

Б4(075.8)

К786



# **КРАТКИЙ КУРС ХИМИИ**

---

**Учебно-методическое пособие  
для студентов инженерно-технических  
специальностей заочной формы обучения**

**Тольятти 2008**

**ФЕДЕРАЛЬНОЕ АГЕНТСТВО ПО ОБРАЗОВАНИЮ**

**Тольяттинский государственный университет**

**Кафедра «Механика и инженерная защита окружающей среды»**

**КРАТКИЙ КУРС ХИМИИ**

Учебно-методическое пособие  
для студентов заочной формы обучения

Тольятти 2008

УДК 546  
ББК 24.1  
К78

Рецензент:  
д-р хим. наук, профессор  
Тольяттинского государственного университета *Г.И. Остапенко*.

К78 Краткий курс химии : учеб.-метод. пособие для студентов заочной формы обучения / сост. М.А. Трошина. – Тольятти : ТГУ, 2008. – 95 с.

Учебно-методическое пособие представляет собой руководство по теоретической части курса химии. Приведены программа курса химии, кратко раскрыты основные разделы и рассмотрены примеры решения задач по этим разделам.

Для студентов заочной формы обучения инженерно-технических (нехимических) специальностей вузов.

Рекомендовано к изданию методической комиссией автомеханического института Тольяттинского государственного университета.

© Тольяттинский государственный университет, 2008  
© М.А. Трошина, составление, 2008

## Введение

Химия – наука, изучающая вещества, их свойства, строение и взаимные превращения. Она представляет собой обширную систему знаний о зависимости свойств веществ от их состава и строения, о влиянии условий на возможность и скорость их взаимодействия, о процессах, возникающих при прохождении электрического тока под действием света и радиации, а также о процессах, протекающих в неорганических, органических, коллоидных системах, живых организмах, в земной коре, космосе и др. Современная химия – это комплекс научных дисциплин: неорганической, органической, аналитической, физической, коллоидной, квантовой химии, электрохимии, геохимии, кристаллохимии, биохимии, фотохимии, космохимии, радиационной и радиохимии, лазерной химии и др.

Фундамент химической науки – общая химия, которая исследует основные законы и формулирует понятия химических процессов и явлений, показывает логические связи между различными областями знаний о веществах и их превращениях, позволяет ориентироваться в многообразном мире современной химии. Понимание основных химических концепций необходимо во всех областях науки, техники и технологии, поскольку почти вся практическая деятельность человечества связана с применением тех или иных веществ.

Основной вид учебных занятий студентов, обучающихся по заочной форме, – самостоятельное изучение материала, предполагающее изучение теоретического материала по учебникам и методическим пособиям, выполнение лабораторных работ и оформление отчетов по ним, написание контрольной работы (для студентов большинства специальностей), индивидуальные устные или письменные консультации по курсу, посещение установочных лекций по расписанию.

Итоговой формой контроля является экзамен (или зачет).

**Работа с учебником.** После ознакомления с программой курса рекомендуется изучать курс последовательно по темам. При первом чтении раздела следует обратить внимание на общие представления, которые углубляются при повторном чтении. Особо следует выделить математические закономерности и физический смысл уравнений. Полезно при этом кратко конспектировать проработанный материал. Изучение раздела следует сопровождать выполнением упражнений и решением задач.

**Лабораторные работы.** Кроме освоения некоторых простых методов химического эксперимента, выполнение лабораторных работ способствует более прочному усвоению теоретических положений курса химии. Лабораторные работы проводятся в лабораториях кафедры по соответствующим методическим пособиям. Оформление отчетов по

лабораторным работам должно быть полным, аккуратным, содержать цель работы, краткое описание эксперимента, необходимые графики, расчеты, выводы.

**Контрольная работа.** Каждый студент выполняет вариант контрольных заданий, обозначенный двумя последними цифрами номера студенческого билета или зачетной книжки. К решению задач контрольной работы следует приступать только после изучения соответствующего им раздела теоретического курса. При оформлении контрольной работы необходимо соблюдать следующие правила:

- на титульном листе обязательно указать наименование дисциплины, фамилию и инициалы студента, номер студенческого билета;
- переписать формулировку вопросов контрольных заданий полностью, без сокращений и искажений;
- ответы на вопросы должны быть полными, развернутыми, а при необходимости подкрепляться формулами, уравнениями реакций, схемами;
- оформление работы должно быть аккуратным и иметь поля для замечаний и пометок преподавателя;
- если работа не зачтена, следует сделать работу над ошибками в первоначальной работе.

**Консультации.** Если у студента возникают трудности с изучением курса, можно получить у преподавателя устные или письменные консультации по курсу или контрольной работе в дни заочника.

**Лекции.** Лекции читаются по наиболее важным и трудным разделам курса.

**Экзамен (зачет).** К сдаче экзамена допускаются студенты, которые выполнили контрольную работу и лабораторный практикум.

## ПРОГРАММА КУРСА

**Введение.** Химия как раздел естествознания. Предмет химии и ее связь со специальными и общетеоретическими дисциплинами. Химия и проблемы экологии. Основные законы химии. Атомно-молекулярное учение.

**Строение атомов.** Основные сведения о строении атомов. Теория Бора. элементы квантовой механики атомов. Квантово-механическое объяснение строения атома водорода. Понятие об атомных орбиталях. Квантовые числа. Электронная конфигурация многоэлектронных атомов. Периодический закон и периодическая таблица элементов Д.И. Менделеева. Периодическое изменение свойств химических элементов. Энергия ионизации, сродство к электрону, электроотрицательность элементов.

**Химическая связь.** Образование молекул из атомов. Понятие о химической связи. Способы образования ковалентной связи. Виды и свойства химической связи. Методы валентных связей и молекулярных орбиталей. Гибридизация орбиталей и геометрия молекул. Основные характеристики состояния атомов в соединениях: валентность, степень окисления.

**Конденсированное состояние вещества.** Агрегация молекул в жидком и твердом состояниях. Межмолекулярное взаимодействие. Силы Ван-дер-Ваальса и Лондона. Водородная связь. Особенности жидкого состояния вещества. Ближний порядок связей. Кристаллические и аморфные твердые тела. Типы кристаллических решеток. Взаимодействие в кристаллических телах. Особенности свойств поверхности жидких и твердых тел.

**Термодинамика химических процессов.** Основные понятия и величины химической термодинамики: система, фаза, параметры и функции состояния. Энергетические эффекты химических реакций. Внутренняя энергия и энтальпия. Законы термодинамики, термохимические расчеты. Стандартные энтальпии образования и сгорания веществ. Энтропия и ее изменение в химических процессах и фазовых переходах. Свободная энергия и ее изменение в химических процессах. Самопроизвольное протекание процесса.

**Химическая кинетика и равновесие.** Скорость гомогенных и гетерогенных химических реакций. Простые и сложные реакции. Понятие о лимитирующей стадии химической реакции. Закон действующих масс. Константа скорости реакции. Особенности кинетики гетерогенных реакций. Зависимость скорости реакции от температуры. Правило Вант-Гоффа, уравнение Аррениуса. Физический смысл энергии активации реакции. Обратимые химические реакции. Химическое равновесие.

весе. Константа равновесия. Основные факторы, определяющие направление реакций и химическое равновесие. Принцип Ле Шателье. Гомогенный и гетерогенный катализ. Цепные реакции, фотохимические реакции, применение их в различных технологиях.

**Растворы и другие дисперсные системы.** Общие понятия о дисперсных системах. Классификация дисперсных систем. Жидкие и твердые растворы. Растворимость. Изменение энтальпии и энтропии при растворении. Тепловые эффекты при растворении. Зависимость растворимости от температуры и давления. Способы выражения концентрации веществ в растворах. Особенности воды как растворителя. Теория электролитической диссоциации. Степень и константа диссоциации. Сильные и слабые электролиты. Закон разведения Оствальда. Направление ионообменных реакций в растворах электролитов. Ионное произведение воды. Водородный показатель. Гидролиз солей. Производство растворимости. Особенности растворов сильных электролитов. Амфотерные электролиты. Теории кислот и оснований. Основные законы, описывающие свойства растворов. Давление насыщенного пара растворов, температуры фазовых переходов, осмотическое давление в растворах электролитов и неэлектролитов. Понятие о физико-химическом методе анализа твердых растворов. Диаграммы состояния. Грубодисперсные и коллоидные растворы.

**Окислительно-восстановительные реакции.** Окислители и восстановители. Окислительно-восстановительные эквиваленты. Методы составления окислительно-восстановительных реакций.

**Электрохимические процессы.** Понятие об электродных потенциалах. Понятие о двойном электрическом слое. Стандартные потенциалы, стандартные электроды. Водородная шкала потенциалов. Равновесные электродные потенциалы. Кинетика электродных процессов. Поляризация и перенапряжение. Концентрационная и электрохимическая поляризация. Электролиз. Электролиз в расплавах и растворах электролитов. Особенности. Порядок разрядки ионов на электродах. Потенциалы разложения и выделения веществ. Количественная характеристика процессов электролиза. Применение процессов электролиза в технике. Первичные гальванические элементы. Общая характеристика. Электродвижущая сила. Современные гальванические элементы. Аккумуляторы электрической энергии. Процессы разрядки, зарядка аккумуляторов. Топливные элементы. Электрохимические генераторы. Перспективы использования топливных элементов в технике. Коррозия. Основные виды коррозионных поражений. Классификация коррозионных процессов. Химическая коррозия. Особенности, влияние различных факторов на скорость коррозии. Газовая коррозия. Обезуглероживание сталей, водородное охрупчивание сталей. Электрохими-

ческая коррозия. Водородная и кислородная деполяризация. Влияние различных факторов на скорость электрохимической коррозии. Разновидности электрохимической коррозии. Основные методы защиты металлов от коррозии (подбор коррозионно-стойких материалов, легирование, нанесение покрытий, электрохимические методы, изменение свойств коррозионной среды, применение ингибиторов и т. п.).

**Общие свойства химических элементов.** S-, p-, d- и f-металлы. Физические свойства металлов: механические, тепловые, электрические и др. Химические свойства металлов. Взаимодействие с простыми окислителями, водными растворами кислот, щелочей, солей. Методы получения и очистки металлов. Металлы высокой степени очистки. Металлические сплавы – получение, особенности свойств, диаграммы состояния. Строение и свойства органических соединений. Номенклатура, изомерия органических соединений. Понятие об органических полимерах. Методы получения (полимеризация, поликонденсация). Особенности строения и свойства полимеров. Конструкционные пластмассы. Каучуки и резины. Химические волокна.



# 1. ОСНОВНЫЕ ПОНЯТИЯ И ЗАКОНЫ ХИМИИ. КЛАССЫ НЕОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

## 1.1. Основные понятия химии

Объектом изучения в химии является вещество — материальное образование, состоящее из элементарных частиц (протонов, нейтронов, электронов и др.). Индивидуальные вещества, характеризующиеся определенными свойствами, могут превращаться в другие соединения, состоящие из тех же частиц, посредством химических реакций, для осуществления которых часто требуются определенные условия. Химические реакции могут сопровождаться выделением или поглощением теплоты, изменением агрегатного состояния веществ, световыми эффектами и т. п. Химическая активность веществ зависит от природы соединений и условий протекания реакции.

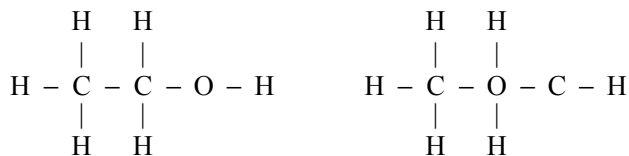
Чтобы ориентироваться в многообразии химических веществ и процессов, необходимо изучить основные понятия и законы химии.

**Молекула** — наименьшая частица индивидуального вещества, обладающая его свойствами и способная к самостоятельному существованию. Она состоит из атомов — наименьших частиц вещества, которые нельзя разделить на составные части химическим путем. **Атом** представляет собой электронейтральную систему, состоящую из положительно заряженного ядра и движущихся вокруг него отрицательно заряженных электронов. Совокупность атомов с одинаковым зарядом ядра называют **химическим элементом**. Каждый известный химический элемент имеет в Периодической системе химических элементов Д.И. Менделеева свой символ и порядковый номер, соответствующий заряду его ядра. В свободном состоянии химические элементы находятся в виде простых веществ.

**Простыми** называют вещества, состоящие из атомов одного элемента. Их обозначают химической формулой  $A_n$ , где  $A$  — символ химического элемента;  $n$  — число атомов в молекуле. Среди простых веществ выделяют **металлы**, составляющие большинство известных элементов, и **неметаллы** (H, B, C, Si, N, P, As, O, S, Se, Te, F, Cl, Br, I, At, He, Ne, Ar, Kr, Xe, Rn). Химические элементы могут существовать в виде нескольких простых веществ, различающихся по количественному составу или кристаллическому строению. Например, кислород существует в виде диоксида  $O_2$  (обычно называемого кислородом) и триоксида  $O_3$  (называемого озоном). Такое явление называют **аллотропией**, а различные виды одного и того же элемента — **аллотропными модификациями**.

**Сложные вещества**, или **химические соединения**, состоят из атомов двух и более элементов. Их химические формулы, записанные с помощью символов соответствующих элементов и числовых индексов, несут информацию о качественном и количественном составе соединения. Например,  $\text{H}_2\text{O}$  — формула воды, молекулы которой состоят из двух атомов водорода и одного атома кислорода.

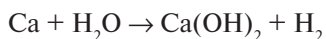
Химические формулы сложных веществ можно составить различными способами. Так, **эмпирическая формула**, рассчитанная на основании данных о массовых соотношениях элементов в соединении, отражает количественный состав молекулы, и, в частности, для этилового спирта может быть записана как  $\text{C}_2\text{H}_6\text{O}$ . Однако такая же эмпирическая формула может принадлежать и другому веществу, например,  $\text{C}_2\text{H}_6\text{O}$  соответствует диметиловому эфиру. Поэтому на основании дополнительных сведений эмпирические формулы уточняют, выделяя реально существующие фрагменты молекулы, и составляют **молекулярные формулы**. Для этилового спирта молекулярная формула записывается как  $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ , а для диметилового эфира —  $\text{CH}_3\text{OCH}_3$ . Чтобы показать взаимное расположение атомов в молекуле, используют **графические формулы**, в которых черточкой обозначают связь между атомами:



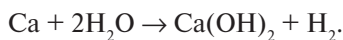
этиловый спирт

диметиловый эфир

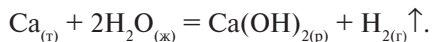
С помощью химических формул в компактной форме можно описать **химические реакции** — процессы взаимодействия веществ, приводящие к образованию новых соединений. Вещества, подвергающиеся превращению (изменению химического состава), называют **реагентами** (исходными веществами), а образующиеся вещества — **продуктами реакции**. Условная запись с использованием символов элементов и формул соединений — это **схема химической реакции**. Схему реакции, в которой указано относительное количество реагентов и продуктов реакции, называют **уравнением химической реакции**. Коэффициенты перед формулами веществ в химических реакциях называют **стехиометрическими коэффициентами**. Например, взаимодействие кальция с водой приводит к образованию гидроксида кальция и выделению водорода. Этот процесс можно записать в виде схемы химической реакции:



или химического уравнения:



При этом часто буквенными индексами указывают физические состояния реагентов и продуктов: т – твердое, ж – жидкое, г – газообразное, р – растворенное, а вертикальными стрелками – выпадение осадков и выделение газов:



В настоящее время известно более 10 миллионов различных веществ. Классификация их, то есть объединение в группы или классы, обладающие сходными свойствами, позволяет систематизировать знания о веществах и облегчает их изучение. Знание того, к какому классу принадлежит то или иное вещество, позволяет прогнозировать его физические и химические свойства.

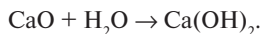
## 1.2. Классы неорганических соединений

Сложные вещества делят на две группы: *органические* и *неорганические*. К органическим веществам относят большинство соединений углерода, за исключением его оксидов, солей угольной кислоты и некоторых других. Все остальные вещества – неорганические. Сложные неорганические вещества делят на 4 класса: *оксиды*, *основания*, *кислоты* и *основания (гидроксиды)*.

*Оксиды* – сложные вещества, молекулы которых состоят из атомов двух элементов, один из которых кислород. Валентность кислорода в оксиде равна двум. Название оксидов строится следующим образом: к слову *оксид* добавляется название элемента с указанием его степени окисления, если она не постоянна. Например, CaO – оксид кальция, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> – оксид железа (III), NO<sub>2</sub> – оксид азота (IV).

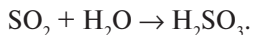
Оксиды делятся на *солеобразующие* и *несолеобразующие*. Представителей последних немного (CO, NO и др.), они не образуют солей ни с щелочами, ни с кислотами. Солеобразующие оксиды по химическим свойствам делятся на *основные*, *кислотные* и *амфотерные*.

К основным оксидам относятся оксиды щелочных и щелочно-земельных металлов, а также оксиды металлов со степенью окисления не выше +3 (CuO, Ag<sub>2</sub>O, FeO и др.). Многие из них взаимодействуют с водой с образованием оснований:

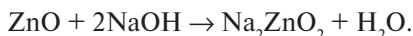
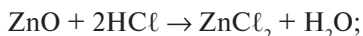


Кислотные оксиды образованы неметаллами (CO<sub>2</sub>, SO<sub>3</sub> и др.), а также металлами со степенью окисления +5, +6, +7 (CrO<sub>3</sub>, Mn<sub>2</sub>O<sub>7</sub> и др.). Большинство из них непосредственно взаимодействует с водой с обра-

зованием кислот:



Амфотерные оксиды образованы металлами со степенью окисления +3, +4, иногда +2 (BeO, ZnO, Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> и др.). С водой амфотерные оксиды не взаимодействуют, но для них характерны реакции с кислотами и щелочами:

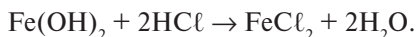


**Основания** – сложные вещества, при диссоциации которых в качестве анионов образуются гидроксид-ионы OH<sup>-</sup>. Названия оснований составляют из слова *гидроксид* и названия соответствующего катиона с указанием его степени окисления, если она переменна. Например, NH<sub>4</sub>OH – гидроксид аммония, Fe(OH)<sub>2</sub> – гидроксид железа (II), Fe(OH)<sub>3</sub> – гидроксид железа (III).

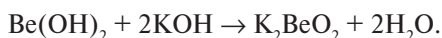
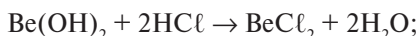
По кислотности (количеству гидроксогрупп) основания бывают *одноосновными* (NaOH и др.) и *полиосновными* (двухосновное Mg(OH)<sub>2</sub>, трехосновное Al(OH)<sub>3</sub> и т. д.).

По растворимости различают *растворимые в воде* основания или *щелочи*, образуемые щелочными и щелочно-земельными металлами (NaOH, KOH, RbOH, CsOH, Sr(OH)<sub>2</sub> и Ba(OH)<sub>2</sub>), и *нерастворимые в воде* основания (Cu(OH)<sub>2</sub>, Be(OH)<sub>2</sub> и др.).

Все основания взаимодействуют с растворами кислот, образуя соли:



Амфотерные основания взаимодействуют с растворами как кислот, так и щелочей:



**Кислоты** – сложные вещества, при диссоциации которых в качестве катионов образуются ионы водорода H<sup>+</sup>.

По основности (количеству ионов водорода) различают *одноосновные* (HCl и др.) и *полиосновные* (двухосновная H<sub>2</sub>S, трехосновная H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> и т. д.) кислоты.

По содержанию кислорода бывают *бескислородные* кислоты (HCl, HCN и др.) и *кислородсодержащие* (HNO<sub>3</sub>, H<sub>2</sub>SO<sub>3</sub> и др.).

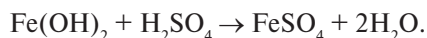
Номенклатура кислот и кислотных остатков приведена в прил. 1. Названия кислородсодержащих кислот, в которых степень окисления кислотообразующего элемента равна номеру группы в периодической системе, образуются от названия элемента с добавлением суффиксов -

*и-*, *-ов-* или *-ев-*, окончания *-ая* и слова *кислота*. Например,  $\text{HNO}_3$  – азотная кислота,  $\text{H}_3\text{AsO}_4$  – мышьяковая кислота,  $\text{H}_2\text{SiO}_3$  – кремниевая кислота. В порядке понижения степени окисления кислотообразующего элемента окончание названия кислоты меняется на *-оватая*, *-истая*, *-оватистая*. Например,  $\text{HClO}_4$  – хлорная кислота,  $\text{HClO}_3$  – хлорноватая кислота,  $\text{HClO}_2$  – хлористая кислота,  $\text{HClO}$  – хлорноватистая кислота. Если элемент, проявляя одну и ту же степень окисления, образует несколько кислородсодержащих кислот, то к названию кислоты с большим содержанием атомов кислорода добавляют префикс *орто-*, а с меньшим – *мета-*. Например,  $\text{H}_3\text{PO}_4$  – ортофосфорная кислота,  $\text{HPO}_3$  – метафосфорная кислота. В названиях бескислородных кислот к наименованию элемента добавляют суффикс *-о-* и слово *водородная*. Например,  $\text{HCl}$  – хлороводородная,  $\text{H}_2\text{S}$  – сероводородная.

*Соли* – сложные вещества, при диссоциации которых образуются катионы металлов (или аммония  $\text{NH}_4^+$ ) и анионы кислотных остатков.

В зависимости от состава соли бывают:

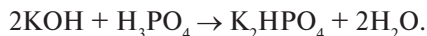
– *средние* – продукты полного замещения ионов водорода в кислоте ионами металлов (или аммония) или продукты полного замещения гидроксогрупп основания кислотными остатками:



Названия средних солей составляют из названия аниона (табл. 1) в именительном падеже и названия катиона в родительном падеже с указанием валентности, если она переменна. Например,  $\text{KNO}_3$  – нитрат калия,  $\text{FeSO}_4$  – сульфат железа (II). Диссоциация средних солей описывается уравнением:



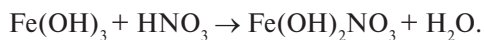
– *кислые* – продукты неполного замещения ионов водорода полиосновных кислот ионами металлов (или аммония):



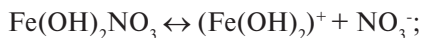
Названия кислых солей составляют из названия аниона (табл. 1) в именительном падеже с добавлением приставки *гидро-* и, при необходимости, соответствующего числительного, а также названия катиона в родительном падеже с указанием валентности, если она переменна. Например,  $\text{K}_2\text{HPO}_4$  – гидроортофосфат калия,  $\text{KH}_2\text{PO}_4$  – дигидроортофосфат калия. Уравнение диссоциации кислых солей:



– *основные* – продукты неполного замещения гидроксогрупп поликислотных оснований кислотными остатками:



Названия основных солей составляют из названия аниона (табл. 1) в именительном падеже и названия катиона в родительном падеже с указанием валентности, если она переменна, с добавлением приставки *гидроксо-* и, при необходимости, соответствующего числительного. Например,  $\text{Fe}(\text{OH})_2\text{NO}_3$  – нитрат *дигидроксо*железа (III),  $\text{MgOHCl}$  – хлорид *гидроксо*магния. Уравнение диссоциации основных солей



- *смешанные* – образованы двумя металлами и одним кислотным остатком ( $\text{KAl}(\text{SO}_4)_2$  – сульфат алюминия-калия);
- *двойные* – образованы одним металлом и двумя кислотными остатками ( $\text{CaClOCl}$  – хлоридгипохлорит кальция).

Некоторые химические свойства основных классов неорганических соединений представлены в табл. 1.

Таблица 1

Некоторые химические свойства оксидов, кислот, оснований, солей

	Металл	Основной оксид	Основание	Соль
Неметалл	$\text{Zn} + \text{Cl}_2 \rightarrow \text{ZnCl}_2$	$\text{CuO} + \text{H}_2 \rightarrow \text{Cu} + \text{H}_2\text{O}$	$2\text{KOH} + \text{Cl}_2 \rightarrow \text{KCl} + \text{KClO} + \text{H}_2\text{O}$	$2\text{KBr} + \text{Cl}_2 \rightarrow 2\text{KCl} + \text{Br}_2$
Кислотный оксид	–	$\text{CaO} + \text{SiO}_2 \rightarrow \text{CaSiO}_3$	$\text{Ba}(\text{OH})_2 + \text{CO}_2 \rightarrow \text{BaCO}_3 + \text{H}_2\text{O}$	$\text{CaCO}_3 + \text{SiO}_2 \rightarrow \text{CaSiO}_3 + \text{CO}_2$
Кислота	$\text{Zn} + 2\text{HCl} \rightarrow \text{ZnCl}_2 + \text{H}_2$	$\text{CaO} + 2\text{HCl} \rightarrow \text{CaCl}_2 + \text{H}_2\text{O}$	$\text{KOH} + \text{HCl} \rightarrow \text{KCl} + \text{H}_2\text{O}$	$\text{AgNO}_3 + \text{HCl} \rightarrow \text{AgCl} + \text{HNO}_3$
Соль	$\text{Zn} + \text{CuCl}_2 \rightarrow \text{ZnCl}_2 + \text{Cu}$	–	$\text{ZnCl}_2 + \text{KOH} \rightarrow \text{Zn}(\text{OH})_2 + 2\text{KCl}$	$\text{CaCl}_2 + \text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow \text{CaSO}_4 + 2\text{HCl}$

### 1.3. Стехиометрические законы

Раздел химии, в котором рассматривают количественные соотношения между реагентами и продуктами реакций, а также количественный состав веществ, называют *стехиометрией*. Она базируется на законах, обусловленных строением вещества. Именно определение массовых соотношений элементов в соединениях и веществ в химических реакциях привело к открытию Периодического закона химических элементов Д.И. Менделеева и созданию атомно-молекулярной теории строения вещества. Стехиометрия имеет фундаментальное значение, так как является основой количественного анализа, позволяет вычис-

лить расход реагентов, выход продуктов и эффективность химических процессов. В стехиометрии используют следующие понятия:

– **формульная единица вещества** – реально существующие частицы: ато-

мы (S, C, Fe), молекулы ( $H_2O$ ,  $CO_2$ ), ионы ( $Ca^{2+}$ ,  $CO_3^{2-}$ ) и др.;

– **моль  $n$**  – количество вещества, содержащее столько формульных единиц, сколько атомов содержится в 0,012 кг изотопа углерода  $^{12}_6C$ ;

– **постоянная Авогадро  $N_A$**  – число частиц в 1 моль любого вещества ( $N_A \approx 6,022 \times 10^{23}$  моль $^{-1}$ );

– **молярная масса  $M$ , г/моль** – масса 1 моль вещества. Молярная масса численно совпадает с массами атомов и молекул, выраженными в атомных единицах массы. Число молей вещества в определенной массе определяют из соотношения

$$n = \frac{m}{M};$$

– **молярный объем  $V_M$ , л/моль** – объем 1 моль газа. Число молей газа в определенном объеме определяют из соотношения

$$n = \frac{V}{V_M};$$

– **химический эквивалент  $\mathcal{E}$ , моль** – это количество вещества, которое может замещать, присоединять, высвобождать или быть эквивалентно одному молю одновалентных ионов в кислотно-основных, ионообменных реакциях или одному электрону в окислительно-восстановительных реакциях. Для простых веществ эквивалент находят из соотношения

$$\mathcal{E} = \frac{1}{B \cdot x},$$

где  $B$  – валентность элемента,  $x$  – количества атомов элемента в соединении.

