки, снова способные переходить в золи при простом соприкосновении с дисперсионной средой.

Коллоидная защита широко используется при получении устойчивых лиофобных золь, применяемых в качестве лекарственных препаратов. Например, протаргол содержит 8 % высокодисперсного металлического серебра, стабилизированного гидролизатами белков.

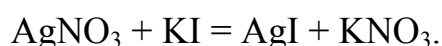
Коллоидная защита играет существенную роль и в физиологических процессах. Содержание карбоната и фосфата кальция в крови значительно превышает их растворимость в воде. Отложению этих солей препятствуют защитные вещества крови, которые не позволяют коллоидным частицам нерастворимых солей объединяться в крупные агрегаты и осаждаться. Образование желчных и мочевых камней в организме связано с уменьшением при патологических состояниях защитного действия веществ типа холатов, урохрома, муцина и др. по отношению к билирубину, холестерину и уратам.

Примеры решения задач

Пример 1. Золь иодида серебра AgI получен при добавлении к 0,02 л 0,01 М раствора KI 0,028 л 0,005 М раствора AgNO_3 . Определите заряд частиц полученного золя и напишите формулу его мицеллы.

Решение

При смешении растворов AgNO_3 и KI протекает реакция

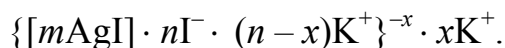


Определим количество AgNO_3 и KI , участвующих в реакции:

$$CV_{\text{AgNO}_3} = 0,005 \cdot 0,028 = 1,4 \cdot 10^{-4} \text{ моль};$$

$$CV_{\text{KI}} = 0,02 \cdot 0,01 = 2,0 \cdot 10^{-4} \text{ моль}.$$

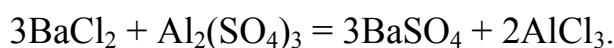
Расчет показывает, что в растворе избыток KI, следовательно, ядром коллоидных частиц золя иодида серебра будут адсорбироваться ионы I⁻ и частицы золя приобретут отрицательный заряд. Противоионами являются ионы K⁺. Формула мицеллы золя иодида серебра при условии избытка KI:



Пример 2. Какой объем 0,002 М раствора BaCl₂ надо добавить к 0,03 л 0,0006 М раствора Al₂(SO₄)₃, чтобы получить положительно заряженные частицы золя сульфата бария? Напишите формулу мицеллы золя BaSO₄.

Решение

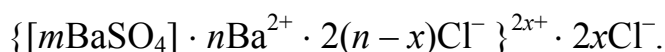
Образование золя BaSO₄ происходит в соответствии с уравнением реакции



Если вещества участвуют в стехиометрическом соотношении, то справедливо выражение $(CV)_{BaCl_2} = (CV)_{Al_2(SO_4)_3}$, следовательно,

$$V_{BaCl_2} = \frac{3 \cdot 10^{-2} \cdot 6 \cdot 10^{-4}}{2 \cdot 10^{-3}} = 9 \cdot 10^{-3} \text{ л.}$$

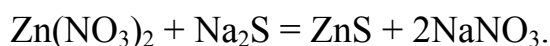
Для получения положительных частиц золя BaSO₄ в растворе должен быть избыток хлорида бария по сравнению с сульфатом алюминия. Значит, для реакции необходимо взять более 0,009 л 0,002 М раствора BaCl₂. Формула мицеллы золя сульфата бария:



Пример 3. Золь сульфида цинка был получен при взаимодействии растворов Zn(NO₃)₂ и Na₂S. Определите, какой из электролитов был в избытке, если противоионы в электрическом поле движутся к аноду. Напишите формулу мицеллы золя.

Решение

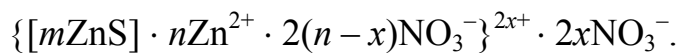
Образование золя ZnS происходит в соответствии с уравнением реакции



Анод – положительно заряженный электрод, к нему движутся отрицательно заряженные частицы. Значит, противоионы мицеллы имеют отрицательный заряд, а сама мицелла заряжена положительно, что возможно

при условии избытка $Zn(NO_3)_2$. На поверхности агрегата ZnS адсорбируются потенциалопределяющие ионы Zn^{2+} (так как раствор $Zn(NO_3)_2$ в избытке), создавая положительный заряд мицеллы. Агрегат и потенциалопределяющие ионы образуют ядро, с которым связываются противоions NO_3^- .

Таким образом, в избытке был взят раствор $Zn(NO_3)_2$. Формула мицеллы золя иодида серебра при условии избытка $Zn(NO_3)_2$:



Вопросы и задания для самоконтроля

1. Что такое дисперсные системы? Какие дисперсные системы называются коллоидными растворами?
2. Перечислите методы получения коллоидных растворов.
3. Как называется структурная единица коллоидного раствора и какой заряд она имеет?
4. Что входит в состав коллоидной частицы (гранулы) и чем обусловлен ее заряд?
5. Какие ионы называются потенциалопределяющими?
6. Какие вещества называются стабилизаторами коллоидных растворов? Приведите примеры.
7. Охарактеризуйте агрегативную и кинетическую устойчивость коллоидных растворов.
8. Что происходит при нарушении кинетической устойчивости коллоидного раствора и как называется этот процесс?
9. Что происходит при нарушении агрегативной устойчивости коллоидного раствора и как называется этот процесс?
10. Каким образом можно нарушить устойчивость коллоидного раствора?
11. Как зависит коагуляция золя от заряда коагулирующего иона?
12. Что такое коллоидная защита?

Глава 10. РАСТВОРЫ НЕЭЛЕКТРОЛИТОВ

Термодинамические свойства растворов отличаются от свойств растворителей. В частности, наблюдаются понижение давления пара, повышение температуры кипения, уменьшение температуры замерзания. Обычно эти свойства называются *коллигативными*, т. е. связанными друг с другом, так как они обусловлены общими причинами и зависят не от природы растворенных частиц, а от их количества. В полной мере такие свойства проявляются в идеальных растворах.

При внесении какого-либо вещества в растворитель меняются термодинамические свойства не только растворяемого вещества, но и растворителя. Изменения связаны с характером взаимодействия молекул вещества и растворителя, а также с уменьшением концентрации молекул растворителя и пропорциональны числу растворенных частиц.

Для характеристики свойств растворителя удобно использовать понятие идеального раствора. Раствор, образование которого не сопровождается химическим взаимодействием, изменением объема и тепловым эффектом ($\Delta V_{\text{смеш}} = 0$, $\Delta H_{\text{смеш}} = 0$), называется *идеальным*, т. е. это такой раствор, в котором не протекают химические реакции между компонентами, а силы межмолекулярного взаимодействия компонентов одинаковы.

10.1. Закон Рауля

Ф. М. Рауль провел измерения, которые позволили сформулировать законы, описывающие влияние растворенного вещества на физические свойства растворителя. Установлено, что молекулы нелетучего растворенного компонента раствора препятствуют улетучиванию из раствора молекул растворителя.

Закон Рауля формулируется следующим образом: *понижение давления насыщенного пара растворителя над раствором ΔP пропорционально мольной доле растворенного нелетучего вещества n_i :*

$$\Delta P = P^0 - P = P^0 n_i,$$

или

$$\frac{P^0 - P}{P^0} = \frac{n}{N + n},$$

где P^0 – давление насыщенного пара растворителя над чистым растворителем;

P – давление насыщенного пара растворителя над раствором;

ΔP – разность между давлениями насыщенного пара растворителя над раствором P и растворителем P^0 ;

n – количество растворенного вещества в растворе, моль;

N – количество вещества растворителя, моль;

n_i – мольная доля растворенного вещества.

Поскольку величина давления пара зависит от изменения температуры и общего давления, закон Рауля приложим только к условиям постоянной температуры и постоянного общего давления. Чем ближе компоненты раствора друг к другу по своим физическим свойствам, тем в большей степени этот раствор подчиняется закону Рауля [7].

Если раствор подчиняется закону Рауля, а пары компонентов раствора ведут себя как идеальный газ, то такой раствор принято считать *идеальным*.

Из закона Рауля возникают два следствия:

1. *Температура кипения раствора выше температуры кипения растворителя.* Это обусловлено тем, что давление насыщенного пара растворителя над раствором становится равным атмосферному давлению (условие кипения жидкости) при более высокой температуре, чем в случае чистого растворителя. Повышение температуры кипения $\Delta T_{\text{кип}}$ пропорционально моляльной концентрации раствора c_m :

$$\Delta T_{\text{кип}} = K_3 c_m,$$

где K_3 – эбулиоскопическая постоянная растворителя.

Моляльная концентрация раствора определяется по формуле

$$c_m = \frac{1000g}{GM_r}, \quad (7)$$

где g – масса растворенного вещества, г;

G – масса растворителя, г;

M_r – молярная масса растворенного вещества.

2. *Температура замерзания раствора ниже температуры замерзания чистого растворителя.* Это обусловлено более низким давлением пара растворителя над раствором, чем над растворителем. Понижение температуры замерзания $\Delta T_{\text{зам}}$ пропорционально моляльной концентрации раствора c_m :

$$\Delta T_{\text{зам}} = K_k c_m, \quad (8)$$

где K_k – криоскопическая постоянная.

Значения K_3 и K_k зависят от природы растворителя.

Используя уравнения (7) и (8), можно определить молярную массу вещества M_r :

$$M_r = \frac{10^3 K}{\Delta T} \cdot \frac{m_b}{m_a},$$

где m_b и m_a – массы растворенного вещества и растворителя соответственно;
 ΔT – изменение температуры кипения или замерзания раствора;
 $K \equiv K_3$ или $K \equiv K_k$.

10.2. Осмотическое давление

Самопроизвольный переход растворителя через полупроницаемую мембрану, разделяющую раствор и растворитель или два раствора с различной концентрацией растворенного вещества, называется **осмосом**.

Осмоз обусловлен диффузией молекул растворителя через полупроницаемую перегородку (мембрану), которая пропускает только молекулы растворителя. Количественно осмос характеризуется осмотическим давлением, равным силе, приходящейся на единицу площади поверхности и заставляющей молекулы растворителя проникать через полупроницаемую перегородку.

Осмотическое давление возрастает с увеличением концентрации растворенного вещества и температуры. Я. Х. Вант-Гофф предположил, что для определения осмотического давления можно применить уравнение состояния идеального газа:

$$\pi V = nRT, \text{ или } \pi = \frac{n}{V} RT,$$

$$\pi = cRT,$$

где π – осмотическое давление, Па;
 n – количество вещества, моль;
 V – объем раствора, м³;
 c – молярная концентрация раствора;
 R – универсальная газовая постоянная; $R = 8,3144$ Дж/(моль·К).

Законы Рауля и Вант-Гоффа соблюдаются лишь в *разбавленных растворах неэлектролитов*. По мере повышения концентрации растворенного вещества возрастают отклонения от законов идеальных растворов, обусловленные различного рода взаимодействиями между частицами раство-

ренного вещества, а также растворенного вещества и растворителя. Учет влияния этих взаимодействий на свойства растворов возможен при замене концентрации раствора на *активность*:

$$a = \gamma c,$$

где γ – коэффициент активности, который формально учитывает все виды взаимодействий частиц в данном растворе, приводящих к отклонению от свойств идеального раствора.

Примеры решения задач

Пример 1. Вычислите осмотическое давление раствора, содержащего в 1,4 л 63 г глюкозы $C_6H_{12}O_6$, при 0 °С.

Решение

1. Осмотическое давление раствора определим согласно закону Вант-Гоффа:

$$\pi = \frac{n}{V} RT.$$

2. Зная массу глюкозы, найдем ее количество вещества n : молярная масса глюкозы равна 180,16 г/моль, $n = \frac{63}{180,16} = 0,35$ моль, следовательно, в 1,4 л раствора содержится 0,35 моль глюкозы.

3. Рассчитаем осмотическое давление раствора:

$$\pi = \frac{0,35 \cdot 8,31 \cdot 273}{1,4 \cdot 10^{-3}} \text{Н/м}^2 = 5,67 \cdot 10^5 \text{Па}.$$

Пример 2. Определите температуру кипения и замерзания раствора, содержащего 1 г нитробензола $C_6H_5NO_2$ в 10 г бензола. Эбулиоскопическая и криоскопическая константы соответственно равны 2,57 и 5,1 °С. Температура кипения чистого бензола 80,2 °С, температура замерзания – 5,4 °С.

Решение

1. Для определения ΔT_3 и ΔT_k воспользуемся законом Рауля:

$$\Delta T_3 = \frac{K_k \cdot 1000g}{GM_r}, \quad \Delta T_k = \frac{K_3 \cdot 1000g}{GM_r}.$$

2. Рассчитаем молярную массу нитробензола:

$$M_r(\text{C}_6\text{H}_5\text{NO}_2) = 123,11 \text{ г/моль.}$$

3. Определим повышение температуры кипения раствора нитробензола в бензоле:

$$\Delta T_k = \frac{2,57 \cdot 1000 \cdot 1}{10 \cdot 123,11} = 2,09 \text{ }^\circ\text{C.}$$

4. Рассчитаем температуру кипения раствора:

$$T_k = 80,2 + 2,09 = 82,29 \text{ }^\circ\text{C.}$$

5. Определим понижение температуры замерзания раствора нитробензола в бензоле:

$$\Delta T_z = \frac{5,1 \cdot 1000 \cdot 1}{10 \cdot 123,11} = 4,14 \text{ }^\circ\text{C.}$$

6. Вычислим температуру замерзания раствора:

$$T_z = 5,4 - 4,14 = 1,26 \text{ }^\circ\text{C.}$$

Пример 3. Раствор камфоры массой 0,552 г в 17 г эфира кипит при температуре на 0,461 °С выше, чем чистый эфир. Эбулиоскопическая постоянная эфира 2,16 °С. Определите молярную массу камфоры.

