

МИНИСТЕРСТВО НАУКИ И ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ  
РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ

ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ БЮДЖЕТНОЕ ОБРАЗОВАТЕЛЬНОЕ  
УЧРЕЖДЕНИЕ ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ  
«ЛУГАНСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ  
ИМЕНИ ВЛАДИМИРА ДАЛЯ»

Стахановский инженерно-педагогический институт (филиал)  
федерального государственного бюджетного образовательного учреждения  
высшего образования «Луганский государственный университет имени Влади-  
мира Даля»

Кафедра общинженерных дисциплин

**Конспект лекций**

по дисциплине

«ХИМИЯ»

для студентов направления подготовки

Профессиональное обучение (по отраслям),

профили: «Экономика и управление», «Информационные технологии и систе-  
мы», «Электроснабжение», «Безопасность технологических процессов и произ-  
водств», «Горное дело. Подземная разработка пластовых месторождений», «Гор-  
ное дело. Электромеханическое оборудование, автоматизация процессов добычи  
полезных ископаемых и руд», «Горное дело. Технологическая безопасность и  
горноспасательное дело», «Профессиональная психология»,  
«Управление персоналом».

Рекомендовано к изданию Учебно-методическим советом  
ФГБОУ ВО «ЛГУ им. В. Даля»  
(протокол № от 2024 г.)

Конспект лекций по дисциплине «Химия» для студентов направления подготовки Профессиональное обучение (по отраслям), профили: «Экономика и управление», «Информационные технологии и системы», «Электроснабжение», «Безопасность технологических процессов и производств», «Горное дело. Подземная разработка пластовых месторождений», «Горное дело. Электромеханическое оборудование, автоматизация процессов добычи полезных ископаемых и руд», «Горное дело. Технологическая безопасность и горноспасательное дело», «Профессиональная психология», «Управление персоналом». / Сост.: Р.Г. Чернышева. – 2-е изд., перераб. и доп. – Стаханов: ФГБОУ ВО «ЛГУ им. В. Даля», 2024. – 98 с.

Содержание материала, изложенного в конспекте лекций, соответствует рабочей программе дисциплины «Химия». Конспект содержат 9 лекций, описание которых сопровождается теоретическими сведениями. В каждой лекции приведены контрольные вопросы, список тем для самостоятельного изучения и список рекомендованной литературы.

Предназначены для студентов профилей «Экономика и управление», «Информационные технологии и системы», «Электроснабжение», «Безопасность технологических процессов и производств», «Горное дело. Подземная разработка пластовых месторождений», «Горное дело. Электромеханическое оборудование, автоматизация процессов добычи полезных ископаемых и руд», «Горное дело. Технологическая безопасность и горноспасательное дело», «Профессиональная психология», «Управление персоналом».

Составитель: ст. преп. Чернышева Р.Г.

Ответственный за выпуск: доц. Сафонов В.И.

Рецензент: доц. Черникова С.А.

## СОДЕРЖАНИЕ

Лекция 1.....	5
ОСНОВНЫЕ ПОНЯТИЯ И ЗАКОНЫ ХИМИИ. ОСНОВНЫЕ КЛАССЫ НЕОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ .....	5
1.1. Основные положения атомно-молекулярного учения .....	5
1.2. Основные понятия и законы химии .....	5
1.3. Законы идеальных газов. Определение молекулярных и атомных масс ..	10
1.4. Основные классы неорганических соединений .....	13
Лекция 2.....	19
СТРОЕНИЕ АТОМА. КВАНТОВЫЕ ЧИСЛА. МНОГОЭЛЕКТРОННЫЕ АТОМЫ.....	19
2.1. Модели атома, атомные спектры. Постулаты Бора. Квантово-механические представления о строении атомов .....	20
2.2. Квантовые числа .....	25
2.3. Многоэлектронные атомы .....	27
2.4. Порядок заполнения энергетических уровней и подуровней в многоэлектронных атомах .....	28
2.5. Электронные формулы атомов и ионов.....	31
Лекция 3.....	34
ПЕРИОДИЧЕСКИЙ ЗАКОН Д.И. МЕНДЕЛЕЕВА. ХИМИЧЕСКАЯ СВЯЗЬ.....	34
3.1. Формулировка периодического закона Д.И. Менделеева.....	34
3.2. Закон Мозли .....	35
3.3. Периодическая система элементов Д. И. Менделеева .....	35
3.4. Диалектический характер периодического закона .....	36
3.5. Энергия ионизации, сродство к электрону, электроотрицательность элементов.....	37
3.6. Условия возникновения химической связи .....	38
3.7. Типы и характеристики химической связи .....	40
3.8. Метод молекулярных орбиталей.....	44
3.9. Типы взаимодействия молекул.....	45
Лекция 4. ОСНОВЫ ХИМИЧЕСКОЙ ТЕРМОДИНАМИКИ. ХИМИЧЕСКАЯ КИНЕТИКА. ХИМИЧЕСКОЕ РАВНОВЕСИЕ .....	46
4.1. Предмет и задачи термодинамики и химической термодинамики. ....	47
4.2. Внутренняя энергия. Первый закон термодинамики.....	48
4.3. Термохимические законы .....	50
4.4. Второй закон термодинамики. Термодинамические потенциалы.....	51
4.5. Химическая кинетика. Скорость химической реакции. Зависимость скорости реакции от концентраций реагирующих веществ и температуры ...	53
4.6. Катализ .....	56
4.7. Необратимые и обратимые реакции. Химическое равновесие. Константа равновесия .....	56
4.8. Нарушение химического равновесия в результате изменения внешних условий. Принцип Ле-Шателье .....	58
Лекция 5.....	59