Например,  $\mathcal{E}_{Ca} = \frac{1}{2 \cdot 1} = \frac{1}{2}$  моль,  $\mathcal{E}_{O_2} = \frac{1}{2 \cdot 2} = \frac{1}{4}$  моль. Эквивалент

сложных веществ находят либо по валентности и количеству катионов в соединении, либо по валентности и количеству анионов из соотношения

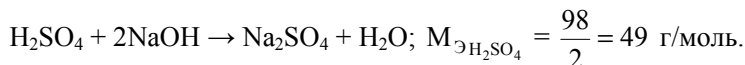
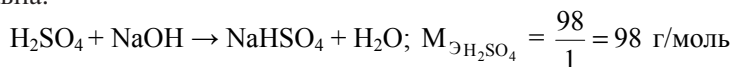
$$\mathcal{E} = \frac{1}{B_{kat} \cdot x_{kat}} = \frac{1}{B_{an} \cdot x_{an}}.$$

Например,

$$\mathcal{E}_{\text{K}_2\text{O}} = \frac{1}{\text{V}_{\text{K}^+} \cdot n_{\text{K}^+}} = \frac{1}{1 \cdot 2} = \frac{1}{2} \text{ моль}, \quad \mathcal{E}_{\text{H}_3\text{PO}_4} = \frac{1}{\text{V}_{\text{H}^+} \cdot n_{\text{H}^+}} = \frac{1}{1 \cdot 3} = \frac{1}{3} \text{ моль};$$

- **молярная масса химического эквивалента вещества**  $M_{\mathcal{E}}$ , г/моль – масса 1 моль химического эквивалента вещества, связана с молярной массой вещества соотношением:  $M_{\mathcal{E}} = M \times \mathcal{E}$ .

Следует помнить, что в конкретных реакциях молярные массы эквивалентов одного и того же вещества могут быть различными. Например, молярная масса эквивалента серной кислоты в реакциях будет равна:



Таким образом, молярная масса эквивалента вещества не является постоянной величиной, а определяется в конкретной химической реакции;

- **молярный объем химического эквивалента вещества**  $V_{\mathcal{E}}$ , л/моль – объем 1 моль химического эквивалента газа, связан с молярным объемом соотношением:  $V_{\mathcal{E}} = V_M \times \mathcal{E}$ .

Теоретической базой количественных расчетов химических реакций являются **стехиометрические законы**:

- **закон сохранения массы** (М.В. Ломоносов, 1756; А. Лавуазье, 1777): масса веществ, вступивших в химическую реакцию, равна массе продуктов реакции;
- **закон постоянства состава** (Ж. Пруст, 1797): всякое чистое вещество независимо от способа его получения, имеет постоянный качественный и количественный состав;
- **закон кратных отношений** (Дж. Дальтон, 1803): если два элемента образуют между собой несколько молекулярных соединений, то массовые количества одного элемента, приходящиеся на одно и то же массовое количество другого, соотносятся между собой как небольшие целые числа;
- **закон объемных отношений** (Ж. Гей-Люссак, 1808): объемы вступающих в химическую реакцию газов и газообразных продуктов реакции относятся друг к другу как небольшие целые числа;
- **закон Авогадро** (А. Авогадро, 1811): в равных объемах идеальных газов при одинаковых давлении и температуре содержится одинаковое число молекул. Согласно этому закону 1 моль идеального газа при нормальных



условиях (н.у.:  $T_0 = 273,15 \text{ К}$ ;  $P_0 = 101,3 \text{ кПа} = 1 \text{ атм} = 760 \text{ мм рт. ст.}$ )  
занимает объем  $V_M^0 = 22,4 \text{ л/моль}$ ;

– **уравнение Менделеева-Клапейрона:**

$$PV = \frac{m}{M}RT,$$

где  $P$  – давление, кПа; мм рт. ст.; атм.;  $V$  – объем, л;  $m$  – масса газа, г;  
 $M$  – молярная масса газа, г/моль;  $T$  – температура, К;  $R$  – универсальная газовая постоянная ( $R = 8,314 \text{ Дж/(моль}\times\text{К)} = 62,4 \text{ мм рт. ст.}\times\text{л/(моль}\times\text{К)} = 0,082 \text{ атм}\times\text{л/(моль}\times\text{К)}$ );

– **объединенный газовый закон** (Р. Бойль, 1662; Э. Мариотт, 1676; Ж. Гей-Люссак, 1802):

$$\frac{P_1 V_1}{T_1} = \frac{P_2 V_2}{T_2},$$

где  $P$ ,  $V$  и  $T$  – давление, объем и температура данного количества газа в состояниях 1 и 2 соответственно;

– **закон парциальных давлений** или **закон Дальтона** (Дж. Дальтон, 1801):  
общее давление смеси газов, химически не взаимодействующих между собой, равно сумме их парциальных давлений:

$$P = \sum_i p_i,$$

где **парциальное давление**  $p_i$  – давление  $i$ -го газа, входящего в состав смеси, которое создавал бы этот газ, если бы он один при той же температуре занимал объем, равный объему всей смеси;

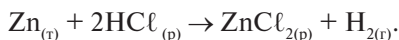
– **закон эквивалентов** (И. Рихтер, 1792): массы реагирующих веществ, пропорциональны их молярным массам эквивалентов:

$$\frac{m_1}{m_2} = \frac{m_{\text{Э}1}}{m_{\text{Э}2}} \quad \text{или} \quad \frac{V_1}{V_2} = \frac{V_{\text{Э}1}}{V_{\text{Э}2}}.$$

### Примеры решения задач

**Задача 1.1.** Определить массу цинка, вступившего во взаимодействие с 15 г соляной кислоты.

Составим уравнение реакции:



Определим число молей соляной кислоты, содержащейся в 15 г:

$$n_{\text{HCl}} = \frac{m_{\text{HCl}}}{M_{\text{HCl}}} = \frac{15}{1 + 35,5} = 0,41 \text{ моль}.$$

Согласно уравнению реакции с 1 молем цинка взаимодействуют 2 моля соляной кислоты, следовательно, с 0,41 молем соляной кислоты прореагирует  $\frac{0,4}{2} = 0,205$  молей цинка.

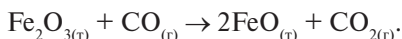
Определим массу 0,205 молей цинка:

$$m_{\text{Zn}} = n_{\text{Zn}} \cdot M_{\text{Zn}} = 0,205 \cdot 65 = 13,33 \text{ г.}$$

**Задача 1.2.** Определить массу оксида железа (II) и объем оксида углерода (IV), образующихся при взаимодействии 32 г оксида железа (III) и 5 л оксида углерода (II).

Условия реакции считать нормальными.

Составим уравнение реакции:



Определим число молей реагирующих веществ:

$$n_{\text{Fe}_2\text{O}_3} = \frac{m_{\text{Fe}_2\text{O}_3}}{M_{\text{Fe}_2\text{O}_3}} = \frac{32}{56 \cdot 2 + 16 \cdot 3} = \frac{32}{160} = 0,20 \text{ моль};$$

$$n_{\text{CO}} = \frac{V_{\text{CO}}^{\circ}}{V_{\text{MCO}}^{\circ}} = \frac{5}{22,4} = 0,22 \text{ моль.}$$

Согласно уравнению реакции с 1 молем  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  взаимодействует 1 моль  $\text{CO}$ , следовательно, с 0,20 молями  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  прореагирует 0,20 молей  $\text{CO}$ . Так как по условию число молей  $\text{CO}$  больше (0,22), чем необходимо (0,20), то  $\text{CO}$  взят в избытке и последующие расчеты производим по  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , то есть недостатоку.

По уравнению реакции определяем, что при взаимодействии 0,20 молей  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  с таким же количеством молей  $\text{CO}_2$  получим  $2 \times 0,20 = 0,40$  молей  $\text{FeO}$  и 0,20 молей  $\text{CO}_2$ .

Находим массу 0,40 молей  $\text{FeO}$ :

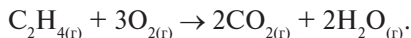
$$m_{\text{FeO}} = n_{\text{FeO}} \cdot M_{\text{FeO}} = 0,40 \cdot (56 + 16) = 28,80 \text{ г.}$$

Находим объем 0,20 молей  $\text{CO}_2$ :

$$V_{\text{CO}_2}^{\circ} = n_{\text{CO}_2} \cdot V_{\text{MCO}_2}^{\circ} = 0,20 \cdot 22,4 = 4,48 \text{ л.}$$

**Задача 1.3.** Определить объем воздуха, необходимый для окисления 100 л этилена (н.у.).

Составим уравнение реакции:



По закону объемных отношений 1 объем этилена окисляется 3 объемами кислорода, тогда для окисления 100 л этилена потребуется  $3 \times 100 = 300$  л кислорода. В воздухе содержится 21% кислорода, следовательно, объем воздуха составит  $\frac{300}{0,21} = 1428,57$  л.

**Задача 1.4.** Определить объем 40 г метана  $\text{CH}_4$  при температуре  $18^\circ\text{C}$  и давлении 1,2 атм.

Из уравнения Менделеева-Клапейрона выразим объем газа и подставим исходные данные для его определения:

$$V = \frac{mRT}{MP} = \frac{40 \cdot 0,082 \cdot (18 + 273)}{(12 + 1 \cdot 4) \cdot 1,2} = 49,71 \text{ л.}$$

**Задача 1.5.** Определить молярную массу эквивалента двухвалентного металла и металл, если на окисление 8,34 г этого металла израсходовано 0,68 л кислорода (н.у.).

По закону эквивалентов находим молярную массу эквивалента металла:

$$\frac{m_{\text{Me}}}{M_{\text{ЭMe}}} = \frac{V^{\circ} \text{O}_2}{V^{\circ} \text{ЭO}_2},$$

где  $V^{\circ} \text{ЭO}_2 = \frac{22,4}{2 \cdot 2} 5,6 \text{ л/моль}$ ;

$$M_{\text{ЭMe}} = \frac{m_{\text{Me}} V^{\circ} \text{ЭO}_2}{V^{\circ} \text{O}_2} = \frac{8,34 \cdot 5,6}{0,68} = 68,68 \text{ г/моль.}$$

Определим молярную массу металла:

$$M_{\text{Me}} = M_{\text{ЭMe}} \cdot \nu_{\text{Me}} = 68,68 \cdot 2 = 137,36 \text{ г/моль.}$$

По периодической таблице Менделеева определяем, что металл – барий.

## 2. СТРОЕНИЕ ВЕЩЕСТВА

### 2.1. Строение атомов

Современная теория строения атомов и молекул базируется на законах движения микрочастиц, т. е. объектов, обладающих очень малой массой. Эти законы были сформулированы в 1923-1927 гг. и привели к созданию новой науки – *квантовой механики*. Установлено, что поведение микрочастиц принципиально отличается от поведения макрообъектов, изучаемых классической физикой. Применение законов квантовой механики к химическим явлениям привело к созданию квантовой химии, которая является основой современной теории строения вещества и химической связи.

Квантовая механика базируется на трех основных положениях:

- энергетические изменения, происходящие в микросистемах, носят дискретный характер (принцип квантования энергии);
- поведение микрочастиц (в том числе и электронов) определяется двойственностью их природы (корпускулярно-волновой дуализм);
- законы микромира обусловлены статистическим (вероятностным) характером.

Для объяснения особенностей излучения нагретых тел М. Планк в 1900 году выдвинул предположение, что энергия излучается и поглощается не непрерывно, а дискретно отдельными порциями – квантами. Энергия  $E$  кванта зависит от частоты электромагнитного излучения  $\nu$ :

$$E = h\nu,$$

где  $h = 6,626 \times 10^{-34}$  Дж/Гц – постоянная Планка;  $\nu = c/\lambda$  ( $\lambda$  – длина волны излучения);  $c$  – скорость света.

*Корпускулярно-волновой дуализм* характеризует способность любого объекта проявлять одновременно волновые и материальные свойства. Двойственная природа микромира была впервые установлена для излучения. С одной стороны, для излучения характерны такие явления, как интерференция и дифракция, которые характеризуют его волновую природу. С другой стороны, излучение проявляет свойства частиц, о чем свидетельствует явление фотоэффекта. Эйнштейн предположил, что излучение испускается в виде частиц, названных фотонами или квантами.

В силу корпускулярной природы излучения фотоны должны обладать определенной массой. Масса покоя фотона равна нулю, а при движении фотон приобретает динамическую массу. Для вычисления этой массы Эйнштейн обосновал применение уравнения эквивалентности массы и энергии:

$$E = mc^2.$$

В то же время  $E = hv = h(c/\lambda)$ . Отсюда следует

$$\lambda = \frac{h}{mc} = \frac{h}{p},$$

где  $p = mc$  – импульс фотона.

Французский физик Л. де Бройль в 1923 году предположил, что двойственной природой обладает не только свет, но и любой материальный объект (в частности, электрон). Длина волны любого движущегося объекта

$$\lambda = \frac{h}{m\vartheta},$$

где  $m$  – масса частицы;  $\vartheta$  – скорость движения частицы;  $\lambda$  – длина волны объекта, называемая *длиной волны де Бройля*.

Из этого выражения следует, что чем меньше масса частицы, тем больше длина ее волны и тем значительнее проявляются ее волновые свойства.

В макромире волновые свойства не проявляются – перемещение тел хорошо описывается как движение частиц. Причина заключается в том, что постоянная Планка очень мала, поэтому длины волн оказываются соизмеримыми с размерами частиц только в микромире.

Волновые свойства микрочастиц выражаются также в ограниченности применения к ним некоторых понятий классической механики, а именно координаты и импульса. Например, один из способов наблюдения за объектом – воздействие на него электромагнитного излучения (свет, радиоволны) и регистрация отраженного сигнала, что широко используется в радиолокации, эхолокации. Причем чем сильнее воздействие на наблюдаемый объект, тем сильнее отраженный сигнал. Если ведется наблюдение за макрообъектами, то действие на них электромагнитного излучения не изменяет ни их положения, ни их скорости. В случае наблюдения за объектами микромира (например, электронами) ситуация выглядит иначе. При действии кванта света (фотона) на микрочастицу ее скорость не остается без изменения, что описывает *принципа неопределенности* (В. Гейзенберг, 1927): невозможно одновременно точно определить координаты микрочастицы и ее импульс. Следовательно, движение электрона можно описать, используя вероятностный подход, причем есть лишь определенная вероятность нахождения электрона в заданной области пространства.

Движущейся частице можно поставить в соответствие волновой процесс, который будет характеризоваться частотой  $\nu$  и волновой функцией  $\psi$  – величиной, определяющей волнообразно распространяю-

щееся возмущение. Квадрат абсолютной величины  $|\psi|^2$  характеризует вероятность нахождения частицы в данном месте пространства.

В соответствии с физическим смыслом волновая функция конечная, непрерывная и однозначная, а также обращается в нуль там, где частица не может находиться. Например, при рассмотрении движения электрона в атоме  $\psi$  становится равной нулю на бесконечно большом расстоянии от ядра. Конечность означает, что нигде  $\psi$  и ее квадрат  $|\psi|^2$  не могут стать бесконечно большими. Однозначность соответствует тому, что вероятность нахождения частицы в данном единичном объеме всегда строго определенная. Непрерывность функции означает, что нет такого элемента объема, где нельзя определить вероятность нахождения частицы.

Таким образом, согласно представлениям квантовой механики, вероятность пребывания электрона в различных областях пространства неодинакова. Современным представлениям отвечает понятие об *электронном облаке*, представляющем собой определенное распределение отрицательного заряда, плотность которого в различных точках определяется  $|\psi|^2$ . В научной литературе используют понятие «*орбиталь*». *Атомная орбиталь* – геометрический образ одноэлектронной волновой функции  $\psi$ , ограничивающий область пространства, в которой вероятность нахождения электрона составляет 90...99%. Иногда орбиталью называют граничную поверхность этой области, а на рисунках, как правило, изображают сечение этой области плоскостью, проходящей через начало координат и лежащей в плоскости рисунка. В начало координат помещают центр ядра атома.

Состояние электрона в атоме характеризуют четыремь квантовыми числами, каждое из которых связано с определенными свойствами электрона.

*Главное квантовое число  $n$*  может принимать целочисленные значения от 1 до  $\infty$  и определяет номер энергетического уровня, размеры атомных орбиталей, число подуровней данного энергетического уровня (первый уровень состоит из одного подуровня, второй – из двух, третий – из трех и т. д.). В Периодической системе элементов максимальному значению главного квантового числа соответствует номер периода.

*Орбитальное квантовое число  $l$*  характеризует энергетический подуровень, энергию и форму орбиталей; может принимать значения 0, 1, 2, ...,  $(n - 1)$ .

Каждому значению главного квантового числа соответствует  $n$  значений орбитального квантового числа  $l$  (табл. 2). Например, если  $n = 1$ , то  $l$  принимает только одно значение ( $l = 0$ ), при  $n = 2$  – два значения: 0 и 1 и т. д. Каждому численному значению  $l$  соответствует определенная геометрическая форма орбиталей и приписывается буквенное

обозначение. Первые четыре буквы обозначения имеют историческое происхождение и связаны с характером спектральных линий,  $s$ ,  $p$ ,  $d$ ,  $f$  – первые буквы английских слов, использованных для названия спектральных линий: **sharp** (резкий), **principal** (главный), **diffuse** (диффузный), **fundamental** (основной). Обозначения других орбиталей приведены в алфавитном порядке:  $g$ ,  $h$ , ...

Таблица 2

Значения главного и орбитального квантовых чисел

Орбитальное квантовое число $l$	Главное квантовое число $n$														
	1		2		3			4			5				
Значение	0	0	1	0	1	2	0	1	2	3	0	1	2	3	4
Буквенное обозначение	s	s	p	s	p	d	s	p	d	f	s	p	d	f	g

Обозначение любого подуровня определяется двумя квантовыми числами – главным (при записи указывается численное значение) и орбитальным (при записи указывается буквенное обозначение). Например, энергетический подуровень, для которого  $n = 2$  и  $l = 1$ , следует обозначить так:  $2p$ -подуровень. Все орбитали с одинаковым значением  $l$  имеют одинаковую геометрическую форму и в зависимости от значений главного квантового числа различаются размерами. Например, все орбитали, для которых  $l = 0$  ( $s$ -орбитали) являются сферически симметричными, различаются размерами в зависимости от значения главного квантового числа. Чем выше значение  $n$ , тем больше размеры орбиталей.

**Магнитное квантовое число  $m_l$**  характеризует ориентацию атомной орбитали в пространстве и принимает отрицательные и положительные значения  $l$ , включая нуль:  $m_l = -l, -(l - 1), \dots, 0, \dots, (l - 1), l$ . Общее число значений магнитного квантового числа для данного подуровня равно  $2l + 1$ , т. е. общему числу орбиталей на данном подуровне.

Орбитальному квантовому числу  $l = 0$  отвечает единственное значение магнитного квантового числа  $m_l = 0$ . Эти значения  $l$  и  $m_l$  характеризуют все  $s$ -орбитали, которые имеют форму сферы. Так как в этом случае магнитное квантовое число принимает только одно значение, то каждый  $s$ -подуровень состоит только из одной орбитали. При  $l = 1$  орбитали  $p$ -подуровня имеют форму гантелей (объемные восьмерки), магнитное квантовое число принимает следующие значения:  $m_l = -1, 0, +1$ . Следовательно,  $p$ -подуровень состоит из трех атомных орбиталей, которые располагаются вдоль осей координат, их обозначают  $p_x, p_y, p_z$  соответственно (рис. 1). Для  $d$ -подуровня  $l = 2$ ,  $m_l = -2, -1, 0, +1, +2$  (5 значений), и любой  $d$ -подуровень состоит из пяти орбиталей, которые определенным образом расположены в пространстве (рис. 2), и обозначаются  $d_{xy}, d_{xz}, d_{yz}, d_{x^2-y^2}, d_{z^2}$  соответственно. Четыре из пяти  $d$ -орбиталей имеют фор-

му четырехлепестковых розеток, каждая из которых образована двумя гантелями, пятая атомная орбиталь представляет собой гантель с тором в экваториальной плоскости ( $d_{z^2}$ -орбиталь) и расположена вдоль оси  $z$ . Лепестки орбитали  $d_{x^2-y^2}$  расположены вдоль осей  $x$  и  $y$ . Лепестки орбиталей  $d_{xy}$ ,  $d_{xz}$ ,  $d_{yz}$  расположены симметрично между соответствующими осями.

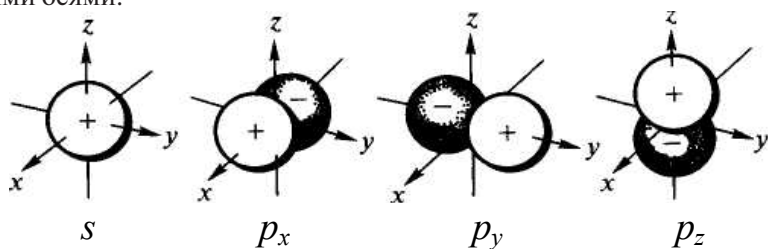


Рис. 1. Пространственная форма  $s$ - и  $p$ -атомных орбиталей

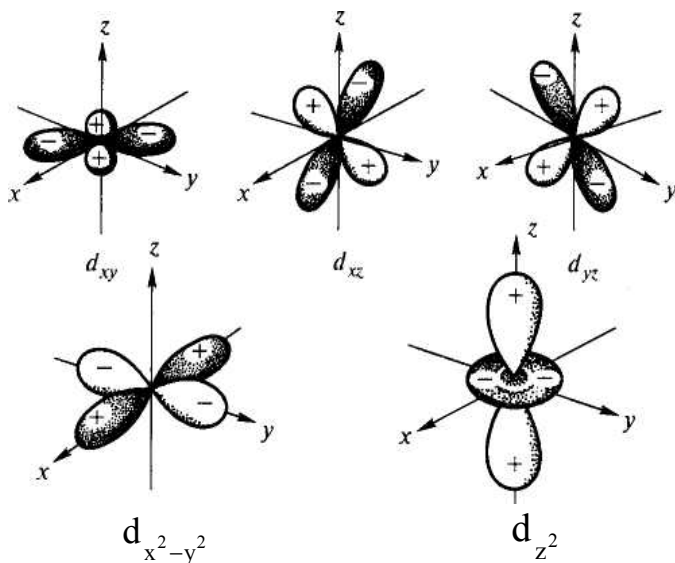


Рис. 2. Пространственная форма  $d$ -орбиталей

Четвертый энергетический уровень состоит из четырех подуровней —  $s$ ,  $p$ ,  $d$  и  $f$ . Первые три из них аналогичны описанным выше, а четвертый  $f$ -подуровень состоит из семи атомных орбиталей, пространственная форма которых достаточно сложна и в данном разделе не рассматривается.



С. Гаудсмит и Дж. Уленбек для объяснения некоторых тонких эффектов в спектре атома водорода в 1925 году выдвинули гипотезу о наличии собственного момента импульса электрона, который назвали **спином**. Спин нельзя выразить через координаты и импульсы, у него нет аналога в классической механике. Спиновое число  $s$  электрона принимает только одно значение, равное  $1/2$ . Проекция вектора спина на определенное направление внешнего поля (например, на ось  $z$ ) определяется **спиновым квантовым числом  $m_s$** , которое может принимать два значения:  $m_s = \pm 1/2$ . Схематически электроны, имеющие разнонаправленные (антипараллельные) спины, обозначаются  $\uparrow$  или  $\downarrow$ .

Символическим отображением электронного строения атома является его электронная конфигурация, показывающая распределение электронов по уровням, подуровням и атомным орбиталям. **Энергетический подуровень** — это группа орбиталей, имеющих одинаковое значение орбитального квантового числа. **Энергетический уровень** — это совокупность всех орбиталей с одинаковым значением главного квантового числа.

Последовательность заполнения электронами подуровней в многоэлектронных атомах определяется принципом наименьшей энергии, принципом Паули и правилом Хунда.

**Принцип наименьшей энергии:** заполнение электронами атомных орбиталей происходит в порядке возрастания их энергии. Порядок возрастания энергии атомных орбиталей в сложных атомах описывается **правилом  $(n + l)$**  (или **правилом Клечковского**): энергия атомных орбиталей возрастает в соответствии с увеличением суммы  $n + l$  главного и орбитального квантовых чисел; при одинаковом значении суммы энергия меньше у атомной орбитали с меньшим значением главного квантового числа.

Последовательность атомных орбиталей в порядке возрастания их энергии имеет вид

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

Согласно **принципу Паули** в атоме не может быть двух электронов с одинаковым набором четырех квантовых чисел. Таким образом, на одной орбитали могут находиться только два электрона с противоположными по знаку значениями спинового квантового числа, т.е. максимальное количество электронов на  $s$ -орбитали — 2, на  $p$ -орбитали — 6, на  $d$ -орбитали — 10, на  $f$ -орбитали — 14. Два электрона, находящиеся на одной орбитали и имеющие одинаковые значения квантовых чисел  $n$ ,  $l$ ,  $m_l$ , но различные значения спинового квантового числа  $m_s$ , называют **спаренными**.

**Правило Хунда** определяет последовательность заполнения атомных орбиталей электронами в пределах одного подуровня: при данном значении квантового числа  $l$  в основном состоянии электроны располагаются таким образом, что значение суммарного спина атома максимально. Это означает, что на подуровне должно быть максимально возможное число неспаренных электронов.

Распределение электронов по различным атомным орбиталям называют **электронной конфигурацией атома**. Электронная конфигурация с наименьшей энергией соответствует **основному состоянию** атома, остальные конфигурации относятся к **возбужденным состояниям**.

Электронную конфигурацию атома изображают двумя способами – в виде электронных формул и электронографических диаграмм. При написании электронных формул используют главное и орбитальное квантовые числа. Подуровень обозначают с помощью главного квантового числа (цифрой) и орбитального квантового числа (соответствующей буквой). Число электронов на подуровне характеризует верхний индекс. Например, для основного состояния атома водорода электронная формула:  $1s^1$ .

Более полно строение электронных уровней можно описать с помощью электронографических диаграмм, где распределение электронов по подуровням представляют в виде квантовых ячеек. Орбиталь в этом случае принято условно изображать квадратом, около которого проставлено обозначение подуровня. Подуровни на каждом уровне должны быть немного смещены по высоте, так как их энергия несколько различается. Электроны обозначают стрелками или в зависимости от знака спинового квантового числа. Электронографическая диаграмма атома водорода:



Принцип построения электронных конфигураций многоэлектронных атомов состоит в добавлении протонов и электронов к атому водорода. Распределение электронов по энергетическим уровням и подуровням подчиняется рассмотренным ранее правилам: принципу наименьшей энергии, принципу Паули и правилу Хунда.

С учетом структуры электронных конфигураций атомов все известные элементы в соответствии со значением орбитального квантового числа последнего заполняемого подуровня можно разбить на четыре группы:  $s$ -элементы,  $p$ -элементы,  $d$ -элементы,  $f$ -элементы. У атомов этих семейств заполняются соответственно подуровни  $ns$ ,  $np$ ,  $(n-1)d$ ,  $(n-2)f$ , где  $n$  – номер периода, в котором находится рассматриваемый элемент.

## 2.2. Периодический закон и Периодическая система химических элементов Д.И. Менделеева

**Периодический закон** (Д.И. Менделеев, 1869): свойства простых тел, а также форма и свойства их соединений находятся в периодической зависимости от атомного веса элементов.

До появления сведений о сложном строении атома основной характеристикой элемента служил атомный вес (относительная атомная масса). Развитие теории строения атома привело к установлению того факта, что главной характеристикой атома служит заряд его ядра. В настоящее время **периодический закон** формулируется так: свойства химических элементов, а также форма и свойства образуемых ими соединений находятся в периодической зависимости от величины заряда ядер их атомов.

Графическим изображением периодического закона является таблица Периодической системы элементов. Элементы в Периодической таблице располагают в порядке возрастания заряда ядер их атомов. Физическая основа структуры Периодической системы элементов состоит в определенной последовательности формирования электронных конфигураций атомов по мере роста порядкового номера элемента. Элементы со сходной электронной конфигурацией внешних энергетических уровней обладают и сходными химическими свойствами.

**Периодом** в Периодической системе элементов называют последовательный ряд элементов (расположенных в порядке возрастания заряда ядер их атомов), электронная конфигурация внешнего энергетического уровня которых изменяется от  $ns^1$  до  $ns^2np^6$  (для первого периода  $s^1$  и  $s^2$ ). При этом номер периода совпадает со значением главного квантового числа внешнего энергетического уровня.

Каждый из периодов (исключая первый) начинается типичным металлом (металл щелочной группы) и заканчивается инертным газом. В периоде с увеличением заряда ядра атомов наблюдается постепенное изменение свойств от металлических к типично неметаллическим, что связано с увеличением числа электронов на внешнем энергетическом уровне. Первые три периода содержат только  $s$ - и  $p$ -элементы. Четвертый и последующие периоды включают в свой состав также элементы, у которых происходит заполнение  $d$ - и  $f$ -подуровней соответствующих внутренних энергетических уровней. При этом  $f$ -элементы объединяют в семейства, называемые лантаноидами ( $4f$ -элементы) и актиноидами ( $5f$ -элементы).