Решение

Молярную массу камфоры определим, пользуясь соотношением

$$M_r = \frac{K_s \cdot 1000 \text{ г}}{\Delta T_k G} = \frac{2,16 \cdot 1000 \cdot 0,552}{0,461 \cdot 17} = 155,14.$$

Таким образом, молярная масса камфоры равна 155,14 г/моль.

Пример 4. Вычислите давление пара над раствором, содержащим 34,23 г сахара $\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_{11}$ в 45,05 г воды, при 65 °С, если давление паров воды при этой температуре равно $2,5 \cdot 10^4$ Па.

Решение

1. Определим относительное понижение давления пара растворителя над раствором. Согласно закону Рауля

$$\frac{P^0 - P}{P^0} = \frac{n}{N + n}.$$

2. Рассчитаем молярные массы сахара и воды:

$$M(\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_{11}) = 342,30 \text{ г/моль}, M(\text{H}_2\text{O}) = 18,02 \text{ г/моль}.$$

3. Найдем количество растворенного вещества и растворителя:

$$n = \frac{34,23}{342,30} = 0,1 \text{ моль}, N = \frac{45,05}{18,02} = 2,5 \text{ моль}.$$

4. Рассчитаем давление пара над раствором:

$$P = P^0 - P^0 \frac{n}{N+n} = 2,5 \cdot 10^4 - 2,5 \cdot 10^4 \cdot \frac{0,1}{2,5+0,1} = 2,5 \cdot 10^4 - 2,5 \cdot 10^4 \cdot 0,0385 = 2,4 \cdot 10^4 \text{ Па}.$$

Вопросы и задания для самоконтроля

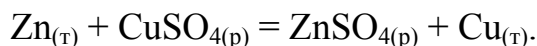
1. Что такое идеальный раствор?
2. Как зависит понижение давления насыщенного пара растворителя над раствором от концентрации нелетучего растворенного вещества?
3. Сформулируйте следствия из закона Рауля.
4. Что такое эбулиоскопическая постоянная и криоскопическая постоянная?
5. Как называется явление самопроизвольного перехода растворителя через полупроницаемую мембрану, разделяющую раствор и растворитель или два раствора с различной концентрацией растворенного вещества? Чем обусловлено это явление?
6. Как зависит осмотическое давление от концентрации растворенного вещества и температуры?

Глава 11. ОКИСЛИТЕЛЬНО-ВОССТАНОВИТЕЛЬНЫЕ РЕАКЦИИ

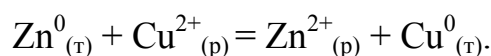
11.1. Основы теории окислительно-восстановительных реакций

Окислительно-восстановительные процессы имеют важное практическое значение, так как принадлежат к числу наиболее распространенных химических реакций. Так, в основе получения целого ряда химических веществ, например аммиака, щелочи, сернистого газа, азотной, серной и других кислот, лежат окислительно-восстановительные реакции (ОВР).

Окислительно-восстановительными реакциями называют химические процессы, сопровождающиеся переносом электронов от одних молекул или ионов к другим, в результате чего происходит изменение степени окисления элементов, входящих в соединения. Например, при вытеснении меди из раствора CuSO_4 цинком происходит реакция



Электроны от цинка переходят к ионам меди:



Одним из основных понятий в химии окислительно-восстановительных процессов является «степень окисления». **Степень окисления** – это формальный заряд атома элемента, вычисленный исходя из предположения, что валентные электроны переходят к атомам с большей ЭО и все связи в молекуле соединения являются ионными.

Степень окисления атома элемента может быть положительной, если электронная пара смещается от данного атома к другому. Например, в молекуле KCl электронная пара смещена от атома калия к атому хлора.

Степень окисления атома элемента может быть отрицательной, если электронная пара смещается к данному атому (атом хлора в молекуле KCl в результате смещения электронной пары приобретает отрицательную степень окисления).

Для вычисления степени окисления какого-либо элемента нужно помнить, что ряд элементов в своих соединениях проявляют всегда одну и ту же степень окисления (табл. 7) [8].

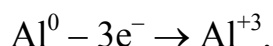
Высшая степень окисления соответствует номеру группы, в которой находится элемент, низшая степень окисления определяется следующим образом: высшая степень окисления – 8.

Таблица 7

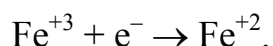
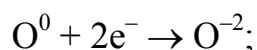
Элементы с постоянной степенью окисления

Степень окисления	Элементы
0	Простые вещества
+1	Н (кроме гидридов: CaH ₂ , NaH) Щелочные металлы: Na, Li, K, Rb, Cs
+2	Щелочно-земельные металлы: Ca, Ba, Sr, а также <i>d</i> -элементы: Zn, Cd
+3	B, Al
-2	O (кроме H ₂ O ₂)

В любой ОВР отмечаются два взаимосвязанных процесса: окисление и восстановление. **Окисление** – процесс отдачи электронов атомом, молекулой или ионом. При окислении степень окисления (СО) элемента повышается:



Восстановление – процесс приема электронов атомом или ионом. В этом случае СО элемента понижается:



Восстановители – элементы, атомы которых отдают электроны, сами при этом окисляются. **Окислители** – элементы, атомы которых принимают электроны, сами при этом восстанавливаются. Наиболее распространенные окислители и восстановители приведены в табл. 8.

Таблица 8

Важнейшие окислители и восстановители

Восстановители	Окислители
1. Простые вещества (главным образом металлы, а также С, H ₂)	1. Простые вещества (главным образом неметаллы: O ₂ , Cl ₂ , F ₂ , Br ₂)
2. Вещества, содержащие атомы с низкой степенью окисления: FeSO ₄ , CrCl ₂ , CO, SO ₂	2. Вещества, содержащие атомы с высшей степенью окисления: K ₂ Cr ₂ O ₇ , NaVO ₃ , KMnO ₄ , TiO ₂
3. Вещества, содержащие отрицательно заряженные ионы неметаллов: H ₂ S, HI, NH ₃	3. Положительно заряженные ионы металлов с максимальной степенью окисления: Fe ³⁺ , PbO ₂ , Cr ³⁺ , Pb ⁴⁺
	4. Вещества, содержащие атомы неметаллов с положительной степенью окисления: NaClO ₄ , KNO ₃ , H ₂ SO ₄

Атомы элементов с положительной степенью окисления могут быть как окислителями, так и восстановителями в зависимости от окислительно-восстановительной активности элемента-партнера. Например,



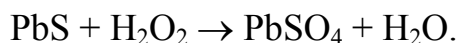
Итак, в любой ОВР:

- обязательно должен присутствовать как окислитель, так и восстановитель, т. е. необходимо наличие двух процессов: окисления и восстановления;
- число электронов, отданных восстановителем, должно быть равно числу электронов, принятых окислителем.

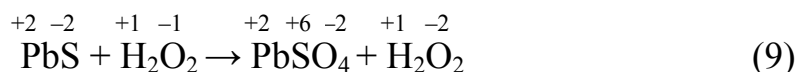
11.2. Составление уравнений окислительно-восстановительных реакций

При применении *метода электронного баланса*:

1. Записывают схему реакции (реагенты – продукты):



2. Находят атомы, изменяющие степень окисления в ходе реакции:



3. Находят элементы, которые меняют степени окисления. В данном случае это S и O.

4. Определяют окислитель и восстановитель; записывают электронные схемы окисления и восстановления; определяют процессы окисления и восстановления; подбирают коэффициенты, на которые следует умножить уравнения электронного баланса перед их суммированием:



5. Составляют суммарное уравнение электронного баланса, в котором расставляют коэффициенты с учетом количества полученных и отданных электронов. Проверяют равенство зарядов: сумма зарядов в левой части уравнения должна совпадать с суммой зарядов в правой части.

6. Расставляют коэффициенты в уравнении реакции, соответствующие числу электронов, участвующих в процессе. Далее уравнивают число атомов, не участвующих в окислении-восстановлении:

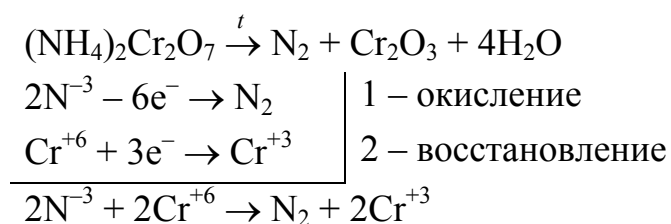
- число атомов металлов, не изменивших СО;
- число ионов кислотных остатков, не изменивших СО;
- число атомов водорода.

Проверку правильности расстановки коэффициентов осуществляют подсчетом общего числа атомов кислорода слева и справа.

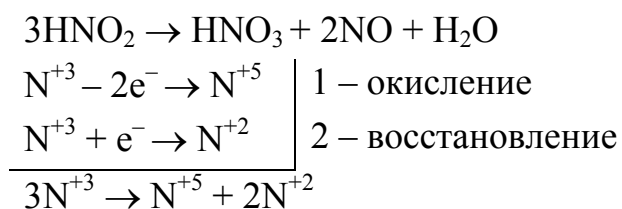
Выделяют следующие *типы окислительно-восстановительных реакций*:

1. Межмолекулярные (атомы элементов, меняющих СО, находятся в разных соединениях). Реакция (9) относится к межмолекулярным ОВР.

2. Внутримолекулярные (атомы элементов, меняющих СО в ходе реакции, находятся в одной и той же молекуле):



3. Реакции диспропорционирования (один и тот же атом выступает в качестве и окислителя, и восстановителя):



Примеры решения задач

Пример 1. Определите степень окисления ванадия в молекуле $\text{Na}_4\text{V}_2\text{O}_7$.

Решение

Суммарный заряд молекулы равен нулю. Атомы Na и O относятся к элементам с постоянной степенью окисления (см. табл. 7). Учитывая,

что в молекуле $\text{Na}_4\text{V}_2\text{O}_7$ 4 атома натрия и 7 атомов кислорода, составляем уравнение

$$4 \cdot (+1) + 2x + 7 \cdot (-2) = 0,$$

при решении которого находим, что степень окисления ванадия в указанном соединении равна +5: $x = +5$.

Пример 2. Определите степень окисления кремния в ионе Si_4^{4-} .

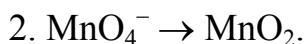
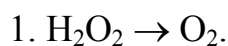
Решение

Суммарный заряд соединения равен -4 . Постоянная СО кислорода равна -2 (см. табл. 7). Учитывая, что в ионе SiO_4^{4-} 4 атома кислорода, составляем и решаем уравнение

$$x + 4 \cdot (-2) = -4;$$

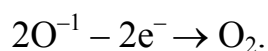
$$x = +4.$$

Пример 3. Определите, окислением или восстановлением является данный переход:

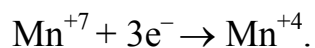


Решение

1. Расставим степени окисления элементов, входящих в состав соединений: $\text{H}_2^{-1}\text{O}_2^{-1} \rightarrow \text{O}_2^0$. Данный переход представляет собой процесс окисления, так как происходит отдача электронов атомами кислорода:



2. Расставим степени окисления элементов, входящих в состав соединений: $\text{Mn}^{+7}\text{O}_4^{-2} \rightarrow \text{Mn}^{+4}\text{O}_2^{-2}$. Данный переход представляет собой процесс восстановления, так как происходит прием электронов атомами марганца:



Вопросы и задания для самоконтроля

1. Какие реакции называются окислительно-восстановительными?
2. Что такое степень окисления? Как она зависит от положения элемента в Периодической системе Д. И. Менделеева?
3. Какой процесс называется окислением? Как изменяется при этом степень окисления атома элемента?
4. Какой процесс называется восстановлением? Как изменяется при этом степень окисления?
5. Перечислите важнейшие окислители и восстановители.
6. Определите степень окисления атомов в молекулах K_2S , $BaSO_4$, TiO_2 , $NaAlO_2$.
7. Какие из приведенных веществ (Al , H_2SO_3 , K_2MnO_4 , Cl_2 , O_2 , HF , Mn_2O_3 , H_2SO_4 , $Fe_2(SO_4)_3$, H_2S , $HClO_4$, CO_2) могут проявлять: 1) только окислительные свойства; 2) только восстановительные свойства; 3) как окислительные, так и восстановительные свойства?

Глава 12. ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЕ ПРОЦЕССЫ В ГЕТЕРОГЕННЫХ СИСТЕМАХ. ГАЛЬВАНИЧЕСКИЕ ЭЛЕМЕНТЫ

В отличие от *гомогенных* реакций, протекающих во всем объеме системы, *гетерогенные* взаимодействия представляют собой реакции, осуществляемые на границе раздела фаз.

Процессы взаимного превращения химической и электрической форм энергии называются **электрохимическими процессами**. Электрохимические процессы можно разделить на две большие группы: 1) процессы превращения химической энергии в электрическую (в гальванических элементах); 2) процессы превращения электрической энергии в химическую (электролиз).

12.1. Понятие об электродном потенциале

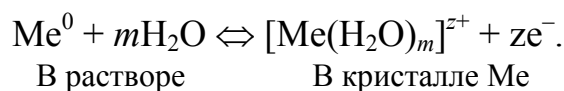
Рассмотрим процессы, протекающие при погружении металла в воду. Согласно современным представлениям, в узлах кристаллических решеток металлов располагаются атомы и ионы, причем нейтральных атомов очень мало, подавляющее большинство частиц находится в форме ионов. Электроны, подчиняясь законам квантовой теории, движутся в поле положительных зарядов, создавая электронный газ. Таким образом, в металле существует подвижное равновесие, которое можно выразить уравнением



Так как совершенно нерастворимых веществ не существует, любой металл хотя бы в ничтожной степени (в силу повышения энтропии при растворении) растворяется в воде. При этом в раствор переходят положительно заряженные ионы металла Me^{n+} , а в самом металле остаются электроны, в результате чего металл заряжается отрицательно:



Сложив приведенные выше уравнения, получим суммарное уравнение, отражающее процесс ионизации атомов металла под действием полярных молекул воды:



Катионы, перешедшие в жидкость, располагаются вблизи поверхности отрицательно заряженной пластинки металла, в результате чего образуется двойной электрический слой (ДЭС) (рис. 10), строение которого подобно конденсатору: одна обкладка расположена на поверхности металла, а вторая – в прилегающем слое жидкости [7].