СПОСОБЫ ВЫРАЖЕНИЯ КОНЦЕНТРАЦИИ РАСТВОРОВ. ЭЛЕКТРОЛИТИЧЕСКАЯ ДИССОЦИАЦИЯ.....	59
5.1. Способы выражения концентрации растворов .....	60
5.2. Основные положения теории электролитической диссоциации .....	61
5.3. Степень диссоциации. Сильные и слабые электролиты. Константа диссоциации.....	63
5.4. Ионные уравнения реакций .....	65
5.5. Диссоциация воды. Водородный показатель .....	66
Лекция 6. ГИДРОЛИЗ СОЛЕЙ.....	68
6.1. Определение и варианты гидролиза .....	69
6.2. Степень и константа гидролиза.....	70
6.3. Молекулярноионные уравнения гидролиза .....	71
Лекция 7. ОКИСЛИТЕЛЬНО - ВОССТАНОВИТЕЛЬНЫЕ РЕАКЦИИ .....	73
7.1. Понятие о степени окисления элемента .....	74
7.2. Окислительно-восстановительные реакции, важнейшие окислители и восстановители .....	75
7.3. Типы окислительно-восстановительных реакций и влияние разных факторов на их протекание.....	76
7.4. Составление уравнений окислительно-восстановительных реакций .....	77
Лекции 8. ЭЛЕКТРОХИМИЯ. ГАЛЬВАНИЧЕСКИЕ ЭЛЕМЕНТЫ. ....	79
8.1. Суть электрохимии.....	79
8.2. Электродные потенциалы. Ряд напряжений металлов. Формула Нернста .....	80
8.3. Понятие о гальванических элементах (Г.Э.) .....	82
Лекции 9. ЭЛЕКТРОЛИЗ. КОРРОЗИЯ МЕТАЛЛОВ .....	84
9.1. Теоретическое обоснование процессов электролиза.....	84
9.2. Законы Фарадея .....	88
9.3. Применение в промышленности .....	90
9.4. Основы теории коррозии .....	90
9.5. Классификация коррозионных процессов.....	91
9.6. Методы защиты металлов от коррозии .....	93
СПИСОК РЕКОМЕНДОВАННОЙ ЛИТЕРАТУРЫ .....	98

## Лекция 1.

### ОСНОВНЫЕ ПОНЯТИЯ И ЗАКОНЫ ХИМИИ.

### ОСНОВНЫЕ КЛАССЫ НЕОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

План:

- 1.1. Основные положения атомно-молекулярного учения.
- 1.2. Основные понятия и законы химии.
- 1.3. Законы идеальных газов. Определение молекулярных и атомных масс.
- 1.4. Основные классы неорганических соединений.

#### 1.1. Основные положения атомно-молекулярного учения

Атомно-молекулярное учение создал русский ученый М.В. Ломоносов (1741 г.) и развил английский ученый Дж. Дальтон (1808 г.). Атомно-молекулярное учение – это учение о строении вещества из атомов и молекул, основными положениями которого являются:

1. Вещества состоят из молекул (корпускул). Молекула – это наименьшая частица вещества, которая сохраняет его химические свойства, способная к самостоятельному существованию. Молекулы различных веществ имеют разную массу, разный размер, разный состав, разное строение и разные химические свойства.

2. Молекулы состоят из атомов. Атом – это наименьшая частица химического элемента, которая сохраняет его химические свойства. Химический элемент – это отдельный вид атомов. Химические свойства элемента определяются строением его атома. В настоящее время известно 126 химических элементов: 93 элемента естественные, остальные получены искусственно.

3. Вещества, молекулы которых состоят из атомов одного элемента, называются простыми веществами (С, Н<sub>2</sub>, Си, S). Вещества, молекулы которых состоят из атомов разных элементов, называются сложными веществами (Н<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, CO<sub>2</sub>, C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>O<sub>12</sub>).

Многие химические элементы в свободном состоянии могут существовать в виде нескольких простых веществ, различных по строению и свойствам. Образование разных простых веществ одним элементом называется аллотропией, а разные простые вещества, которые образованы одним элементом, называются аллотропными видоизменениями. Аллотропия обусловлена двумя причинами: различным числом атомов в молекуле (O<sub>2</sub>, O<sub>3</sub>) и образованием кристаллов различных модификаций (алмаз и графит).

4. Молекулы и атомы находятся в непрерывном движении. Химические реакции являются химической формой движения атомов и молекул.

5. В результате химических реакций молекулы одних веществ превращаются в молекулы других веществ.

#### 1.2. Основные понятия и законы химии

##### Основные химические понятия

Важнейшие химические понятия – это вещество, химический элемент, атом, молекула, абсолютная и относительная атомные массы, относительная молеку-

лярная масса, моль (количество вещества).

Понятие «атом» зародилось очень давно (V – IVст. до н.э.). Современные формулировки атома: *атом – это наименьшая частица химического элемента, которая сохраняет его химические свойства; атом – это электронейтральная система, которая состоит из положительно заряженного ядра и отрицательно заряженных электронов.*

*Химический элемент – это вид атомов с одинаковым зарядом ядра. Атомы одного и того же элемента имеют одинаковые химические свойства.*

В одноатомном состоянии (по одному) в природе существуют только атомы инертных газов. Все другие элементы объединяются за счет сил химической связи в простые (атомы одного и того же элемента) и сложные (атомы разных химических элементов) вещества. Простые и сложные вещества в зависимости от типа связи могут иметь молекулярное и не молекулярное строение. Понятие "молекула" впервые введено в науку М. В. Ломоносовым. *Молекулой называют наименьшую частицу индивидуального вещества, способную к самостоятельному существованию, обладающую его основными химическими свойствами и состоящую из одинаковых или различных атомов. Простое вещество – это форма существования химического элемента в свободном состоянии.* Простых веществ в природе больше, чем химических элементов (явление аллотропии).

*Абсолютная атомная масса ( $m_a$ ) – это масса атома, выраженная в килограммах (кг).* Массы атомов очень малы:

$$m_a(\text{H}) = 1,67 \cdot 10^{-27} \text{ кг}; m_a(\text{O}) = 26,67 \cdot 10^{-27} \text{ кг}; m_a(\text{C}) = 19,93 \cdot 10^{-27} \text{ кг}.$$

Вместо абсолютных атомных масс обычно используют относительные атомные массы.