В вертикальных колонках, называемых **группами**, объединены элементы, имеющие сходное электронное строение внешнего энергетического уровня. В Периодической таблице 8 групп, каждая из которых состоит из **главной** и **побочной подгрупп**. У элементов главной подгруппы последними заполняются  $s$ - и  $p$ -подуровни внешних энергетичес-

ких уровней. У элементов побочных подгрупп происходит заполнение внутренних  $(n - 1)d$ - и  $(n - 2)f$ -подуровней при наличии на внешнем энергетическом уровне ( $ns$ -подуровень) одного или двух электронов.

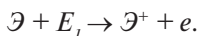
Элементы-аналоги (т. е. элементы, расположенные в одной подгруппе) имеют одинаковое строение внешних электронных оболочек атомов при различных значениях главного квантового числа и поэтому проявляют сходные химические свойства.

Элементы главных и побочных подгрупп различаются своими химическими свойствами, однако им присуще и общее, что объединяет их в одну группу, — номер группы. Он, как правило, указывает на число электронов, которые могут участвовать в образовании химических связей (валентные электроны). Основное отличие между элементами главных и побочных подгрупп состоит в том, что у элементов главных подгрупп валентными являются электроны внешнего энергетического уровня, а у элементов побочных подгрупп — и электроны предпоследних уровней.

Периодически изменяются и свойства атомов элементов, определяемые их электронным строением. К важнейшим характеристикам атомов относятся их размеры, энергия ионизации, сродство к электрону, электроотрицательность.

**Атомные радиусы.** Атомы не имеют строго определенных границ. Если исходить из квантово-механических представлений, то за радиус атома можно принять теоретически рассчитанное расстояние от ядра до максимума радиальной функции распределения вероятности. В периодах по мере роста заряда ядер орбитальные радиусы атомов уменьшаются. Это связано с тем, что при одинаковом числе энергетических уровней в периоде возрастает заряд ядра, а следовательно, и притяжение электронов к ядру. В группах с ростом заряда ядер орбитальные радиусы атомов увеличиваются. При этом в главных подгруппах такое увеличение происходит в большей степени, чем в побочных подгруппах. Это связано с увеличением числа энергетических уровней и экранирующим действием внутренних электронов. Иногда наблюдаются отклонения от монотонной зависимости, что объясняется особенностями электронной структуры атомов.

**Энергия ионизации  $E_I$ ,** кДж/моль — минимальная энергия, которую требуется затратить на то, чтобы удалить 1 моль электронов с атомных орбиталей 1 моля невозбужденных атомов на бесконечно большое расстояние от ядра без сообщения ему кинетической энергии:



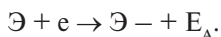
Энергия ионизации количественно характеризует способность атома удерживать электроны, что является важной характеристикой его химической активности. Для многоэлектронных атомов можно рас-

считать несколько энергий ионизации, соответствующих энергиям отрыва 1, 2, 3, ... электронов, считая от наиболее удаленного.

Энергия ионизации возрастает в периоде по мере увеличения порядкового номера элемента. Наименьшее ее значение имеют щелочные металлы, находящиеся в начале периода. Наибольшие значения энергии ионизации характерны для инертных газов (He, Ne, Ar, Kr, Xe), находящихся в конце периодов. Отклонения от монотонной зависимости наблюдаются при переходе в пределах периода от s-элементов (Be, Mg) к p-элементам (B, Al) или от d-элементов (Zn, Cd, Hg) к p-элементам (Ga, In, Tl).

В группе элементов энергия ионизации уменьшается с повышением порядкового номера элемента. Это обусловлено увеличением размеров атомов и экранированием внешних электронов внутренними.

Сродство к электрону  $E_A$ , кДж/моль – энергия, которая выделяется (или затрачивается) при присоединении к 1 молю нейтральных атомов 1 моля электронов с образованием 1 моля отрицательных ионов:



Сродство к электрону считают положительным, если присоединение электрона сопровождается выделением энергии ( $E_A > 0$ ). Если для присоединения электрона нужно затратить энергию, то сродство к электрону считается отрицательным ( $E_A < 0$ ). Сродство к электрону зависит от электронной структуры атома. Наибольшим сродством к электрону обладают галогены: F, Cl, Br, I. У большинства металлов и благородных газов сродство к электрону невелико или даже отрицательно. Наименьшие значения сродства к электрону у атомов с заполненными и наполовину заполненными s- и p-подуровнями.

В подгруппах сверху вниз сродство к электрону атомов уменьшается, но не всегда монотонно. Вследствие экспериментальных трудностей значения сродства к электрону известны не для всех атомов.

Электроотрицательность – это способность атома в молекуле или сложном ионе притягивать к себе электроны, участвующие в образовании химической связи. Электроотрицательность зависит от типа соединений, валентного состояния элемента. Поэтому такая характеристика имеет условный характер. Однако ее использование полезно для качественного объяснения типа химических связей и свойств соединений.

В периоде электроотрицательность возрастает с увеличением порядкового номера элемента (слева направо), а в группе, как правило, убывает по мере увеличения заряда ядра (сверху вниз). Таким образом, наименьшие значения электроотрицательности имеют s-элементы I группы, а наибольшие – p-элементы VI и VII групп.

### 2.3. Химическая связь

Химическая связь – совокупность взаимодействий атомов, приводящая к образованию устойчивых систем (молекул, комплексов, кристаллов и др.). Химическая связь возникает, если в результате перекрытия электронных облаков атомов происходит уменьшение полной энергии системы. К основным видам химической связи относятся: ионная, ковалентная, металлическая и водородная.

Мерой прочности химической связи является энергия связи  $E_{\text{св}}$ , кДж/моль, которая определяется работой, необходимой для разрушения 1 моля одинаковых химических связей. Чем больше энергия связи, тем устойчивее молекула.

Важной характеристикой связи является ее длина  $\ell$ , т. е. расстояние между центрами ядер атомов в молекуле. С уменьшением длины связи растет прочность молекулы и энергия связи. Кратные связи обладают большей энергией и меньшей длиной.

Энергия и длина связей зависят от характера распределения электронной плотности между атомами, на которую влияет пространственная направленность химической связи. Если двухатомные молекулы всегда линейны, то формы многоатомных молекул могут быть различными. Так, трехатомная молекула может иметь линейную или угловую форму. Угол между воображаемыми линиями, которые можно провести через центры ядер связанных атомов, называется валентным.

Природу и механизм возникновения химической связи в настоящее время объясняют двумя методами: методом валентных связей (метод ВС) и методом молекулярных орбиталей (метод МО). Оба метода являются взаимосвязанными и взаимно дополняющими, но метод ВС обладает большей наглядностью.

Метод ВС базируется на следующих основных положениях: каждая пара атомов в молекуле удерживается вместе при помощи одной или нескольких общих электронных пар; одинарная ковалентная связь образуется двумя электронами с антипараллельными спинами, расположенными на валентных орбиталях связывающихся атомов; при образовании связи происходит перекрытие волновых функций электронов, ведущее к увеличению электронной плотности между атомами и уменьшению общей энергии системы; связь образуется в том направлении, при котором возможно максимальное перекрытие волновых функций; угол между связями в молекуле соответствует углу между образующими связи электронными облаками; из двух орбиталей атома более прочную связь образует та, которая сильнее перекрывается орбиталью другого атома.

Связь, образованная посредством общих электронных пар между двумя атомами, называется ковалентной. Различают два механизма образования ковалентной связи:

- обменный – два атома предоставляют в совместное пользование на образование общей ковалентной пары по одному электрону ( $H_2$ ,  $HCl$ );
- донорно-акцепторный – один атом предоставляет пару электронов и является донором, а второй предоставляет свободную орбиталь и является акцептором ( $NH_4^+$ ).

Свойствами ковалентной связи являются:

- направленность, выражающаяся в том, что связи в молекулах в пространстве занимают определенное положение, образуя относительно друг друга фиксированные валентные углы;
- насыщаемость, заключающаяся в способности атома образовывать с другими атомами определенное число связей, определяемое количеством неспаренных электронов;
- поляризуемость, состоящая в смещении общей пары электронов к более электроотрицательному атому молекулы. В гомоатомных (т. е. состоящих из одинаковых атомов) молекулах электронная плотность распределена равномерно между атомами и связь между ними является ковалентной неполярной. В гетероатомных (состоящих из атомов разных элементов) молекулах электронная плотность смещается в направлении атома с большей электроотрицательностью, а связь является ковалентной полярной. Таким образом, полярная связь представляет собой систему из двух равных по величине, но противоположных зарядов, называемую диполем.

Однако существуют соединения, в которых связи между частицами не проявляют свойств насыщаемости и направленности и не обладают повышенной электронной плотностью в области связывания. К невалентным типам связей относятся ионная и металлическая связи.

Ионная связь образуется при взаимодействии атомов, электроотрицательность которых сильно отличается, как правило, более чем на 1,5 (по шкале электроотрицательностей Полинга). При этом общая пара электронов практически нацело смещается в сторону более электроотрицательного атома, который при этом превращается в отрицательно заряженный ион (анион), а второй атом, отдавший электрон, заряжается положительно, образуя катион. Возникшие противоположно заряженные ионы притягиваются друг к другу в результате электростатического взаимодействия. Наиболее типичными соединениями с ионной связью являются галогениды щелочных и щелочноземельных металлов. Четкой границы между ковалентной полярной и ионной свя-

зью не существует. Ионную связь можно рассматривать как предельный случай ковалентной полярной связи.

Металлическая связь имеет некоторое сходство с ковалентной связью — она основана на обобществлении валентных электронов, возможность которого обусловлена невысокими значениями энергии ионизации атомов металлов. Полностью делокализованные электроны не принадлежат конкретным соединениям атомов, а обслуживают весь кристалл. Следовательно, металлическая связь — это многоцентровая связь, в которой электронная плотность распределена равномерно по всему объему кристалла во всех направлениях.

Делокализация валентных электронов обуславливает высокую тепло- и электропроводность металлов, пластичность, металлический блеск и т. д.

Металлическая связь, как и ионная, не исключает некоторой доли ковалентности. В наиболее чистом виде она характерна только для щелочных и щелочноземельных металлов. Для d- и f-металлов установлено, что не более 20% валентных электронов находятся в состоянии обобществления, а остальные осуществляют направленные ковалентные связи между атомами.

Металлическая связь характерна для металлов только в жидком и твердом состояниях. В газообразном состоянии металлы существуют в виде пара из отдельных молекул с ковалентной связью.

## 2.4. Межмолекулярные взаимодействия

Вещества способны существовать в трех агрегатных состояниях: газообразном, жидком и твердом. Жидкое и твердое состояния обычно объединяют под общим термином — конденсированное состояние.

Конденсированное состояние вещества возможно благодаря силам межмолекулярного взаимодействия: водородной связи и силам Ван-дер-Ваальса.

**Водородная связь** образуется между положительно заряженным водородом одной молекулы и сильно электроотрицательным атомом другой молекулы. Водород при этом образует две химические связи, не равноценные между собой. У атома водорода, в отличие от всех других атомов, нет внутренних оболочек (не принимающих участия в образовании связи), он обладает малыми размерами, поэтому способен глубоко внедряться в электронную оболочку соседнего отрицательного поляризованного атома: ...Н—F..Н—F.. Она характерна для следующих веществ: HF, NH<sub>3</sub>, H<sub>2</sub>O, а также для молекул с группами —ОН, —СООН и —NH<sub>2</sub>. Энергия водородной связи невелика (8...80 кДж/моль), но она существенно влияет на свойства веществ с водородной связью, напри-



мер, происходит уменьшение летучести, повышение температуры кипения и теплоты испарения, увеличение вязкости.

Между молекулами на расстояниях, превышающих размеры частиц, могут проявляться электростатические силы межмолекулярного притяжения, или так называемые *силами Ван-дер-Ваальса*, которые могут быть трех видов:

- *ориентационное взаимодействие* проявляется между полярными молекулами, которые при приближении поворачиваются (ориентируются) друг к другу разноименными полюсами;
- *индукционное взаимодействие* связано с процессами поляризации неполярных молекул окружающими их полярными молекулами;
- *дисперсионное* взаимодействие возникает у любых молекул независимо от их строения и полярности. Вследствие мгновенного несовпадения центров тяжести зарядов электронного облака и ядер образуется *мгновенный диполь*, который индуцирует мгновенные диполи в других частицах. Движение мгновенных диполей становится согласованным, их появление и распад происходит синхронно.

Силы притяжения Ван-дер-Ваальса – *дальнодействующие*. На небольших расстояниях между молекулами заметными становятся *близкодействующие* силы отталкивания, которые возрастают при сближении частиц. Они являются причиной несжимаемости веществ в конденсированном состоянии.

## 2.5. Пространственная структура молекул

Геометрическая форма молекул зависит от направленности химической связи, числа атомов в молекуле, числа общих электронных пар, а также числа неподеленных пар электронов (принадлежащих одному атому). Атомы, у которых валентные электроны находятся на s-орбиталях, способны образовывать одинаково прочные связи в любых направлениях. Общее электронное облако в таких случаях сосредоточено вдоль линии связи атомов ( $\sigma$ -связь). Для p-орбиталей максимальное перекрытие возможно и по линии, соединяющей атомы ( $\sigma$ -связь), и по обе стороны от нее ( $\pi$ -связь), для d-орбиталей возможно и  $\sigma$ -перекрытие, и  $\pi$ -перекрытие, и  $\sigma$ -связь (рис. 3).

В методе валентных связей для предсказания геометрической формы молекулы  $AB_n$  используют гипотезу о гибридизации, заключающуюся в том, что перед образованием химической связи в случае, если  $n > 1$ , атомные орбитали центрального атома (A), участвующие в образовании связи, смешиваются и образуют гибридные орбитали с одинаковой формой и энергией.

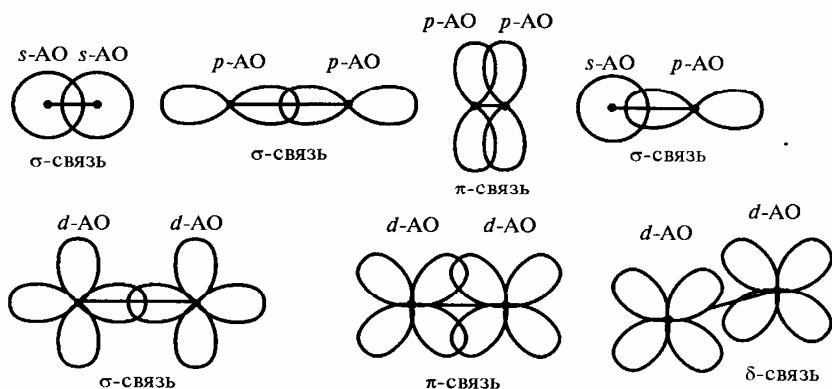


Рис. 3. Перекрывание атомных орбиталей

Молекулы типа АА, АВ – имеют линейную структуру.

В молекулах типа АВ<sub>2</sub> (где А – атом s-элемента 2-й группы) под действием кванта энергии  $h\nu$  атом А переходит в возбужденное состояние:  $A ns^2np^0 \rightarrow A^* ns^1np^1$ . Это происходит потому, что при образовании молекулы выделяется такое количество энергии, которое компенсирует затраты на переход атома из основного в возбужденное состояние. В образовании химической связи принимают 2 электрона атома А: s и p, однако, связи, ими образованные, – равноценны, что объясняется гибридизацией исходных атомных орбиталей. Такой тип гибридизации называется sp-гибридизацией, а молекула имеет линейное строение с валентным углом 180°. Гибридизация атома бериллия в молекуле ВеСl<sub>2</sub> показана на рис. 4.

В молекулах АВ<sub>3</sub> (где А – атом p-элемента 3 группы) гибридизации подвергаются один s и два p-электрона атома А, т. е. происходит sp<sup>2</sup>-гибридизация в результате перехода атома А из состояния  $A ns^2np^1$  в состояние  $A^* ns^1np^2$ , затем гибридные облака атома А и s или p-электронные облака атома В образуют между собой химическую связь. Структура молекулы плоская, треугольная, угол связи 120°, что показано на рис. 5 на примере молекулы ВСl<sub>3</sub>.

В образовании гибридных орбиталей центрального атома могут принимать участие атомные орбитали с неспаренными электронами или с неподеленными парами электронов (Е). Если в гибридизации участвуют орбитали атома А с неподеленными парами электронов, то гибридные орбитали, содержащие эти Электронные пары, не образуют химической связи, но не влияют на тип гибридизации и геометрическую форму молекулы. Гибридные орбитали атома А с атомами В обра-

зуют только  $\sigma$ -связи. В табл. 3 приведены различные типы гибридизации и соответствующие им геометрические формы молекул.

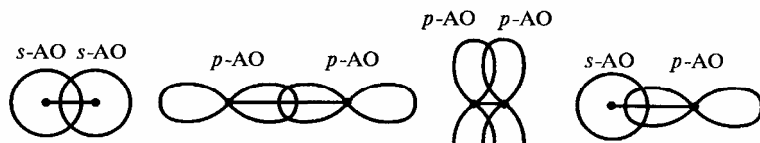


Рис. 4. Образование  $sp$ -гибридной орбитали молекулы  $\text{BeCl}_2$   
(АО – атомная орбиталь, ГО – гибридная орбиталь)

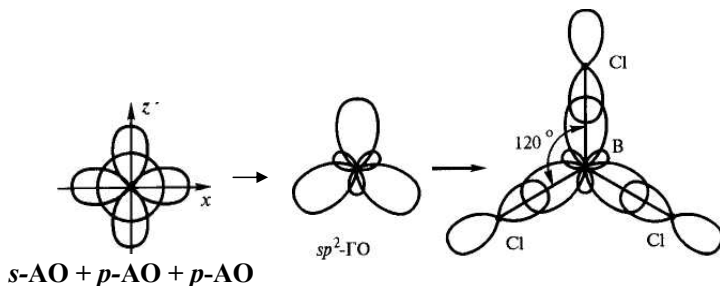


Рис. 5. Образование  $sp^2$ -гибридной орбитали молекулы  $\text{BCl}_3$   
(АО – атомная орбиталь, ГО – гибридная орбиталь)

Таблица 3

Пространственное строение молекул и тип гибридизации  
центрального атома

Тип гибридизации	Пространственная ориентация гибридных орбиталей	Валентный угол	Тип молекулы	Геометрическая форма молекулы
$sp$	Линейная	$180^\circ$	$\text{AB}_2$	Линейная
$sp^2$	Треугольная	$120^\circ$	$\text{AB}_3$ $\text{AB}_2\text{E}$	Треугольная Угловая
$sp^3$	Тетраэдрическая	$109,5^\circ$	$\text{AB}_4$ $\text{AB}_3\text{E}$ $\text{AB}_2\text{E}_2$	Тетраэдрическая Треугольная пирамида Угловая
$sp^3d$	Тригональная бипирамида	$90^\circ$ , $120^\circ$ , $180^\circ$	$\text{AB}_5$ $\text{AB}_4\text{E}$ $\text{AB}_3\text{E}_2$ $\text{AB}_2\text{E}_3$	Тригональная бипирамида Искаженный тетраэдр Т-образная Линейная
$sp^3d^2$	Октаэдрическая	$90^\circ$ , $180^\circ$	$\text{AB}_6$ $\text{AB}_5\text{E}$ $\text{AB}_4\text{E}_2$	Октаэдрическая Квадратная пирамида Квадратная

## Примеры решения задач

**Задача 2.1.** Составить электронную конфигурацию элемента с порядковым номером 24, определить валентные электроны элемента и квантовые числа последнего электрона.

В соответствии с принципом наименьшей энергии порядок заполнения атомных орбиталей для элемента 24 имеет вид:  $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2 3d^4$ . Так как последним заполняется  $d$ -подуровень, то элемент является  $d$ -элементом и его валентными электронами будут  $4s^2 3d^4$ :



Последний электрон заполняет  $3d$ -орбиталь, для которой  $n = 3$ ,  $l = 2$ ,  $m_l = -2, -1, 0, 1, 3$ . Главное и орбитальное квантовые числа последнего электрона будут такими же, как у атомной орбитали, которую он заполняет ( $n = 3$ ,  $l = 2$ ), а магнитное квантовое  $m_l$  число равно 1 (для четвертого электрона на  $d$ -орбитали выбираем четвертое значение магнитного числа из возможных), спин электрона  $s$  равен  $1/2$  или  $-1/2$ .

**Задача 2.2.** Определить в периодической системе элемент с валентными электронами  $3s^2 3p^5$ , составить полную электронную конфигурацию элемента и его иона со степенью окисления +3.

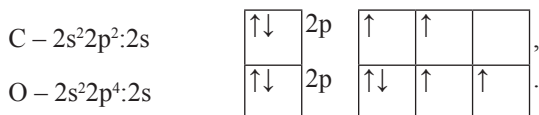
Суммарное количество валентных электронов равно 7, последним заполняется  $p$ -подуровень, следовательно, элемент располагается в 7-й группе главной подгруппы периодической системы элементов. Внешним уровнем является третий энергетический уровень, поэтому элемент находится в третьем периоде, то есть искомым элемент – хлор. Его электронная конфигурация:  $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^5$ . У иона  $\text{Cl}^{+3}$ , по сравнению с нейтральным атомом  $\text{Cl}$ , не хватает трех электронов, поэтому его электронная формула имеет вид:  $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^2$ .

**Задача 2.3.** Сравнить полярность, длину и прочность связи между атомом водорода и атомами фтора, хлора в молекулах  $\text{HF}$  и  $\text{HCl}$ .

Исходя из положения атомов фтора и хлора в периодической таблице Д.И. Менделеева, определяем, что большей электроотрицательностью обладает фтор, следовательно, в молекуле  $\text{HF}$  полярность и прочность связи будет больше, а длина меньше, чем в молекуле  $\text{HCl}$ .

**Задача 2.4.** Определить тип химической связи в молекуле монооксида углерода, рассмотреть образование молекулы по методу валентных связей и определить пространственное строение молекулы.

Согласно Полингу электроотрицательности (прил. 2) углерода и кислорода равны:  $\chi_{\text{C}} = 2,5$ ,  $\chi_{\text{O}} = 3,5$ . Разность электроотрицательностей составляет 1,0 (меньше 1,5), т. е. связь является ковалентной полярной. Валентные электроны:



Следовательно, у каждого атома 2 неспаренных электрона на  $2p$ -подуровне, которые образуют между собой 2 общие пары электронов по обменному механизму, а также свободная атомная орбиталь у атома углерода и неподеленная пара электронов на  $2p$ -подуровне у атома кислорода, которые между собой образуют общую электронную пару по донорно-акцепторному механизму. Таким образом связь в молекуле  $\text{CO}$  – тройная ( $\text{C} \equiv \text{O}$ ), а пространственное строение молекулы – линейное.

**Задача 2.5.** Определить тип химической связи в молекуле хлорида калия и рассмотреть ее образование.

Согласно Полингу, электроотрицательности (прил. 2) калия и хлора равны:  $\chi_{\text{K}} = 0,8$ ,  $\chi_{\text{Cl}} = 3,5$ . Разность электроотрицательностей составляет 2,7 (больше 1,5), то есть связь является ионной. Валентные электроны:  $\text{K} - 4s^1$ ,  $\text{Cl} - 2s^2 2p^5$ . Для приобретения устойчивой конфигурации атому калия достаточно отдать один электрон:  $\text{K}^{\circ} - 1e^{-} \rightarrow \text{K}^{+}$ , а атому хлора принять этот электрон:  $\text{Cl}^{\circ} + 1e^{-} \rightarrow \text{Cl}^{-}$ , т. е.  $\text{K}^{+}\text{Cl}^{-}$ . Ионы калия и хлора имеют в результате завершенные октеты:  $\text{K}^{+} 3s^2 3p^6 4s^0$ ,  $\text{Cl}^{-} 3s^2 3p^6$ .

### 3. ТЕРМОДИНАМИКА ХИМИЧЕСКИХ ПРОЦЕССОВ

**Термодинамика** – раздел химии, изучающий изменение энергии в материальных системах.

**Система** – часть пространства, выделенная для рассмотрения и отделенная от окружающей среды реальной (например, межфазовой) или условной границей. Система, основным компонентом которой является вещество, называется **химической термодинамической системой**. Энергия такой системы определяется природой и количеством вещества.

Системы бывают:

- **изолированные** – не обмениваются с окружающей средой ни веществом, ни энергией ( $V = \text{const}$ ,  $m = \text{const}$ ,  $U = \text{const}$ );
- **закрытые** – не обмениваются с окружающей средой веществом, но энергетические виды обмена возможны ( $V \neq \text{const}$ ,  $m = \text{const}$ ,  $U \neq \text{const}$ );
- **открытые** – обмениваются с окружающей средой и веществом, и энергией ( $V \neq \text{const}$ ,  $m \neq \text{const}$ ,  $U \neq \text{const}$ ). **Открытые системы** рассматриваются в термодинамике необратимых процессов.

Состояние системы характеризуется ее физическими и химическими свойствами (объем, давление, температура, химический состав и т. д.). Свойства, выбранные в качестве независимых переменных, называются **параметрами состояния**. Величина, определяемая параметрами, однозначно характеризующая систему и не зависящая от пути ее перехода из одного состояния в другое, называется **функцией состояния**. В термодинамике функциями состояния являются:  $U$  – внутренняя энергия,  $H$  – энтальпия,  $S$  – энтропия,  $G$  – энергия Гиббса.

Любое изменение параметров системы называется **процессом**. Различают следующие виды процессов: изотермический ( $T = \text{const}$ ), изобарный ( $P = \text{const}$ ), изохорный ( $V = \text{const}$ ) и др.

Всякий процесс сопровождается изменением энергии при его протекании. Для большинства химических реакций энергетический эффект связан с изменением тепловой энергии. **Теплота**  $Q$ , Дж – микроскопическая форма передачи энергии при столкновении хаотически движущихся молекул и атомов соприкасающихся тел. Различают два вида термодинамических процессов: экзотермические, идущие с выделением тепла  $Q > 0$ , и эндотермические, идущие с поглощением тепла  $Q < 0$ .

**Первый закон термодинамики:** теплота, подведенная к системе, расходуется на приращение внутренней энергии системы и на работу системы над окружающей средой:

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

где  $U$  – **внутренняя энергия** – характеризует общий запас энергии в системе и включает все виды энергии движения и взаимодействия состав-

ляющих ее структурных единиц, исключая кинетическую энергию системы как целого и ее потенциальную энергию в поле внешних сил, Дж;  $A$  – **работа** – макроскопическая форма передачи энергии от упорядоченного поступательно движущегося потока большого числа частиц системы к частицам окружающей среды с созданием в ней аналогичного потока, Дж.

В отличие от внутренней энергии, теплота и работа не являются функциями состояния, они зависят от вида процесса.

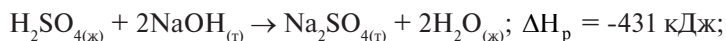
**Первый закон термодинамики:** теплота, подведенная к системе, расходуется на приращение внутренней энергии системы и на работу системы над окружающей средой:

$$Q = \Delta U + A.$$

Для идеальных газов  $A = p\Delta V$  и в случае изохорного процесса тепловой эффект равен изменению внутренней энергии  $Q = -\Delta U$ , для изотермического процесса теплота расходуется на совершение системой работы расширения  $Q = -p\Delta V$ , в изобарном процессе теплота, подведенная к системе, равна изменению энтальпии системы  $Q = -\Delta H$ , где  $H = U + pV$  – энергосодержание системы, включающее внутреннюю энергию и работу.

Различают:

- энтальпию реакции  $\Delta H_p$ , кДж – это изменение энергии при протекании в системе химической реакции, рассчитанное для стехиометрических количеств веществ. Энтальпию реакции записывают справа от уравнения реакции, при написании которого указывают фазовые состояния реагирующих веществ и образовавшихся продуктов, а само уравнение называют **термодинамическим уравнением реакции**:



- **энтальпию образования вещества**  $\Delta H_{\text{обр}}$ , кДж/моль – это изменение энергии при образовании 1 моля сложного вещества из простых, находящихся в стандартных состояниях. Стандартное состояние – термодинамически устойчивое состояние вещества;
- **энтальпию сгорания вещества**  $\Delta H_{\text{сгор}}$ , кДж/моль – это изменение энергии при полном сгорании 1 моля горючего вещества.