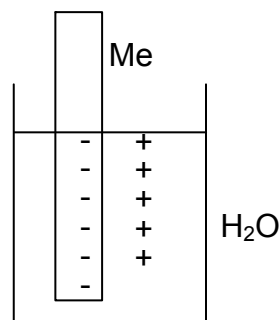


Рис. 10. Схема возникновения двойного электрического слоя

Таким образом, на месте соприкосновения раствора с металлом возникает определенная разность потенциалов, или так называемый скачок потенциалов. Очевидно, что, чем активнее металл, тем легче будут диссоциировать его атомы под действием полярных молекул воды и тем, следовательно, большим будет отрицательный заряд металла, что, в свою очередь, обусловит большую разность потенциалов на границе «металл – раствор».

Для всех металлов, погруженных в воду, характерен одинаковый механизм образования ДЭС: металлический электрод заряжается отрицательно, а в поверхностном слое раствора концентрируются гидратированные положительные ионы металла.

Если металлический электрод погрузить в раствор соли этого металла, то процессы, протекающие на границе «металл – раствор», будут аналогичны. Отличие состоит лишь в том, что для достижения равновесия при образовании ДЭС требуется меньшее растворение металла, так как частично ионы металла (Me^{n+}) уже присутствуют в водном растворе.

Таким образом, **электродный потенциал** – это разность потенциалов между металлом и раствором его соли – $E_{Me/Me^{n+}}$ [В].

Чем выше концентрация соли в растворе, тем меньше должна быть величина скачка потенциалов на границе «металл – раствор», т. е. величина электродного потенциала зависит от следующих факторов:

- 1) концентрация раствора соли;
- 2) температура;
- 3) природа металла.

Исходя из этого для корректного сравнения электродных потенциалов необходимо выбрать стандартные условия:

- $T = 25 \text{ }^\circ\text{C}$ (298 К);
- $P = 1 \text{ атм}$ ($1,013 \cdot 10^5 \text{ Па}$);
- $C_{\text{Me}^{n+}} = 1 \text{ моль/л}$.

Абсолютное значение электродного потенциала измерить невозможно, так как введение любых измерительных зондов неизбежно приводит к появлению новой контактной разности потенциалов. Поэтому измеряют разность потенциалов между данным электродом и некоторым электродом сравнения, потенциал которого условно принимают равным нулю. В качестве такого электрода используют *стандартный водородный электрод*. Это электрод, в котором давление водорода составляет 1 атм, концентрация ионов водорода – 1 моль/л.

Стандартный потенциал водородного электрода – электродный потенциал водородного электрода при давлении водорода, равном 1 атм, концентрации ионов водорода, равной 1 моль/л, и температуре 298 К:

$$E_{2\text{H}^+/\text{H}_2}^0 = 0 \text{ В.}$$

Потенциал водородного электрода воспроизводится с очень высокой точностью, поэтому он принят в качестве эталона при измерении электродных потенциалов.

Электродные потенциалы, измеренные по отношению к водородному электроду в стандартных условиях, называются **стандартными электродными потенциалами**.

Зависимость электродного потенциала от природы металла, температуры и концентрации ионов металла выражается *уравнением Нернста*

$$E = E^0 + (RT / nF) \lg C_{\text{Me}^{n+}},$$

где $(RT / F) = 0,059$ при $T = 298 \text{ К}$.

Тогда уравнение принимает вид

$$E_{\text{Me}^{n+}/\text{Me}^0} = E_{\text{Me}^{n+}/\text{Me}^0}^0 + (0,059 / n) \lg C_{\text{Me}^{n+}},$$

где $E_{\text{Me}^{n+}/\text{Me}^0}^0$ – стандартный электродный потенциал Ме;

n – число электронов, участвующих в электродном процессе;

$C_{\text{Me}^{n+}}$ – концентрация ионов металла, моль/л (молярная концентрация).

При увеличении температуры и концентрации раствора потенциал электрода сдвигается в положительную область.

В зависимости от величины и знака стандартного электродного потенциала все металлы можно расположить в ряд, который называется *электрохимическим рядом напряжений металла* [7]. На основании этого ряда можно сделать следующие выводы:

1. Металлы, обладающие более отрицательным электродным потенциалом, способны вытеснять менее активные металлы (т. е. имеющие более положительные электродные потенциалы) из растворов их солей.

2. Металлы, имеющие более отрицательный электродный потенциал по отношению к водородному, вытесняют водород из кислот.

3. Чем меньше величина электродного потенциала, тем больше восстановительная активность металла.

12.2. Гальванический элемент

Гальванический элемент – это устройство, в котором энергия химической реакции превращается в электрическую. В основе работы гальванического элемента лежит ОВР.

Максимальная разность потенциалов, которая может быть получена при работе гальванического элемента, называется **электродвижущей силой гальванического элемента** $E_{\text{ЭДС}}$ [В].

Рассмотрим медно-цинковый элемент (элемент Даниеля – Якоби), который состоит из медного и цинкового электродов, погруженных в растворы соответствующих солей (рис. 11).

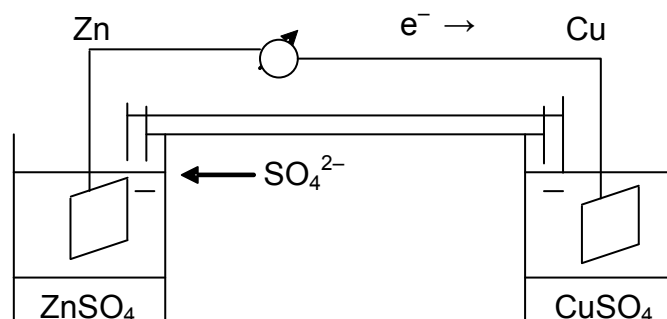
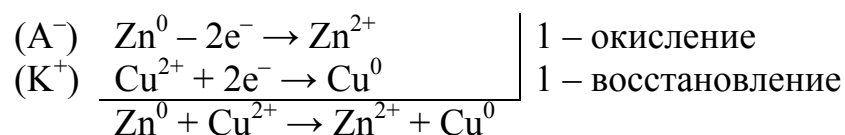


Рис. 11. Схема медно-цинкового гальванического элемента:

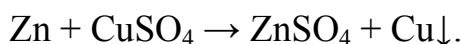
$$E_{\text{ЭДС}} = E_{\text{ок}} - E_{\text{вос}}, \text{ или } E_{\text{ЭДС}} = E_{\text{к}} - E_{\text{а}}$$

Если замкнуть цепь медно-цинкового элемента, то электроны начнут перемещаться от цинкового электрода к медному, так как цинк является отрицательным электродом, а медь – положительным ($E_{\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}^0}^0 = -0,76 \text{ В}$, $E_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}^0}^0 = +0,34 \text{ В}$), т. е. возникновение электрического тока в гальваническом элементе обусловлено разностью электродных потенциалов меди и цинка. Таким образом, цинк – источник электронов в рассматриваемой цепи. Электроны поступают во внешнюю цепь и движутся к медному электроду. На медном электроде, погруженном в раствор CuSO_4 , происходит процесс восстановления ионов меди Cu^{2+} в атомы меди, которые осаждаются на поверхности металлического электрода.

Отрицательный электрод в гальваническом элементе служит *анодом*, на нем протекает процесс окисления, положительный электрод является *катодом*, на нем происходит восстановление:



Суммарное молекулярное уравнение окислительно-восстановительной реакции, лежащей в основе работы гальванического элемента, имеет вид



Следовательно, при работе гальванического элемента внутри него происходит химическая реакция, а по внешней цепи протекает электрический ток, т. е. химическая энергия превращается в электрическую.

Гальванический элемент можно представить в виде схемы, в которой анод записывается слева, катод – справа; одна вертикальная черта означает границу раздела фаз «электрод – раствор электролита»; две вертикальные черты используются для обозначения границы раздела двух полуэлементов (в данном случае цинкового и медного). Схему рассматриваемой цепи можно записать таким образом:



Разность потенциалов, возникающая на границе раздела «электрод – электролит» (в медно-цинковом элементе это границы раздела фаз

«Zn – раствор ZnSO₄» и «Cu – раствор CuSO₄»), определяет электродвижущую силу гальванического элемента:

$$E_{\text{ЭДС}} = E_{\text{ок}} - E_{\text{вос}},$$

или

$$E_{\text{ЭДС}} = E_{\text{к}} - E_{\text{а}} = E_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}^0}^0 - E_{\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}^0}^0 = 0,34 - (-0,76) = 1,1 \text{ В.}$$

ЭДС, измеренная в стандартных условиях, называется *стандартной электродвижущей силой* и обозначается $E_{\text{ЭДС}}^0$.

Если гальванический элемент работает в условиях, отличных от стандартных, то электродные потенциалы следует рассчитывать по уравнению Нернста. Пусть заданы концентрации растворов солей: $C_{\text{CuSO}_4} = 1,5$ моль/л, $C_{\text{ZnSO}_4} = 10^{-2}$ моль/л. Рассчитаем значения электродных потенциалов по уравнению Нернста:

$$E_{\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}^0} = E_{\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}^0}^0 + (0,059/2) \cdot \lg 10^{-2} = -0,82 \text{ В};$$

$$E_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}^0} = E_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}^0}^0 + (0,059/2) \cdot \lg 1,5 = +0,35 \text{ В.}$$

В этом случае ЭДС гальванического элемента будет равна

$$E_{\text{ЭДС}} = E_{\text{к}} - E_{\text{а}} = E_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}^0}^0 - E_{\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}^0}^0 = 0,35 - (-0,82) = 1,17 \text{ В.}$$

ЭДС любого работающего гальванического элемента является положительной величиной.

Для рассмотрения электрохимического процесса, лежащего в основе работы гальванического элемента, можно предложить следующий алгоритм:

1. Составить схему гальванического элемента и указать концентрацию ионов металлов в растворах электролитов.

2. Используя уравнение Нернста, рассчитать значения электродных потенциалов и определить, какой из металлов является анодом, какой – катодом (анод – это металл с большей восстановительной активностью, т. е. с меньшим значением электродного потенциала; катод – металл с меньшей восстановительной активностью, т. е. с большим значением электродного потенциала).

3. Указать направление движения электронов во внешней цепи.

4. Составить электронные уравнения процессов, протекающих на электродах. С позиции теории окислительно-восстановительных реакций опре-

делить характер процессов (какой из них является процессом окисления, какой – процессом восстановления). При написании уравнений электродных процессов следует учитывать, что более активный металл является восстановителем, а ион менее активного металла – окислителем.

5. Составить суммарное ионное уравнение окислительно-восстановительной реакции, лежащей в основе работы гальванического элемента.

6. Рассчитать величину ЭДС гальванического элемента как разность потенциалов катода и анода ($E_k - E_a$).

Примеры решения задач

Пример 1. Вычислите ЭДС и определите направление тока во внешней цепи данного гальванического элемента: $\text{Fe} \mid \text{FeSO}_4 \parallel \text{Ag}(\text{NO}_3)_2 \mid \text{Ag}$, учитывая, что концентрации ионов Fe^{2+} и Ag^+ соответственно равны 0,1 моль/л и 0,01 моль/л.

Решение

1. Составим схему гальванического элемента и укажем концентрацию ионов Fe^{2+} и Ag^+ в растворах электролитов:



$$C_{\text{Fe}^{2+}} = 10^{-1} \text{ моль/л}, C_{\text{Ag}^+} = 10^{-2} \text{ моль/л}.$$

2. Пользуясь уравнением Нернста, вычислим значения электродных потенциалов железа и серебра в растворах заданной концентрации:

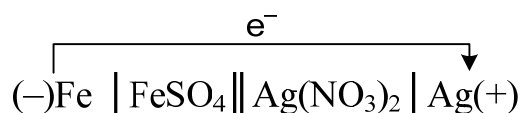
$$E_{\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^0} = E_{\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^0}^0 + (0,059/2) \cdot \lg C_{\text{Fe}^{2+}} = -0,44 + (0,059/2) \cdot \lg 10^{-1} = -0,47 \text{ В};$$

$$E_{\text{Ag}^+/\text{Ag}^0} = E_{\text{Ag}^+/\text{Ag}^0}^0 + 0,059 \cdot \lg C_{\text{Ag}^+} = +0,80 + 0,059 \cdot \lg 10^{-2} = +0,68 \text{ В}.$$

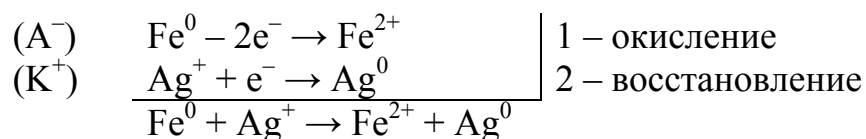
$E_{\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^0} < E_{\text{Ag}^+/\text{Ag}^0}$, следовательно, более активным металлом является железо, оно будет отрицательным электродом – анодом, а серебро – катодом.

Таким образом, Fe – анод (А) и восстановитель, Ag – катод (К).