*Относительная атомная масса ( $A_r$ ) – это число, которое показывает, во сколько раз масса данного атома больше 1/12 части массы атома углерода ( $^{12}\text{C}$ ).*

$$1 \text{ а.е.м.} = m_a(\text{C}) / 12 = 19,93 \cdot 10^{-27} / 12 = 1,66 \cdot 10^{-27} \text{ кг}.$$

Относительную атомную массу элемента X можно вычислить по формуле:

$$A_r(X) = \frac{m(X)}{1 \text{ а.е.м.}}$$

Например:

$$A_r(\text{C}) = \frac{m_a(\text{C})}{1 \text{ а.е.м.}} = \frac{19,93 \cdot 10^{-27}}{1,66 \cdot 10^{-27}} = 12$$

$$A_r(\text{H}) = \frac{m_a(\text{H})}{1 \text{ а.е.м.}} = \frac{1,67 \cdot 10^{-27}}{1,66 \cdot 10^{-27}} = 1$$

$$A_r(\text{O}) = \frac{m_a(\text{O})}{1 \text{ а.е.м.}} = \frac{26,67 \cdot 10^{-27}}{1,66 \cdot 10^{-27}} = 16$$

Значения относительных атомных масс всех химических элементов даны в периодической системе химических элементов.

*Относительная молекулярная масса ( $M_r$ ) вещества – это число, кото-*

рое показывает, во сколько раз масса молекулы этого вещества больше атомной единицы массы.

Относительная молекулярная масса вещества равна сумме относительных атомных масс, из которых состоит молекула вещества, с учетом числа атомов каждого элемента:

$$M_r(\text{H}_2\text{O}) = 2 \cdot A_r(\text{H}) + A_r(\text{O}) = 2 \cdot 1 + 16 = 18;$$

$$M_r[\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3] = 2 \cdot A_r(\text{Fe}) + 3 \cdot A_r(\text{S}) + 12 \cdot A_r(\text{O}) = 2 \cdot 56 + 3 \cdot 32 + 12 \cdot 16 = 400.$$

Моль – единица количества вещества. Количество вещества ( $n$ ) – это физико-химическая величина, которая показывает число структурных единиц (молекул, атомов, ионов и др.), образующих это вещество.

Моль – это количество вещества, которое содержит столько структурных единиц, сколько атомов содержится в 12 г изотопа углерода-12 ( $^{12}\text{C}$ ).

Абсолютная атомная масса ( $m_a$ ) одного атома углерода равна  $19,93 \cdot 10^{-27}$  кг. Число атомов в 12 г ( $0,012$  кг/моль) углерода равно:

$$\frac{0,012}{19,93 \cdot 10^{-27}} = 6,02 \cdot 10^{23} \text{ моль}^{-1}$$

Это число называется постоянной Авогадро и обозначаем символом  $N_A$ .

$$N_A = 6,02 \cdot 10^{23} \text{ моль}^{-1}.$$

Один моль любого вещества содержит  $6,02 \cdot 10^{23}$  молекул или атомов.

Например:

1 моль воды  $\text{H}_2\text{O}$  содержит  $6,02 \cdot 10^{23}$  молекул  $\text{H}_2\text{O}$ ;

1 моль алюминия  $\text{Al}$  содержит  $6,02 \cdot 10^{23}$  атомов  $\text{Al}$ ;

1 моль серной кислоты  $\text{H}_2\text{SO}_4$  содержит  $6,02 \cdot 10^{23}$  молекул  $\text{H}_2\text{SO}_4$ .

Содержание атомов или молекул в определенном количестве вещества определяется по формуле:

$$N = N_A \cdot n.$$

Масса одного моля вещества называется молярной массой, обозначается символом  $M$  и выражается в кг/моль или в г/моль.

Молярная масса равна отношению массы вещества ( $m$ ) к его количеству ( $n$ ):

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

Числовое значение молярной массы вещества в г/моль равно относительной молекулярной массе  $M_r$ , если вещество состоит из молекул, или относительной атомной массе  $A_r$ , если вещество состоит из атомов. Например: натрий  $\text{Na}$   $A_r = 23$ ;  $M = 23$  г/моль; сульфатная кислота  $\text{H}_2\text{SO}_4$   $M_r = 98$ ;  $M = 98$  г/моль. Таким образом, в 23 г натрия содержится  $6,02 \cdot 10^{23}$  атомов натрия, в 98 г серной кислоты содержится  $6,02 \cdot 10^{23}$  молекул  $\text{H}_2\text{SO}_4$ .

### Основные законы химии.

Все стехиометрические вычисления производятся на основании закономерных отношений, выражаемых стехиометрическими законами. К основным стехиометрическим законам химии относятся: закон сохранения материи и энергии, закон постоянства состава, закон эквивалентов, закон кратных отношений, закон

объемных отношений и закон Авогадро.

В химических процессах одни вещества превращаются в другие в результате перегруппировки атомов, но при этом количество атомов каждого вида, а следовательно, и их масса остаются неизменными. Из атомно-молекулярного учения выплывает **закон сохранения массы**, впервые сформулированный М.В. Ломоносовым в 1748 г.:

*общая масса веществ, которые вступили в реакцию, равняется общей массе веществ, которые образовались в результате реакции.*

Экспериментально этот закон М.В. Ломоносов доказал в 1756 году (опыты с прокаливанием металлов в запаянных ретортах).

Этот же закон был установлен независимо от М.В. Ломоносова французским ученым Лавуазье в 1789 г., но Лавуазье доказал, что сохраняется не только общая масса веществ, но и масса каждого вещества, вступающего в реакцию. Следовательно, при химических реакциях элементы не превращаются друг в друга.

Если в системе исходные вещества испытывают химические превращения и образуют новые вещества – продукты реакции, то при этом разрушаются одни связи, образуются другие и энергия системы изменяется, но во всех случаях выполняется **закон сохранения энергии**, впервые предложенный М.В. Ломоносовым:

*энергия не возникает из ничего и не исчезает бесследно, а отдельные виды ее могут взаимно превращаться друг в друга в эквивалентных количествах (1760 г.).*

Если энергия системы в результате химического процесса растет, процесс называется эндотермическим, а если уменьшается – экзотермическим.

Длительное время законы сохранения материи и энергии рассматривались отдельно. И только в 1905 г. немецкий ученый Альберт Эйнштейн экспериментально доказал, что энергия обладает массой. Количественную взаимосвязь между массой и энергией выражает уравнение:

$$E = mc^2,$$

где  $c$  – скорость света в вакууме ( $3 \cdot 10^8$  м/с).