Энтальпии реакции, образования и сгорания вещества, определенные при стандартных условиях ( $P = 1$  атм,  $T = 298$  К) называют **стандартными энтальпиями реакции, образования и сгорания вещества**

и обозначают:  $\Delta H_p^\circ$ ,  $\Delta H_{\text{обр}}^\circ$ ,  $\Delta H_{\text{сгор}}^\circ$  соответственно, причем последние

две ( $\Delta H_{\text{обр}}^\circ$ ,  $\Delta H_{\text{сгор}}^\circ$ ) являются справочными величинами (прил. 3, 4). Стандартные энтальпии образования простых веществ равны нулю.

Различные виды топлив характеризуют *теплотворной способностью*  $ТС$ , кДж/м<sup>3</sup> или кДж/кг – это количество тепла, которое выделяется при сгорании 1 м<sup>3</sup> газообразного топлива или 1 кг твердого или жидкого топлива.

*По закону Гесса* энтальпия реакции зависит от природы и агрегатного состояния веществ, участвующих в реакции, но не зависит от пути процесса, т. е. от числа и характера промежуточных стадий.

*Следствие из закона Гесса* используют в технических расчетах для определения энтальпии реакции: энтальпия реакции равна сумме энтальпий образования продуктов реакции за вычетом суммы энтальпий образования исходных веществ с учетом стехиометрических коэффициентов:

$$\sum \Delta H_p = \sum \Delta H_{\text{обр. прод.}} - \sum \Delta H_{\text{обр. исх. вещ.}}$$

По изменению энтальпии реакции можно судить о возможности самопроизвольного протекания процесса (протекающего без затрат работы извне). Любая система стремится занять состояние с минимумом энергии, т. е.  $\Delta H < 0$ . Следовательно, все экзотермические реакции должны протекать самопроизвольно.

Однако условие  $\Delta H < 0$  не может быть критерием самопроизвольного течения химических реакций, т. к. существуют самопроизвольные эндотермические реакции, у которых  $\Delta H > 0$ , например, растворение некоторых солей ( $KCl$ ,  $NH_4NO_3$ ). Следовательно, помимо уменьшения энтальпии имеется другая движущая сила самопроизвольного протекания процесса. Такой силой является стремление частиц к хаотичному движению, а системы к переходу из более упорядоченного состояния к менее упорядоченному.

Состояние системы можно охарактеризовать *микросостояниями* составляющих ее частиц, т. е. их мгновенными координатами и скоростями различных видов движения в различных направлениях. Число микросостояний, через которое можно реализовать данное *макросостояние* системы, называется *термодинамической вероятностью* системы  $W$ . Величина, равная  $k \ln W = S$  ( $k = 1,38 \cdot 10^{-23}$  Дж/К – постоянная Больцмана), называется *энтропией*  $S$ , т. е. энтропия – энергия, количественно характеризующая термодинамическую вероятность системы или ее хаотичность.

Абсолютные значения энтропии рассчитываются как для простых, так и для сложных веществ, что вытекает из *постулата Планка*: при температуре абсолютного нуля ( $T = 0$  К) энтропия идеального кристалла вещества равна нулю. У неидеальных кристаллов, смесей, твердых растворов, стеклообразных структур  $S > 0$ , что связано с дефектами кристаллической решетки, возможностью различной ориентации час-



тиц в пространстве и другими причинами. При повышении температуры энтропия вещества возрастает, что объясняется увеличением интенсивности колебательных движений.

Энтропию 1 моля вещества, находящегося в стандартном состоянии, называют *энтропией вещества*  $S$ , Дж/(моль·К). Энтропию вещества, определенную при стандартных условиях, называют *стандартной энтропией вещества* и обозначают:  $S^\circ$ . Стандартные энтропии многих веществ являются справочными величинами (прил. 3).

Энтропия представляет собой функцию состояния системы, поэтому изменение энтропии в результате осуществления химической реакции (энтропию реакции  $\Delta S_p$ ) можно вычислить как разность между суммой энтропий продуктов реакции и суммой энтропий исходных веществ с учетом стехиометрии процесса:

$$\sum \Delta S_p = \sum \Delta S_{\text{прод.}} - \sum \Delta S_{\text{исх.вещ-в}}$$

*Энтропия реакции*  $\Delta S_p$ , Дж/К – энергия, количественно выражающая изменение беспорядка в системе при протекании в ней химической реакции; рассчитывается для стехиометрических количеств веществ.

Энтропия реакции, рассчитанная с использованием стандартных энтропий веществ, называется *стандартной энтропией реакции*  $\Delta S_p^0$ .

В изолированных системах самопроизвольно идут только такие процессы, которые сопровождаются возрастанием энтропии:  $\Delta S > 0$ .

Таким образом, процесс будет самопроизвольным, если выполняется условие  $\Delta H < 0$ ,  $\Delta S > 0$ . Если данное условие для процесса не выполняется или система не является изолированной, то вопрос о направленности процесса решают по значению изменения энергии Гиббса  $\Delta G$ .

*Энергия Гиббса*  $G$ , кДж (свободная энергия) – часть энергетического эффекта системы, которую можно превратить в работу, равная  $G = H - TS$ .

*Энергия Гиббса образования вещества*  $\Delta G_{\text{обр}}$ , кДж/моль – это изменение энергии Гиббса при образовании 1 моля сложного вещества из простых, находящихся в стандартных состояниях. Если энергия Гиббса образования вещества определена при стандартных условиях, то ее называют *стандартной энергией Гиббса образования вещества*  $\Delta G_{\text{обр}}^0$ , кДж/моль. Для многих сложных веществ  $\Delta G_{\text{обр}}^0$  – справочная величина, а для простых она равна нулю.

*Энергия Гиббса реакции*  $\Delta G_p$ , кДж рассчитывается для стехиометрических количеств веществ как разность между суммой энергий Гиббса продуктов реакции и суммой энергий Гиббса исходных веществ:

$$\sum \Delta G_p = \sum \Delta G_{\text{прод.}} - \sum \Delta G_{\text{исх.вещ-в}}$$

или

$$\Delta G_p = \Delta H_p - T\Delta S_p.$$

Энергия Гиббса реакции, рассчитанная при стандартных условиях, называется *стандартной энергией Гиббса реакции*  $\Delta G_r^0$ .

Самопроизвольно протекают процессы в сторону уменьшения энергии Гиббса. Для обратимых реакций (которые протекают в прямом и обратном направлениях):

- если  $\Delta G < 0$ , то процесс возможен в прямом направлении;
- если  $\Delta G > 0$ , то процесс возможен в обратном направлении;
- если  $\Delta G = 0$ , то система находится в состоянии равновесия.

Для равновесного состояния рассчитывают равновесную температуру:

$$T_{\text{равн}} = \frac{\Delta H}{\Delta S},$$

а ее влияние на возможность протекания реакции показано в табл. 4.

Таблица 4

#### Влияние температуры на направление химических реакций

$\Delta H$	$\Delta S$	$\Delta G$	Направление процесса
-	+	-	прямая реакция возможна при любых температурах
+	-	+	прямая реакция невозможна при любых температурах
-	-	$\pm$	прямая реакция возможна при температурах, ниже равновесной температуры
+	+	$\pm$	прямая реакция возможна при температурах, выше равновесной температуры

#### Примеры решения задач

**Задача 3.1.** При взаимодействии 10,7 г железа с серой выделилось 19,23 кДж тепла. Вычислить энтальпию образования сульфида железа.

Составим уравнение реакции:  $\text{Fe} + \text{S} \rightarrow \text{FeS}$  и определим число молей железа, участвующего в ней:  $\nu = \frac{m}{M} = \frac{10,7}{56} = 0,19$  моль. Согласно

уравнению для образования 1 моля сульфида железа необходимо затратить 1 моль железа, следовательно, составим пропорцию:

$$0,19 \text{ моль} - 19,23 \text{ кДж};$$

$$1 \text{ моль} - x \text{ кДж}.$$

$$x = 19,23/0,19 = 100,21 \text{ кДж}.$$

Следовательно,  $\Delta H_{\text{обр, FeS}}^0 = -Q = -100,2 \text{ кДж/моль}$ .

**Задача 3.2.** Рассчитать количество теплоты, которое потребуется для получения 1,5 кг NO из газообразных азота и кислорода.

Составим уравнение реакции:  $\text{O}_{2(\text{r})} + \text{N}_{2(\text{r})} \rightarrow 2\text{NO}_{(\text{r})}$  и из термодинамических таблиц (прил. 3) выпишем стандартную энтальпию обра-

зования оксида азота (II):  $\Delta H_{\text{обр,NO}}^0 = 91$  кДж/моль. Определим число молей NO, содержащееся в 1,5 кг:  $\vartheta(\text{NO}) = \frac{m}{M} = \frac{1500}{30} = 50$  моль. При образовании 1 моля NO затрачивается 91 кДж тепла, а при образовании 50 моль будет затрачено

$$Q = -\vartheta \cdot \Delta H_{\text{обр,NO}}^0 = -50 \cdot 91 = -4550 \text{ кДж.}$$

**Задача 3.3.** Рассчитать теплотворную способность метанола.

Метанол находится в жидком агрегатном состоянии, поэтому расчет теплотворной способности для него ведут на 1 кг массы. Выписываем величину стандартной энтальпии сгорания метанола из термодинамических таблиц (прил. 4):  $\Delta H_{\text{сгор}}^0 = -726,64$  кДж/моль. Находим число молей, содержащееся в 1 кг метанола:  $\nu = \frac{m}{M} = \frac{1000}{32} = 31,25$  моль. Определяем теплотворную способность:

$$TC = -\vartheta \Delta H_{\text{сгор}}^0 = -31,25 \cdot (-726,64) = 22707,5 \text{ кДж/кг.}$$

**Задача 3.4.** Рассчитать количество тепловой энергии, выделяющейся при сгорании смеси, содержащей 10 м<sup>3</sup> ацетилена и 5 м<sup>3</sup> этилена.

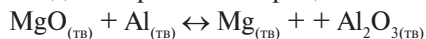
Выписываем стандартные энтальпии сгорания веществ (прил. 4):  $\Delta H_{\text{сгор,C}_2\text{H}_2}^0 = -1299,63$  кДж/моль,  $\Delta H_{\text{сгор,C}_2\text{H}_4}^0 = -1410,97$  кДж/моль.

Количество тепловой энергии связано с энтальпией сгорания и количеством вещества соотношением:  $Q = -\sum \nu_i \Delta H_{\text{сгор}_i}^0$ , где при н.у.

$$\nu_i = \frac{V_i}{2,4}, \text{ поэтому}$$

$$Q = -\left(\frac{10 \cdot 10^3}{22,4} \cdot (-1269,63) + \frac{5 \cdot 10^3}{22,4} \cdot (-1410,97)\right) = 871,75 \cdot 10^3 \text{ кДж.}$$

**Задача 3.5.** Рассчитать изменение стандартной свободной энергии Гиббса и сделать вывод о направлении процесса:

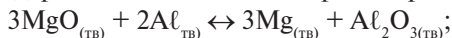


при температуре 160° С. Рассчитать температуру равной вероятности прямого и обратного процесса. Сделать вывод о направлении процесса выше и ниже этой температуры.

Из термодинамических таблиц (прил. 3) выписываем стандартные энтальпии образования и стандартные энтропии веществ:

Функция	MgO <sub>(ТВ)</sub>	Al <sub>(ТВ)</sub>	Mg <sub>(ТВ)</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3(ТВ)</sub>
$\Delta H_{\text{обр}}^0$ , кДж/моль	-602	0	0	-1675
$S^0$ , Дж/моль·К	27	28	32,55	51

Находим стандартные энтальпию и энтропию реакции



$$\Delta H_p^{\circ} = 3\Delta H_{\text{обр, Mg}}^{\circ} + \Delta H_{\text{обр, Al}_2\text{O}_3}^{\circ} - 3\Delta H_{\text{обр, MgO}}^{\circ} - 2\Delta H_{\text{обр, Al}}^{\circ};$$

$$\Delta H_p^{\circ} = 3 \times 0 - 1675 + 3 \cdot 602 - 2 \times 0 = 131 \text{ кДж};$$

$$\Delta S_p^{\circ} = 3S_{\text{Mg}}^{\circ} + S_{\text{Al}_2\text{O}_3}^{\circ} - 3S_{\text{MgO}}^{\circ} - 2S_{\text{Al}}^{\circ};$$

$$\Delta S_p^{\circ} = 3 \times 32,55 + 51 - 3 \times 27 - 2 \times 28 = 11,7 \text{ Дж/К}.$$

Находим стандартную энергию Гиббса:

$$\Delta G_p^{\circ} = \Delta H_p^{\circ} - T\Delta S_p^{\circ} = 131 - 298 \times 11,7 \times 10^{-3} = 127,5 \text{ кДж} > 0,$$

следовательно, при температуре 25°C процесс термодинамически невозможен.

Находим равновесную температуру:

$$T_{\text{равн}} = \frac{\Delta H_p^{\circ}}{\Delta S_p^{\circ}} = \frac{131}{11,7 \cdot 10^{-3}} = 11244,6 \text{ К}.$$

Так как  $\Delta H_p^{\circ} > 0$  и  $\Delta S_p^{\circ} > 0$ , то прямая реакция возможна при температурах выше равновесной, то есть прямая реакция начнется с температуры 11244,6 К (10971,6°C), и при температуре 160°C реакция невозможна.

## 4. КИНЕТИКА ХИМИЧЕСКИХ ПРОЦЕССОВ

*Химическая кинетика* изучает скорости протекания химических процессов и их механизм.

*Механизм* реакции называют совокупность элементарных стадий, из которых складывается химическая реакция. *Элементарной* называют реакцию, которая осуществляется путем непосредственного превращения реагентов в продукты реакции.

Каждая элементарная реакция (стадия) представляет собой совокупность большого числа однотипных превращений исходных частиц — элементарных актов химического превращения. *Элементарным химическим актом* называют единичный акт превращения частиц (молекул, атомов, радикалов, ионов) исходных веществ в частицы продуктов реакции.

В зависимости от количества реагирующих молекул различают *простые и сложные реакции*. В простых реакциях участвуют, как правило, одна или две молекулы, а в сложных — три и более молекулы. Простые реакции протекают в одну стадию, а сложные реакции — в несколько стадий.

В зависимости от количества фаз в системе различают гомогенные и гетерогенные реакции. *Фаза* — однородная часть системы, ограниченная поверхностью раздела и характеризующаяся постоянством физических и химических свойств во всех точках своего объема.

*Гомогенными* называют реакции между реагентами, находящимися в одной фазе, а *гетерогенными* называются реакции, идущие на границе раздела фаз, т. е. между неоднородными веществами.

Скорость — важнейшая количественная кинетическая характеристика любой химической реакции. *Скорость химической реакции*  $v$  есть изменение количества вещества в единицу времени в единице реакционного пространства.

Реакционным пространством гомогенных реакций является объем, заполненный реагентами:

$$v_{\text{гом}} = \pm \frac{\Delta n}{V \Delta \tau}.$$

На практике часто используют более простое уравнение, пригодное для реакции в системе постоянного объема. Так как отношение  $n/V$  равно молярной концентрации вещества  $C$ , то при постоянном объеме

$$v_{\text{гом}} = \pm \frac{\Delta C}{\Delta \tau},$$

т. е. скорость гомогенной реакции при постоянном объеме представляет собой изменение концентрации данного компонента в единицу времени.

Для гетерогенных реакций реакционное пространство является двумерным и представляет собой площадь поверхности раздела фаз, т. е. скорость гетерогенной реакции представляет собой изменение количества реагирующего вещества в единицу времени в единице площади соприкосновения фаз:

$$v_{\text{гет}} = \pm \frac{\Delta n}{S \Delta \tau}$$

Скорость химической реакции определяется многими факторами: природой, концентрацией реагирующих веществ, давлением (если в реакции участвуют газы), температурой, наличием катализаторов или ингибиторов, световым или радиационным излучениями и др.

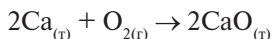
По *закону действующих масс* (К. Гульдберг, П. Ваге, 1879) при постоянной температуре скорость реакции пропорциональна произведению концентраций реагирующих веществ, возведенных в степени стехиометрических коэффициентов.

Для гомогенной реакции  $aA + bB \leftrightarrow cC + dD$  в соответствии с данным законом выразим *кинетические уравнения* зависимости скорости от концентраций реагентов для прямой и обратной реакций:

$$v_{\text{пр}} = k_{\text{пр}} C_A^a C_B^b; \quad v_{\text{обр}} = k_{\text{обр}} C_C^c C_D^d.$$

Коэффициент пропорциональности  $k$  называют *константой скорости химической реакции*. Константы скоростей значительно отличаются для разных реакций и сильно зависят от температуры. Константа скорости химической реакции численно равна скорости при концентрациях реагирующих веществ, равных единице, поэтому ее также называют *удельной скоростью реакции*.

Для гетерогенных реакций концентрация вещества в твердой фазе не меняется, поэтому скорость определяется концентрацией газов или растворенных веществ. Например, для гетерогенной реакции



кинетическое уравнение имеет вид

$$v = k_{\text{пр}} C_{\text{O}_2}.$$

Большинство химических реакций являются сложными, многостадийными. Каждая стадия сложной реакции протекает с определенной скоростью. Скорость любого многостадийного процесса при существенном различии скоростей отдельных стадий определяется скоростью самой медленной стадии. Самую медленную стадию сложной химической реакции называют *лимитирующей стадией*.

Например, реакция:  $A + 2B \rightarrow D$  протекает в две стадии:

1-я стадия:  $A + B \rightarrow AB$  – медленно;

2-я стадия:  $AB + B \rightarrow D$  – быстро,

следовательно, скорость указанной реакции определяется скоростью ее первой стадии:

$$v = k_{np} C_A C_B.$$

Если в химической реакции принимают участие вещества, находящиеся в газообразном состоянии, то скорость химической реакции можно выразить через парциальные давления газов. Допустим, что реакция  $aA + bB \leftrightarrow cC + dD$  является гомогенной газофазной, тогда

$$v_{np} = k_{np} p_A^a p_B^b; \quad v_{обр} = k_{обр} p_C^c p_D^d,$$

где  $p_A, p_B, p_C, p_D$  – парциальные давления газов А, В, С, Д.

Основное влияние температура оказывает на константу скорости. По **правилу Вант-Гоффа** повышение температуры на каждые  $10^\circ\text{C}$  при постоянных концентрациях реагирующих веществ приводит к увеличению скорости реакции в 2...4 раза:

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

где  $\gamma = (2...4)$  – **температурный коэффициент**;  $v_{T_1}$  и  $v_{T_2}$  – скорости реакции при температурах  $T_1$  и  $T_2$  ( $T_2 > T_1$ ). Правило Вант-Гоффа является приближенным и было установлено для реакций в растворах, протекающих при сравнительно низких температурах ( $0...120^\circ\text{C}$ ). Оно хорошо выполняется для таких реакций, которые идут с **удобной для измерения** скоростью, т. е. не слишком быстро и не слишком медленно.

Более точную зависимость константы скорости реакции от температуры устанавливает **уравнение Аррениуса**:

$$k = k_0 e^{-\frac{E_a}{RT}},$$

где  $T$  – абсолютная температура;  $R$  – универсальная газовая постоянная;  $k_0$  – предэкспоненциальный множитель (учитывает эффективное число столкновений молекул для данной реакции);  $E_a$  – энергия активации.

**Энергией активации** называют избыток энергии по сравнению со средней энергией молекул, необходимый для того, чтобы реагирующие частицы могли вступить в химическую реакцию. Ее измеряют в кДж/моль, она постоянна для данной химической реакции, т. е. зависит только от природы реагирующих веществ.

Энергию активации можно определить, если известны константы скорости при двух температурах  $T_1$  и  $T_2$ :

$$E_a = \frac{RT_1 T_2 \ln\left(\frac{k_2}{k_1}\right)}{T_2 - T_1}.$$

**Катализом** называют явление изменения скорости термодинамически возможной химической реакции под влиянием **катализаторов** — веществ, участвующих в реакции, но остающихся в неизменном количестве и составе после ее завершения.

Все каталитические процессы подразделяют на три группы:

- к **гомогенному катализу** относятся процессы, в которых реагирующие вещества и катализатор находятся в одной фазе;
- при **гетерогенном катализе** катализатор представляет собой самостоятельную фазу, граничащую с фазой реагентов;
- **ферментативные каталитические реакции**, в которых катализаторами являются **ферменты** (или **энзимы**) — специфические белки, выполняющие каталитические функции в живых системах.

Одним из важных отличий гетерогенных катализаторов от гомогенных является зависимость их свойств от условий приготовления и высокая чувствительность к действию небольших количеств посторонних веществ. Добавление некоторых каталитически неактивных веществ иногда значительно увеличивает эффективность катализатора. Такие вещества называют **промоторами** или **модификаторами**. Присутствие в реакционной системе некоторых веществ, даже в очень малом количестве, способно понижать или полностью подавлять активность катализатора. Подобные вещества называют **каталитическими ядами**, а само явление — **отравлением катализатора**. Существенная особенность процессов промотирования, модифицирования и отравления состоит в том, что все многообразие действия добавок часто проявляется при их очень малых концентрациях. Воздействие микроколичества примесей — одна из важнейших характеристик гетерогенного катализа как физико-химического явления.

Основной причиной увеличения скорости в результате катализа является значительное уменьшение энергии активации реакции  $E_a$  вследствие направления ее по новому пути.

Если в системе протекает обратимая реакция, то в ней с течением времени наступает состояние химического равновесия. **Химическим равновесием** называют неизменное состояние реагирующей системы во времени и пространстве, при котором скорости прямой и обратной реакций равны. Химическое равновесие характеризуется постоянным для данных условий соотношением равновесных концентраций всех веществ, участвующих во взаимодействии.

Величина, равная отношению произведения равновесных концентраций продуктов реакции к произведению равновесных концентраций исходных веществ, в степенях их стехиометрических коэффициентов, называется **константой равновесия**.



Для обратимой реакции  $aA + bB \leftrightarrow cC + dD$  константа равновесия  $K_c$  имеет вид

$$K_c = \frac{[C]^c [D]^d}{[A]^a [B]^b},$$

где  $[A]$ ,  $[B]$ ,  $[C]$  и  $[D]$  – равновесные концентрации соответствующих веществ.

Константа равновесия зависит от природы реагентов, температуры и не зависит от концентрации веществ равновесной системы.

Для обратимой газофазной реакции  $aA + bB \leftrightarrow cC + dD$  константу равновесия  $K_p$  можно выразить через равновесные парциальные давления:

$$K_p = \frac{p_C^c p_D^d}{p_A^a p_B^b},$$

где  $p_A$ ,  $p_B$ ,  $p_C$ ,  $p_D$  – равновесные парциальные давления соответствующих веществ.

Между  $K_c$  и  $K_p$  существует зависимость:

$$K_p = K_c (RT)^{\Delta n},$$

где  $\Delta n$  – изменение числа молей газообразных веществ в реакции.

Зная константу равновесия  $K_p$ , можно определить энергию Гиббса процесса:

$$\Delta G = -RT \ln K_p.$$

Химическое равновесие остается неизменным до тех пор, пока остаются постоянными параметры, при которых оно установилось. При изменении внешних условий равновесие может быть смещено. Равновесие смещается в сторону той реакции, скорость которой при нарушении равновесия становится больше. Направление смещения равновесия определяется *принципом Ле-Шателье*: если на систему, находящуюся в равновесии, оказывать внешнее воздействие, то равновесие смещается в том направлении, которое ослабляет эффект внешнего воздействия.

Так, введение в систему одного из веществ реакции ведет к смещению равновесия в сторону расхода этого вещества. Повышение температуры смещает равновесие в сторону преимущественного протекания эндотермической реакции. В газофазных равновесных системах повышение давления приводит к смещению равновесия в сторону образования меньшего числа молей газа. Если число молей газообразного вещества в левой и правой частях уравнения реакции одинаково, то равновесие не смещается.

## Примеры решения задач

**Задача 4.1.** Во сколько раз изменится скорость гомогенной реакции  $2A + B \rightarrow 2C$ , если а) концентрация вещества А увеличилась в 3 раза, а концентрация вещества В уменьшилась в 5 раз; б) температура увеличилась на  $45^\circ\text{C}$  (температурный коэффициент реакции равен 3,4).

1. По закону действующих масс скорость реакции до изменения концентраций веществ была равна  $v_{np} = k_{np} C_A^2 C_B$ , а после изменения концентраций скорость составит  $v'_{np} = k_{np} (3C_A)^2 (1/5C_B) = 9/5 k_{np} C_A^2 C_B$ . Найдя соотношение  $v'_{np}/v_{np}$  получаем, что скорость реакции увеличилась в 1,8 раз.

2. По правилу Ван-Гоффа

$$v_{T_2} = v_{T_1} \gamma^{\frac{T_2 - T_1}{10}} \quad \text{или} \quad \frac{v_{T_2}}{v_{T_1}} = \gamma^{\frac{T_2 - T_1}{10}} = 3,4^{\frac{45}{10}} = 246,4,$$

т. е. скорость реакции увеличится в 246,4 раза.

**Задача 4.2.** Рассчитать энергию активации, если при повышении температуры от 310 до 320 К скорость реакции увеличивается в 8 раз.

Скорость реакции прямо пропорциональна константе скорости, поэтому увеличение скорости в 8 раз ведет к увеличению константы скорости тоже в 8 раз. Зная отношение констант при двух температурах, рассчитаем энергию активации:

$$K_c = \frac{[C]^2}{[A][B]^2} = \frac{1,4^2}{0,3 \cdot 0,6^2} = 18,15.$$

**Задача 4.3.** Равновесные концентрации в газовой системе  $A + 2B \leftrightarrow 2C$  составляют:  $C_A$  0,3;  $C_B$  0,6;  $C_C$  1,4 моль/л. Рассчитать константу равновесия и исходные концентрации веществ А и В.

Выразим и рассчитаем константу равновесия реакции

$$K_c = \frac{[C]^2}{[A][B]^2} = \frac{1,4^2}{0,3 \cdot 0,6^2} = 18,15.$$

Составим таблицу изменения концентраций в ходе реакции

	А, моль	В, моль	С, моль
Исходная концентрация	1,0	2,0	-
Вступило в реакцию	0,7	1,4	-
Равновесная концентрация	0,3	0,6	1,4

Согласно уравнению реакции 2 моля вещества С образуются из 1 моля вещества А и 2 молей вещества В, следовательно, 1,4 молей вещества С образовались из  $1,4 \times 0,5 = 0,7$  моля вещества А и 1,4 молей ве-

щества В. Исходные концентрации определим как сумму равновесных концентраций и числа молей, вступивших в реакцию, т. е. для вещества А  $(0,3 + 0,7) = 1,0$  моль/л, для вещества В  $(0,6 + 1,4) = 2,0$  моль/л.

**Задача 4.4.** В гомогенной системе  $\text{NO}_2 \leftrightarrow \text{NO} + \text{O}_2$  при некоторой температуре  $K_c = 44$ . Рассчитать  $K_p$ ,  $\Delta G$  реакции при  $18^\circ\text{C}$ , равновесную и исходную концентрации оксида азота (IV), если равновесная концентрация кислорода составляет  $0,63$  моль/л.

Выразим константу равновесия реакции  $2\text{NO}_2 \leftrightarrow 2\text{NO} + \text{O}_2$ :

$$K_c = \frac{[\text{NO}]^2 [\text{O}_2]}{[\text{NO}_2]^2}.$$

По уравнению реакции равновесная концентрация NO в два раза выше концентрации  $\text{O}_2$ , поэтому концентрация NO в момент равновесия составит  $0,63 \times 2 = 1,26$  моль/л. Пусть  $x$  – исходная концентрация вещества  $\text{NO}_2$ , тогда по уравнению реакции на образование  $1,26$  молей NO и  $0,63$  молей  $\text{O}_2$  израсходовано  $1,26$  молей  $\text{NO}_2$ , следовательно, равновесная концентрация  $\text{NO}_2$  будет равна  $(x - 1,26)$  моль/л.

Рассчитываем исходную концентрации  $\text{NO}_2$ :

$$44 = \frac{1,26^2 \cdot 0,63}{x - 1,26}$$

откуда  $x = 1,28$ , т. е. исходная концентрация  $\text{NO}_2$  равна  $1,28$  моль/л, а равновесная концентрация  $\text{NO}_2$  составит  $(1,28 - 1,26) = 0,02$  моль/л.