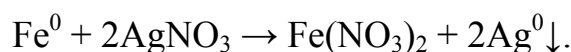
3. Укажем направление движения электронов во внешней цепи, учитывая, что электроны движутся от анода к катоду:



4. Составим электронные уравнения процессов, протекающих на электродах, учитывая, что на аноде происходит окисление атомов железа, а на катоде – восстановление ионов серебра:



5. Запишем молекулярное уравнение окислительно-восстановительной реакции, лежащей в основе работы гальванического элемента:



6. Рассчитаем ЭДС гальванического элемента:

$$E_{\text{ЭДС}} = E_{\text{к}} - E_{\text{а}} = E_{\text{Ag}^+/\text{Ag}^0} - E_{\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^0} = 0,68 - (-0,47) = 1,15 \text{ В.}$$

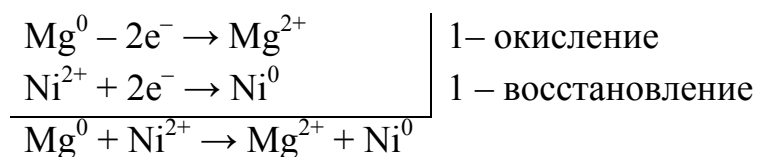
Пример 2. Определите, будет ли магний взаимодействовать с раствором сульфата никеля.

Решение

Сравним стандартные электродные потенциалы магния и никеля:

$$E_{\text{Mg}^{2+}/\text{Mg}^0}^0 = -2,34 \text{ В}, \quad E_{\text{Ni}^{2+}/\text{Ni}^0}^0 = -0,25 \text{ В.}$$

Магний – металл, имеющий более отрицательное значение стандартного электродного потенциала и поэтому являющийся более сильным восстановителем. Следовательно, магний будет подвергаться окислению под действием ионов никеля и электроны от магния будут переходить к никелю:



Вопросы и задания для самоконтроля

1. Что такое электродный потенциал? В каких единицах он измеряется? В чем его физический смысл?
2. Укажите факторы, от которых зависит электродный потенциал. Приведите уравнение Нернста.
3. Что такое стандартный электродный потенциал? Как он определяется?

4. Что такое металлический электрод? Что такое газовый водородный электрод?
5. Что представляет собой ряд стандартных электродных потенциалов?
6. Какую информацию о сравнительной активности металлов и их ионов содержит электрохимический ряд стандартных электродных потенциалов?
7. Каким выражением связаны электродный потенциал и изменение энергии Гиббса? Как определяется направление протекания окислительно-восстановительной реакции?
8. Что такое гальванический элемент?
9. Какой металл в гальваническом элементе является анодом? Какой процесс протекает на аноде?
10. Какой металл в гальваническом элементе является катодом? Какой процесс протекает на катоде?
11. Что такое электродвижущая сила гальванического элемента? Как она рассчитывается?

Глава 13. КОРРОЗИЯ МЕТАЛЛОВ

Коррозия – разрушение металла под воздействием окружающей среды. Это самопроизвольный и нежелательный процесс. Коррозия представляет собой окислительно-восстановительный процесс, протекающий на границе раздела фаз. Металлы в этом случае окисляются, а вещества, с которыми они взаимодействуют, восстанавливаются.

13.1. Виды коррозии

Вид коррозии определяется характером разрушений. Выделяют следующие виды коррозии:

- 1) *сплошная* (разрушению подвергается поверхность металла);
- 2) *местная* (возникают локальные поражения в виде пятен, точек, язв);
- 3) *межкристаллитная* (коррозия распространяется по границам зерен металла);
- 4) *транскристаллитная* (коррозия рассекает металл трещиной через зерна);
- 5) *избирательная* (происходит разрушение одного из компонентов сплава, например Zn из сплава Cu – Zn).

По механизму протекания коррозия подразделяется на *химическую* и *электрохимическую*, каждая из которых имеет свои особенности (рис. 12) [13].

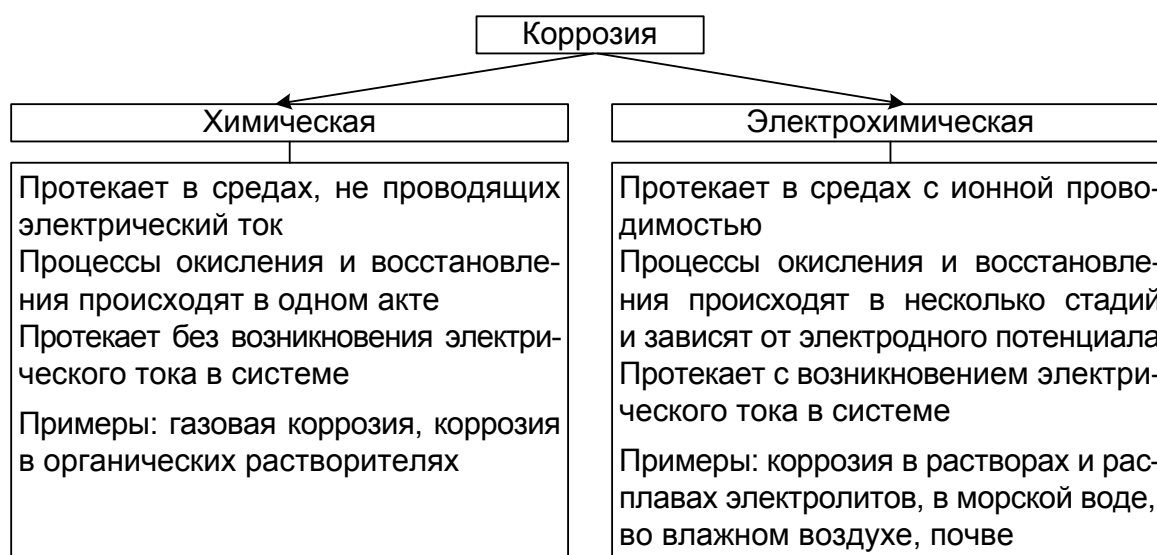


Рис. 12. Особенности химической и электрохимической коррозии

К основным причинам электрохимической коррозии можно отнести наличие в металле примесей других металлов; контакт металла с другими металлами, различными по активности; неоднородность состава и структуры металла.

13.2. Механизм электрохимической коррозии

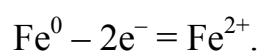
Согласно теории электрохимической коррозии при соприкосновении металла с раствором электролита на его поверхности возникает множество гальванических микроэлементов. При этом анодами являются частицы основного металла, катодами – примеси и участки металла, имеющие большее значение электродного потенциала. Таким образом, коррозионный процесс заключается в работе огромного количества коррозионных гальванических микроэлементов. Коррозионный элемент, в отличие от гальванического, является короткозамкнутым микроэлементом. Поэтому основным отличием процессов электрохимической коррозии от процессов, протекающих в гальваническом элементе, является отсутствие внешней цепи. Электроны не выходят из корродируемого металла, а двигаются внутри него. Химическая энергия реакции окисления металла передается не в виде работы, а в виде теплоты.

Одной из особенностей электрохимической коррозии является ее многостадийность. Рассмотрим процесс коррозионного разрушения металла на примере коррозионного гальванического элемента, возникающего при контакте железа и меди: Fe | электролит | Cu. Для того чтобы понять, какой из этих двух металлов будет подвергаться коррозии, необходимо сравнить значения их стандартных электродных потенциалов:

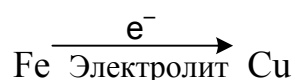
$$E_{\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^0}^0 = -0,44 \text{ В}, E_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}^0}^0 = +0,34 \text{ В}.$$

$E_{\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^0}^0 < E_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}^0}^0$, следовательно, железо является более активным восстановителем, Fe – анод (А), Cu – катод (К).

На первой стадии работы этого коррозионного гальванического элемента происходит окисление более активного металла (анодный процесс) и образовавшиеся ионы переходят в раствор:



Вторая стадия – перенос электронов от анода к катоду – обусловлена отсутствием непосредственного контакта между восстановителем и окислителем. Схематично эта стадия может быть представлена следующим образом:



Электроны, пришедшие к катоду, заряжают его отрицательно, т. е. катод при этом *поляризуется*.

На третьей стадии происходит процесс восстановления (катодный процесс), в котором участвует окислительный агент окружающей среды. Окислитель «забирает» электроны у катода, т. е. снимает с него отрицательный заряд, и, таким образом, *деполяризует* катод.

Процесс отвода электронов с катода называется *деполяризацией*, а окислитель – *деполяризатором*.

Следовательно, электрохимическая коррозия возможна при условии, что электроны с анода (или с анодных участков) постоянно поступают на катод, а затем забираются окислителем. Поэтому электрохимическая коррозия, как и любая ОВР, возможна только в том случае, если стандартный электродный потенциал окислителя, содержащегося в окружающей среде, больше электродного потенциала восстановителя (металла).

13.3. Виды электрохимической коррозии

Важнейшими окислителями, вызывающими электрохимическую коррозию, являются растворенный в воде молекулярный кислород и ионы водорода. В связи с этим различают два вида электрохимической коррозии: с *кислородной* и *водородной* деполяризацией.

Электрохимическая коррозия с водородной деполяризацией. Термин «водородная деполяризация» означает, что окислителем является ион водорода, образующийся при диссоциации растворов кислот, т. е. в этом случае коррозия протекает в кислых средах. Коррозионному разрушению подвергаются металлы, стандартный электродный потенциал которых меньше стандартного электродного потенциала водорода: $E_{\text{Me}^{n+}/\text{Me}^0}^0 < E_{2\text{H}^+/\text{H}_2}^0$ ($E_{2\text{H}^+/\text{H}_2}^0 = 0$).

Электрохимическая коррозия с кислородной деполяризацией. Электрохимическая коррозия с кислородной деполяризацией протекает в нейтральной (влажный воздух, морская вода, влажная почва) или щелочной среде. Окислителем является молекулярный кислород, растворенный в воде. Катодный процесс восстановления кислорода в случае коррозии с кислородной деполяризацией всегда протекает с участием молекул воды. Коррозионному разрушению подвергаются металлы, стандартный электродный потенциал которых меньше стандартного электродного потенциала кислорода: $E_{\text{Me}^{n+}/\text{Me}^0}^0 < E_{\text{O}_2/2\text{H}_2\text{O}}^0$ ($E_{\text{O}_2/2\text{H}_2\text{O}}^0 = 1,23 \text{ В}$).

Скорость коррозии тем выше, чем больше разность стандартных электродных потенциалов металлов, образующих гальванопару. На скорость коррозии влияет также характер электролита. Чем меньше рН среды, чем больше окислителей, чем выше температура, тем быстрее протекает коррозия.

При рассмотрении механизма электрохимической коррозии обычно используется следующий алгоритм:

1. Составить схему коррозионной гальванопары $\overbrace{\text{Me}_1 \mid \text{Среда} \mid \text{Me}_2}$.
2. Учитывая характер среды, указать окислитель (H^+ или O_2).
3. Определить, какой из металлов будет выполнять функцию анода, какой – катода. Для этого нужно сравнить значения стандартных потенциалов. Анодом всегда является более активный металл, т. е. металл с меньшим значением потенциала. Анод выступает восстановителем (анод в гальваническом элементе – отрицательно заряженный электрод, катод – положительно заряженный электрод). Металл с большим значением потенциала будет катодом.
4. Указать направление движения электронов в схеме коррозионной гальванопары.
5. Записать электронные уравнения процессов, протекающих на электродах, учитывая, что на аноде происходит процесс окисления, а на катоде – восстановления.
6. Составить суммарное ионное, а затем молекулярное уравнение окислительно-восстановительной реакции, протекающей при коррозии.

13.4. Защитные покрытия

Защитные покрытия – это слои, искусственно создаваемые на поверхности металлов или сплавов для предохранения их от коррозии. Виды защитных покрытий и их краткая характеристика представлены в табл. 9.

Таблица 9

Виды защитных покрытий

Металлические покрытия	Неметаллические покрытия	Химические покрытия
1	2	3
Применяют для покрытия корродируемого металла слоем другого металла, который в тех же условиях практически не разрушается. В качестве металлических покрытий используются чистые металлы (Zn, Cd, Al, Ni, Cu и др.) и сплавы (бронза, латунь). Различают два	Могут быть как неорганическими, так и органическими. Их защитное действие сводится к изоляции металла от окружающей среды. В качестве неорганических покрытий используются неорганические эмали, оксиды металлов, соединения хрома, фосфора и др.	Поверхность защищаемого металла подвергают химической обработке с целью получения на нем пленки его химического соединения, стойкой против коррозии. Например, <i>оксидирование</i> – получение тонких прочных пленок оксидов некоторых металлов (Al_2O_3); <i>фос-</i>

1	2	3
<p>вида металлических покрытий:</p> <p>1) <i>анодное</i> – покрытие основного металла более активным металлом, т. е. $E^0_{\text{осн. Me}} > E^0_{\text{покр. Me}}$ (например, покрытие железа цинком);</p> <p>2) <i>катодное</i> – покрытие основного металла менее активным металлом, т. е. $E^0_{\text{осн. Me}} < E^0_{\text{покр. Me}}$ (например, покрытие железа никелем)</p>		<p><i>фатирование</i> – образование на поверхности металла защитной пленки фосфатов ($\text{Fe}_3(\text{PO}_4)_2$, $\text{Mn}_3(\text{PO}_4)_2$);</p> <p><i>воронение стали</i> – поверхностное взаимодействие металла с органическими веществами при высокой температуре</p>

Выбор защитного покрытия определяется условиями эксплуатации металлов и сплавов.

Примеры решения задач

Пример 1. Алюминий находится в контакте с цинком. Какой из этих металлов будет окисляться, если эта пара попадет в кислую среду, например в среду соляной кислоты?

Решение

Из условия задачи следует, что металлы находятся в кислой среде – растворе HCl. Раствор HCl – электролит, т. е. электропроводящая среда, следовательно, будет протекать электрохимическая коррозия. Для рассмотрения механизма коррозии воспользуемся предложенным выше алгоритмом.