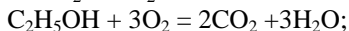
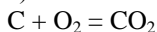
Если в результате химической реакции происходит изменение энергии на  $\Delta E$ , то должна измениться масса на  $\Delta m$ :  $\Delta m = \Delta E / c^2$

Изучая количественный состав веществ, французский ученый Ж.Л. Пруст (1799 – 1805) открыл **закон постоянства состава**:

*каждое чистое вещество имеет постоянный качественный и количественный состав независимо от способов получения.*

Например, получить диоксид углерода можно несколькими способами:

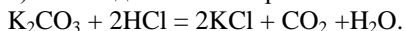
а) окислением (горением) простых и сложных веществ



б) разложением карбонатов при высокой температуре



в) взаимодействием карбонатов с кислотами и др.



Молекулы диоксида углерода, полученного разными способами, имеют одинаковый качественный и количественный состав: 1 атом углерода соединен с 2



атомами кислорода или в весовом соотношении на 27% углерода приходится 73% кислорода.

Закон постоянства состава не является всеобщим, поскольку получены новые вещества, химический состав которых зависит от способа их получения, например, некоторые оксиды, карбиды, сплавы. Вещества, которые имеют переменный состав, называют бертоллидами, а вещества постоянного состава – дальтонидами. Дальтонид образует кристаллы молекулярного типа. Изучая такие соединения, Д. Дальтон открыл **закон кратных отношений**:

*если два элемента образуют несколько соединений, то на одно и то же массовое количество одного из них приходится такие же массовые количества другого, которые относятся между собой в простых кратных отношениях.*

Рассмотрим два соединения  $H_2O$  и  $H_2O_2$ , которые образуют водород и кислород. Количественный состав  $H_2O$ : водород – 11,11 %, кислород – 88,89 %, а для  $H_2O_2$  содержание водорода – 5,88%, кислорода – 94,12%. Найдем отношение кислорода к водороду в этих соединениях:

$$\frac{88.89}{11.11} : \frac{94.12}{5.88} = 1 : 2$$

Следовательно, массовые количества кислорода, которые приходятся на одно массовое количество водорода, находятся между собой в простых кратных отношениях. Видно, что элементы соединяются друг с другом в определенных массовых отношениях, образуя несколько веществ.

Азот с кислородом образует пять различных оксидов ( $N_2O$ ,  $NO$ ,  $N_2O_3$ ,  $NO_2$ ,  $N_2O_5$ ). Согласно количественному анализу, отношение между количествами кислорода в оксидах: 0,57 : 1,14 : 1,71 : 2,28 : 2,85 = 1 : 2 : 3 : 4 : 5.

Из закона кратных отношений следует, что наименьшее количество элемента, вступающее в химическое соединение, является атомом; в соединение может вступать только целое число атомов. Поэтому отношение между количествами одного элемента, вступающими в соединения с одинаковыми количествами другого элемента, не может быть выражено дробным числом.

Согласно закону постоянства состава все элементы соединяются в определенных количественных соотношениях. Например, в  $SO_2$  на 50% серы приходится 50% кислорода, в  $H_2O$  на 11,1% водорода приходится 88,9% кислорода. Поэтому в химию было введено понятие **эквивалента** (эквивалентный – равноценный). *Химическим эквивалентом элемента называют такое его количество, которое соединяется с 1 моль атомов водорода или замещает это же количество атомов водорода в химических реакциях.* Например, в соединениях  $HCl$ ,  $H_2S$ ,  $NH_3$ ,  $CH_4$  эквивалент хлора, серы, азота и углерода равен соответственно 1 моль, 1/2 моль, 1/3 моль, 1/4 моль. Масса 1 эквивалента элемента называется его эквивалентной массой. В приведенных выше примерах эквивалентные массы хлора, серы, азота, углерода соответственно равны 35,5 г/моль,  $32/2 = 16$  г/моль,  $14/3 = 4,67$  г/моль,  $12/4 = 3$  г/моль.

Эквивалент химического элемента можно вычислить делением его атомной массы на валентность:  $\mathcal{E} = A/V$ .

Понятие об эквивалентах распространяется и на сложные вещества.

*Эквивалентом сложного вещества называется такое его количество, которое взаимодействует без остатка с 1 эквивалентом водорода или с 1 эквивалентом*

том любого другого вещества.

Для вычисления эквивалентных масс сложных веществ существуют формулы:

$$\mathcal{E}_{\text{оксида}} = \frac{M_{\text{оксида}}}{\text{Число атомов элемента} \cdot \text{валентность элемента}};$$

$$\mathcal{E}_{\text{кислоты}} = \frac{M_{\text{кислоты}}}{\text{Основность кислоты}};$$

$$\mathcal{E}_{\text{основания}} = \frac{M_{\text{основания}}}{\text{Кислотность основания}};$$

$$\mathcal{E}_{\text{соли}} = \frac{M_{\text{соли}}}{\text{Число атомов металла} \cdot \text{валентность металла}}.$$

С введением в химию понятия эквивалент в 1803 году был сформулирован **закон эквивалентов**:

*химические элементы взаимодействуют друг с другом в количествах, пропорциональных их эквивалентам.*

Для решения задач удобнее пользоваться другой формулировкой.

*Массы (объемы), реагирующих друг с другом веществ, пропорциональны их эквивалентным массам (эквивалентным объемам).*

Этот закон может быть выражен соотношением:

$$\frac{m_1}{m_2} = \frac{\mathcal{E}_1}{\mathcal{E}_2},$$

где  $\mathcal{E}_1, \mathcal{E}_2$  – эквиваленты реагирующих веществ;  
 $m_1, m_2$  – массы реагирующих веществ.

Если в результате реакции выделяется газообразное вещество, то формула приобретает вид:

$$\frac{m}{V} = \frac{\mathcal{E}}{V_3},$$

где  $V$  – объем выделившегося газа;

$V_3$  – эквивалентный объем этого газа.