Определяем константу равновесия  $K_p$ :

$$K_p = K_c (\text{RT})^{\Delta n},$$

где  $\Delta n = 3 - 2 = 1$ , тогда

$$K_p = 44 \times (8,31 \times (273 + 18))^1 = 1,06 \times 10^5.$$

Определяем энергию Гиббса реакции при  $18^\circ\text{C}$ :

$$\Delta G_p = -\text{RT} \ln K_p = -8,31 \times (273 + 18) \ln(1,06 \times 10^5) = -2,56 \times 10^8 \text{ Дж}.$$

## 5. РАСТВОРЫ. ДИСПЕРСНЫЕ СИСТЕМЫ

### 5.1. Основные понятия и определения

**Раствор** — это гомогенная система, состоящая из двух и более компонентов, относительные количества которых могут изменяться в широких пределах. С точки зрения термодинамики, все компоненты раствора равноценны, однако на практике используют понятия «растворитель» и «растворенное вещество». Обычно **растворителем** называют компонент, находящийся в избытке, или существующий в том же агрегатном состоянии, что и образовавшийся раствор. Остальные компоненты раствора относят к растворенным веществам. Количественной характеристикой раствора является концентрация.

Способы выражения концентрации двухкомпонентных растворов:

- **процентная концентрация** растворенного вещества  $W$ , %, показывает массу вещества в 100 г раствора, ее определяют как отношение массы вещества  $m$  к массе раствора  $m_p$ :

$$W = \frac{m}{m_p} \cdot 100\%;$$

- **молярная (мольная) доля** растворенного вещества  $N$  — отношение числа молей вещества  $n$  к сумме молей вещества и растворителя  $n_0$ , безразмерная величина

$$N = \frac{n}{n + n_0};$$

- **молярная концентрация**, или **молярность**,  $C_m$ , моль/кг, показывает число молей  $n$  растворенного вещества в 1 кг растворителя, или сокращенно  $m$  (0,2  $m$  КОН):

$$C_m = \frac{n}{m_o} = \frac{m}{Mm_o},$$

где  $m$  — масса растворенного вещества, г;  $M$  — молярная масса растворенного вещества, г/моль;  $m_o$  — масса растворителя, кг;

- **молярная концентрация**, или **молярность**,  $C$ , моль/л, показывает число молей  $n$  растворенного вещества в 1 л раствора, или сокращенно  $M$  (0,5  $M$  HCl):

$$C = \frac{n}{V} = \frac{m}{MV},$$

где  $m$  — масса растворенного вещества, г;  $M$  — молярная масса растворенного вещества, г/моль;  $V$  — объем раствора, л;

- **нормальная концентрация** (или **эквивалентная**), или **нормальность**,  $C_n$ , моль/л, показывает число эквивалентов  $n_p$  растворенного вещества в 1 л раствора, или сокращенно  $n$ . (0,25  $n$ . Ca(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>):

$$C_n = \frac{n_{\text{э}}}{V} = \frac{m}{M_{\text{э}}V},$$

где  $n_{\text{э}}$  — число эквивалентов растворенного вещества;  $M_{\text{э}}$  — молярная масса эквивалента растворенного вещества, г/моль;  $m$  — масса растворенного вещества, г;  $V$  — объем раствора, л.

Можно применять и другие способы выражения состава раствора.

По агрегатному состоянию различают **газовые**, **жидкие** и **твердые** растворы. Как известно, газы всегда самопроизвольно смешиваются и образуют гомогенные системы. Примером газового раствора служит воздух. Образование однородных твердых фаз переменного состава возможно, если растворенное вещество заменяет в кристаллической структуре растворителя атом на атом, ион на ион или молекулу на молекулу (твердый раствор замещения), или атомы (молекулы) растворенного вещества располагаются в междоузлиях кристаллической решетки растворителя (твердый раствор внедрения). К твердым растворам относятся многие металлические сплавы, например, сплав серебра и золота. Изучением твердых растворов занимается кристаллохимия.

Образование жидких растворов обычно сопровождается процессом сольватации. Под **сольватацией** понимают совокупность энергетических, структурных изменений, происходящих в растворе. В результате межмолекулярных (ориентационных, индукционных, дисперсионных) и ион-молекулярных взаимодействий в растворе возникают соединения — **сольваты**, представляющие собой частицы растворенного вещества, окруженные определенным (или переменным) числом молекул растворителя (**сольватной оболочкой**). Сольваты тем легче образуются и тем более устойчивы, чем более полярны частицы растворенного вещества и растворителя. Так, сольватация очень сильно проявляется в водных растворах (в этом случае ее называют **гидратацией**).

Процесс растворения протекает самопроизвольно до тех пор, пока в системе не установится равновесие:



Иными словами, больше вещества при данных условиях раствориться не может. Такой раствор называется **насыщенным**, а концентрация (состав) насыщенного раствора — **растворимостью**.

Растворимость веществ определяется физическим и химическим сродством молекул растворителя и растворенного вещества, т. е. зависит от энергии межмолекулярного взаимодействия в чистых компонентах. Так вещества, состоящие из полярных молекул, и вещества с ионным типом связи хорошо растворяются в полярных растворителях (воде, этаноле, жидком аммиаке), а неполярные вещества — в неполярных растворителях (бензоле, сероуглероде).

Растворенные вещества можно классифицировать по их исходному агрегатному состоянию: газы, жидкости, твердые соединения, а также свойствам, проявляемым ими в растворах: электролиты и неэлектролиты.

Согласно теории электролитической диссоциации, *электролитами* называют вещества, которые в растворе или расплаве самопроизвольно частично или полностью распадаются на ионы – заряженные частицы, способные к самостоятельному существованию вследствие наличия ковалентно-полярной или ионной связи в молекуле. К электролитам относятся твердые вещества с ионной кристаллической решеткой или вещества, состоящие из молекул с полярной связью, т. е. большинство кислот, оснований и солей. При попадании электролита в полярный растворитель (в частности в воду) происходит ослабление и разрыв связей между атомами в молекулах растворенного вещества, что приводит к образованию сольватированных (гидратированных) заряженных частиц – положительно заряженных *катионов* и отрицательно заряженных *анионов*.

Процесс распада электролита в растворе на ионы – это *электролитическая диссоциация* (С. Аррениус, 1887). Доля молекул, распавшихся на ионы, называется *степенью диссоциации*  $\alpha$  электролита. Она равна отношению числа молекул  $n$ , распавшихся на ионы, к общему числу растворенных молекул  $N$ :

$$\alpha = \frac{n}{N}.$$

Степень диссоциации выражают в долях единицы или в процентах. Вещества, степень диссоциации которых в растворе превышает 30%, относят к сильным электролитам. При  $\alpha < 3\%$  электролиты являются слабыми, в промежуточном случае о них говорят как об электролитах средней силы. Степень диссоциации зависит от природы растворителя и растворенного вещества, от температуры и концентрации раствора.

Сольватация неэлектролитов не приводит к диссоциации их молекул. Неэлектролитами являются вещества с ковалентной неполярной связью, в растворах существуют в виде молекул. К неэлектролитам относятся большинство органических веществ и некоторые неорганические.

## 5.2. Коллигативные (общие) свойства растворов

Все растворы обладают некоторыми общими свойствами, которые зависят от соотношения числа частиц компонентов, природы растворителя и практически не зависят от природы растворенного вещества.

Коллигативные свойства для растворов неэлектролитов:

- *первый закон Рауля*: относительное понижение давления насыщенного пара над раствором нелетучего вещества равно молярной доле растворенного вещества:

$$\frac{p_0 - p}{p_0} = N,$$

где  $p_0$  — давление насыщенного пара над растворителем;  $p$  — давление насыщенного пара над раствором;  $N$  — молярная доля растворенного вещества;

- **второй закон Рауля**: изменение температуры кипения или замерзания раствора пропорционально молярной концентрации растворенного вещества:

$$\Delta t_{\text{кип}} = EC_m; \quad \Delta t_{\text{зам}} = KC_m,$$

где  $C_m$  — молярная концентрация растворенного вещества, моль/кг;  $E$  — **эбулиоскопическая постоянная** растворителя, °С·кг/моль;  $K$  — **криоскопическая постоянная** растворителя, °С·кг/моль. Для воды:  $E = 0,52^\circ \text{С кг/моль}$ ,  $K = 1,8^\circ \text{С кг/моль}$ .

Температуры кипения и замерзания раствора определяют из соотношений:

$$t_{\text{кип.раствора}} = t_{\text{кип.растворителя}} + \Delta t_{\text{кип}}, \quad t_{\text{зам.раствора}} = t_{\text{зам.растворителя}} - \Delta t_{\text{зам}};$$

- **закон Вант-Гоффа** (1884): осмотическое давление раствора пропорционально молярной концентрации раствора

$$P_{\text{осм}} = CRT,$$

где  $P_{\text{осм}}$  — осмотическое давление раствора, кПа;  $C$  — молярная концентрация раствора, моль/м<sup>3</sup>;  $R$  — универсальная газовая постоянная;  $T$  — абсолютная температура.

Растворы электролитов обнаруживают отклонения от приведенных выше коллигативных свойств растворов неэлектролитов, что объясняется увеличением количества частиц в растворах электролитов вследствие электролитической диссоциации. Величина, учитывающая данное увеличение, называется **изотоническим коэффициентом**  $i$  и показывает, во сколько раз число частиц в растворе электролита больше числа частиц в растворе неэлектролита той же концентрации, т. е. для растворов неэлектролитов  $i = 1$ , а для растворов электролитов  $i > 1$ . Изотонический коэффициент зависит от степени диссоциации электролита:

$$\alpha = \frac{i - 1}{n - 1},$$

где  $n$  — количество ионов, образующихся при диссоциации одной молекулы электролита.

Введя изотонический коэффициент в законы Рауля и Вант-Гоффа, они становятся справедливыми для растворов электролитов и имеют вид

$$\frac{p_0 - p}{p_0} = N, \quad \Delta t_{\text{кип}} = iEC_m, \quad \Delta t_{\text{зам}} = iKC_m, \quad P_{\text{осм}} = iCRT.$$

### 5.3. Ионные равновесия в водных растворах электролитов

Процесс электролитической диссоциации, возникающий в результате сольватации, обратим, т. е. наряду с распадом молекул растворенного вещества происходит их образование из ионов:



где  $K_m A_n$  – молекула электролита;  $K^{q+}$  – катион;  $A^{p-}$  – анион;  $q$  и  $p$  – зарядовое число катиона и аниона соответственно;  $m$  и  $n$  – стехиометрические коэффициенты.

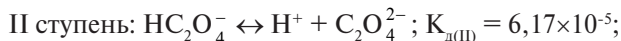
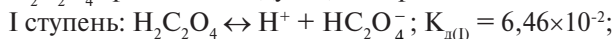
Равновесие между ионами и молекулами электролита подчиняется закону действия масс. Поэтому важной характеристикой процесса диссоциации кислот и оснований является **константа диссоциации**  $K_d$ , вычисленная по равновесным концентрациям молекул и ионов:

$$K_d = \frac{[K^{q+}]^m [A^{p-}]^n}{[K_m A_n]},$$

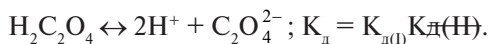
где  $[K^{q+}]$ ,  $[A^{p-}]$  – равновесные молярные концентрации катионов и анионов соответственно;  $[K_m A_n]$  – равновесная молярная концентрация недиссоциированных молекул электролита.

Константа диссоциации определяется природой электролита, природой растворителя и температурой и не зависит от концентрации электролита. При температуре 25°C константы кислот и оснований являются справочными величинами (прил. 5, 6). Если  $K_d > 10^{-2}$ , то электролит считается сильным.

Многоосновные кислоты и многокислотные основания диссоциируют ступенчато. Например, процесс диссоциации шавелевой кислоты  $H_2C_2O_4$  протекает следующим образом:



общее уравнение диссоциации



Для слабых электролитов **закон разбавления Оствальда** связывает степень и константу диссоциации: степень диссоциации слабого электролита возрастает с увеличением разбавления раствора:

$$\alpha \approx \sqrt{\frac{K_d}{C}}$$

Наиболее распространенный природный растворитель, вода, представляет собой слабый электролит. По упрощенной схеме ее диссоциацию можно выразить следующим уравнением:





Константу диссоциации воды можно записать в виде

$$K_d = \frac{[\text{H}^+][\text{OH}^-]}{[\text{H}_2\text{O}]}.$$

Степень диссоциации воды очень мала, поэтому концентрацию недиссоциированных молекул можно принять равной концентрации индивидуального вещества, которая постоянна при  $T = \text{const}$ . Поэтому константа равновесия процесса диссоциации воды определяется произведением равновесных молярных концентраций ионов

$$[\text{H}^+][\text{OH}^-] = K_d[\text{H}_2\text{O}] = \text{const}.$$

Произведение концентраций ионов  $[\text{H}^+]$  и  $[\text{OH}^-]$  называют **ионным произведением воды**  $K_{\text{H}_2\text{O}}$ . При  $25^\circ\text{C}$   $K_0 = 1,86 \times 10^{-16}$ ,  $[\text{H}_2\text{O}] = 1000/18 = 55,6$  моль/л, следовательно,

$$K_{\text{H}_2\text{O}} = [\text{H}^+][\text{OH}^-] = 10^{-14}.$$

Величина ионного произведения воды остается постоянной в любых водных растворах.

Для указания концентрации ионов водорода в растворе используют **водородный показатель**

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

а для обозначения концентрации ионов гидроксида – **гидроксидный показатель**

$$\text{pOH} = -\lg[\text{OH}^-].$$

При температуре  $T = 298 \text{ K}$

$$\text{pH} + \text{pOH} = 14,$$

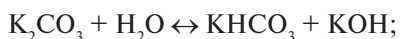
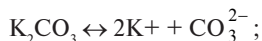
поэтому

- в чистой воде  $[\text{H}^+] = [\text{OH}^-] = 1 \times 10^{-7}$  моль/л, следовательно,  $\text{pH} = \text{pOH} = 7$ ;
- в кислой среде  $[\text{H}^+] > [\text{OH}^-]$ ,  $\text{pH} < 7$ , а  $\text{pOH} > 7$ ;
- в щелочных растворах  $[\text{H}^+] < [\text{OH}^-]$ ,  $\text{pH} > 7$ , а  $\text{pOH} < 7$ .

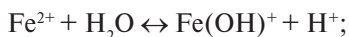
Большинство неорганических солей в водных растворах представляют собой сильные электролиты, т. е. полностью диссоциированы. Процесс растворения и сольватации многих солей в воде сопровождается образованием нейтральных растворов. Однако некоторые соли взаимодействуют с водой так, что образуются кислотные или щелочные растворы. **Гидролиз соли** – обменное взаимодействие ионов соли с молекулами воды, приводящее к увеличению кислотности или щелочности раствора и образованию слабодиссоциированных соединений.

Различают четыре случая взаимодействия соли и воды:

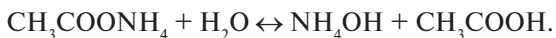
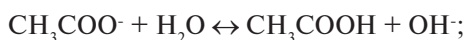
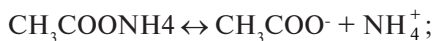
- отсутствие гидролиза наблюдается в случае, если соль образована сильным основанием и сильной кислотой, рН в растворах таких солей близок к 7, среда раствора близка к нейтральной;
- **гидролиз по аниону** характерен для солей, образованных сильным основанием и слабой кислотой. Он протекает для полизарядных анионов только по первой ступени и приводит к появлению избытка ионов  $\text{OH}^-$ , т. е. раствор становится щелочным с  $\text{pH} > 7$ . Например, гидролиз соли  $\text{K}_2\text{CO}_3$ :



- **гидролиз по катиону** подвергаются соли, образованные слабым основанием и сильной кислотой. Полизарядные катионы гидролизуются только по первой ступени, в растворе накапливается избыток ионов  $\text{H}^+$ , что обуславливает кислую среду раствора с  $\text{pH} < 7$ . Например, гидролиз соли  $\text{FeCl}_2$ :



- **гидролиз по катиону и аниону** характерен для солей, образованных слабым основанием и слабой кислотой. В этом случае соль гидролизуеться полностью и необратимо. При этом образуется слабое основание и слабая кислота, раствор соли имеет слабокислую или слабощелочную реакцию ( $\text{pH} \approx 7$ ) в зависимости от соотношения констант диссоциации образующихся при гидролизе кислоты и основания. Например, гидролиз соли  $\text{CH}_3\text{COONH}_4$ :



Количественными характеристиками гидролиза являются степень гидролиза и константа гидролиза.

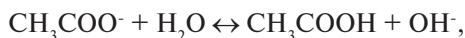
**Степень гидролиза**  $\beta$  равна доле гидролизованных молекул и может быть выражена отношением концентрации гидролизованной соли  $C_2$  к концентрации растворенной соли  $C$ :

$$\beta = \frac{C_2}{C}.$$

Степень гидролиза определяется тремя факторами: ее значение тем больше, чем ниже концентрация раствора, больше константа гидролиза и выше температура (гидролиз – эндотермический процесс).

**Константа гидролиза**  $K_2$  соответствует величине константы равновесия процесса гидролиза и в отличие от степени гидролиза  $\beta$ , не зависит от концентрации раствора, поэтому является более удобной характеристикой процесса.

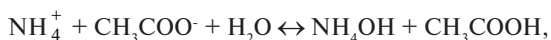
При гидролизе соли по аниону, например,



константа гидролиза имеет вид

$$K_r = K_c[\text{H}_2\text{O}] = \frac{[\text{CH}_3\text{COOH}][\text{OH}^-]}{[\text{CH}_3\text{COO}^-]},$$

а при гидролизе соли по катиону и аниону, например,



константа гидролиза равна

$$K_r = \frac{[\text{NH}_4\text{OH}][\text{CH}_3\text{COOH}]}{[\text{NH}_4^+][\text{CH}_3\text{COO}^-]}.$$

Малорастворимые электролиты в очень разбавленных растворах диссоциируют практически полностью, т. е. их можно рассматривать как сильные электролиты. При постоянной температуре в насыщенном растворе малорастворимого электролита устанавливается равновесие между твердой фазой и ионами в растворе



Константа равновесия данного процесса имеет вид

$$K_c = [K^{q+}]^m [A^{p-}]^n = \text{ПР}.$$

При постоянной температуре в насыщенном растворе произведение концентраций ионов, на которые диссоциирует электролит, с учетом степеней, соответствующих стехиометрическим коэффициентам процесса диссоциации, есть величина постоянная, называемая **произведением растворимости (ПР) малорастворимого электролита**.

Чем меньше значение ПР, тем хуже растворяется соединение. При внесении в раствор избытка ионов  $K^{q+}$  или  $A^{p-}$  выпадет дополнительное количество осадка, изменятся концентрации ионов в растворе, но ПР останется постоянной при неизменной температуре. При  $25^{\circ}C$  ПР – справочные величины (прил. 7).

**Условием образования осадка** служит превышение произведения концентраций ионов малорастворимого вещества в растворе над его произведением растворимости:  $C_{K^{q+}}^n \cdot C_{A^{p-}}^m > ПР$ . Под концентрацией ионов в данном случае понимают не равновесную концентрацию ионов, установившуюся после образования осадка, а концентрацию ионов в первоначальный момент образования системы. Если при образовании раствора  $C_{K^{q+}}^n \cdot C_{A^{p-}}^m < ПР$ , электролит будет растворяться до тех пор, пока произведение концентраций ионов не **сравняется со значением ПР**.

Произведение растворимости можно рассчитать, если известна растворимость  $s$ , моль/л, малорастворимого электролита.

$$ПР = (ms)^m(ns)^n.$$

**Обменные реакции** в растворах электролитов протекают в направлениях связывания ионов, приводящих к образованию:

- малорастворимых (осадков) или менее растворимых, чем реагирующие, веществ;
- малодиссоциирующих (слабых электролитов) или менее диссоциирующих, чем реагирующие, веществ;
- газообразных веществ.

#### 5.4. Дисперсные системы. Коллоидные растворы

Гетерогенные системы, состоящие из частиц одного или нескольких веществ, распределенных в однородной среде другого, называют **дисперсными системами**. При этом фазу из частиц распределенного вещества называют **дисперсной фазой**, а среду или растворитель называют **дисперсионной средой**.

Дисперсные системы в зависимости от размера частиц (дисперсности) дисперсной фазы делят на **взвеси** (размер частиц  $10^{-6}$  м и более) и **коллоиды** или **золи** (размер частиц лежит в пределах от  $10^{-9}$  м до  $5 \cdot 10^{-7}$  м).

В зависимости от агрегатного состояния дисперсной фазы и дисперсионной среды классификация дисперсных систем показана в табл. 5.

Классификация дисперсных систем по агрегатному состоянию дисперсной фазы и дисперсионной среды

Дисперсная фаза	Дисперсионная среда	Название системы
Жидкость	Газ	Аэрозоль
Твердое тело	Газ	Аэрозоль
Газ	Жидкость	Пена
Жидкость	Жидкость	Эмульсия
Твердое тело	Жидкость	Коллоидный раствор
Газ	Твердое тело	Твердая пена
Жидкость	Твердое тело	Твердая эмульсия
Твердое тело	Твердое тело	Сплав

По размеру частиц коллоиды занимают промежуточное положение между истинными растворами (размеры частиц менее  $10^{-9}$  м) и взвесьми, поэтому все методы получения коллоидных систем делятся на две основные группы:

- 1) **методы диспергирования**, основанные на дроблении крупных частиц до коллоидной дисперсности. Наиболее распространенным является механическое диспергирование на мельницах или дробилках различных типов или под действием ультразвука. К методам диспергирования относится **метод пентизации**, заключающийся в том, что к свежеприготовленному рыхлому осадку диспергируемого вещества добавляют раствор электролита, под действием которого частицы осадка отделяются друг от друга и переходят во взвешенное коллоидное состояние;
- 2) **методы конденсации**, основанные на соединении атомов, ионов, молекул в более крупные частицы коллоидных размеров. При этом коллоиды получают конденсацией паров, заменой растворителя и с помощью различных химических реакций.

Основные условия получения коллоидных систем, независимо от применяемых методов:

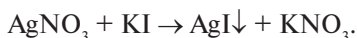
- нерастворимость вещества дисперсной фазы в дисперсионной среде;
- достижение коллоидной дисперсности частицами дисперсной фазы;
- наличие в коллоидной системе третьего компонента – стабилизатора, сообщающего ей агрегативную устойчивость. Стабилизатором может быть специально вводимое в дисперсионную среду вещество (электролит, поверхностно-активное вещество) или продукты взаимодействия дисперсной фазы с дисперсионной средой.

При соблюдении всех условий синтеза коллоидных систем любое вещество можно получить в коллоидном состоянии.

При прохождении света через дисперсную систему он может поглощаться, отражаться или рассеиваться частицами. Для типичных коллоидных систем наиболее характерно рассеивание света во всех направлениях. Частицы коллоидной дисперсности меньше длины полуволны света, и поэтому рассеяние света обусловлено его дифракцией. Рассеивание света было исследовано Тиндалем, который обнаружил, что при освещении коллоидного раствора ярким световым пучком путь его виден сбоку в виде светящейся полосы (*конус Тиндаля*). Это свечение называется *опалесценцией*.

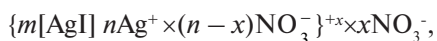
В коллоидных растворах частица дисперсной фазы называется *мицеллой*. Основную часть мицеллы составляет *агрегат*, состоящий из большого числа атомов, ионов или молекул нерастворимого в дисперсионной среде вещества и имеющий кристаллическое строение. На поверхности агрегата фиксируются *потенциалоопределяющие ионы*. Потенциалоопределяющие ионы имеют ту же природу, что катионы или анионы, образующие агрегат. Агрегат и потенциалоопределяющие ионы образуют *ядро*. Вокруг ядра располагаются противоионы — *адсорбционный слой*. Ядро с адсорбционным слоем составляют *коллоидную частицу* с зарядом, соответствующим знаку заряда потенциалоопределяющих ионов. Остальные противоионы образуют *диффузионный слой* мицеллы. Мицелла электронейтральна. Существуют *лиофильные* коллоиды, в которых растворитель взаимодействует с ядрами частиц, и *лиофобные* коллоиды, в которых данное взаимодействие отсутствует.

Рассмотрим образование мицеллы коллоида иодида серебра, полученного в результате обменной реакции:



Устойчивый коллоидный раствор иодида серебра может быть получен при одновременном соблюдении двух условий: растворы реагирующих веществ должны быть разбавленными, и одно из реагирующих веществ должно быть в избытке. Пусть в избытке взят раствор нитрата серебра. Тогда при образовании кристаллов иодида серебра на их поверхности адсорбируются ионы серебра, а нитрат ионы выступают в роли противоионов, образуя адсорбционный и диффузионный слой.

Химическая формула мицеллы имеет вид:



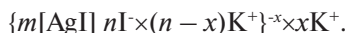
где  $m[\text{AgI}]$  — агрегат;  $n\text{Ag}^+$  — потенциалоопределяющие ионы;

$m[\text{AgI}] n\text{Ag}^+$  — ядро;  $\{m[\text{AgI}] n\text{Ag}^+ \times (n-x)\text{NO}_3^-\}^{+x}$  — частица;

$\{m[\text{AgI}] n\text{Ag}^+ \times (n-x)\text{NO}_3^-\}^{+x} \times x\text{NO}_3^-$  – мицелла;  $(n-x)\text{NO}_3^-$  – адсорбционный слой;  $x\text{NO}_3^-$  – диффузионный слой.

В формуле мицеллы  $m$  – число молекул  $\text{AgI}$ , входящих в состав агрегата,  $n$  – число потенциалопределяющих ионов  $\text{Ag}^+$ . Как правило,  $m \geq n$ . Общее число противоионов  $\text{NO}_3^-$  тоже равно  $n$ , но часть из них  $(n-x)$  входит в адсорбционный слой, а другая часть  $x$  – в диффузионный.

Если в избытке взят раствор иодида калия, то формула мицеллы будет следующей:



Если в коллоидных растворах силы притяжения у сталкивающихся друг с другом частиц больше, чем силы электростатического отталкивания ионных слоев, то это вызовет соединение частиц в более крупные агрегаты, то есть приведет к нарушению агрегативной устойчивости. Процесс слипания коллоидных частиц, образование более крупных агрегатов с последующей потерей коллоидной системой кинетической устойчивости называется *коагуляцией*.

Коагуляцию коллоидных растворов можно вызвать нагреванием, замораживанием, интенсивным перемешиванием, центрифугированием, добавлением различных электролитов. Все эти воздействия, различные по своей природе, или уменьшают силы отталкивания, или увеличивают силы притяжения.

При длительном хранении лиофильные коллоидные растворы переходят в особое «студнеобразное» коллоидное состояние, называемое *гелем*. Гелеобразование может быть также вызвано прибавлением электролита, увеличением концентрации коллоида, понижением температуры. Данный процесс – обратимый, то есть гель можно перевести в коллоид, и наоборот. В результате гелеобразования частицы дисперсной фазы соединяются друг с другом, образуя пространственную сетку. Дисперсионная среда находится в ячейках этой сетки.

### Примеры решения задач

**Задача 5.1.** Какой объем 0,8 н. раствора хлористого кальция следует взять для приготовления 400 мл 0,24 М раствора  $\text{CaCl}_2$ ?

Находим массу соли, содержащуюся в 400 мл 0,24 М раствора, составив пропорцию: в 1 литре содержится 0,24 моль,

в 0,4 литрах –  $x$  моль.

$$x = \frac{0,4 \cdot 0,24}{1} = 0,096 \text{ моль,}$$

а масса соли равна  $m = \nu M = 0,096 \times 111 = 10,66$  г.

Определяем объем 0,8 н. раствора, необходимый для приготовления 400 мл 0,24 М:

$$C_n = \frac{m}{M_3 V}; \quad V = \frac{m}{M_3 C_n},$$

где  $M_3(\text{CaCl}_2) = \frac{M(\text{CaCl}_2)}{n_{\text{Ca}^{2+}} \cdot \nu_{\text{Ca}^{2+}}} = \frac{111}{1 \cdot 2} = 55,5 \text{ г/моль},$

тогда  $V = \frac{10,66}{55,5 \cdot 0,8} = 0,24 \text{ л} = 240 \text{ мл}.$

**Задача 5.2.** Рассчитать процентную концентрацию метилового спирта ( $\text{CH}_3\text{OH}$ ) в водном растворе, замерзающем при  $-12^\circ\text{C}$ .