1. Составим схему коррозионной гальванопары:



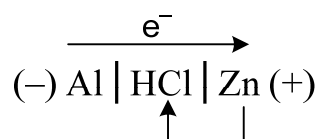
2. Укажем окислитель. Среда кислая, поэтому окислителем (деполяризатором) является ион водорода H^+ . Следовательно, в этой схеме будет протекать электрохимическая коррозия с водородной деполяризацией.

3. Определим, какой из металлов будет являться анодом, а какой – катодом. Для этого сравним значения стандартных электродных потенциалов алюминия и цинка:

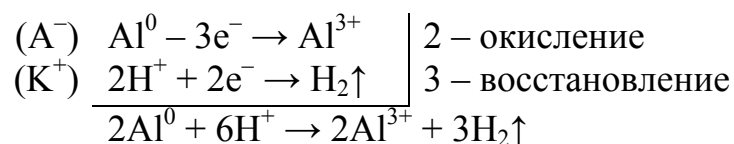
$$E_{\text{Al}^{3+}/\text{Al}^0}^0 = -1,6 \text{ В} < E_{\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}^0}^0 = -0,77 \text{ В}.$$

Значит, алюминий – более активный металл и является восстановителем, т. е. анодом, а цинк – катодом: Al – анод (А), Zn – катод (К).

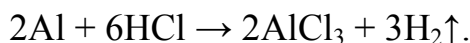
4. Укажем направление движения электронов, учитывая, что они движутся от анода к катоду, а от катода – к окислителю окружающей среды:



5. Запишем электронные уравнения процессов, протекающих на электродах, и составим суммарное уравнение:



6. Составим молекулярное уравнение окислительно-восстановительной реакции, протекающей при коррозии. Примем во внимание, что ион водорода «поставляет» кислая среда, т. е. раствор соляной кислоты:



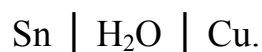
Таким образом, при коррозии алюминия, находящегося в контакте с цинком, окисляется алюминий. Продуктом его коррозии является соль – хлорид алюминия. На цинковом катоде выделяется водород.

Пример 2. Изделие из меди с оловянным покрытием находится во влажном воздухе. Какой из металлов будет корродировать при нарушении целостности покрытия? К какому типу покрытий относится в этом случае олово?

Решение

Изделие находится во влажном воздухе, который является электропроводящей средой, следовательно, будет протекать электрохимическая коррозия.

1. Составим схему коррозионной гальванопары:



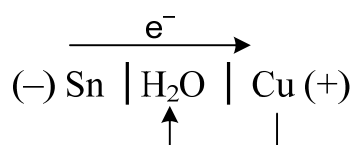
2. Укажем окислитель. Вода – нейтральная среда, поэтому окислителем (деполяризатором) является кислород O_2 . Следовательно, в этой схеме будет протекать электрохимическая коррозия с кислородной деполяризацией.

3. Определим, какой из металлов будет являться анодом, а какой – катодом. Для этого сравним значения стандартных электродных потенциалов олова и меди:

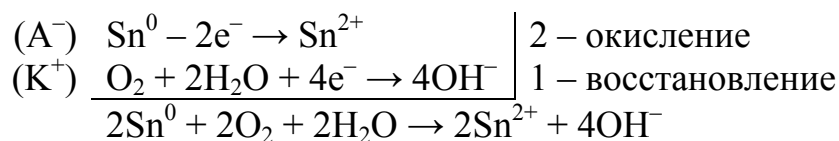
$$E_{\text{Sn}^{2+}/\text{Sn}^0}^0 = -0,14 \text{ В} < E_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}^0}^0 = +0,34 \text{ В}.$$

Значит, олово – более активный металл и является восстановителем, т. е. анодом, а медь – катодом: Sn – анод (А), Cu – катод (К).

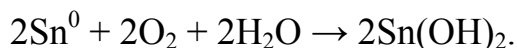
4. Укажем направление движения электронов, учитывая, что они движутся от анода к катоду, а от катода – к окислителю окружающей среды:



5. Запишем электронные уравнения процессов, протекающих на электродах, и составим суммарное уравнение. При написании уравнения катодного процесса учтем, что процесс восстановления протекает в присутствии воды:



6. Составим молекулярное уравнение окислительно-восстановительной реакции, протекающей при коррозии. Примем во внимание, что ион водорода «поставляет» кислая среда, т. е. раствор соляной кислоты:



Таким образом, по отношению к меди олово является анодным покрытием, так как в этой паре олово выступает в роли анода. При нарушении целостности покрытия корродировать будет олово. Продуктом его коррозии является основание – гидроксид олова.

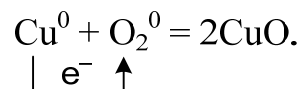
Пример 3. Медная деталь разрушается в атмосфере кислорода при температуре 200 °С. В чем заключается причина этого явления?

Решение

1. Определим характер среды. Атмосфера кислорода – газовая среда (молекулярный кислород O₂). Газовая среда при высокой темпе-

ратуре (200 °С) является неэлектропроводящей. Следовательно, будет происходить химическая коррозия.

2. Составим уравнение процесса, протекающего при химической коррозии медной детали:



Таким образом, происходит окисление меди и на поверхности детали образуется оксидная пленка.

Вопросы и задания для самоконтроля

1. Что такое коррозия? Назовите виды коррозии.
2. Охарактеризуйте особенности химической коррозии.
3. От каких факторов зависит скорость коррозии?
4. В чем состоит сущность электрохимической коррозии? Каков механизм ее протекания?
5. Что такое деполяризаторы? Что является деполяризатором в кислой среде, в щелочной среде?
6. Назовите виды электрохимической коррозии по механизму ее протекания.
7. Какой металл в коррозионном гальваническом элементе является анодом? Какой процесс протекает на аноде?
8. Какой металл в коррозионном гальваническом элементе является катодом? Какой процесс протекает на катоде?
9. Какой вид коррозии протекает во влажном воздухе? Что является окислителем?
10. При каком соотношении потенциалов металла и водорода ($E_{\text{Me}^{n+}/\text{Me}^0}^0$ и $E_{2\text{H}^+/\text{H}_2}^0$) возможно протекание электрохимической коррозии с водородной деполяризацией?
11. При каком соотношении потенциалов металла и кислорода ($E_{\text{Me}^{n+}/\text{Me}^0}^0$ и $E_{\text{O}_2/2\text{H}_2\text{O}}^0$) возможно протекание электрохимической коррозии с кислородной деполяризацией?
12. Перечислите основные способы защиты металлов от коррозии.
13. Какое покрытие металла называется анодным? Приведите примеры.
14. Какое покрытие металла называется катодным? Приведите примеры.

Глава 14. ЭЛЕКТРОЛИЗ

Электролиз – это совокупность окислительно-восстановительных процессов, протекающих на электродах при пропускании постоянного электрического тока через раствор или расплав электролита.

Сущность электролиза состоит в осуществлении за счет электрической энергии химических реакций – восстановления на катоде и окисления на аноде. Окислительное и восстановительное действие электрического тока во много раз сильнее действия химических восстановителей и окислителей. Так, например, ни один химический окислитель не может забрать электроны у фторид-иона F^- , поэтому долгое время фтор (F_2) не могли получить химическим путем, хотя его соли – фториды натрия и кальция – широко распространены в природе. Отнять электрон у F^- удалось лишь при электролизе расплава NaF .

Электролиз проводят в электролизерах, размеры и конструкции которых зависят от области применения: это могут быть промышленные или лабораторные электролизеры. Электролизер представляет собой емкость, заполненную раствором или расплавом электролита, в который погружены два электрода – катод и анод. Для осуществления электролиза катод подсоединяют к отрицательному полюсу внешнего источника тока, а анод – к положительному полюсу. Таким образом, катод – отрицательно заряженный электрод, а анод – положительно заряженный электрод.

На катоде происходит процесс присоединения электронов катионами, атомами, молекулами, на аноде – процесс отдачи электронов анионами, атомами, молекулами. Таким образом, на катоде протекает процесс восстановления, на аноде – процесс окисления.

Характер и скорость электродных процессов зависят от ряда факторов: состава электролита, природы растворителя, материала электродов, режима электролиза.

14.1. Электролиз расплавов электролитов

Рассмотрим механизм электролиза на примере расплава соли фторида натрия NaF . Расплавы солей являются сильными электролитами, поэтому при высоких температурах полностью диссоциируют на ионы в соответствии с уравнением процесса



Если в этот расплав погрузить электроды и подключить их к полюсам внешнего источника тока, то под действием электрического тока ионы приобретут направленное движение: катионы будут двигаться к катоду, а анионы – к аноду. Достигнув электродов, ионы начнут разряжаться на их поверхности (рис. 13).

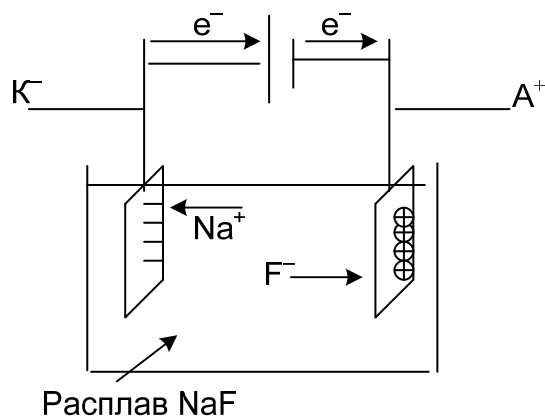
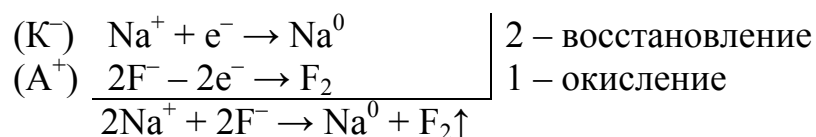
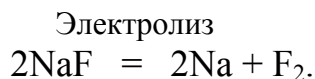


Рис. 13. Схема электролиза расплава NaF

На катоде будет происходить процесс восстановления ионов натрия Na^+ , а на аноде – процесс окисления фторид-ионов F^- . Запишем электронные уравнения этих процессов и просуммируем:



Суммарное молекулярное уравнение электролиза имеет вид



14.2. Электролиз водных растворов электролитов

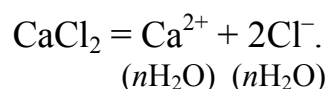
Процессы, протекающие при электролизе водных растворов электролитов, осложняются присутствием в них молекул воды, которые также могут подвергаться либо окислению на аноде, либо восстановлению на катоде [8].

При выборе наиболее вероятного процесса, протекающего на аноде или на катоде, необходимо помнить, что из двух возможных процессов будет протекать тот, который требует наименьшей затраты энергии, т. е.

данный выбор должен быть основан на значениях стандартных электродных потенциалов конкурирующих частиц.

При рассмотрении механизма электролиза водного раствора электролита используют следующий алгоритм (в качестве примера возьмем водный раствор хлорида кальция CaCl_2 с угольными электродами):

1. Записываем уравнение диссоциации соли на ионы в водном растворе (учитывая, что в растворе присутствуют гидратированные ионы Ca^{2+} и Cl^-):



Кроме того, в водном растворе присутствуют молекулы воды, представляющие собой диполи $\text{H}^+ - \text{OH}^-$.

2. Составляем условную схему электролиза с разделением ионов в пространстве и ориентацией полярных молекул воды у электродов. При прохождении тока через раствор происходит направленное движение ионов к соответствующим электродам: положительно заряженные ионы двигаются к катоду, отрицательно заряженные – к аноду. Под действием электрического тока молекулы воды определенным образом ориентируются у поверхности электродов: положительно заряженным полюсом диполя – у катода, а отрицательно заряженным полюсом – у анода. Таким образом, у поверхности каждого из электродов скапливаются два вида частиц: у катода – катионы кальция Ca^{2+} и молекулы воды, ориентированные положительно заряженным полюсом диполя, а у анода – хлорид-анионы Cl^- и молекулы воды, ориентированные отрицательно заряженным полюсом. Следовательно, на каждом из электродов протекают два конкурирующих процесса (рис. 14).



Рис. 14. Условная схема электролиза раствора CaCl_2

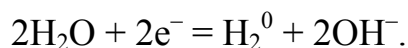
3. Определяем частицы, участвующие в катодном процессе. На катоде происходит процесс восстановления. Восстановлению подвергаются час-

тицы, обладающие окислительной активностью. Окислительная активность тем больше, чем выше значение стандартного электродного потенциала. Из рис. 14 следует, что у поверхности катода находятся ионы кальция и молекулы воды, следовательно, нужно выписать значения стандартных электродных потенциалов этих частиц:

$$(K^-) \text{Ca}^{2+} E_{\text{Ca}^{2+}/\text{Ca}^0}^0 = -2,87 \text{ В},$$

$$\text{H}_2\text{O} E_{\text{H}_2/\text{H}_2\text{O}}^0 = -0,41 \div (-0,83) \text{ В}.$$

Сравнивая значения стандартных электродных потенциалов, находим, что $E_{\text{H}_2/\text{H}_2\text{O}}^0 > E_{\text{Ca}^{2+}/\text{Ca}^0}^0$ (т. е. для выделения кальция потребуется больше энергии, чем для выделения водорода из воды), поэтому большей окислительной активностью обладают молекулы воды и именно они и будут участвовать в катодном процессе в соответствии с уравнением



Таким образом, на катоде выделяется водород, а в прикатодном пространстве скапливаются гидроксид-ионы, которые при взаимодействии с ионами кальция образуют гидроксид кальция $\text{Ca}(\text{OH})_2$.