Эквивалентный объем любого газа можно вычислить по формуле:

$$V_3 = \frac{V_M \cdot \mathcal{E}}{M}.$$

Так как молярная масса эквивалента водорода равна 1 г/моль, то объем молярной массы эквивалента (эквивалентный объем) водорода (н.у.):

$$V_3(\text{H}_2) = \frac{22,4 \cdot 1}{2} = 11,2 \text{ л/моль} - \text{эквивалентный объем водорода.}$$

Объем молярной массы эквивалента кислорода:

$$V_3(\text{O}_2) = \frac{22,4 \cdot 8}{32} = 5,6 \text{ л/моль} - \text{эквивалентный объем кислорода.}$$

**1.3. Законы идеальных газов. Определение молекулярных и атомных масс**

Изучение свойств газов подтвердило реальность существования атомов и молекул. Первые количественные исследования реакций между газами провел французский ученый Гей-Люссак. Измеряя объемы газов, которые вступают в реакцию и образуются в результате реакции, Гей-Люссак открыл **закон объемных отношений**:

*объемы газов, которые вступают в реакцию, относятся друг к другу и к объемам газообразных продуктов, которые образовались, как небольшие целые числа.*

Например,  $2\text{H}_2 + \text{O}_2 = 2\text{H}_2\text{O}$

При взаимодействии 2 объемов водорода и 1 объема кислорода образуются 2 объема водяного пара т.е. соотношение объемов газов: 2 : 1 : 2. Закон объемных отношений по существу является следствием закона кратных отношений и еще раз доказывает реальное существование молекул.

Итальянский физик Авогадро продолжил исследования реакций между газами, объяснил простые отношения между объемами газов, которые наблюдаются во время химических реакций. В результате исследований в 1811 г был сформулирован **закон Авогадро**:

*в равных объемах различных газов при одинаковых физических условиях (температуре  $T$ , и давлении  $P$ ) содержится одинаковое число молекул  $N$ ).*

Если  $V_1 = V_2$ ,  $T_1 = T_2$ ,  $P_1 = P_2$ , то  $N_1 = N_2$ ,

где  $V_1$ ,  $T_1$ ,  $P_1$ ,  $N_1$  – объем, температура, давление и число молекул одного газа;

$V_2$ ,  $T_2$ ,  $P_2$ ,  $N_2$  – объем, температура, давление и число молекул другого газа.

Первое следствие из закона Авогадро.

Одинаковое число молекул различных газов при одинаковых физических условиях занимают одинаковый объем.

Если  $N_1 = N_2$ ,  $T_1 = T_2$ ,  $P_1 = P_2$ , то  $V_1 = V_2$ .

Если число молекул равно числу Авогадро  $6,02 \cdot 10^{23}$  (1 моль газа), то при нормальных условиях (н.у.) они занимают объем 22,4 л. Нормальные условия:

$t = 0^\circ\text{C}$ , или  $273^\circ\text{K}$ ;  $P = 760$  мм рт. ст. (1 атм.), или  $1,01 \cdot 10^5$  Па.

Объем одного моля газа называется молярным объемом ( $V_M$ ) и равен отношению объема газа к количеству вещества:

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

*Молярный объем любого газа при н.у. равен 22,4 л:  $V_M = 22,4$  л/моль.*

Второе следствие из закона Авогадро.

Плотность  $\rho$  любого газа можно рассчитать по формуле:

$$\rho = \frac{M}{V_M}$$

Относительная плотность газа 1 по газу 2  $D_2(1)$  показывает отношение плотности одного газа  $\rho(1)$  к плотности другого газа  $\rho(2)$ :

$$D_2(1) = \frac{\rho(1)}{\rho(2)} \Rightarrow D_2(1) = \frac{M(1) \cdot V_M}{M(2) \cdot V_M} = \frac{M(1)}{M(2)}$$

Относительная плотность одного газа по другому равна отношению их молярных (M) или относительных молекулярных ( $M_r$ ) масс:

$$D_2(1) = \frac{M(1)}{M(2)} \quad \text{или} \quad D_2(1) = \frac{M_r(1)}{M_r(2)}$$

Часто плотности различных газов определяют по отношению к водороду, как самому легкому из всех газов, или по отношению к воздуху.

Относительная плотность любого газа (X) по водороду:

$$D_{H_2}(X) = \frac{M_r(X)}{M_r(H_2)} = \frac{M_r(X)}{2}$$

Воздух – это смесь газов (78 об.% –  $N_2$ , 21 об.% –  $O_2$  и 1 об.% – других газов). Средняя относительная молекулярная масса воздуха равна 29. Поэтому относительная плотность любого газа (X) по воздуху:

$$D_{\text{возд.}}(X) = \frac{M_r(X)}{M_r(\text{возд.})} = \frac{M_r(X)}{29}$$

Объемы газов измеряют обычно при условиях, отличающихся от нормальных. Для приведения к нормальным условиям можно пользоваться уравнением, которое объединяет газовые **законы Бойля-Мариотта и Гей-Люссака**

$$\frac{PV}{T} = \frac{P^0V^0}{T^0},$$

где V – объем газа при давлении P и температуре T;

$V^0$  – объем газа при нормальном давлении  $P^0$  (101325 Па) и температуре  $T^0$  (273 °K).

Молекулярные массы газов можно вычислить, также пользуясь уравнением состояния идеального газа – уравнением Менделеева-Клапейрона. Газы, свойства которых определяются уравнением состояния идеального газа с точностью до 1%, называют идеальными. С физико-химической точки зрения это такие газы, межмолекулярными силами которых можно пренебрегать. Уравнение Менделеева-Клапейрона имеет вид:

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

где P – давление газа, Па;

V – его объем,  $m^3$ ;

m – масса, г;

M – молярная масса, г/моль;

T – абсолютная температура, °K;

R – универсальная газовая постоянная ( $R = 8,314 \text{ Дж/моль}\cdot\text{K}$ ).

Свойства реальных газов отклоняются от идеальных, но, невзирая на это, уравнением состояния идеальных газов часто пользуются для вычислений.

Описанными способами можно определять молекулярную массу не только газов, но и всех веществ, которые во время нагревания переходят без разложения в газообразное состояние. Для этого навеску исследуемого вещества превращают в пар и измеряют его объем, температуру и давление. Дальнейшие вычисления выполняют так же, как и при определении молекулярной массы газа.

Зная молекулярную массу газа, а также то, что молекулы газов двухатомные, можно найти атомную массу определенного элемента (молекулярную массу раз-

делить на 2).