По закону Рауля  $\Delta t = K C_m$  находим моляльную концентрацию:

$$C_m = \frac{\Delta t}{K} = \frac{12}{1,86} = 6,45 \text{ моль/кг}.$$

Определяем массу метилового спирта, содержащуюся в 1000 г воды:

$$m = \nu M = 6,45 \times 32 = 206,45 \text{ г},$$

тогда масса раствора равна  $206,45 + 1000 = 1206,45 \text{ г}$ , а процентная концентрация составит:

$$W = \frac{m}{m_p} \cdot 100\% = \frac{206,45 \cdot 100}{1206,45} = 17,11\%.$$

**Задача 5.3.** Рассчитать температуру кипения 0,05 М водного раствора хлорида натрия, приняв плотность раствора равной единице и кажущуюся степень диссоциации соли 85%.

Второй закон Рауля для растворов электролитов:  $\Delta t_{\text{кип}} = K_3 C_m$ . Для нахождения изменения температуры кипения необходимо определить изотонический коэффициент и моляльную концентрацию раствора.

Определяем изотонический коэффициент, выражая его из соотношения

$$\alpha = \frac{i-1}{n-1}, \quad i = \alpha(n-1) + 1,$$

где  $n = 2$ , т. к.  $\text{NaCl}$  диссоциирует на 2 иона, тогда

$$i = 0,85(2 - 1) + 1 = 1,85.$$

Определяем моляльную концентрацию: 0,05 М раствор хлорида натрия содержит 0,05 молей в 1 л раствора. Так как плотность раствора равна 1 г/мл, то 0,05 молей  $\text{NaCl}$  содержатся в 1 кг или 1000 г раствора. Масса 0,05 молей  $\text{NaCl}$  составит  $m = nM = 0,05 \times 58,5 = 2,93 \text{ г}$ , тогда масса воды равна  $(1000 - 2,93) = 997,07 \text{ г}$ , а



$$C_m = \frac{m}{Mm_0} = \frac{2,93}{58,5 \cdot 0,997} = 0,05 \text{ моль/кг.}$$

Находим температуру кипения раствора:

$$\Delta t_{\text{кип}} = 1,85 \cdot 0,52 \cdot 0,05 = 0,05^\circ \text{C};$$

$$t_{\text{кип,раствора}} = t_{\text{кип,растворителя}} + \Delta t_{\text{кип}} = 100 + 0,048^\circ \text{C} = 100,05^\circ \text{C.}$$

**Задача 5.4.** Рассчитать pH 0,5% раствора HCN. Плотность раствора принять равной 1 г/мл.

Водородный показатель раствора  $\text{pH} = -\lg C_{\text{H}^+}$ .

Для определения концентрации ионов водорода определяем молярную концентрацию кислоты: 0,5 г HCN содержатся в 100 г или в 100 мл раствора, т. к. плотность раствора равна 1 г/мл, значит

$$C = \frac{m}{MV} = \frac{0,5}{27 \cdot 0,1} = 0,185 \text{ моль/л.}$$

Кислота HCN является слабым электролитом с  $K_a = 7,2 \times 10^{-10}$  (прил. 5), поэтому диссоциирует на ионы частично по уравнению  $\text{HCN} \leftrightarrow \text{H}^+ + \text{CN}^-$ , т. е. концентрация ионов водорода равна  $C_{\text{H}^+} = \alpha C$ , где  $\alpha$  – степень диссоциации электролита, равная по закону Оствальда:

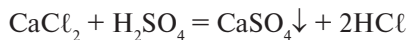
$$\alpha = \sqrt{\frac{K_a}{C}} = \sqrt{\frac{7,2 \cdot 10^{-10}}{0,185}} = 6,24 \times 10^{-5}.$$

Определяем водородный показатель:

$$\text{pH} = -\lg(\alpha C) = -\lg(6,24 \times 10^{-5} \times 0,185) = 4,9.$$

**Задача 5.5.** Образуется ли осадок, если к 1 л 0,1 М раствора  $\text{CaCl}_2$  добавить 1 л 0,1 М раствора  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ?

В первоначальный момент образования системы концентрации ионов составят:  $C_{\text{Ca}^{2+}} = 0,05$  моль/л,  $C_{\text{SO}_4^{2-}} = 0,05$  моль/л. В результате взаимодействия



образуется малорастворимый электролит  $\text{CaSO}_4$ , произведение растворимости которого  $\text{ПР} = [\text{Ca}^{2+}][\text{SO}_4^{2-}] = 3,7 \times 10^{-5}$ . В рассматриваемом случае  $C_{\text{Ca}^{2+}} C_{\text{SO}_4^{2-}} = 2,5 \times 10^{-3} > \text{ПР}$ , поэтому осадок  $\text{CaSO}_4$  выпадет из раствора.

## 6. ОКИСЛИТЕЛЬНО-ВОССТАНОВИТЕЛЬНЫЕ РЕАКЦИИ

*Окислительно-восстановительными* называют реакции с изменением степеней окисления атомов элементов, входящих в состав реагирующих молекул или ионов.

**Степень окисления** — это условный заряд атома или иона в соединении, вычисленный из предположения, что данное соединение состоит из ионов. Это формальное понятие в химии, использующееся для характеристики состояния элементов в соединениях. Степень окисления может иметь отрицательное, положительное и нулевое значения. Обозначается арабскими цифрами с предшествующим знаком «+» или «-» над символом элемента  $\text{Cu}^{+2}\text{S}^{-2}$ . Степень окисления реально существующих ионов обозначается со знаком, следующим после цифры:  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{S}^{2-}$ .

Для установления степени окисления элементов в соединениях используют следующие правила:

- степень окисления элемента в его простых веществах принимается равной нулю:  $\text{H}^0$ ,  $\text{Na}^0$ ,  $\text{S}^0$ ,  $\text{S}_4^0$ ;
- степень окисления элемента в соединениях с ионной связью равна заряду данного иона:  $\text{K}^{+1}\text{Cl}^{-1}$ ,  $\text{Ca}^{+2}\text{Cl}_2^{-1}$ ,  $\text{Zr}^{+4}\text{F}_4^{-1}$ ;
- степень окисления элемента в соединениях с ковалентной связью может быть как положительной, так и отрицательной. Отрицательную степень окисления имеет элемент с наибольшим значением электроотрицательности. При этом для некоторых элементов принимают постоянные степени окисления (табл. 6);
- алгебраическая сумма произведений чисел атомов элементов на их степень окисления в нейтральной молекуле равна нулю, в сложном ионе — заряду иона:  $\text{K}^{+1}\text{N}^{+5}\text{O}_3^{-2}$ ,  $[\text{Al}^{+3}(\text{OH})_6]^{3-}$ .

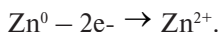
Таблица 6

Степени окисления некоторых элементов

Элемент	Степень окисления	Исключения
Фтор	-1	---
Кислород	-2	пероксиды (-1), надпероксиды (-1/2), озониды (-1/3), $\text{OF}_2$ (+2)
Водород	+1	гидриды (-1)
Щелочные металлы	+1	—
Щелочно-земельные металлы	+2	—

Процесс отдачи электронов называют **окислением**, а вещество, отдающее электроны, — **восстановителем**. Данный процесс сопровождается

ется увеличением степени окисления и вещество из восстановленной формы превращается в окисленную:



Процесс принятия электронов называют *восстановлением*, а вещество, принимающее электроны, — *окислителем*. Данный процесс сопровождается уменьшением степени окисления и вещество из окисленной формы превращается в восстановленную:

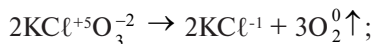


Окислитель и восстановитель реагируют в таких соотношениях друг с другом, чтобы число принимаемых и отдаваемых ими электронов было одинаково.

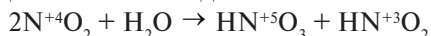
В качестве окислителей и восстановителей могут выступать как простые и сложные вещества, так и ионы, содержащие в своем составе элементы, изменяющие в ходе реакции степень окисления. Окислителями выступают соединения, в состав которых входят атомы элементов в своей высшей или в одной из наиболее высоких степеней окисления:  $\text{KMn}^{+7}\text{O}_4$ ,  $\text{H}_2\text{S}^{+6}\text{O}_4$  и др. Восстановителями выступают соединения, в состав которых входят атомы элементов в своей низшей или в одной из наиболее низких степеней окисления:  $\text{H}_2\text{S}^{-2}$ ,  $\text{N}^{-3}\text{H}_3$  и др. Соединения, в состав которых входят атомы элементов с промежуточной степенью окисления, способны проявлять как восстановительные, так и окислительные свойства:  $\text{H}_2\text{O}_2^{-1}$ ,  $\text{H}_3\text{P}^{+3}\text{O}_3$  и др. Наиболее сильными восстановителями являются щелочные металлы (самый сильный — франций), наиболее сильными окислителями являются галогены (самый сильный — фтор).

Классификация окислительно-восстановительных реакций:

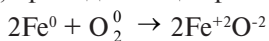
– *внутримолекулярные* — окислителем и восстановителем являются атомы разных элементов, входящие в состав одной молекулы или иона:



– *диспропорционирования* — окислителем и восстановителем являются атомы одного и того же элемента в его промежуточной степени окисления, находящиеся в составе одной и той же молекулы или иона:

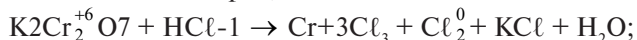


– *межмолекулярные* — окислителем и восстановителем являются атомы разных элементов, принадлежащие разным веществам:

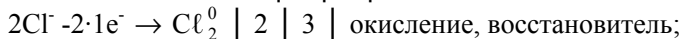


Наиболее простым способом составления уравнений окислительно-восстановительных реакций является метод *электронного баланса*, согласно которому:

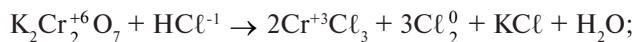
- записывают уравнение реакции и расставляют степени окисления только тех атомов элементов, которые меняют их в ходе окислительно-восстановительного процесса:



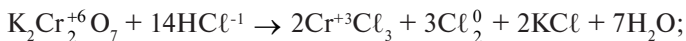
- составляют схему перехода электронов (электронный баланс):



- расставляют коэффициенты перед окислителем и восстановителем. Коэффициенты схемы электронного баланса являются стехиометрическими коэффициентами перед формулами соответственно окислителя и восстановителя в уравнении и называются **основными коэффициентами**:



- подбирают, если необходимо коэффициенты для остальных участников процесса:



- выполняют проверку по кислороду:

7 атомов кислорода = 7 атомов кислорода.

## 7. ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЕ СИСТЕМЫ

### 7.1. Основные понятия и определения

Электрохимическими называют реакции (процессы), в которых происходит взаимное превращение электрической и химической форм энергии. В основе этих процессов лежат окислительно-восстановительные реакции.

*Электродными (потенциалопределяющими) процессами* называют химические превращения, происходящие на электродах с участием заряженных частиц (ионов, электронов), которые переносятся через границу раздела двух фаз. Эти процессы многостадийны, гетерогенны, имеют сложный механизм, их подразделяют на две группы: процессы возникновения разности потенциалов и электрического тока в гальванических элементах; химические процессы при электролизе.

Электрохимические процессы протекают в электрохимических системах. *Электрохимической системой (ЭХС)* называют устройство, в котором осуществляются взаимные превращения электрической и химической форм энергии. Конструктивно ЭХС состоит из двух электродов, разделенных полупроницаемой пористой перегородкой (диафрагмой) и образующих внутреннюю цепь. Каждый электрод состоит из взаимно контактирующих проводника первого рода (металла или полупроводника) и проводника второго рода (раствора электролита). В проводниках первого рода переносчиками электрического заряда являются электроны, а в проводниках второго рода – ионы.

Внешняя цепь обеспечивает прохождение тока между электродами и представляет собой металлический проводник. В зависимости от вида ЭХС во внешнюю цепь включают гальванометр или источник постоянного тока.

Устройство, осуществляющее превращение химической энергии окислительно-восстановительной реакции в электрическую, называют *химическим источником тока (ХИТ)*. В этом случае ЭХС генерирует постоянный электрический ток, во внешнюю цепь включается гальванометр. Различают три вида ХИТ: гальванические элементы, аккумуляторы, топливные элементы. В источниках тока окислительно-восстановительные реакции протекают самопроизвольно, следовательно, в закрытой системе  $\Delta G_p < 0$ .

Устройство, превращающее электрическую энергию постоянного тока в химическую, называют *электролизером*. В его внешнюю цепь включается источник постоянного тока, на электродах протекают химические реакции (например, анодное растворение или катодное осаждение металла, выделение газа на аноде или катоде). Окислитель-

но-восстановительные реакции на электродах электролизера осуществляются принудительно, под действием электрической энергии внешнего источника тока, т. е. в закрытой системе  $\Delta G_p > 0$ .

В связи с противоположным направлением процессов в гальваническом элементе ( $ГЭ$ ) и в электролизере ( $Э$ ) одноименные электроды (полюсы) имеют разные знаки. На **аноде** (знаки « $\leftarrow$ » в  $ГЭ$ , « $\rightarrow$ » в  $Э$ ) протекают реакции окисления, на **катоде** (знаки « $\rightarrow$ » в  $ГЭ$ , « $\leftarrow$ » в  $Э$ ) – процессы восстановления.

Для реакций, происходящих во всех  $ЭХС$ , справедливы законы Фарадея (1833), химической термодинамики и химической кинетики.

**Первый закон Фарадея.** Масса вещества ( $m$ ), выделяющегося на электроде, пропорциональна количеству электричества, прошедшему через расплав или раствор электролита:

$$m = kQ = kIt,$$

где  $k = \frac{M_{\mathcal{E}}}{F}$  – электрохимический эквивалент, г/Кл или г/(А·ч);

$F = 96484$  Кл/моль = 26,8 А·ч/моль – постоянная Фарадея, равна заряду, переносимому 1 моль электронов или однозарядных ионов;  $I$  – сила тока, А;  $t$  – время пропускания тока, с или ;  $Q$  – количество электричества, Кл или А·ч.

В применении к газообразным веществам, выделяющимся на электродах, закон Фарадея записывают как

$$V = \frac{V_{\mathcal{E}}}{F} It,$$

где  $V$  – объем выделившегося или поглощенного газа;  $V_{\mathcal{E}}$  – молярный объем эквивалента газа (при н.у. для  $O_2$  – 5,6 л/моль, для  $H_2$ ,  $Cl_2$  – 11,2 л/моль).

Впоследствии в выражение первого закона Фарадея был введен коэффициент **выхода по току** ( $\eta$ ) вещества. Величина  $\eta$  в долях единицы равна отношению массы вещества, практически подвергшейся превращению, к теоретически вычисленной в соответствии с законом Фарадея:

$$\eta = \frac{m_p}{m_{\text{теор}}}.$$

Коэффициент  $\eta$  равен доле от общего пропущенного заряда, пошедшей на осуществление данного процесса. Тогда выражение первого закона Фарадея принимает вид:

$$m = \frac{m_{\mathcal{E}}}{F} It\eta \text{ или } V = \frac{V_{\mathcal{E}}}{F} It\eta.$$

**Второй закон Фарадея.** При постоянном количестве электричества, прошедшем через расплав или раствор электролита, массы веществ, выделившихся на электродах, относятся между собой как молярные массы их химических эквивалентов:

$$\text{при } Q = \text{const} \frac{m_1}{m_2} = \frac{m_{\text{Э}1}}{m_{\text{Э}2}}.$$

Отклонения от законов Фарадея являются кажущимися, поскольку вызваны протеканием параллельных реакций на электродах или другими причинами.

## 7.2. Электродный потенциал

При погружении металла в раствор собственных ионов возникают термодинамические предпосылки самопроизвольного процесса перехода ионов металла в раствор из узлов кристаллической решетки и на поверхности металлической пластины происходит химическая реакция – процесс отдачи электронов и превращение атома в ион:  $\text{Me}^0 - \text{ne}^- \rightarrow \text{Me}^{n+}$ , т. е. происходит окисление металла.

Электроны, оставшиеся после окисления, скапливаются на металлической пластине, создавая на ней избыточный отрицательный заряд. Ионы металла скапливаются в поверхностной зоне, создавая в ней избыточный положительный заряд.

Таким образом, на границе раздела фаз возникает двойной электрический слой, в котором возникает разность потенциалов – мгновенный электрический заряд. Возникающая разность потенциалов называется **электродным потенциалом** и обозначается:  $\Phi_{\text{Me}/\text{Me}^{2+}}$ .

Из-за электростатического взаимодействия между заряженной пластинкой и ионами металла на границе раздела фаз возникает электростатическое напряжение, которое является причиной обратной реакции:  $\text{Me}^{n+} + \text{ne}^- \rightarrow \text{Me}^0$ . Ионы металла восстанавливаются до атомов и встраиваются в узлы кристаллической решетки. Устанавливается химическое равновесие. Потенциал, устанавливающийся в условиях равновесия электродной реакции, называется **равновесным электродным потенциалом**.

Для нарушения этого равновесного состояния необходимо изменить либо концентрацию электронов на пластине, либо концентрацию ионов металла в поверхностном слое. Проще изменить концентрацию электронов, присоединив проводник первого рода к металлической пластине, второй конец которого соединить со второй электрохимической ячейкой.

Для количественного определения величины электродного потенциала и нарушения состояния равновесия вторую электрохимическую

ячейку делают водородной. Водородный электрод представляет собой платиновую пластину, в порах которой накоплен молекулярный водород, опущенную в раствор кислоты, точно установленной концентрации, равной 1 моль/л:  $\text{H}_2, \text{Pt} | \text{H}^+, 1 \text{ M}$ . Потенциал такого электрода в стандартных условиях принимают равным нулю и называют стандартным водородным потенциалом:  $\varphi_{\text{H}_2/\text{H}^+}^0 = 0$ .

Электроны от металлического электрода по проводнику внешней цепи переходят на водородный электрод, и на нем происходит восстановление ионов водорода:  $2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightarrow \text{H}_2^0$ , т. е. возникает второй окислительно-восстановительный процесс – восстановление.

В электрохимической системе, состоящей из двух электродов, возникает разность потенциалов. Максимальная разность потенциалов, которая может быть получена при работе электрохимической системы, называется *электродвижущей силой* (ЭДС) элемента. ЭДС электрохимической системы принимает только положительные значения.

Величина ЭДС, возникающая в цепи, одним электродом которой служит стандартный водородный электрод, принимается за *стандартную величину электродного потенциала металла*, при концентрации ионов металла в растворе собственной соли равной 1 моль/л и при стандартных условиях.

Окисление водорода или восстановление протона является мерой всех стандартных электродных потенциалов. По величине  $\varphi^0$  создан *ряд стандартных электродных потенциалов* (прил. 8). Чтобы показать движение электронов в цепи со стандартным водородным электродом приняли стандартные электродные потенциалы металлов, от которых электроны движутся к водородному электроду, записывать со знаком «−»:  $\varphi_{\text{Zn}/\text{Zn}^{2+}}^0 = -0,76 \text{ В}$ . Если направление движения электронов осуществляется от водородного электрода к металлу, то потенциал металла будет со знаком «+»:  $\varphi_{\text{Cu}/\text{Cu}^{2+}}^0 = 0,34 \text{ В}$ . Металлы с отрицательным  $\varphi^0$  называют *активными*, а с положительным  $\varphi^0$  – *благородными* или *неактивными*.

### 7.3. Гальванический элемент

При работе гальванического элемента протекают следующие процессы:

- анодные процессы; в качестве анода (отрицательно заряженного электрода) выступает более активный металл, имеющий более низкий стандартный электродный потенциал;
- катодные процессы; в качестве катода (положительно заряженного электрода) выступает менее активный металл, имеющий более высокий стандартный электродный потенциал;

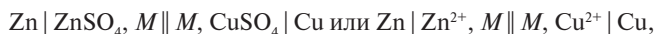


- движение электронов во внешней цепи;
- движение ионов в растворе: анионов к аноду, катионов к катоду, что замыкает электрическую цепь.

Простейшим гальваническим элементом считается элемент Даниэля-Якоби. Он состоит из медной и цинковой пластин, погруженных соответственно в соли  $\text{CuSO}_4$  и  $\text{ZnSO}_4$ . Для предотвращения прямого взаимодействия окислителя и восстановителя электроды отделены друг от друга пористой перегородкой.

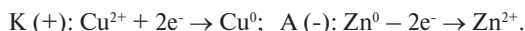
При схематической записи гальваноэлемента границу раздела между проводниками 1-го и 2-го рода обозначают одной вертикальной чертой, а границу раздела между проводниками 2-го рода – двумя чертами.

Схема гальванического элемента Даниэля-Якоби записывается в виде:



где  $M$  – молярная концентрация ионов металла в растворе. Используя значения стандартных электродных потенциалов, определяем, что цинк выполняет роль анода, а медь катода ( $\varphi_{\text{Zn}/\text{Zn}^{2+}}^0 = -0,76 \text{ В} < \varphi_{\text{Cu}/\text{Cu}^{2+}}^0 = +0,34 \text{ В}$ ).

При замыкании внешней цепи возникают самопроизвольные процессы растворения цинка на цинковом электроде и выделения меди на медном электроде. Данные процессы будут протекать до тех пор, пока не выровняются потенциалы электродов или не растворится весь цинк, либо не высадится вся медь на медном электроде. Электродные процессы выражаются реакциями:



**Токообразующая реакция** представляет собой сумму анодной и катодной полуреакций:  $\text{Zn} + \text{Cu}^{2+} \rightarrow \text{Zn}^{2+} + \text{Cu}$ .

ЭДС гальванического элемента рассчитывается следующим образом:

$$\mathcal{E}DC = \varphi_k - \varphi_a.$$

Для элемента Даниэля-Якоби при концентрациях ионов цинка и меди, равных 1 моль/л,  $\mathcal{E}DC = 0,34 - (-0,76) = 1, \text{ В}$ .

Концентрации ионов металлов в электрохимических ячейках при работе гальванического элемента изменяются, поэтому величина ЭДС с течением времени будет меняться. В исходном состоянии концентрация ионов в прианодном пространстве намного ниже, чем в конце работы гальванического элемента. Величина, на которую изменяется при этом стандартный электродный потенциал, равна величине

$$\frac{RT}{nF} \ln C_{\text{Me}^{n+}}$$

где  $R = 8,314$  Дж/(моль·К) – универсальная газовая постоянная;  $T$  – абсолютная температура;  $n$  – число электронов, участвующих в окислительно-восстановительном процессе;  $F$  – число Фарадея.

При расчете ЭДС гальванических элементов пользуются уравнением Нернста:

$$\varphi_{\text{равнов, Me/Me}^{n+}} = \varphi_{\text{Me/Me}^{n+}}^{\circ} + \frac{RT}{nF} \ln C_{\text{Me}^{n+}}.$$

При стандартных условиях:

$$\varphi_{\text{равнов, Me/Me}^{n+}}^{\circ} = \varphi_{\text{Me/Me}^{n+}}^{\circ} + \frac{0,059}{n} \lg C_{\text{Me}^{n+}}.$$

Для водородного электрода

$$\varphi_{\text{равнов, H}_2/\text{H}^+}^{\circ} = -0,059 \text{pH}.$$

## 7.4. Электролиз

Электролиз – совокупность окислительно-восстановительных процессов, протекающих на электродах при пропускании электрического тока, подаваемого от внешнего источника, через раствор или расплав электролита. Ячейка, состоящая из двух электродов, соединенных с внешним источником постоянного тока и помещенных в электролит, называется электролизером. Продукты электролиза, выделяющиеся на аноде и катоде, могут химически взаимодействовать, поэтому в электролизерах анодное и катодное пространства разделяют диафрагмами из асбеста, керамики или пластмассы.

Потенциал разложения  $U_{\text{разл}}$ , В – минимальное значение внешней разности потенциалов, приложенной к электродам, при которой начинается электролиз данного соединения. Для каждого вещества это константа, стандартное значение которой дано в справочниках.

При прохождении тока через расплав электролита ( $K_x A_y \leftrightarrow xK^{n+} + yA^{m-}$ ) катионы электролита под действием приложенного электрического поля движутся к отрицательному электроду, называемому катодом, и восстанавливаются:  $K^{n+} + ne^- \rightarrow K^{\circ}$ . Анионы перемещаются в электрическом поле в противоположном направлении. Отдавая электроны положительному электроду, называемому анодом, они окисляются. Процесс окисления в некоторых случаях можно представить уравнением:  $A^{m-} - me^- \rightarrow A^{\circ}$ .

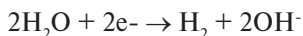
При электролизе водных растворов молекулы воды также могут подвергаться электрохимическому восстановлению и окислению.

Характер электродных процессов зависит, прежде всего, от величины соответствующих электродных потенциалов. На катоде прежде всего восстанавливается частица (катион или молекула воды) с наиболь-

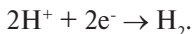
шим электродным потенциалом, а на аноде окисляется частица (анион или молекула воды) с наименьшим электродным потенциалом.

Так как перенапряжение большинства металлов при электролизе невелико, то последовательность разрядки их ионов с учетом потенциала восстановления воды (-0,41 В) может быть установлена по таблице стандартных электродных потенциалов (прил. 8).

Металлы, стоящие в ряду стандартных электродных потенциалов от начала ряда по алюминий (включительно), не восстанавливаются на катоде из водных растворов солей. Вместо ионов названных металлов в нейтральной среде ( $pH = 7$ ) восстанавливаются молекулы воды по уравнению

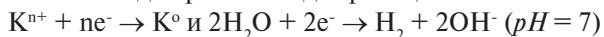


или происходит восстановление ионов водорода в кислых средах ( $pH < 7$ ):

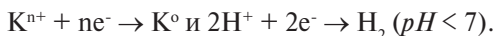


Если стандартный электродный потенциал металла положителен, то на катоде будут восстанавливаться только катионы металла независимо от характера раствора.

Металлы, занимающие промежуточное положение между алюминием и водородом выделяются на катоде параллельно с выделением водорода, т. е. на катоде протекают две реакции:



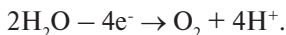
или



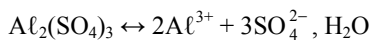
Например, водный раствор содержит смесь катионов:  $K^+$ ,  $Al^{3+}$ ,  $Zn^{2+}$ ,  $Ag^+$ ,  $Cu^{2+}$ . Согласно расположению их в ряду стандартных потенциалов порядок их восстановления следующий:  $Ag^+$ ,  $Cu^{2+}$ ,  $Zn^{2+}$  и  $H_2O$ . Ионы  $K^+$  и  $Al^{3+}$  в водном растворе не восстанавливаются.

Последовательность разрядки анионов на аноде также определяется положением их в таблице стандартных электродных потенциалов (прил. 9). При одновременном присутствии в воде анионов  $F^-$ ,  $I^-$ ,  $Cl^-$ ,  $Br^-$  последовательность разрядки будет следующая:  $I^-$ ,  $Br^-$ ,  $Cl^-$ ,  $H_2O$  (ионы  $F^-$  практически не окисляются вследствие большого потенциала), т. е. сначала окисляются все бескислородные кислотные остатки в порядке возрастания значений их стандартных электродных потенциалов, затем вода ( $pH = 7$ ) или гидроксогруппы  $OH^-$  ( $pH > 7$ ).

В водных растворах солей, содержащих анионы кислородосодержащих кислот ( $SO_4^{2-}$ ,  $NO_3^-$  и т. д.), на аноде окисляются молекулы воды по уравнению



Рассмотрим процессы, протекающие при электролизе водного раствора сульфата алюминия:

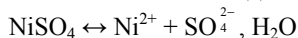


K(-):	$\text{Al}^{3+}$ ,	$\text{H}_2\text{O}$	A(+):	$\text{SO}_4^{2-}$ ,	$\text{H}_2\text{O}$
$\varphi^0$ :	-1,66 В	-0,41 В	$\varphi^0$ :	+2,05 В	+0,81 В
$\varphi^0_{\text{H}_2\text{O}/\text{H}_2} = \max$			$\varphi^0_{\text{H}_2\text{O}/\text{O}_2} = \min$		
$2\text{H}_2\text{O} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{H}_2\uparrow + 2\text{OH}^-$			$2\text{H}_2\text{O} - 4\text{e}^- \rightarrow \text{O}_2\uparrow + 4\text{H}^+$		

При рассмотрении анодных процессов следует различать электролиз с *инертным анодом*, вещество которого не претерпевает окисления в ходе электролиза, и электролиз с *активным анодом*, вещество которого может окисляться. В качестве материалов для инертных анодов чаще всего применяют графит, уголь, платину.