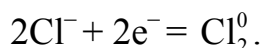
4. Определяем частицы, участвующие в анодном процессе. На аноде происходит процесс окисления. Окислению подвергаются частицы, обладающие восстановительной активностью. Восстановительная активность тем больше, чем меньше значение стандартного электродного потенциала. Из рис. 14 следует, что у поверхности анода находятся хлорид-ионы и молекулы воды, следовательно, нужно выписать значения стандартных электродных потенциалов этих частиц:

$$(A^+) \text{Cl}^- E_{\text{Cl}_2/2\text{Cl}^-}^0 = + 1,36 \text{ В},$$

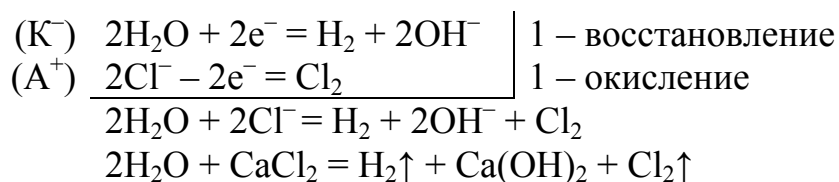
$$\text{H}_2\text{O} E_{\text{O}_2/2\text{H}_2\text{O}}^0 = + 1,23 \div (1,8) \text{ В}.$$

Сравнивая значения стандартных электродных потенциалов, находим, что $E_{\text{Cl}_2/2\text{Cl}^-}^0 < E_{\text{O}_2/2\text{H}_2\text{O}}^0$ (т. е. для выделения хлора потребуется меньше энергии, чем для выделения кислорода из воды), поэтому большей восста-

новительной активностью обладают хлорид-ионы, которые и будут участвовать в анодном процессе в соответствии с уравнением



5. Составляем суммарное ионное, а затем суммарное молекулярное уравнение окислительно-восстановительной реакции, протекающей при электролизе раствора хлорида кальция:

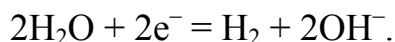


Таким образом, в процессе электролиза водного раствора хлорида кальция участвуют как ионы соли, так и молекулы воды. Водород и хлор являются основными продуктами электролиза, гидроксид кальция – побочным продуктом.

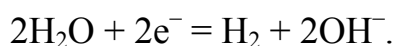
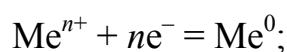
14.3. Особенности катодных процессов при электролизе водных растворов

Руководствуясь рядом значений стандартных электродных потенциалов, можно выделить три случая процессов восстановления, протекающих при электролизе:

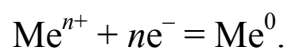
1. Катионы металлов с низкими значениями стандартных электродных потенциалов ($E_{\text{Me}^{n+}/\text{Me}^0}^0 < -1,66 \text{ В}$), к которым относятся ионы металлов от Li^+ до Al^{3+} включительно, не восстанавливаются на катоде. Вместо них на катоде восстанавливаются молекулы воды в соответствии с уравнением реакции



2. Катионы металлов, имеющие средние значения стандартных электродных потенциалов (меньше, чем у водорода, но больше, чем у алюминия), восстанавливаются на катоде вместе с молекулами воды:



3. Катионы металлов с высокими значениями стандартных электродных потенциалов (ионы металлов от Cu^{2+} до Au^{3+}) при электролизе полностью восстанавливаются на катоде в соответствии с уравнением реакции



Если водный раствор электролита содержит катионы различных металлов, то при электролизе выделение их на катоде протекает в порядке уменьшения значений стандартных электродных потенциалов металлов. Так, в смеси катионов Ag^{+} , Cu^{+} , Fe^{2+} металлы будут восстанавливаться в следующем порядке: Ag^{+} , Cu^{+} , Fe^{2+} (в соответствии с их стандартными потенциалами).

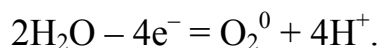
14.4. Особенности анодных процессов при электролизе водных растворов

Характер процессов, протекающих на аноде, зависит не только от природы электролита и присутствия молекул воды, но и от материала анода. В зависимости от целей используют два типа анодов: инертные (нерастворимые) и активные (растворимые). В качестве материалов для инертных анодов применяют уголь, графит, благородные металлы (золото, платина и др.). Инертные электроды не участвуют в процессе электролиза. Активные аноды (Cu , Ag , Ni , Zn и др.) сами участвуют (окисляются) в процессе электролиза.

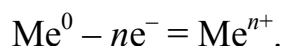
Особенности процессов с использованием инертного анода:

1. Анионы бескислородных кислот (S^{2-} , Cl^{-} , Br^{-} , I^{-}) окисляются на аноде достаточно легко. Ионы F^{-} никогда не окисляются на аноде в водных растворах электролитов.

2. Анионы кислородсодержащих кислот (SO_4^{2-} , NO_3^{-} , CO_3^{2-} , PO_4^{3-}), в которых центральный атом (S^{+6} , N^{+5} , C^{+4} , P^{+5}) находится в высшей степени окисления, никогда не окисляются на аноде в водных растворах электролитов. Вместо них окисляются молекулы воды:



Особенность процессов с использованием активного анода: растворимый анод при электролизе сам подвергается окислению (т. е. посылает электроны во внешнюю цепь) в соответствии с уравнением реакции



14.5. Законы электролиза

Количественные соотношения при электролизе между массой выделенных веществ и количеством электричества, прошедшего через раствор или расплав электролита, выражают двумя законами Фарадея:

1. Масса вещества, окисленного на аноде или восстановленного на катоде, прямо пропорциональна количеству электричества, прошедшего через раствор или расплав электролита.

2. Масса окисляющихся или восстанавливающихся на электродах веществ при прохождении через растворы одинакового количества электричества прямо пропорциональна их химическим эквивалентам.

Оба закона Фарадея можно выразить общей формулой

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

где m – масса окисленного или восстановленного вещества;

\mathcal{E} – его химический эквивалент;

Q – количество электричества, Кл;

F – число Фарадея, $F = 96500$ Кл.

Число Фарадея – это количество электричества, необходимое для окисления на аноде или восстановления на катоде 1 г-экв любого вещества. Вспомним, что количество электричества равно произведению силы тока на время:

$$Q = I \cdot t,$$

где I – сила тока, А;

t – время электролиза, с.

Тогда

$$m = \frac{\mathcal{E} \cdot I \cdot t}{96500}. \quad (10)$$

Химический эквивалент элемента определяется как отношение его атомной массы к степени его окисления в данном химическом соединении:

$$\mathcal{E} = A/n,$$

где A – атомная масса элемента;

n – степень его окисления в соединении.

С учетом последнего соотношения выражение (10) примет вид

$$m = \frac{A \cdot I \cdot t}{96500n}.$$

Если $I \cdot t = 1$ Кл, то масса выделившегося вещества составит

$$k = \frac{A}{96500n},$$

где k – электрохимический эквивалент – масса вещества, выделяющегося на электроде при прохождении 1 Кл электричества.

Это означает, что 96500 Кл (или 26,8 А·ч) выделяют на электродах молярную массу эквивалента данного вещества. Это количество электричества называют *числом или постоянной Фарадея*:

$$F = 96500 \text{ Кл/моль} = 26,8 \text{ А·ч/моль}.$$

Согласно закону Фарадея, массы выделившихся на электродах веществ не зависят от температуры и концентрации раствора.

При электролизе во многих случаях выделяется меньше вещества, чем должно получиться по закону Фарадея. Это объясняется тем, что наряду с процессами окисления или восстановления при электролизе практически всегда протекают побочные или параллельные процессы (например, взаимодействие образующегося вещества с материалом электрода или электролитом либо выделение водорода параллельно с металлом). Поэтому для учета той части количества электричества, которая расходуется на получение какого-либо вещества, введено понятие *выхода по току* (ВПТ):

$$\text{ВПТ} = m_{\text{пр}} / m_{\text{теор}} \cdot 100 \%,$$

где $m_{\text{пр}}$ – масса вещества, практически полученного в процессе электролиза;
 $m_{\text{теор}}$ – масса вещества, теоретически рассчитанная по закону Фарадея.

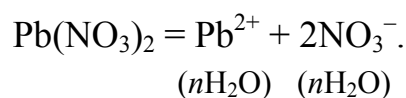
Примеры решения задач

Пример 1. Составьте схему электролиза нитрата свинца с угольными электродами.

Решение

Для решения задачи воспользуемся алгоритмом, предложенным в п. 14.2.

1. Определим состав электролита. Для этого запишем уравнение диссоциации водного раствора $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$:



2. Составим условную схему электролиза, на которой покажем распределение ионов в пространстве и ориентацию полярных молекул воды у поверхности электродов (рис. 15).

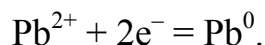


Рис. 15. Условная схема электролиза раствора $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$

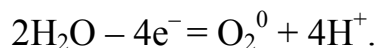
3. На основании сравнения значений стандартных электродных потенциалов определим частицы, участвующие в катодном процессе:

$$\begin{aligned}
 (\text{K}^-) \quad E_{\text{Pb}^{2+}/\text{Pb}^0}^0 &= -0,13 \text{ В}, \\
 E_{\text{H}_2\text{O}/\text{H}_2}^0 &= -0,41 (-0,83) \text{ В}.
 \end{aligned}$$

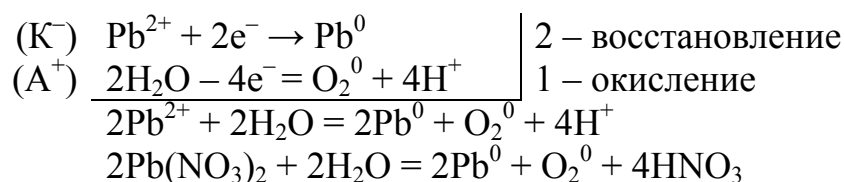
$E_{\text{Pb}^{2+}/\text{Pb}^0}^0 > E_{\text{H}_2\text{O}/\text{H}_2}^0$, следовательно, ионы Pb^{2+} обладают большей окислительной активностью, и поэтому они участвуют в катодном процессе в соответствии с уравнением реакции



4. Определим частицы, участвующие в анодном процессе. Вспомним, что нитрат-ион относится к числу кислородсодержащих ионов. В нем центральный атом (N^{+5}) находится в высшей степени окисления, поэтому нитрат-ион не окисляется на аноде, вместо него окислению подвергаются молекулы воды:



5. Составим суммарное ионное, а затем суммарное молекулярное уравнение процесса электролиза:



Таким образом, при электролизе водного раствора $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ с угольными электродами в процессе электролиза участвуют как сам электролит, так и молекулы воды. Основными продуктами электролиза являются ато-

мы свинца и молекулярный кислород, побочным продуктом – азотная кислота, накапливающаяся в прианодном пространстве.

Пример 2. Раствор содержит ионы Fe^{2+} , Ag^+ , Bi^{3+} и Pb^{2+} в одинаковой концентрации. В какой последовательности будут разряжаться эти катионы при электролизе, если напряжение достаточно для выделения любого металла?

Решение

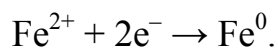
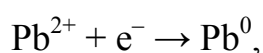
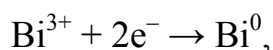
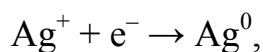
При электролизе катионы разряжаются на катоде, где происходит процесс восстановления. Восстанавливаются ионы, обладающие окислительной активностью, которая тем выше, чем больше значение стандартного электродного потенциала.

1. Определим значения стандартных электродных потенциалов заданных ионов металлов:

$$E_{\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^0}^0 = -0,44\text{В}, E_{\text{Ag}^+/\text{Ag}^0}^0 = 0,8\text{В}, E_{\text{Bi}^{3+}/\text{Bi}^0}^0 = 0,21\text{В}, E_{\text{Pb}^{2+}/\text{Pb}^0}^0 = -0,13\text{В}.$$

2. Сравним эти значения: $E_{\text{Ag}^+/\text{Ag}^0}^0 > E_{\text{Bi}^{3+}/\text{Bi}^0}^0 > E_{\text{Pb}^{2+}/\text{Pb}^0}^0 > E_{\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^0}^0$. Следовательно, в ряду $\text{Ag}^+ - \text{Bi}^{3+} - \text{Pb}^{2+} - \text{Fe}^{2+}$ окислительная активность уменьшается, поэтому сначала восстанавливаются ионы Ag^+ , затем ионы Bi^{3+} , далее ионы Pb^{2+} и в последнюю очередь ионы Fe^{2+} . Восстановление ионов Fe^{2+} будет происходить совместно с восстановлением молекул воды.

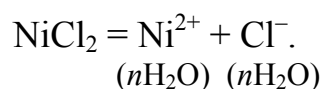
3. Запишем электронные уравнения процессов, протекающих на катоде:



Пример 3. Напишите уравнения реакций, протекающих на электродах при электролизе водного раствора хлорида никеля с никелевым анодом.

Решение

1. Определим состав электролита. Запишем уравнение электролитической диссоциации раствора хлорида никеля:



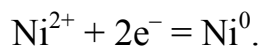
2. Составим условную схему электролиза (аналогичную схеме в задаче 1), на которой покажем распределение ионов в пространстве и ориентацию полярных молекул воды у поверхности электродов. Из схемы видно, что к ка-

тому подходят катионы Ni^{2+} и молекулы воды, ориентированные положительным полюсом к поверхности катода; к аноду подходят анионы Cl^- и молекулы воды, ориентированные отрицательным полюсом к поверхности анода.