Для простых веществ в твердом состоянии определяют атомную (молярную) массу, пользуясь правилом Дюлонга и Пти (в 1819 г.):

Молярная (атомная) теплоемкость большинства простых веществ в твердом состоянии есть величина постоянная (в среднем около 26 Дж/моль·К) или

$$M_x \cdot C_m = 26,$$

где  $C_m$  – удельная теплоемкость при постоянном давлении;

$M_x$  – молярная масса вещества.

Из правила Дюлонга и Пти выходит, что разделив 26 на удельную теплоемкость простого вещества, которая легко определяется из опыта, можно найти приближенное значение молярной (атомной) массы соответствующего элемента. Из приближенной величины легко найти точное значение молярной массы, сравнив ее значение с молярной массой эквивалентов, между которыми существует соотношение:

$$M_{\text{эк}(x)} = \frac{M_x}{\text{валентность}}$$

При сравнении надо иметь в виду, что валентность – целое число. Вычисления согласно правилу Дюлонга и Пти дают наилучшие результаты атомных масс от 35. Определение молекулярных и атомных масс стало решающей победой атомно-молекулярного учения.

#### 1.4. Основные классы неорганических соединений

Всего на нашей планете обнаружено и искусственно получено 126 химических элементов. Элементы делятся на металлы и неметаллы. Неметаллов 22, остальные металлы. Элементы образуют простые и сложные вещества. Простые вещества состоят из одного элемента, например, кислород, водород, фосфор, цинк. Сложные вещества – из двух и более элементов. Например, вода, сульфат меди. Сложные вещества делятся на органические и неорганические. Важнейшими классами неорганических соединений являются оксиды, гидроксиды (основания), кислоты и соли.

**Оксиды** – это сложные соединения, состоящие только из двух элементов, одним из которых является кислород в степени окисления –2.

Общая формула оксидов:  $\text{Э}_m\text{O}_n$ , где  $m$  – число атомов элемента Э,  $n$  – число атомов кислорода. Например,  $\text{K}_2\text{O}$ ,  $\text{CO}_2$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{N}_2\text{O}_5$  и др.

##### Номенклатура оксидов.

Название оксидов происходит от названия элемента с добавлением слова «оксид». Если элемент проявляет переменную валентность, то после названия элемента в скобках указывается его валентность римскими цифрами. Например,  $\text{K}_2\text{O}$  – калий оксид,  $\text{CO}_2$  – карбон (IV) оксид или оксид углерода (IV),  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  – феррум(III) оксид,  $\text{MgO}$  – магний оксид.

##### Классификация оксидов.

Все оксиды делятся на 2 группы: солеобразующие и несолеобразующие (индифферентные). Несолеобразующие – это оксиды, которые не образуют солей. К ним относятся  $\text{CO}$ ,  $\text{SiO}$ ,  $\text{N}_2\text{O}$ ,  $\text{NO}$ .

Солеобразующие оксиды делятся на три типа:

– *основные оксиды* – это оксиды металлов, им соответствуют основания. Например,  $\text{CaO} - \text{Ca}(\text{OH})_2$ ,  $\text{Na}_2\text{O} - \text{NaOH}$ ,  $\text{FeO}_2 - \text{Fe}(\text{OH})_2$ .

– *кислотные оксиды* – это оксиды неметаллов. Кислотным оксидам соответствуют кислоты. Например,  $\text{CO}_2 - \text{H}_2\text{CO}_3$ ,  $\text{SO}_3 - \text{H}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{P}_2\text{O}_5 - \text{H}_3\text{PO}_4$ . Кислотными оксидами являются также оксиды металлов с высокой валентностью (V, VI, VII):  $\text{Sb}_2\text{O}_5$ ,  $\text{CrO}_3$ ,  $\text{Mn}_2\text{O}_7$ .

– *амфотерные оксиды* – это оксиды металлов, проявляющих амфотерные свойства, т.е. взаимодействующие и с кислотами, и со щелочами. К ним относятся:  $\text{BeO}$ ,  $\text{ZnO}$ ,  $\text{PbO}$ ,  $\text{SnO}$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ ,  $\text{PbO}_2$ ,  $\text{SnO}_2$ .

Металлы с переменной валентностью могут образовывать оксиды трех типов:  $\text{CrO}$  – основной,  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  – амфотерный,  $\text{CrO}_3$  – кислотный.

#### Свойства оксидов:

##### *физические свойства*

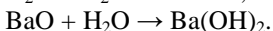
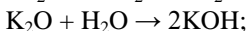
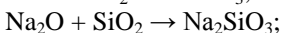
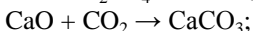
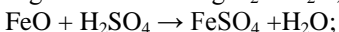
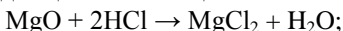
По агрегатному состоянию оксиды делятся на три группы: твердые ( $\text{K}_2\text{O}$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{P}_2\text{O}_5$ ), жидкие ( $\text{SO}_3$ ,  $\text{N}_2\text{O}_4$ ) и газообразные ( $\text{CO}_2$ ,  $\text{NO}_2$ ,  $\text{SO}_2$ ).

По растворимости в воде оксиды делятся на растворимые ( $\text{CO}_2$ ,  $\text{K}_2\text{O}$ ,  $\text{SO}_2$ ) и нерастворимые ( $\text{CuO}$ ,  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{FeO}$ ).

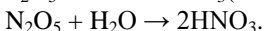
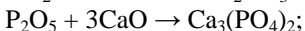
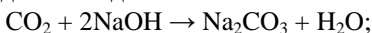
Все кислотные оксиды, кроме  $\text{SiO}_2$  растворимы в воде. Среди основных оксидов растворимыми являются только оксиды щелочных и щелочноземельных металлов.