При использовании активного анода (металлического, кроме платинового и золотого) число возможных при электролизе окислительных процессов возрастает. В этом случае на аноде могут протекать процессы: электрохимическое окисление воды с выделением кислорода, окисление аниона и электрохимическое окисление металла анода (анодное растворение металла). Из этих возможных процессов будет идти тот, который требует наименьшей затраты энергии. Если электродный потенциал материала анода меньше, чем электродные потенциалы обеих других электрохимических систем, то будет наблюдаться анодное растворение металла.

Рассмотрим процессы, происходящие при электролизе водного раствора сульфата никеля с никелевым анодом:



K(-):	$\text{Ni}^{2+}$ ,	$\text{H}_2\text{O}$	A(+):	$\text{SO}_4^{2-}$ ,	$\text{H}_2\text{O}$ ,	$[\text{Ni}^0]$
$\varphi^0$ :	-1,66 В	-0,41 В	$\varphi^0$ :	+2,05 В	+0,81 В	-0,25 В
$\varphi^0_{\text{Ni}^{2+}/\text{Ni}} = \max$			$\varphi^0_{\text{Ni}/\text{Ni}^{2+}} = \min$			
$\text{Ni}^{2+} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Ni}^0$			$\text{Ni}^0 - 2\text{e}^- \rightarrow \text{Ni}^{2+}$			

## 7.5. Коррозия металлов и сплавов. Защита от коррозии

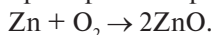
**Коррозия** — это самопроизвольное окисление металлов и сплавов, происходящее вследствие их физико-химического взаимодействия с окружающей средой, которую называют *коррозионной* (или *агрессивной*), а образовавшиеся химические соединения — *продуктами коррозии*. Коррозия сопровождается выделением энергии и рассеиванием продуктов коррозии в окружающей среде.

Коррозионные среды бывают жидкими и газообразными, токопроводящими и неэлектролитами, естественными и искусственно создан-

ными. К газообразным относятся природная атмосфера и образующиеся при сгорании топлива или выделяющиеся в различных химических производствах. Жидкие – это жидкости-электролиты (водные растворы солей, кислот, щелочей, морская вода) и жидкости-неэлектролиты (сернистая нефть, бензин, керосин и др.). Естественными, кроме атмосферы, являются вода и почва, искусственными многие химические вещества.

По механизму взаимодействия металла с окружающей средой различают химическую, биохимическую и электрохимическую коррозии металлов.

**Химическая** коррозия протекает в сухих газах и жидкостях-неэлектролитах, не имеющих заметной электропроводности. Она представляет собой гетерогенную окислительно-восстановительную реакцию взаимодействия металла и среды, т. е. переход электронов осуществляется непосредственно с атома металла на окислитель. Например, химическая коррозия наблюдается при горячей обработке металлов:



**Биохимическая** коррозия вызывается жизнедеятельностью различных микроорганизмов, использующих металл как питательную среду или выделяющих продукты ( $\text{CO}_2$ ,  $\text{SO}_2$ ,  $\text{H}_2\text{S}$  и т. д.), действующие разрушающе на металл.

**Электрохимическая** коррозия встречается чаще других видов коррозии и особенно опасна для металлов. Она может протекать в газовой атмосфере, когда на поверхности металла возможна конденсация влаги (атмосферная коррозия), в почвах (почвенная коррозия) и в растворах (жидкостная коррозия), то есть во всех случаях, когда возникает контакт металла с электролитом.

Причиной возникновения электрохимической коррозии является разделение поверхности металла на катодные и анодные участки, вследствие ее химической или энергетической неоднородности.

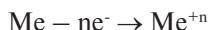
Катодные и анодные участки, имея очень малые размеры и чередуясь друг с другом, представляют собой совокупность огромного числа короткозамкнутых микрогальванических элементов, поэтому электрохимическую коррозию часто называют *гальванической* коррозией.

Основные причины, создающие неоднородность в системе металл-элемент и способствующие возникновению коррозии: неоднородность металлической фазы (неоднородность сплава по химическому и фазовому составам, наличие примесей в металле, пленок на его поверхности и т. д.); неоднородность жидкой фазы (различная концентрация в электролите ионов данного металла и растворенного кислорода на отдельных участках контакта фаз, разница  $pH$  в отдельных зонах электролита и др.), неоднородность наложения внешних условий (неодинако-

вая температура отдельных участков поверхности металла, различный уровень механических напряжений в одной и той же детали, неравномерное наложение внешнего электрического поля и др.).

В системах возможно возникновение не только микрокоррозионных, но и макрокоррозионных гальванических элементов. Например, при контакте с электролитом двух соприкасающихся друг с другом деталей, изготовленных из металлов различной активности. Механизм электрохимической коррозии сводится к функционированию этих макро- и микрокоррозионных элементов. Основным отличием процессов электрохимической коррозии от гальванических элементов является отсутствие внешней цепи. Электроны в процессе коррозии не выходят из корродирующего металла, а перемещаются внутри его от анодных участков к катодным.

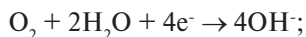
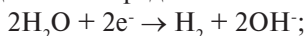
При контакте металла с электролитом *на анодных участках* поверхности (участках с более низким потенциалом) идет процесс окисления металла:



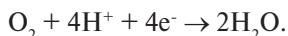
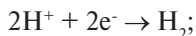
Образовавшиеся ионы из кристаллической решетки переходят в раствор в виде гидратированных ионов. Электроны остаются на металле. *На катодных участках* (с более высоким потенциалом) идет восстановление окислителей. Избыточные электроны, появившиеся в металле, связываются чаще всего молекулами кислорода или ионами водорода, присутствующими в среде.

Наиболее распространенные катодные процессы:

– в нейтральной или щелочной среде:



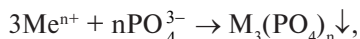
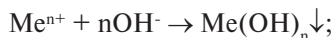
– в кислой среде:



При электрохимической коррозии наряду с химическими процессами (отдача и присоединение электронов) протекает и электрический – переход электронов от анодных участков металла к катодным, т. е. в системе возникает электрический ток.

Анодные и катодные процессы называют *первичными процессами*, а их продукты – *первичными продуктами коррозии*. Кроме первичных при электрохимической коррозии протекают еще и *вторичные процессы* – химические взаимодействия первичных продуктов друг с другом, с компонентами электролитной коррозионной среды, с растворенными в ней газами и др. При этом образуются пленки малорастворимых

*вторичных продуктов коррозии*, например, гидроксидов, фосфатов металлов:



которые затрудняют доступ электролита к поверхности металла. В результате снижается скорость электрохимической коррозии, а иногда коррозия и совсем прекращается.

Приблизительно об устойчивости (стабильности) металлов можно судить по значению их стандартных электродных потенциалов  $\Phi_{\text{Me}/\text{Me}^{n+}}^0$ : чем меньше значение  $\Phi_{\text{Me}/\text{Me}^{n+}}^0$ , тем выше восстановительная способность металла – способность отдавать электроны, т. е. корродировать. По величине все металлы подразделяют на пять групп:

- металлы низкой стабильности ( $\Phi_{\text{Me}/\text{Me}^{n+}}^0 < -0,41$  В) корродируют даже в нейтральных средах, не содержащих кислород и окислители: Na, Mg, Be и др.;
- металлы нестабильные ( $-0,414 < \Phi_{\text{Me}/\text{Me}^{n+}}^0 < 0$  В) устойчивы в нейтральных средах при отсутствии кислорода, но в кислотных корродируют даже при его отсутствии: Cd, Ni, Sn, Pb и др.;
- металлы промежуточной стабильности ( $0 < \Phi_{\text{Me}/\text{Me}^{n+}}^0 < 0,814$  В) устойчивы в нейтральных и кислотных средах при отсутствии кислорода и окислителей: Ag, Cu, Bi, Re, Rh и др.;
- металлы высокой стабильности ( $0,814 < \Phi_{\text{Me}/\text{Me}^{n+}}^0 < 1,229$  В) не корродируют в нейтральных средах при наличии в них кислорода: Pt, Pd, Ir и др.;
- металлы практически полной стабильности ( $\Phi_{\text{Me}/\text{Me}^{n+}}^0 > 1,229$  В) устойчивы в кислотных средах даже при наличии кислорода, однако могут корродировать в растворах комплексообразователей при наличии окислителей.

Такое деление металлов коррелирует с их положением в Периодической системе элементов: наиболее коррозионно-стойкие располагаются внизу групп переходных элементов (Os, Ir, Pt, Au). В левых подгруппах (IVB, VIB, VIIB) находятся легко пассивируемые металлы, причем с ростом порядкового (атомного) номера их пассивность в подгруппе растет.

**Защита от коррозии** – это комплекс мероприятий, направленных на предотвращение и замедление коррозионных процессов, сохранение и поддержание работоспособности узлов и агрегатов машин, оборудования и сооружений в требуемый период их эксплуатации. К способам защиты металлам от коррозии относят легирование, защитные покрытия, электрохимическую защиту, изменение свойств коррозионной среды.

**Легирование металлов** основано на введении в состав сплава компонентов, вызывающих пассивность металлов (хром, никель, вольфрам

и др.). Способ дорогой, но эффективный. Широкое применение легирование нашло для защиты от газовой коррозии. Введение добавок к сталям (титан, медь, хром и никель) приводит к тому, что при коррозии образуются плотные продукты реакции, предохраняющие сплав от дальнейшей коррозии. Также легирование используется для снижения скорости электрохимической коррозии. К коррозионностойким сплавам относят нержавеющие стали, в которых легирующими компонентами служат хром, никель и др.

**Защитные покрытия** – это слои, искусственно создаваемые на поверхности металлических изделий и сооружений для предохранения их от коррозии, называются защитными покрытиями. Защитные покрытия бывают металлические, неметаллические и химические:

- **металлические** покрытия – металл покрывают другим металлом, на более стойким против коррозии в данных условиях. **Металлические** покрытия по характеру поведения делят на катодные и анодные. К **катодным** покрытиям относят покрытия, потенциалы которых имеют более положительное значение, чем потенциал основного металла (медь на стали). При повреждении покрытия или наличии пор возникает коррозионный элемент, в котором основной металл служит анодом и растворяется. Следовательно, катодные покрытия могут защищать металл только при отсутствии повреждений или пор. **Анодные** покрытия имеют более отрицательный потенциал, чем потенциал основного металла (цинк на стали). Основным металлом является катодом коррозионного элемента, поэтому он не корродирует. Металлические покрытия получают различными способами: электрохимическим (гальванические покрытия), погружением в расплавленный металл, металлизацией (расплавленный металл наносится с помощью струи сжатого воздуха), термодиффузионным (при высоких температурах изделие помещают в смесь, содержащую порошок металла покрытия, при этом происходит диффузия наносимого металла на основной); химическим (заключается в восстановлении ионов металла водородом и другими восстановителями);
- **неметаллические** покрытия могут быть как неорганическими, так и органическими. Защитное действие сводится в основном к изоляции металла от окружающей среды. В качестве неорганических покрытий используют эмали, оксиды металлов, соединения хрома и др. К органическим покрытиям относят лакокрасочные покрытия, покрытия смолами, пластмассами, полимерными пленками, резиной;
- **химические** – поверхность защищаемого металла подвергают определенной химической обработке для получения на нем пленки его химического соединения, стойкой против коррозии. По своему составу защитные пленки подразделяют на оксидные, фосфатные,



хроматные и др. Для оксидирования (получение оксидных пленок) используют различные окислители ( $\text{H}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{HNO}_3$  и др.) или электролитическое окисление на аноде (анодирование).

**Электрохимическая защита** основана на торможении анодных или катодных реакций коррозионного процесса. Различают:

- **протекторную защиту** – осуществляется присоединением к защищаемой конструкции металла – протектора с более отрицательным значением электродного потенциала, на поверхности которого образуется защитная пленка;
- **катодную поляризацию** – защищаемое изделие подключается к отрицательному полюсу внешнего источника постоянного тока, поэтому оно становится катодом, анодом служит вспомогательный электрод, который растворяется;
- **анодную поляризацию** – защищаемое изделие подключается к положительному полюсу внешнего источника постоянного тока, т. е. оно становится анодом. Способ применим к металлам и сплавам, способным легко пассивироваться с образованием на поверхности пассивной пленки.

**Изменение свойств коррозионной среды** – уменьшают концентрацию компонентов, опасных в коррозионном отношении. Для защиты от коррозии широко применяют **ингибиторы** – вещества, понижающие скорость коррозии. Механизм большинства ингибиторов заключается в их адсорбции на корродирующей поверхности и последующем торможении коррозии.

### Примеры решения задач

**Задача 7.1.** Рассчитать ЭДС концентрационного гальванического элемента, образованного железными электродами, погруженными в растворы  $0,015 \text{ M FeCl}_2$  и  $0,0001 \text{ M FeSO}_4$ . Составить схему элемента и написать уравнения электродных реакций.

По уравнению Нернста находим равновесный электродный потенциал железного электрода в  $0,015 \text{ M FeCl}_2$ :

$$\varphi^{\circ}_{\text{равн, Fe/Fe}^{+2}} = \varphi^{\circ}_{\text{Fe/Fe}^{+2}} + \frac{0,059}{2} \lg C_{\text{Fe}^{2+}} = -0,44 + \frac{0,059}{2} \lg 0,015 = -0,49 \text{ В.}$$

и равновесный электродный потенциал железного электрода в  $0,0001 \text{ M FeSO}_4$ :

$$\varphi^{\circ}/_{\text{равн, Fe/Fe}^{+2}} = \varphi^{\circ}_{\text{Fe/Fe}^{+2}} + \frac{0,059}{2} \lg C_{\text{Fe}^{2+}} = -0,44 + \frac{0,059}{2} \lg 0,0001 = -0,56 \text{ В.}$$

Так как  $\varphi^{\circ}/_{\text{равн, Fe/Fe}^{+2}} < \varphi^{\circ}_{\text{равн, Fe/Fe}^{+2}}$ , то железный электрод, помещенный в  $0,0001 \text{ M}$  раствор  $\text{FeSO}_4$ , является анодом.

Составим схему концентрационного гальванического элемента:



При работе данного гальванического элемента протекают процессы:

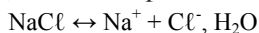


Рассчитаем ЭДС данного гальванического элемента:

$$E = \varphi^{\circ}_{\text{равн, Fe/Fe}^{+2}} - \varphi^{\circ}_{\text{равн, Fe/Fe}^{+2}} = -0,49 - (-0,56) = 0,07 \text{ В}.$$

**Задача 7.2.** Рассчитать, как изменятся массы медных электродов при электролизе раствора хлорида натрия током силой 5 А в течение 12 часов при выходе по току 90%. Написать уравнения электродных процессов.

Составим схему процессов электролиза:



Катод (-)		Анод (+)			
	$\text{Na}^+$	$\text{H}_2\text{O}$	$\text{Cl}^-$	$\text{H}_2\text{O}$	[Cu]
$\varphi^{\circ}$ :	-2,71 В	-0,41 В	1,36 В	0,82 В	-0,34 В
$\varphi^{\circ}_{\text{max}} = \varphi^{\circ}_{\text{H}_2\text{O}/\text{H}_2}$			$\varphi^{\circ}_{\text{min}} = \varphi^{\circ}_{\text{Cu}/\text{Cu}^{2+}}$		
$2\text{H}_2\text{O} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{H}_2 + 2\text{OH}^-$			$\text{Cu} - 2\text{e}^- \rightarrow \text{Cu}^{2+}$		

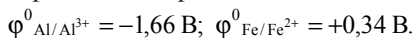
По закону Фарадея рассчитаем изменение массы медных электродов:

$$m = \frac{M_{\text{Э}} I t}{F} \eta,$$

тогда  $m = \frac{32 \cdot 5 \cdot 12}{26,8} \cdot 0,9 = 64,48 \text{ г}$ , т. е. масса медных электродов уменьшится на 64,48 г при заданных условиях.

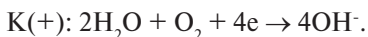
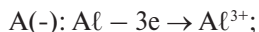
**Задача 7.3.** Описать процессы атмосферной коррозии детали, в которой контактирует железо и алюминий.

Выпишем стандартные электродные потенциалы металлов:



Металлы находятся в контакте друг с другом, значит, во влажной среде в атмосфере возникает контактная электрохимическая коррозия, при которой окисляется более активный металл. Таким металлом является алюминий, поскольку его потенциал ниже потенциала железа, при этом алюминий поляризуется анодно.

Процессы атмосферной коррозии:



### Библиографический список

1. Химия : учебник / А.А. Гуров, Ф.З. Бадаев, Л.П. Овчаренко, В.Н. Шаповал. — М. : Изд-во МГТУ им. Н.Э. Баумана, 2004. — 784 с.
2. Коровин, Н.В. Общая химия : учебник для техн. направ. и спец. вузов / Н.В. Коровин. — М. : Высш. шк., 2004. — 559 с.
3. Казанцева, В.М. Химия : учеб. программа и метод. указания к изучению курса / В.М. Казанцева, С.П. Коршунов. — Тольятти : ТГУ, 2006. — 105 с.
4. Ахметов, Н.С. Общая и неорганическая химия : учебник для вузов / Н.С. Ахметов. — М. : Высш. шк., 2002. — 743 с.
5. Лукьянов, А.Б. Физическая и коллоидная химия : учебник для вузов / А.Б. Лукьянов. — М. : Химия, 1980. — 224 с.
6. Практикум по общей и неорганической химии : пособие для студентов вузов / В.И. Фролов [и др.]. — М. : Дрофа, 2002. — 304 с.
7. Лидин, Р.А. Задачи по общей и неорганической химии : учеб. пособие для студентов высш. учеб. заведений / Р.А. Лидин, В.А. Молочко, Л.Л. Андреева ; под ред. Р.А. Лидина. — М. : ВЛАДОС, 2004. — 383 с.
8. Ахметов, Н.С. Лабораторные и семинарские занятия по общей и неорганической химии : учеб. пособие / Н.С. Ахметов, М.К. Азизова, Л.И. Бадыгина. — М. : Высш. шк., 2003. — 367 с.

## Номенклатура кислот и кислотных остатков

Кислота		Кислотный остаток	
Формула	Название	Формула	Название
HF	Фтороводородная	$F^-$	Фторид
HCl	Хлороводородная	$Cl^-$	Хлорид
HBr	Бромоводородная	$Br^-$	Бромид
HI	Иодоводородная	$I^-$	Иодид
H <sub>2</sub> S	Сероводородная	$S^{2-}$	Сульфид
H <sub>2</sub> SO <sub>3</sub>	Сернистая	$SO_3^{2-}$	Сульфит
H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	Серная	$SO_4^{2-}$	Сульфат
HNO <sub>3</sub>	Азотная	$NO_3^-$	Нитрат
HNO <sub>2</sub>	Азотистая	$NO_2^-$	Нитрит
HPO <sub>3</sub>	Метафосфорная	$PO_3^-$	Метафосфат
H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>	Ортофосфорная	$PO_4^{3-}$	Ортофосфат
HMnO <sub>4</sub>	Марганцевая	$MnO_4^-$	Перманганат
H <sub>2</sub> CrO <sub>4</sub>	Хромовая	$CrO_4^{2-}$	Хромат
H <sub>2</sub> Cr <sub>2</sub> O <sub>7</sub>	Дихромовая	$Cr_2O_7^{2-}$	Дихромат
H <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	Угльная	$CO_3^{2-}$	Карбонат
H <sub>2</sub> SiO <sub>3</sub>	Кремниевая	$SiO_3^{2-}$	Силикат

## Электроотрицательности элементов (по Полингу)

Период	Группа											VIIIA					
	IA	IIA	IIIB	IVB	VB	VIB	VIIIB	VIIIB	IB	IIIB	IIIA		IVA	VA	VIA	VIA	
1	H 2,1																He
2	Li 1,0	Be 1,5															Ne
3	Na 0,9	Mg 1,2															Ar
4	K 0,8	Ca 1,0	Sc 1,3	Ti 1,5	V 1,6	Cr 1,6	Mn 1,5	Fe 1,8	Co 1,8	Ni 1,8	Cu 1,9	Zn 1,6	Ga 1,6	Ge 1,8	As 2,0	Se 2,4	Kr
5	Rb 0,8	Sr 1,0	Y 1,2	Zr 1,4	Nb 1,6	Mo 1,8	Tc 1,9	Ru 2,2	Rh 2,2	Pd 2,2	Ag 1,9	Cd 1,7	In 1,7	Sn 1,8	Sb 1,9	Te 2,1	Xe
6	Cs 0,7	Ba 0,9	La* 1,1	Hf 1,3	Ta 1,5	W 1,7	Re 1,9	Os 2,2	Ir 2,2	Pt 2,2	Au 2,4	Hg 1,9	Tl 1,8	Pb 1,9	Bi 1,9	Po 2,0	Rn
7	Fr 0,7	Ra 0,9	Ac** 1,1														

\* Лантаноиды: 1,1–1,3

\*\* Actиноиды: 1,2–1,5

Стандартные энтальпии образования и стандартные энтропии  
некоторых веществ при 298 К

Вещество	$\Delta H_{\text{обр}}^{\circ}$ , кДж/моль	$S^{\circ}$ , Дж/моль·К	Вещество	$\Delta H_{\text{обр}}^{\circ}$ , кДж/моль	$S^{\circ}$ , Дж/моль·К
$\text{Al}_{(\text{т})}$	0	28	$\text{MgCl}_{2(\text{т})}$	-641	90
$\text{Al}_2(\text{SO}_4)_{3(\text{т})}$	-3341	239	$\text{Mn}_{(\text{т})}$	0	32,1
$\text{Al}_2\text{O}_{3(\text{т})}$	-1675	51	$\text{Mn}_3\text{O}_{4(\text{т})}$	-1385	149
$\text{BaO}_{(\text{т})}$	-538	70	$\text{MoO}_{3(\text{т})}$	-746	70,9
$\text{BaCO}_{3(\text{т})}$	-1201	112	$\text{N}_{2(\text{т})}$	0	192
$\text{C}_{(\text{т})}$	0	5,7	$\text{NO}_{(\text{т})}$	91	211
$\text{CH}_{4(\text{т})}$	-74,85	186,0	$\text{NO}_{2(\text{т})}$	33	240
$\text{C}_2\text{H}_{2(\text{т})}$	226,0	200,0	$\text{NH}_{3(\text{т})}$	-46	192
$\text{C}_2\text{H}_{4(\text{т})}$	55,0	232,0	$\text{Na}_{(\text{т})}$	0	51
$\text{C}_2\text{H}_6_{(\text{т})}$	-85,0	229,0	$\text{NaH}_{(\text{т})}$	-60,5	70,20
$\text{C}_6\text{H}_6_{(\text{ж})}$	49	175,0	$\text{NaOH}_{(\text{т})}$	-425	64
$\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}_{(\text{ж})}$	-277	161	$\text{Na}_2\text{O}_{(\text{т})}$	-418	75
$\text{C}_3\text{H}_7\text{OH}_{(\text{ж})}$	-103,9	269,9	$\text{Na}_2\text{CO}_{3(\text{т})}$	-1132	135
$\text{C}_8\text{H}_{18(\text{ж})}$	-208,4	463,7	$\text{Na}_2\text{SO}_4_{(\text{т})}$	-1388	149
$\text{C}_6\text{H}_{14(\text{ж})}$	-198,8	296	$\text{Na}_2\text{SiO}_3_{(\text{т})}$	-1518	118,3
$\text{C}_7\text{H}_{16(\text{ж})}$	-224,4	328	$\text{Ni}_{(\text{т})}$	0	29,7
$\text{C}_4\text{H}_{10(\text{т})}$	-124,7	310	$\text{NiO}_{(\text{т})}$	240	38,1
$\text{CH}_2\text{O}_{(\text{ж})}$	-116	219	$\text{O}_{2(\text{т})}$	0	205
$\text{CO}_{(\text{т})}$	-110,5	197,4	$\text{P}_{(\text{т})}$	0	4
$\text{CO}_{2(\text{т})}$	-393,5	213,6	$\text{P}_2\text{O}_{5(\text{т})}$	1139,5	114,5
$\text{Ca}_{(\text{т})}$	0	41,8	$\text{Pb}_{(\text{т})}$	0	65
$\text{CaO}_{(\text{т})}$	-636	39,8	$\text{PbO}_{(\text{т})}$	-219	66
$\text{CaCO}_3_{(\text{т})}$	-1205	92,7	$\text{PbO}_{2(\text{т})}$	-277	72
$\text{CaSiO}_3_{(\text{т})}$	-1635	82,2	$\text{PbS}_{(\text{т})}$	-94,28	91,2
$\text{Co}_{(\text{т})}$	0	30,4	$\text{ReS}_{2(\text{т})}$	179	83,9
$\text{Co}_3\text{O}_{4(\text{т})}$	-906	103	$\text{Re}_2\text{O}_{7(\text{т})}$	-1240	207
$\text{Cr}_{(\text{т})}$	0	23,7	$\text{S}_{(\text{т})}$	0	31,8
$\text{Cr}_2\text{O}_3_{(\text{т})}$	-1140	81,4	$\text{SO}_{2(\text{т})}$	-297	248
$\text{Fe}_{(\text{т})}$	0	27,3	$\text{SO}_3_{(\text{т})}$	396	257
$\text{Fe}_3\text{C}_{(\text{т})}$	24,9	101,5	$\text{Si}_{(\text{т})}$	0	19
$\text{FeO}_{(\text{т})}$	-272	60,8	$\text{SiO}_{2(\text{т})}$	-905	46,9

## Продолжение прил. 3

Вещество	$\Delta H_{\text{обр}}^{\circ}$ , кДж/моль	$S^{\circ}$ , Дж/моль·К	Вещество	$\Delta H_{\text{обр}}^{\circ}$ , кДж/моль	$S^{\circ}$ , Дж/моль·К
$\text{Fe}_2\text{O}_3(\text{т})$	-825	87,9	$\text{Sb}(\text{т})$	0	45,8
$\text{Fe}_3\text{O}_4(\text{т})$	-750	93,2	$\text{Sb}_2\text{O}_3(\text{т})$	-00	123
$\text{H}_2(\text{г})$	0	130,1	$\text{Sb}_2\text{S}_3(\text{т})$	-147	181
$\text{H}_2\text{O}(\text{т})$	-241,8	189	$\text{SrCO}_3(\text{т})$	-1175	98,6
$\text{H}_2\text{O}(\text{ж})$	-285,8	70,2	$\text{SrO}(\text{т})$	-604	54,5
$\text{H}_2\text{S}(\text{г})$	-21	206	$\text{Ti}(\text{т})$	0	30,7
$\text{H}_2\text{SO}_4(\text{ж})$	-811,3	156,9	$\text{TiCl}_4(\text{т})$	-805	253
$\text{Hg}(\text{ж})$	0	76	$\text{TiO}_2(\text{т})$	-1070	50,3
$\text{Hg}(\text{ONC})_2(\text{т})$	-327,3	101,2	$\text{V}(\text{т})$	0	28,9
$\text{KCl}(\text{т})$	-437	82	$\text{V}_2\text{O}_5(\text{т})$	-1550	131
$\text{KClO}_3(\text{т})$	-399	143	$\text{W}(\text{т})$	0	32,6
$\text{Bi}_2\text{O}_3(\text{т})$	-578	151,2	$\text{WO}_3(\text{т})$	-843	36,1
$\text{Bi}_2\text{S}_3(\text{т})$	-421,5	127,3	$\text{Zn}(\text{т})$	0	41,7
$\text{Li}(\text{т})$	0	28,3	$\text{ZnO}(\text{т})$	-348	43,6
$\text{Mg}(\text{т})$	0	33	$\text{ZnCl}_2(\text{т})$	-415	109
$\text{MgO}(\text{т})$	-601	269	$\text{GeO}_2(\text{т})$	-260,18	14,89
$\text{MgCO}_3(\text{т})$	-1096	66	$\text{Ge}(\text{т})$	0	7,43