3. Определим, какие частицы будут участвовать в катодном процессе, на основании сравнения значений стандартных электродных потенциалов:

$$\begin{aligned} (\text{K}^-) \quad E_{\text{Ni}^{2+}/\text{Ni}^0}^0 &= -0,25 \text{ В}, \\ E_{\text{H}_2\text{O}/\text{H}_2}^0 &= -0,41 \text{ (-0,83) В}. \end{aligned}$$

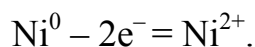
$E_{\text{Ni}^{2+}/\text{Ni}^0}^0 > E_{\text{H}_2\text{O}/\text{H}_2}^0$, следовательно, ионы Ni^{2+} обладают большей окислительной активностью, и поэтому они участвуют в катодном процессе в соответствии с уравнением реакции



4. Определим, какие частицы будут участвовать в анодном процессе. Для этого выпишем значения стандартных электродных потенциалов трех частиц (Cl^- , H_2O и Ni), поскольку материал анода также является химически активным:

$$\begin{aligned} (\text{A}^+) \quad \text{Cl}^- \quad E_{\text{Cl}_2/2\text{Cl}^-}^0 &= +1,36 \text{ В}, \\ \text{H}_2\text{O} \quad E_{\text{O}_2/2\text{H}_2\text{O}}^0 &= +1,23 \div (1,8) \text{ В}, \\ \text{Ni} \quad E_{\text{Ni}^{2+}/\text{Ni}^0}^0 &= -0,25 \text{ В}. \end{aligned}$$

Сравнение значений E^0 показывает, что $E_{\text{Ni}^{2+}/\text{Ni}^0}^0 < E_{\text{Cl}_2/2\text{Cl}^-}^0 < E_{\text{O}_2/2\text{H}_2\text{O}}^0$. Поэтому большей восстановительной активностью обладают атомы никеля. Следовательно, сам никелевый анод будет участвовать в процессе окисления:



5. Объединим уравнения катодного и анодного процессов:

$$\begin{aligned} (\text{K}^-) \quad \text{Ni}^{2+} + 2e^- &= \text{Ni}^0, \\ (\text{A}^+) \quad \text{Ni}^0 - 2e^- &= \text{Ni}^{2+}. \end{aligned}$$

При суммировании получается $0 = 0$, что лишено физического смысла, поэтому рассмотрение электролиза завершается на этом этапе.

Таким образом, электролиз водного раствора NiCl_2 с никелевым анодом сводится к анодному окислению атомов никеля (Ni^0) и катодному восстановлению ионов никеля (Ni^{2+}), т. е. переносу никеля с анода на катод. При этом количество электролита в растворе остается неизменным.

Вопросы и задания для самоконтроля

1. Что такое электролиз?
2. Какие электроды называют катодом и анодом? Какую роль играет внешний источник тока при электролизе?
3. Чем обусловлено направление движения ионов электролита при электролизе?
4. В чем отличие электролиза водных растворов электролитов от электролиза их расплавов?
5. Каковы отличия электролиза водных растворов солей с использованием активного и инертного анодов?
6. В чем сущность электролитического рафинирования металлов?
7. Что является критерием, определяющим природу частиц, разряжающихся на различных электродах?
8. Какой процесс протекает на катоде? Какова последовательность разрядки ионов и молекул воды на катоде?
9. Какой процесс протекает на аноде? Какова последовательность разрядки ионов и молекул воды на аноде?
10. Сформулируйте законы Фарадея. Приведите их математическое выражение.
11. Дайте понятие электрохимического эквивалента вещества.
12. Что такое выход по току?
13. Какой ион будет разряжаться на аноде в первую очередь при электролизе водного раствора, содержащего в одинаковых концентрациях ионы Cl^- , I^- , NO_3^- ?
14. Определите, в какой последовательности будут выделяться металлы на катоде при электролизе водного раствора, содержащего в своем составе ионы Zn^{2+} , Ni^{2+} , Cu^{2+} .
15. Какие ионы будут разряжаться на катоде при электролизе водного раствора AgNO_3 ?
16. Какие ионы будут разряжаться на аноде при электролизе водного раствора BaCl_2 ?

Глава 15. СВОЙСТВА МЕТАЛЛОВ

Количество элементов, проявляющих свойства металлов, гораздо больше по сравнению с числом элементов, характеризующихся неметаллическими свойствами. Металлы расположены в I и II группах, а также образуют побочные подгруппы III–VIII групп Периодической системы элементов Д. И. Менделеева. Ряд элементов проявляют *амфотерные свойства*.

Металлические свойства элементов определяются способностью атомов при взаимодействии частично или полностью смещать электронные облака к другим атомам (или отдавать электроны), т. е. проявлять при взаимодействии с атомами других элементов *восстановительные свойства* [2].

К самым *активным металлам* относятся элементы:

- с низкой энергией ионизации;
- низкой электроотрицательностью;
- максимально большим радиусом атома;
- малым числом внешних электронов.

По мере заполнения наружной электронной оболочки число электронов на внешнем слое у атомов элементов растет, а радиус атомов уменьшается, поэтому они в большей степени стремятся присоединять электроны, а не отдавать их. В связи с этим в периоде металлические свойства элементов усиливаются, а неметаллические свойства ослабевают.

Атомы металлов, имея больший радиус, характеризуются более низкими значениями *энергии ионизации, сродства к электрону и электроотрицательности* по сравнению с атомами неметаллов. Поэтому у металлов преобладают восстановительные свойства, т. е. способность атомов отдавать электроны.

Особенно ярко восстановительные свойства выражены у атомов металлов главных подгрупп I и II групп, или у *s*-элементов. Самый сильный восстановитель – франций, а в водной среде – литий за счет более высокого значения энергии гидратации.

Число элементов, проявляющих металлические свойства, внутри периодов по мере увеличения его номера возрастает. Так, во втором периоде два элемента проявляют металлические свойства, в третьем – три, в четвертом – тринадцать и т. д.

В Периодической таблице металлические элементы отделены от неметаллических диагональной линией, проходящей от бора к астату. Вдоль

этой границы располагаются элементы, проявляющие свойства металлов и неметаллов. К ним относятся бор, кремний, германий, мышьяк, сурьма, теллур и астат, которые называются *полуметаллами* или *металлоидами*. Таким образом, внутри каждого периода имеется «пограничная зона», в которой располагается элемент, проявляющий двойственные свойства. Следовательно, переход от типичного металла к типичному неметаллу в периоде осуществляется постепенно.

Начиная с третьего периода, у атомов появляются новые подуровни, поэтому увеличивается число свободных орбиталей и, следовательно, возрастает число связей между атомами и появляется возможность образования сложных молекул, таких как *комплексные соединения*. В комплексных соединениях связь чаще всего образуется по *донорно-акцепторному механизму*. В роли акцептора, как правило, выступает положительно заряженный ион металла. Практически все элементы могут выполнять роль комплексообразователя, но наибольшее число комплексных соединений известно для *d*-элементов четвертого, пятого и шестого периодов системы. Следовательно, элементы побочных подгрупп более склонны к комплексообразованию, чем элементы главных подгрупп.

15.1. Физические свойства металлов

Агрегатное состояние. Почти все металлы, за исключением ртути, находятся в твердом состоянии. *Твердость* обусловлена прочностью пространственной кристаллической решетки. Металлы отличаются друг от друга по твердости. Самые мягкие щелочные металлы, они легко режутся ножом. Наиболее твердые металлы VI В группы. Самый твердый металл – хром, по твердости он приближается к алмазу и режет стекло. Металлы, температуры плавления которых выше 1000 °С, называют *тугоплавкими*, а металлы, температуры плавления которых ниже 100 °С – *легкоплавкими*. Самый легкоплавкий металл – ртуть (– 38,9 °С), самый тугоплавкий – вольфрам (3390 °С).

Металлический блеск. Он возникает в результате отражения световых лучей. Многие металлы в мелкоизмельченном состоянии теряют блеск (Fe, Pt, Cr – черного или серого цвета), Al и Mg в порошкообразном состоянии сохраняют блеск. Интенсивность блеска зависит от доли поглощенного света: чем меньше света поглощает металл, тем более интенсивным будет блеск.

На свойстве металлов полностью отражать радиоволны основана радиолокация.

Электропроводность, теплопроводность. Высокая электропроводность обусловлена присутствием в металле свободных электронов, которые направленно перемещаются при наложении электрического тока.

Металлы – проводники 1-го рода, проводят электрический ток без изменений электронной структуры металла. При нагревании электропроводность уменьшается, так как усиливается колебательное движение ионов, что затрудняет движение электронов. При охлаждении электропроводность возрастает. Вблизи абсолютного нуля она стремится к бесконечности (явление сверхпроводимости).

Теплопроводность связана с электропроводностью: у металлов с высокой электропроводностью теплопроводность также высока.

Пластичность. Это легкость деформации, особенно при высоких температурах. Пластичность металлов обусловлена тем, что под внешним воздействием одни слои в кристаллах легко перемещаются (скользят) относительно других без разрыва. Большинство металлов прокатывается в листы, вытягивается в проволоку, поддается ковке, прессованию и т. д. Наиболее пластичны Au, Ag, Cu. Механически прочные металлы деформируются только под воздействием больших нагрузок.

Плотность. Она варьируется в довольно широких пределах. Наименьшую плотность имеют щелочные металлы, а наибольшую – осмий.

Плотность – критерий, лежащий в основе разделения металлов на легкие и тяжелые. Металлы, плотность которых меньше 5 г/см^3 , условно принято называть *легкими*, металлы с плотностью больше 5 г/см^3 – *тяжелыми*. Самый легкий из металлов – литий (плотность $0,53 \text{ г/см}^3$), а самый тяжелый – осмий (плотность $22,6 \text{ г/см}^3$).

Легкие металлы обычно самые легкоплавкие (например, Cs с $\rho = 1,87 \text{ г/см}^3$ плавится при $T_{\text{пл}} = 28 \text{ }^\circ\text{C}$, W с $\rho = 19 \text{ г/см}^3$ имеет $T_{\text{пл}} = 3380 \text{ }^\circ\text{C}$). В периоде $T_{\text{пл}}$ слева направо сначала растет, достигая максимума у металлов VI В группы (например, от K к Cr), затем падает, достигая минимума у металлов II В группы (например, Zn, Hg).

Фотоэлектрический эффект. Это свойство металла выбрасывать электроны с поверхности под действием электромагнитных волн, обусловленное слабой связью валентных электронов с ядром. Чем слабее связь, тем меньше энергии необходимо для отрыва электрона. Именно поэтому у щелочных металлов фотоэлектрический эффект выражен сильнее.

Полиморфизм. Под полиморфизмом понимают явление существования металла в разных формах в твердом состоянии, т. е. способность принимать различные кристаллические формы (например, существуют α -, β -, γ -формы железа).

Магнитные свойства. Все металлы по магнитным свойствам могут быть подразделены на следующие группы:

- диамагнетики (выталкиваются из магнитного поля);
- парамагнетики (втягиваются магнитным полем);
- ферромагнетики (обладают высокой магнитной восприимчивостью: Fe, Co, Ni).

Среди металлов, применяемых в технике, выделяют:

- черные – железо и его сплавы;
- цветные – все остальные, включая Mg, Al;
- драгоценные – Au, Pt, Pd, Ir;
- редкие – Ti, Ge, Zr, La, Y и т. д.

15.2. Типы кристаллических решеток

В узлах пространственной кристаллической решетки металла правильно расположены положительно заряженные ионы, а между ними перемещаются свободные электроны – *электронный газ*. Переходя от одного катиона к другому, электроны осуществляют связь между ионами и превращают кристалл металла в единое целое.

Кристаллическая решетка каждого металла состоит из положительно заряженных ионов одинакового размера, которые расположены в кристалле по принципу наиболее плотной упаковки шаров одинакового диаметра [13].

Различают 3 основных типа упаковки, или 3 типа кристаллических решеток:

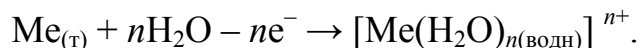
- 1) объемноцентрированная кубическая решетка (Na, K, Ba);
- 2) гранецентрированная кубическая решетка (Al, Cu, Ag);
- 3) гексагональная решетка плотной упаковки (Mg, Zn, Cd).

15.3. Химические свойства металлов

Восстановительная способность. Все металлы в свободном состоянии – *восстановители*, в соединениях их степени окисления всегда положительны. Химическая активность металлов, т. е. их способность отдавать электроны, может быть охарактеризована с помощью двух величин: энергии ионизации $E_{\text{и}}$ и стандартного электродного потенциала E^0 . Различие

между этими величинами состоит в том, что энергия ионизации характеризует процесс отрыва электронов от атомов металлов в газовой фазе, а электродный потенциал – в растворах.

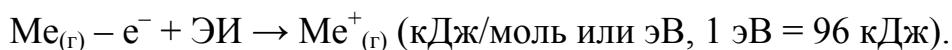
Электродный потенциал количественно характеризует способность металла отдавать электроны в растворе, т. е. его восстановительные свойства:



Все металлы окисляются фтором и могут окисляться хлором. Большинство металлов окисляется бромом и кислородом в кислой среде (кроме Au и Pt).

Если расположить металлы в порядке возрастания величины электродного потенциала, то получится ряд напряжений металлов.

Энергия ионизации (ЭИ) – энергия, необходимая для удаления электрона из изолированного атома на бесконечно большое расстояние:

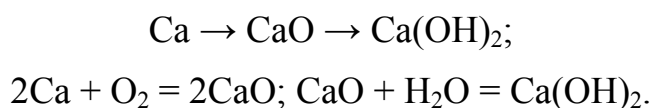


Внутри каждого периода слева направо энергия ионизации повышается. Наименьшей энергией характеризуется щелочной металл, а наибольшей – благородный газ. В пределах одной группы с возрастанием заряда ядра энергия ионизации уменьшается, так как радиус атома увеличивается, а притяжение электрона к ядру ослабевает. Следовательно, в периоде восстановительная способность атомов элементов уменьшается, а в группе – увеличивается.

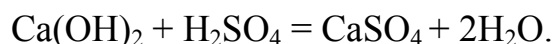
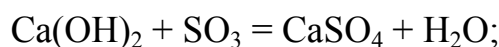
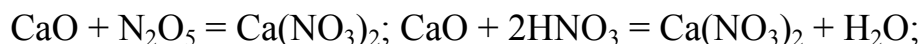
Легкость перехода атомов металла в гидратированные ионы зависит не только от химической активности металла, но и от *энергии гидратации* его иона. Сравним свойства двух металлов: лития и цезия. Оба элемента относятся к *s*-элементам I группы, но литий находится во втором периоде, а цезий – в шестом. Радиус атома цезия больше, чем радиус атома лития, поэтому энергия ионизации лития (5,39 эВ) больше энергии ионизации цезия (3,89 эВ).