##### *химические свойства:*

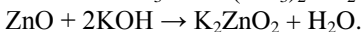
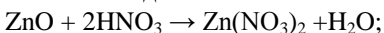
– *основные оксиды* взаимодействуют с кислотами, кислотными оксидами, а оксиды щелочных и щелочноземельных металлов растворяются в воде:



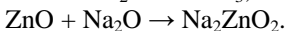
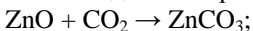
– *кислотные оксиды* взаимодействуют с растворами щелочей, основными оксидами и водой:



– *амфотерные оксиды* взаимодействуют с кислотами и щелочами с образованием соли и воды:



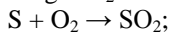
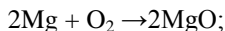
При нагревании амфотерные оксиды взаимодействуют с кислотными и основными оксидами с образованием солей:



#### Получение оксидов.

Оксиды можно получить различными способами:

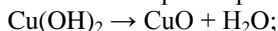
1. Взаимодействием простых веществ (металлов и неметаллов) с кислородом:



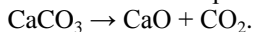
2. Разложением некоторых оксокислот при нагревании:



3. Разложением нерастворимых оснований при нагревании:



4. Разложением некоторых солей при нагревании:



**Основания (гидроксиды)** – это сложные вещества, молекулы которых состоят из атомов металла и одной или нескольких гидроксильных групп *ОН*. Общая формула оснований:  $\text{Me}(\text{OH})_y$ , где  $y$  – число гидроксильных групп, равное валентности металла  $\text{Me}$ . Например,  $\text{KOH}$ ,  $\text{Cu}(\text{OH})_2$ ,  $\text{Al}(\text{OH})_3$ .

#### Номенклатура оснований

Название основания происходит от названия металла с добавлением слова «гидроксид». Если металл имеет переменную валентность, то после названия металла в скобках указывается его валентность римскими цифрами. Например:  $\text{Fe}(\text{OH})_2$  – феррум (II) гидроксид,  $\text{KOH}$  – калий гидроксид,  $\text{Cu}(\text{OH})_2$  – купрум (II) гидроксид,  $\text{CuOH}$  – купрум(I) гидроксид.

#### Классификация оснований

а) По числу гидроксильных групп в молекуле. Количество гидроксогрупп в молекуле основания зависит от валентности металла и определяет кислотность основания (валентность гидроксильной группы равна 1):

– однокислотные, молекулы которых содержат одну гидроксильную группу:  $\text{NaOH}$ ,  $\text{KOH}$ ,  $\text{RbOH}$  и др.;

– двухкислотные, молекулы которых содержат две гидроксильные группы:  $\text{Ba}(\text{OH})_2$ ,  $\text{Zn}(\text{OH})_2$ ,  $\text{Cu}(\text{OH})_2$  и др.;

– трехкислотные, молекулы которых содержат три гидроксильные группы:  $\text{Al}(\text{OH})_3$ ,  $\text{Fe}(\text{OH})_3$ .

б) По растворимости в воде основания делятся на:

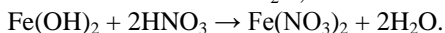
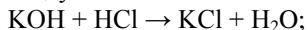
–растворимые:  $\text{LiOH}$ ,  $\text{KOH}$ ,  $\text{CsOH}$ ,  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ ,  $\text{Sr}(\text{OH})_2$ ,  $\text{Ba}(\text{OH})_2$ ;

– нерастворимые:  $\text{Cu}(\text{OH})_2$ ,  $\text{Al}(\text{OH})_3$ ,  $\text{Fe}(\text{OH})_2$ .

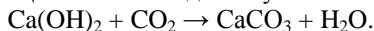
Растворимые в воде основания называются щелочами.

#### Химические свойства оснований

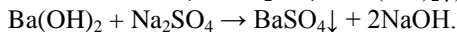
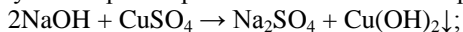
Основания взаимодействуют с кислотами с образованием соли и воды. Реакция между кислотой и основанием называется реакцией нейтрализации.



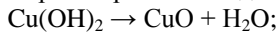
Щелочи взаимодействуют с кислотными оксидами

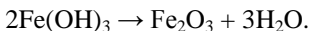


Растворы щелочей взаимодействуют с растворами солей, если в результате образуется нерастворимое основание или нерастворимая соль:



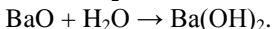
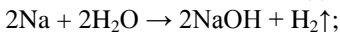
Нерастворимые в воде основания при нагревании разлагаются:



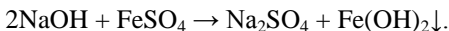


Получение оснований

1. Растворимые основания получают взаимодействием щелочных и щелочноземельных металлов и их оксидов с водой:



2. Нерастворимые основания получают действием щелочей на растворимые соли металлов:



**Кислоты** – это сложные вещества, содержащие атомы водорода, которые могут замещаться атомами металла. Общая формула кислот:  $\text{H}_x(\text{Ac})_n$ , где Ac – кислотный остаток;  $x$  – число атомов водорода, равное валентности кислотного остатка.

Классификация кислот

а) по основности (основность кислоты – это число атомов водорода, которые в молекуле кислоты могут замещаться атомами металла) кислоты делятся на:

– одноосновные, молекулы которых содержат один атом водорода:  $\text{HCl}$ ,  $\text{HNO}_3$ ,  $\text{HCN}$ ,  $\text{HBr}$  и др.;

– двухосновные, молекулы которых содержат два атома водорода:  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{H}_2\text{CO}_3$ ,  $\text{H}_2\text{S}$ ,  $\text{H}_2\text{SiO}_3$  и др.;

– трехосновные, молекулы которых содержат три атома водорода:  $\text{H}_3\text{PO}_4$ ,  $\text{H}_3\text{BO}_3$ ,  $\text{H}_3\text{AsO}_4$  и др.;

– четырехосновные:  $\text{H}_4\text{P}_2\text{O}_7$  и др.;

б) по содержанию атомов кислорода в молекуле кислоты делятся на:

– бескислородные, молекулы которых не содержат атомов кислорода:  $\text{HCl}$ ,  $\text{HI}$ ,  $\text{H}_2\text{S}$ ,  $\text{HCN}$  и др.;

– кислородсодержащие, молекулы которых содержат атомы кислорода:  $\text{HNO}_3$ ,  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{H}_3\text{PO}_4$  и др. Кислородсодержащие кислоты называются оксокислотами.

Номенклатура кислот приведена в табл. 1.1.