Обозначения: т – твердое вещество, ж – жидкость, г – газ

## Стандартные энтальпии сгорания некоторых веществ при 298 К

Соединение	Название	$\Delta H_{\text{сгор}}^{\circ}$ , кДж/моль
$C_{(т)}$	углерод (уголь)	-393,80
$CO_{(г)}$	оксид углерода (II)	-283,00
$CH_{4(г)}$	метан	-890,31
$CH_2O_{(ж)}$	формальдегид	-583,68
$CH_3OH_{(ж)}$	метанол	-726,64
$C_2H_{6(г)}$	этан	-1559,88
$C_2H_{4(г)}$	этилен	-1410,97
$C_2H_2_{(г)}$	ацетилен	-1299,63
$C_2H_5OH_{(ж)}$	спирт этиловый	-1366,91
$C_3H_{8(г)}$	пропан	-2220,03
$C_4H_{10(г)}$	бутан	-2878,38
$C_6H_{14(ж)}$	гексан	-3510,20
$C_6H_{12(ж)}$	циклогексан	-3919,91
$C_6H_6_{(ж)}$	бензол	-3267,70
$C_7H_{16(ж)}$	гептан	-3620,10
$C_8H_{18(ж)}$	октан	-5120,00
$H_{2(г)}$	водород	-241,80
$NH_{3(г)}$	аммиак	-479,22
$S_{(г)}$	сера	-296,90
$H_2S_{(г)}$	сероводород	-535,25

Обозначения: т – твердое вещество, ж – жидкость, г – газ



Константы диссоциации  $K_{\theta}$  кислот при 25°C

Кислота		Уравнение диссоциации	$K_{\theta}$
Название	Формула		
Азотная	$\text{HNO}_3$	$\text{HNO}_3 \leftrightarrow \text{H}^+ + \text{NO}_3^-$	43,6
Азотистая	$\text{HNO}_2$	$\text{HNO}_2 \leftrightarrow \text{H}^+ + \text{NO}_2^-$	$4,0 \cdot 10^{-4}$
Борная	$\text{H}_3\text{BO}_3$	$\text{H}_3\text{BO}_3 \leftrightarrow \text{H}^+ + \text{H}_2\text{BO}_3^-$	$5,3 \cdot 10^{10}$
		$\text{H}_2\text{BO}_3^- \leftrightarrow \text{H}^+ + \text{HBO}_3^{2-}$	$1,8 \cdot 10^{-13}$
		$\text{HBO}_3^{2-} \leftrightarrow \text{H}^+ + \text{BO}_3^{-3}$	$1,6 \cdot 10^{-14}$
Марганцовая	$\text{HMnO}_4$	$\text{HMnO}_4 \leftrightarrow \text{H}^+ + \text{MnO}_4^-$	$2,0 \cdot 10^2$
Серная	$\text{H}_2\text{SO}_4$	$\text{H}_2\text{SO}_4 \leftrightarrow \text{H}^+ + \text{HSO}_4^-$	$1,0 \cdot 10^3$
		$\text{HSO}_4^- \leftrightarrow \text{H}^+ + \text{SO}_4^{2-}$	$1,2 \cdot 10^{-2}$
Сернистая	$\text{H}_2\text{SO}_3$	$\text{H}_2\text{SO}_3 \leftrightarrow \text{H}^+ + \text{HSO}_3^-$	$1,58 \cdot 10^{-2}$
		$\text{HSO}_3^- \leftrightarrow \text{H}^+ + \text{SO}_3^{2-}$	$6,3 \cdot 10^{-8}$
Угольная	$\text{H}_2\text{CO}_3$	$\text{H}_2\text{CO}_3 \leftrightarrow \text{H}^+ + \text{HCO}_3^-$	$1,32 \cdot 10^{-4}$
		$\text{HCO}_3^- \leftrightarrow \text{H}^+ + \text{CO}_3^{2-}$	$4,4 \cdot 10^{-7}$
Ортофосфорная	$\text{H}_3\text{PO}_4$	$\text{H}_3\text{PO}_4 \leftrightarrow \text{H}^+ + \text{H}_2\text{PO}_4^-$	$5,8 \cdot 10^{-10}$
		$\text{H}_2\text{PO}_4^- \leftrightarrow \text{H}^+ + \text{HPO}_4^{2-}$	$1,8 \cdot 10^{-13}$
		$\text{HPO}_4^{2-} \leftrightarrow \text{H}^+ + \text{PO}_4^{-3}$	$1,6 \cdot 10^{-14}$
Уксусная	$\text{CH}_3\text{COOH}$	$\text{CH}_3\text{COOH} \leftrightarrow \text{H}^+ + \text{CH}_3\text{COO}^-$	$1,7 \cdot 10^{-5}$
Хромовая	$\text{H}_2\text{CrO}_4$	$\text{H}_2\text{CrO}_4 \leftrightarrow \text{H}^+ + \text{HCrO}_4^-$	1,0·10
		$\text{HCrO}_4^- \leftrightarrow \text{H}^+ + \text{CrO}_4^{2-}$	$3,6 \cdot 10^{-7}$
Бромоводородная	$\text{HBr}$	$\text{HBr} \leftrightarrow \text{H}^+ + \text{Br}^-$	$1,0 \cdot 10^{-9}$
Хлороводородная	$\text{HCl}$	$\text{HCl} \leftrightarrow \text{H}^+ + \text{Cl}^-$	$1,0 \cdot 10^7$
Иодоводородная	$\text{HI}$	$\text{HI} \leftrightarrow \text{H}^+ + \text{I}^-$	$1,0 \cdot 10^{11}$
Фтороводородная	$\text{HF}$	$\text{HF} \leftrightarrow \text{H}^+ + \text{F}^-$	$6,6 \cdot 10^{-4}$
Сероводородная	$\text{H}_2\text{S}$	$\text{H}_2\text{S} \leftrightarrow \text{H}^+ + \text{HS}^-$	$6,0 \cdot 10^{-8}$
		$\text{HS}^- \leftrightarrow \text{H}^+ + \text{S}^{2-}$	$1,0 \cdot 10^{-14}$
Цианистая	$\text{HCN}$	$\text{HCN} \leftrightarrow \text{H}^+ + \text{CN}^-$	$7,2 \cdot 10^{-10}$

Константы диссоциации  $K_d$  оснований при 25°C

Основание	Уравнение диссоциации	$K_d$
$Al(OH)_3$	$Al(OH)_3 \leftrightarrow Al^{+3} + 3OH^-$	$1,38 \cdot 10^{-9}$
$Ba(OH)_2$	$Ba(OH)_2 \leftrightarrow Ba^{+2} + 2OH^-$	$2,3 \cdot 10^{-1}$
$Cd(OH)_2$	$Cd(OH)_2 \leftrightarrow Cd^{+2} + 2OH^-$	$5,0 \cdot 10^{-3}$
$Ca(OH)_2$	$Ca(OH)_2 \leftrightarrow Ca^{+2} + 2OH^-$	$4,3 \cdot 10^{-2}$
$Co(OH)_2$	$Co(OH)_2 \leftrightarrow Co^{+2} + 2OH^-$	$4,0 \cdot 10^{-5}$
$Cu(OH)_2$	$Cu(OH)_2 \leftrightarrow Cu^{+2} + 2OH^-$	$3,4 \cdot 10^{-7}$
$Cr(OH)_3$	$Cr(OH)_3 \leftrightarrow Cr^{+3} + 3OH^-$	$1,02 \cdot 10^{-10}$
$Fe(OH)_3$	$Fe(OH)_3 \leftrightarrow Fe^{+3} + 3OH^-$	$1,35 \cdot 10^{-12}$
$Fe(OH)_2$	$Fe(OH)_2 \leftrightarrow Fe^{+2} + 2OH^-$	$1,3 \cdot 10^{-4}$
$Ga(OH)_3$	$Ga(OH)_3 \leftrightarrow Ga^{+3} + 3OH^-$	$4,0 \cdot 10^{-12}$
KOH	$KOH \leftrightarrow K^+ + OH^-$	46
LiOH	$LiOH \leftrightarrow Li^+ + OH^-$	$6,75 \cdot 10^{-1}$
$Mg(OH)_2$	$Mg(OH)_2 \leftrightarrow Mg^{+2} + 2OH^-$	$2,5 \cdot 10^{-3}$
NaOH	$NaOH \leftrightarrow Na^+ + OH^-$	5,9
$Mn(OH)_2$	$Mn(OH)_2 \leftrightarrow Mn^{+2} + 2OH^-$	$5,0 \cdot 10^{-4}$
$NH_4OH$	$NH_4OH \leftrightarrow NH_4^+ + OH^-$	$6,3 \cdot 10^{-5}$
$Ni(OH)_2$	$Ni(OH)_2 \leftrightarrow Ni^{+2} + 2OH^-$	$2,5 \cdot 10^{-5}$
$Pb(OH)_2$	$Pb(OH)_2 \leftrightarrow Pb^{+2} + 2OH^-$	$9,6 \cdot 10^{-4}$
$Sr(OH)_2$	$Sr(OH)_2 \leftrightarrow Sr^{+2} + 2OH^-$	$1,5 \cdot 10^{-1}$
$Zn(OH)_2$	$Zn(OH)_2 \leftrightarrow Zn^{+2} + 2OH^-$	$4,0 \cdot 10^{-5}$
$Sn(OH)_2$	$Sn(OH)_2 \leftrightarrow Sn^{+2} + 2OH^-$	$2,4 \cdot 10^{-5}$

Произведения растворимости *ПР* некоторых  
труднорастворимых соединений

Анион Катион	Cl <sup>-</sup>	Br <sup>-</sup>	I <sup>-</sup>	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	S <sup>2-</sup>	OH <sup>-</sup>	PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup>	CO <sub>3</sub> <sup>2-</sup>
Ag <sup>+</sup>	1,7·10 <sup>-10</sup>	5,0·10 <sup>-13</sup>	8,1·10 <sup>-17</sup>	1,2·10 <sup>-5</sup>	2,5·10 <sup>-25</sup>			
Al <sup>3+</sup>						4,0·10 <sup>-33</sup>		
Au <sup>+</sup>	2,0·10 <sup>-13</sup>	5,0·10 <sup>-17</sup>	1,6·10 <sup>-23</sup>					
Ba <sup>2+</sup>				1,5·10 <sup>-9</sup>				5,0·10 <sup>-9</sup>
Cr <sup>+2</sup>						5,4·10 <sup>-31</sup>		
Ca <sup>2+</sup>				2,4·10 <sup>-5</sup>		6,0·10 <sup>-6</sup>	1,0·10 <sup>-33</sup>	1,0·10 <sup>-5</sup>
Cd <sup>2+</sup>					7,9·10 <sup>-27</sup>	1,7·10 <sup>-14</sup>		5,2·10 <sup>-12</sup>
Co <sup>2+</sup>						2,5·10 <sup>-16</sup>		1,4·10 <sup>-13</sup>
Cu <sup>2+</sup>					6,0·10 <sup>-36</sup>	2,2·10 <sup>-20</sup>		2,4·10 <sup>-10</sup>
Cu <sup>+</sup>	1,0·10 <sup>-6</sup>		1,0·10 <sup>-12</sup>		1,0·10 <sup>-48</sup>			
Fe <sup>2+</sup>					5,0·10 <sup>-18</sup>	1,4·10 <sup>-15</sup>	1,3·10 <sup>-22</sup>	2,5·10 <sup>-11</sup>
Fe <sup>3+</sup>						3,8·10 <sup>-38</sup>		
Ga <sup>2+</sup>					3,0·10 <sup>-35</sup>			
Hg <sup>+</sup>	1,3·10 <sup>-18</sup>	5,2·10 <sup>-23</sup>	4,5·10 <sup>-29</sup>	6,2·10 <sup>-7</sup>	4,0·10 <sup>-53</sup>			9,0·10 <sup>-17</sup>
Ni <sup>+2</sup>					1,0·10 <sup>-25</sup>	1,3·10 <sup>-16</sup>		1,3·10 <sup>-7</sup>
Pb <sup>2+</sup>	1,5·10 <sup>-5</sup>	4,5·10 <sup>-6</sup>	8,0·10 <sup>-9</sup>	1,6·10 <sup>-8</sup>	1,0·10 <sup>-16</sup>	5,0·10 <sup>-16</sup>	8,0·10 <sup>-43</sup>	
Tl <sup>+</sup>	1,8·10 <sup>-4</sup>	3,6·10 <sup>-8</sup>	8,9·10 <sup>-8</sup>		5,0·10 <sup>-21</sup>			4,0·10 <sup>-3</sup>
Mg <sup>2+</sup>						5,0·10 <sup>-12</sup>		2,0·10 <sup>-5</sup>
Zn <sup>2+</sup>					1,3·10 <sup>-23</sup>	4,3·10 <sup>-17</sup>		1,5·10 <sup>-11</sup>
Sr <sup>2+</sup>				3,2·10 <sup>-7</sup>		3,2·10 <sup>-4</sup>		
Mn <sup>2+</sup>					2,5·10 <sup>-10</sup>	2,0·10 <sup>-13</sup>		1,0·10 <sup>-11</sup>
Sb <sup>3+</sup>						4,0·10 <sup>-42</sup>		
Bi <sup>+3</sup>					1,0·10 <sup>-72</sup>	3,0·10 <sup>-32</sup>		
Sn <sup>+2</sup>					1,0·10 <sup>-26</sup>	6,0·10 <sup>-27</sup>		
Sn <sup>+4</sup>			1,0·10 <sup>-4</sup>			1,0·10 <sup>-56</sup>		

Стандартные электродные потенциалы восстановления частиц  
при электролизе на катоде

Процесс восстановления	$\varphi^{\circ}$ , В	Процесс восстановления	$\varphi^{\circ}$ , В
$\text{Eu}^{3+} + 3\text{e}^{-} \rightarrow \text{Eu}^{\circ}$	-3,40	$\text{In}^{3+} + 3\text{e}^{-} \rightarrow \text{In}^{\circ}$	-0,34
$\text{Li}^{+} + \text{e}^{-} \rightarrow \text{Li}^{\circ}$	-3,05	$\text{Tl}^{+} + \text{e}^{-} \rightarrow \text{Tl}^{\circ}$	-0,34
$\text{Rb}^{+} + \text{e}^{-} \rightarrow \text{Rb}^{\circ}$	-2,93	$\text{Co}^{2+} + 2\text{e}^{-} \rightarrow \text{Co}^{\circ}$	-0,28
$\text{K}^{+} + \text{e}^{-} \rightarrow \text{K}^{\circ}$	-2,92	$\text{Ni}^{2+} + 2\text{e}^{-} \rightarrow \text{Ni}^{\circ}$	-0,25
$\text{Cs}^{+} + \text{e}^{-} \rightarrow \text{Cs}^{\circ}$	-2,92	$\text{Mo}^{3+} + 3\text{e}^{-} \rightarrow \text{Mo}^{\circ}$	-0,20
$\text{Ra}^{2+} + 2\text{e}^{-} \rightarrow \text{Ra}^{\circ}$	-2,91	$\text{Sn}^{2+} + 2\text{e}^{-} \rightarrow \text{Sn}^{\circ}$	-0,14
$\text{Ba}^{2+} + 2\text{e}^{-} \rightarrow \text{Ba}^{\circ}$	-2,91	$\text{Pb}^{2+} + 2\text{e}^{-} \rightarrow \text{Pb}^{\circ}$	-0,13
$\text{Sr}^{2+} + 2\text{e}^{-} \rightarrow \text{Sr}^{\circ}$	-2,89	$\text{Fe}^{3+} + 3\text{e}^{-} \rightarrow \text{Fe}^{\circ}$	-0,04
$\text{Ca}^{2+} + 2\text{e}^{-} \rightarrow \text{Ca}^{\circ}$	-2,87	$2\text{H}^{+} + 2\text{e}^{-} \rightarrow \text{H}_2^0$	<b>0,00</b>
$\text{Na}^{+} + \text{e}^{-} \rightarrow \text{Na}^{\circ}$	-2,71	$\text{Ge}^{2+} + 2\text{e}^{-} \rightarrow \text{Ge}^{\circ}$	0,00
$\text{Ac}^{+3} + 3\text{e}^{-} \rightarrow \text{Ac}^{\circ}$	-2,60	$\text{Sn}^{4+} + 4\text{e}^{-} \rightarrow \text{Sn}^{\circ}$	0,01
$\text{La}^{+3} + 3\text{e}^{-} \rightarrow \text{La}^{\circ}$	-2,52	$\text{Bi}^{3+} + 3\text{e}^{-} \rightarrow \text{Bi}^{\circ}$	0,22
$\text{Ce}^{+3} + 3\text{e}^{-} \rightarrow \text{Ce}^{\circ}$	-2,48	$\text{Re}^{3+} + 3\text{e}^{-} \rightarrow \text{Re}^{\circ}$	0,30
$\text{Mg}^{2+} + 2\text{e}^{-} \rightarrow \text{Mg}^{\circ}$	-2,36	$\text{Co}^{3+} + 3\text{e}^{-} \rightarrow \text{Co}^{\circ}$	0,33
$\text{Be}^{2+} + 2\text{e}^{-} \rightarrow \text{Be}^{\circ}$	-1,97	$\text{Cu}^{2+} + 2\text{e}^{-} \rightarrow \text{Cu}^{\circ}$	0,34
$\text{Hf}^{+4} + 4\text{e}^{-} \rightarrow \text{Hf}^{\circ}$	-1,70	$\text{Tc}^{2+} + 2\text{e}^{-} \rightarrow \text{Tc}^{\circ}$	0,40
$\text{Al}^{3+} + 3\text{e}^{-} \rightarrow \text{Al}^{\circ}$	-1,66	$\text{Ru}^{2+} + 2\text{e}^{-} \rightarrow \text{Ru}^{\circ}$	0,45
$\text{Ti}^{2+} + 2\text{e}^{-} \rightarrow \text{Ti}^{\circ}$	-1,63	$\text{Cu}^{+} + \text{e}^{-} \rightarrow \text{Cu}^{\circ}$	0,52
$\text{Zr}^{+4} + 4\text{e}^{-} \rightarrow \text{Zr}^{\circ}$	-1,54	$\text{Pb}^{4+} + 4\text{e}^{-} \rightarrow \text{Pb}^{\circ}$	0,78
$\text{Ti}^{3+} + 3\text{e}^{-} \rightarrow \text{Ti}^{\circ}$	-1,23	$\text{Hg}^{+} + \text{e}^{-} \rightarrow \text{Hg}^{\circ}$	0,79
$\text{Mn}^{2+} + 2\text{e}^{-} \rightarrow \text{Mn}^{\circ}$	-1,18	$\text{Ag}^{+} + \text{e}^{-} \rightarrow \text{Ag}^{\circ}$	0,80
$\text{V}^{2+} + 2\text{e}^{-} \rightarrow \text{V}^{\circ}$	-1,18	$\text{Ph}^{3+} + 3\text{e}^{-} \rightarrow \text{Ph}^{\circ}$	0,80
$\text{Nb}^{2+} + 2\text{e}^{-} \rightarrow \text{Nb}^{\circ}$	-1,10	$\text{Os}^{2+} + 2\text{e}^{-} \rightarrow \text{Os}^{\circ}$	0,85
$\text{Cr}^{2+} + 2\text{e}^{-} \rightarrow \text{Cr}^{\circ}$	-0,91	$\text{Hg}^{2+} + 2\text{e}^{-} \rightarrow \text{Hg}^{\circ}$	0,85
$\text{Zn}^{2+} + 2\text{e}^{-} \rightarrow \text{Zn}^{\circ}$	-0,76	$\text{Pd}^{2+} + 2\text{e}^{-} \rightarrow \text{Pd}^{\circ}$	0,99
$\text{Cr}^{3+} + 3\text{e}^{-} \rightarrow \text{Cr}^{\circ}$	-0,74	$\text{Ir}^{3+} + 3\text{e}^{-} \rightarrow \text{Ir}^{\circ}$	1,15
$\text{Ga}^{3+} + 3\text{e}^{-} \rightarrow \text{Ga}^{\circ}$	-0,53	$\text{Pt}^{2+} + 2\text{e}^{-} \rightarrow \text{Pt}^{\circ}$	1,19
$\text{Fe}^{2+} + 2\text{e}^{-} \rightarrow \text{Fe}^{\circ}$	-0,44	$\text{Au}^{3+} + 3\text{e}^{-} \rightarrow \text{Au}^{\circ}$	1,50
$2\text{H}_2\text{O} + 2\text{e}^{-} \rightarrow \text{H}_2 + 2\text{OH}^{-}$	<b>-0,41</b>	$\text{Au}^{+} + \text{e}^{-} \rightarrow \text{Au}^{\circ}$	1,68
$\text{Cd}^{2+} + 2\text{e}^{-} \rightarrow \text{Cd}^{\circ}$	-0,40	$\text{Re}^{2+} + 2\text{e}^{-} \rightarrow \text{Re}^{\circ}$	2,23

Приложение 9

Стандартные электродные потенциалы окисления частиц  
при электролизе на аноде

Процесс окисления	$\varphi^0$ , В
$2F^- - 2e^- \rightarrow F_2$	2,87
$2SO_4^{2-} - 2e^- \rightarrow S_2O_8^{2-}$	2,01
$2Cl^- - 2e^- \rightarrow Cl_2$	1,36
$2NO_3^- - 2e^- \rightarrow 2NO_2^- + O_2$	1,24
$2H_2O - 4e^- \rightarrow O_2 + 4H^+$ , pH << 7	1,23
$2Br^- - 2e^- \rightarrow Br_2$	1,07
$2H_2O - 4e^- \rightarrow O_2 + 4H^+$ , pH = 7	0,81
$2I^- - 2e^- \rightarrow I_2$	0,54
$4OH^- - 4e^- \rightarrow O_2 + 2H_2O$	0,40
$S^{2-} - 2e^- \rightarrow S$	0,14

Периодическая система элементов Д.И. Менделеева (кроме лантаноидов и актиноидов)

Периоды	A I В	A II В	A III В	A IV В	A V В	A VI В	A VII В	A VIII В
<b>1</b>	(H)						<b>1 H</b> 1,008 Водород	<b>2 He</b> 4,003 Гелий
<b>2</b>	<b>3 Li</b> 6,641 Литий	<b>4 Be</b> 9,012 Бериллий	<b>5 B</b> 10,810 Бор	<b>6 C</b> 12,011 Углерод	<b>7 N</b> 14,007 Азот	<b>8 O</b> 15,999 Кислород	<b>9 F</b> 18,998 Фтор	<b>10 Ne</b> 20,179 Неон
<b>3</b>	<b>11 Na</b> 22,990 Натрий	<b>12 Mg</b> 24,305 Магний	<b>13 Al</b> 26,982 Алюминий	<b>14 Si</b> 28,086 Кремний	<b>15 P</b> 30,974 Фосфор	<b>16 S</b> 32,060 Сера	<b>17 Cl</b> 35,453 Хлор	<b>18 Ar</b> 39,948 Аргон
<b>4</b>	<b>19 K</b> 39,098 Калий	<b>20 Ca</b> 40,080 Кальций	<b>21 Sc</b> 44,956 Скандий	<b>22 Ti</b> 47,900 Титан	<b>23 V</b> 50,941 Ванадий	<b>24 Cr</b> 51,996 Хром	<b>25 Mn</b> 54,938 Марганец	<b>26 Fe</b> 55,847 Железо
	<b>29 Cu</b> 63,546 Медь	<b>30 Zn</b> 65,380 Цинк	<b>31 Ga</b> 69,720 Галлий	<b>32 Ge</b> 75,599 Германий	<b>33 As</b> 74,922 Мышьяк	<b>34 Se</b> 78,966 Селен	<b>35 Br</b> 79,904 Бром	<b>36 Kr</b> 83,800 Криптон
<b>5</b>	<b>37 Rb</b> 85,468 Рубидий	<b>38 Sr</b> 87,620 Стронций	<b>39 Y</b> 88,906 Иттрий	<b>40 Zr</b> 91,220 Цирконий	<b>41 Nb</b> 92,906 Ниобий	<b>42 Mo</b> 95,944 Молибден	<b>43 Tc</b> [97] Технеций	<b>44 Ru</b> 101,077 Рутений
	<b>47 Ag</b> 107,868 Серебро	<b>48 Cd</b> 112,40 Кадмий	<b>49 In</b> 114,820 Индий	<b>50 Sn</b> 118,699 Олово	<b>51 Sb</b> 121,755 Сурьма	<b>52 Te</b> 127,600 Теллур	<b>53 I</b> 126,905 Йод	<b>54 Xe</b> 131,300 Ксенон
<b>6</b>	<b>55 Cs</b> 132,905 Цезий	<b>56 Ba</b> 137,344 Барий	<b>57 La</b> 138,906 Лантан	<b>72 Hf</b> 178,499 Гафний	<b>73 Ta</b> 180,948 Тантал	<b>74 W</b> 183,855 Вольфрам	<b>75 Re</b> 186,207 Рений	<b>76 Os</b> 190,200 Осмий
	<b>79 Au</b> 196,967 Золото	<b>80 Hg</b> 200,599 Ртуть	<b>81 Tl</b> 204,377 Галлий	<b>82 Pb</b> 207,200 Свинец	<b>83 Bi</b> 208,980 Висмут	<b>84 Po</b> [209] Полоний	<b>85 At</b> [210] Астат	<b>86 Rn</b> [222] Радон
<b>7</b>	<b>87 Fr</b> [223] Франций	<b>88 Ra</b> [226] Радий	<b>89 Ac</b> [227] Актиний	<b>104 Rf</b> [261] Резерфордий	<b>105 Db</b> [262] Дубний	<b>106 Sg</b> [263] Сиборгий	<b>107 Bh</b> [264] Борий	<b>108 Hs</b> [265] Хассий
								<b>109 Mt</b> [266] Мейтнерий

## СОДЕРЖАНИЕ

Введение.....	3
Программа курса.....	5
1. ОСНОВНЫЕ ПОНЯТИЯ И ЗАКОНЫ ХИМИИ. КЛАССЫ НЕОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ.....	8
1.1. Основные понятия химии.....	8
1.2. Классы неорганических соединений.....	10
1.3. Стехиометрические законы.....	13
2. СТРОЕНИЕ ВЕЩЕСТВА.....	19
2.1. Строение атомов.....	19
2.2. Периодический закон и Периодическая система химических элементов Д.И. Менделеева.....	26
2.3. Химическая связь.....	29
2.4. Межмолекулярные взаимодействия.....	31
2.5. Пространственная структура молекул.....	32
3. ТЕРМОДИНАМИКА ХИМИЧЕСКИХ ПРОЦЕССОВ.....	37
4. КИНЕТИКА ХИМИЧЕСКИХ ПРОЦЕССОВ.....	44
5. РАСТВОРЫ. ДИСПЕРСНЫЕ СИСТЕМЫ.....	51
5.1. Основные понятия и определения.....	51
5.2. Коллигативные (общие) свойства растворов.....	53
5.3. Ионные равновесия в водных растворах электролитов.....	55
5.4. Дисперсные системы. Коллоидные растворы.....	59
6. ОКИСЛИТЕЛЬНО-ВОССТАНОВИТЕЛЬНЫЕ РЕАКЦИИ.....	65
7. ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЕ СИСТЕМЫ.....	68
7.1. Основные понятия и определения.....	68
7.2. Электродный потенциал.....	70
7.3. Гальванический элемент.....	71
7.4. Электролиз.....	73
7.5. Коррозия металлов и сплавов. Защита от коррозии.....	75
Библиографический список.....	82
Приложения.....	83





Учебное издание

Марина Александровна Трошина

## КРАТКИЙ КУРС ХИМИИ

Учебно-методическое пособие  
для студентов заочной формы обучения

Редактор *И.В. Шевченко*  
Технический редактор *З.М. Малявина*  
Вёрстка *Л.В. Сызганцевой*  
Дизайн обложки *Г.В. Карасевой*

Подписано в печать 7.11.2008. Формат 60×84/16.  
Печать оперативная. Усл. п. л. 5,9. Уч.-изд. л. 5,5.  
Тираж 200 экз. Заказ № 1-23-08.

Тольяттинский государственный университет  
445667, г. Тольятти, ул. Белорусская, 14