Ионы лития гидратируются сильнее, чем ионы цезия. Таким образом, в водных растворах более сильным восстановителем является литий, а в твердом виде более активным металлом и более сильным восстановителем является цезий.

Основные свойства кислородных соединений металлов. Металлы при взаимодействии с кислородом (прямым или косвенным) образуют основные оксиды, гидроксиды которых проявляют основные свойства: металл (Me) → основной оксид (Me_xO_y) → гидроксид или основание [Me(OH)_x]. Например:



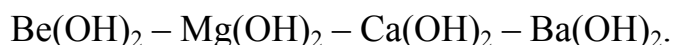
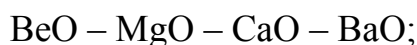
Оксид и гидроксид кальция проявляют основные свойства, поэтому могут взаимодействовать с кислотными оксидами и кислотами, например:



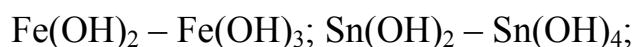
Основные свойства оксидов и гидроксидов в периоде ослабевают:



В группе основные свойства соединений усиливаются:



Если металл может образовывать соединения с разными степенями окисления, то свойства соединений будут зависеть от степени окисления элемента. С увеличением степени окисления металла основные свойства соединений ослабевают, а кислотные свойства усиливаются:



Образование пассивных пленок. Взаимодействие многих металлов с фтором, хлором, бромом и кислородом тормозится образованием пассивных пленок на поверхности металла, имеющих особую структуру и вследствие этого обладающих такими свойствами, как прочность, высокая плотность, инертность и т. д.

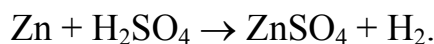
Наибольшей склонностью к пассивации характеризуются Al, Be и *d*-металлы: Ti, Cr, Fe.

Токсичность. Пыль и пары многих металлов являются токсичными. К таким металлам относятся Be, Hg, Pb, Cd, Ag, Ni, Tl, In, Rn и т. д. Степень токсичности определяется значением предельно допустимой концентрации вредных веществ. Например, для Be этот показатель составляет 10^{-3} мг/м³, для Tl – 10^{-1} мг/м³.

Комплексообразование. Большинство металлов являются комплексообразователями за счет вакантных (свободных) орбиталей: $\text{K}_2[\text{HgI}_4]$, $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]\text{Cl}_2$. Способность к комплексообразованию возрастает с увеличением заряда иона-комплексообразователя и уменьшением его радиуса.

Отношение металлов к кислотам. Рассмотрим его на примере взаимодействия с серной кислотой H_2SO_4 и азотной кислотой HNO_3 :

1. *Разбавленная H_2SO_4 .* Окислитель – H^+ . Взаимодействуют металлы, для которых $E_{Me}^0 < E_H^0 = 0$:



Cu с H_2SO_4 не взаимодействует.

2. *Концентрированная H_2SO_4 .* Окислитель – S^{+6} . Взаимодействуют металлы:

- низкой активности ($E_{Me}^0 > E_H^0$):



- средней активности ($E_{Mn}^0 = -1,05 \leq E_{Me}^0 < E_H^0$):

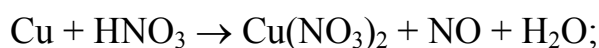


- высокой активности ($E_{Me}^0 < E_{Mn}^0$):

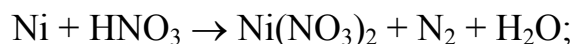


3. *Разбавленная HNO_3 .* Окислителем в азотной кислоте всегда является N^{+5} , поэтому из азотной кислоты никогда не выделяется водород. Взаимодействуют металлы:

- низкой активности ($E_{Me}^0 > E_H^0$):



- средней активности ($E_{Mn}^0 = -1,05 \leq E_{Me}^0 < E_H^0$):

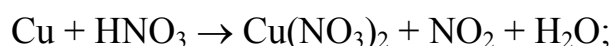


- высокой активности ($E_{Me}^0 < E_{Mn}^0$):

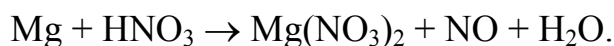


4. *Концентрированная HNO_3 .* Взаимодействуют металлы:

- низкой активности ($E_{Me}^0 > E_H^0$):



- активные ($E_{Me}^0 < E_H^0$):



Такие металлы, как Fe, Al, Cr, Ti, не взаимодействуют с концентрированной HNO_3 вследствие явления *пассивации*.

Разложение нитратов металлов разной активности. В зависимости от положения металлов в ряду напряжений разложение нитратов происходит следующим образом:

1. Металлы, стоящие в ряду напряжений до Mg:



2. Металлы, находящиеся в ряду напряжений в диапазоне [Mg – Cu]:



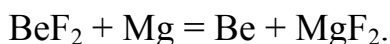
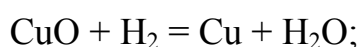
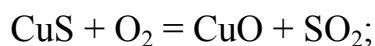
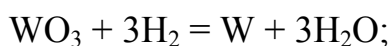
3. Металлы, стоящие в ряду напряжений после Cu:



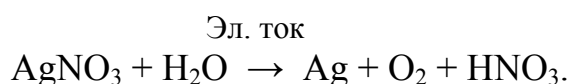
15.4. Способы получения металлов

Существуют следующие способы получения металлов:

1. Восстановление соединений, содержащих металлы, с использованием C, H₂, металлов-восстановителей:



2. Восстановление металлов электролизом:



15.5. Металлические сплавы

Металлические сплавы – это вещества, обладающие металлическими свойствами и состоящие из двух и более компонентов, из которых хотя бы один является металлом.

Свойства сплавов значительно отличаются от свойств чистых металлов. Например, у латуни (сплав Cu–Zn) прочность на разрыв в 3 раза выше, чем у меди, и в 6 раз больше, чем у цинка; нержавеющая сталь (сплав Fe–Cr–Ni) устойчива в H₂SO₄ (разбавленной), а чистый металл Fe растворяется в разбавленной H₂SO₄.

Среди сплавов выделяют:

- твердые растворы;
- механические смеси;
- интерметаллиды.

Твердые растворы – это фазы переменного состава, в которых различные атомы образуют общую кристаллическую решетку.

Взаимная растворимость металлов друг в друге разная. Системы с полной взаимной растворимостью – это *непрерывные твердые растворы*: Ag–Au, Ni–Co, Cu–Ni, Mo–W.

Многие металлы, взаимно растворимые в расплавленном состоянии, при охлаждении образуют смесь кристаллов с различной кристаллической решеткой; $T_{пл}$ такой смеси меньше $T_{пл}$ отдельных компонентов.

Состав смеси, имеющий минимальную $T_{пл}$, называется **эвтектикой**.

Эвтектический сплав состоит из очень мелких кристаллов индивидуальных компонентов. Эвтектическую смесь образуют металлы, очень близкие по природе, но существенно отличающиеся по типу кристаллической решетки, например Pb–Sn, Pb–Sb, Cd–Bi, Sn–Zn. Эвтектические сплавы имеют высокую твердость и прочность.

При сильном взаимодействии между металлами образуются химические соединения, которые называются **интерметаллидами**. Свойства таких химических соединений существенно отличаются от свойств исходных металлов. Они характеризуются меньшей электро- и теплопроводностью, чем исходные компоненты. Некоторые интерметаллиды являются полупроводниками.

Примеры решения задач

Пример 1. Напишите уравнение реакции взаимодействия меди с концентрированной и разбавленной азотной кислотой.

Решение

Медь – малоактивный металл, ее электродный потенциал равен +0,34 В. Малоактивные металлы восстанавливают азот концентрированной азотной кислоты до NO_2 , а разбавленной – до NO . Следовательно, уравнения реакций меди с концентрированной и разбавленной азотной кислотой можно представить следующим образом:

- $\text{Cu} + \text{HNO}_3 \rightarrow \text{Cu}(\text{NO}_3)_2 + \text{NO}_2 + \text{H}_2\text{O}$ (концентрированная HNO_3);
- $\text{Cu} + \text{HNO}_3 \rightarrow \text{Cu}(\text{NO}_3)_2 + \text{NO} + \text{H}_2\text{O}$ (разбавленная HNO_3).

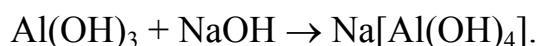
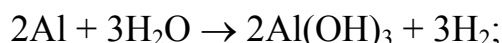
Пример 2. Почему алюминий вытесняет водород из воды только при добавлении щелочи? Напишите уравнения соответствующих реакций.

Решение

Реакция алюминия с водным раствором щелочи протекает в несколько стадий. Сначала гидроксид натрия растворяет оксидную пленку на поверхности алюминия с образованием гидроксоалюмината натрия:



Затем алюминий взаимодействует с водой, образуя гидроксид алюминия, который как амфотерный гидроксид взаимодействует со щелочью, образуя гидроксоалюминат натрия:



Вопросы и задания для самоконтроля

1. Каковы особенности электронного строения атомов металлов?
2. В чем заключается причина высокой теплопроводности и электропроводности металлов?
3. Какой критерий лежит в основе разделения металлов на легкие и тяжелые?
4. Напишите уравнения химических реакций взаимодействия Al и Zn с растворами кислот различной концентрации (HCl, H₂SO₄, HNO₃).
5. Какие металлы способны вытеснять водород из растворов кислот?
6. Напишите уравнения реакций взаимодействия меди и алюминия с концентрированной серной кислотой.
7. В чем состоят особенности электронного строения атомов *d*-элементов?
8. Что такое сплавы? Какие виды сплавов вам известны?
9. Каковы особенности эвтектического сплава?
10. Как основные свойства соединений металла зависят от степени его окисления?
11. Что такое фотоэлектрический эффект?

Заключение

Химия – это наука, изучающая процессы превращения веществ, сопровождающиеся изменением их состава и структуры, а также взаимные переходы между этими процессами и другими формами движения материи.

В учебном пособии рассматриваются наиболее общие законы химии и химические процессы: квантово-механическая модель атомов и Периодический закон Д. И. Менделеева, типы химической связи, энергетика и направление химических реакций, законы химической кинетики, химические процессы в растворах, основные положения электрохимических процессов, физико-химические свойства металлов.

Химия находится в непрерывном развитии: возникают новые научные направления на стыке естественных наук, синтезируются новые химические соединения с заданными свойствами (ионные сверхпроводники, полимерные проводники первого рода, катализаторы на основе наночастиц, электротехническая керамика и т. д.). Дальнейшее развитие химии приведет к открытию новых явлений, эффектов, процессов, продуктов.

Благодаря успехам химии развиваются такие отрасли промышленности, как производство полупроводниковой техники, электрохимическая обработка металлов, нано- и плазмохимические технологии, производство фарм-препаратов и др.

Не обходится без химии и решение глобальных экологических проблем: создание и совершенствование очистных сооружений, комплексная переработка природного сырья, а также промышленных и бытовых отходов, сохранение и приумножение таких условно возобновимых ресурсов, как чистая пресная вода, плодородные земли, чистый атмосферный воздух.

Понимание основных законов химии может оказать помощь как на бытовом уровне – при оценке поведения тех или иных химических веществ в различных объектах, так и на профессиональном уровне – при решении стоящих перед специалистом задач.

Библиографический список

1. *Ахметов Н. С.* Лабораторные и семинарские занятия по общей и неорганической химии: учебное пособие для вузов / Н. С. Ахметов. Москва: Высшая школа, 1999. 365 с.
2. *Ахметов Н. С.* Общая и неорганическая химия: учебник для вузов / Н. С. Ахметов. Москва: Высшая школа, 2006. 639 с.
3. *Гаршин А. П.* Общая и неорганическая химия в схемах, рисунках, таблицах, химических реакциях: учебное пособие / А. П. Гаршин. Санкт-Петербург: Питер, 2015. 304 с.
4. *Глинка Н. Л.* Задачи и упражнения по общей химии: учебное пособие для вузов / Н. Л. Глинка. Москва: Химия, 1998. 272 с.
5. *Глинка Н. Л.* Общая химия: учебник для академического бакалавриата по естественнонаучным направлениям и специальностям / Н. Л. Глинка. Москва: Юрайт, 2015. 900 с.
6. *Задачи и упражнения по общей химии* / под ред. Н. В. Коровина. Москва: Высшая школа, 2006. 249 с.
7. *Коржуков Н. Г.* Общая и неорганическая химия: учебное пособие / Н. Г. Коржуков. Москва: МИСиС: ИНФРА-М, 2004. 511 с.
8. *Коровин Н. В.* Общая химия: учебник для вузов / Н. В. Коровин. Москва: Высшая школа, 2007. 557 с.
9. *Общая химия: учебник для вузов* / Ю. А. Ершов [и др.]. Москва: Высшая школа, 2000. 559 с.
10. *Оганесян Э. Т.* Важнейшие понятия и термины в химии: справочное пособие / Э. Т. Оганесян. Москва: Высшая школа, 1993. 351 с.
11. *Свердлова Н. Д.* Общая и неорганическая химия. Экспериментальные задачи и упражнения: учебное пособие для вузов / Н. Д. Свердлова. Санкт-Петербург: Лань, 2013. 345 с.
12. *Угай Я. А.* Общая и неорганическая химия: учебник для вузов / Я. А. Угай. Москва: Высшая школа, 2002. 527 с.
13. *Хомченко Г. П.* Неорганическая химия: учебник для вузов / Г. П. Хомченко, И. К. Цитович. Москва: Высшая школа, 1998. 445 с.