Таблица 1.1. Номенклатура кислот

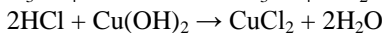
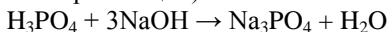
Формула	Названия кислоты	Названия кислотных остатков
$\text{HCl}$	хлоридная (хлороводородная) (соляная)	хлорид
$\text{HI}$	йодидная (иодоводородная)	йодид
$\text{HBr}$	бромидная (бромоводородная)	бромид
$\text{HNO}_3$	нитратная (азотная)	нитрат
$\text{HNO}_2$	нитритная азотистая	нитрит
$\text{H}_2\text{SO}_4$	сульфатная (серная)	сульфат
$\text{H}_2\text{SO}_3$	сульфитная (сернистая)	сульфит
$\text{H}_2\text{S}$	сульфидная (сероводородная)	сульфид
$\text{H}_2\text{CO}_3$	карбонатная (угольная)	карбонат
$\text{H}_2\text{SiO}_3$	силикатная (кремневая)	силикат
$\text{H}_3\text{PO}_4$	фосфатная (ортофосфорная)	фосфат



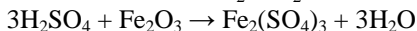
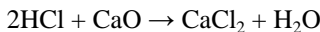
$H_3BO_3$	борная	борат
-----------	--------	-------

### Химические свойства кислот

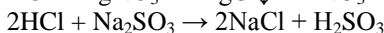
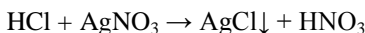
Кислоты взаимодействуют с основаниями с образованием соли и воды (реакция нейтрализации):



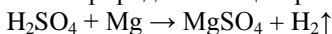
Кислоты взаимодействуют с основными оксидами с образованием соли и воды:



Кислоты взаимодействуют с некоторыми нормальными солями с образованием новой соли и новой кислоты. Эти реакции возможны в том случае, если в результате их образуется нерастворимая соль или более слабая кислота, чем исходная:

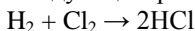


Кислоты взаимодействуют с металлами. Характер продуктов этих реакций зависит от природы и концентрации кислоты и от активности металла:

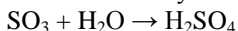


### Получение кислот

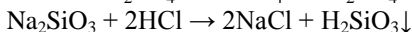
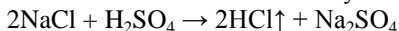
1. Бескислородные кислоты получают путем синтеза их из простых веществ и последующим растворением полученного продукта в воде:



2. Оксокислоты получают взаимодействием кислотных оксидов с водой:



3. Большинство кислот можно получить взаимодействием солей с кислотами:



**Соли** – это сложные вещества, которые являются продуктами замещения атомов водорода в молекулах кислот атомами металла или продуктами замещения гидроксильных групп в молекулах оснований кислотными остатками. Состав нормальных солей выражается формулой:  $Me_x(Ас)_y$ , где  $x$  – число атомов металла;  $y$  – число кислотных остатков.

Соли делятся на три группы: нормальные (средние), кислые и основные.

Нормальные соли – это продукты полного замещения атомов водорода в молекулах кислот атомами металла или продукты полного замещения гидроксильных групп в молекулах оснований кислотными остатками.

### Номенклатура солей:

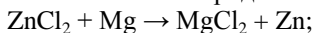
– *нормальные соли.* Название солей происходит от названия металла + название кислотного остатка. Если металл проявляет переменную валентность, то после названия металла в скобочках указывается его валентность римскими цифрами. Например:  $NaCl$  – натрий хлорид,  $Fe_2(SO_4)_3$  – феррум(III) сульфат,  $K_2SiO_3$  – калий силикат,  $Na_3PO_4$  – натрий фосфат,  $AgNO_3$  – аргентум нитрат.

– *кислые соли* – это продукты неполного замещения атомов водорода в молекулах многоосновных кислот атомами металла. В названиях кислых солей перед названием кислотного остатка ставится приставка «гидро», если незамещенным остается 1 атом водорода и «дигидро», если незамещены 2 атома водорода. Например:  $\text{KH}_2\text{PO}_4$  – калий дигидрофосфат,  $\text{K}_2\text{HPO}_4$  – калий гидрофосфат,  $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$  – кальций дигидрофосфат.

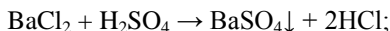
– *основные соли* – это продукты неполного замещения гидроксогрупп в молекулах многокислотных оснований кислотными остатками. В названиях основных солей перед названием кислотного остатка ставится приставка «гидроксо», если незамещенной остается 1 гидроксидная группа и «дигидроксо», если незамещены 2 гидроксогруппы. Например:  $\text{FeOHCl}_2$  – феррум(III) гидроксохлорид,  $\text{Fe}(\text{OH})_2\text{Cl}$  – феррум(III) дигидроксохлорид,  $\text{MgOHNO}_3$  – магний гидроксонитрат.

#### Химические свойства солей.

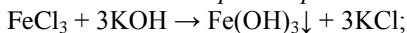
– *взаимодействие солей с металлами*: данный металл может вытеснить из растворов солей только те металлы, которые имеют большее значение алгебраической величины электродного потенциала:



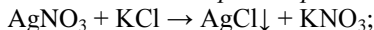
– *взаимодействие солей с кислотами*:



– *взаимодействие растворов солей со щелочами*:



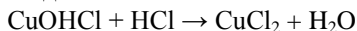
– *взаимодействие растворов солей между собой*:



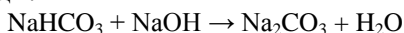
– *некоторые соли разлагаются при нагревании*:



– *основные соли взаимодействуют с кислотами* с образованием средних солей и воды:



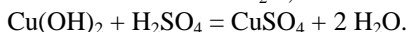
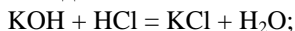
– *кислые соли взаимодействуют со щелочами* с образованием средних солей и воды:



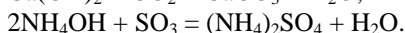
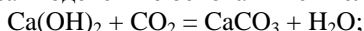
#### Получение солей

Все способы получения солей основаны на химических свойствах важнейших классов неорганических соединений.

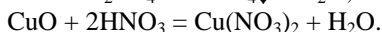
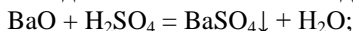
1. Взаимодействие оснований с кислотами:



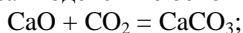
2. Взаимодействие оснований с кислотными оксидами:

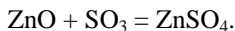


3. Взаимодействие основных оксидов с кислотами:

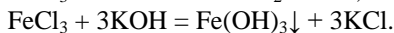
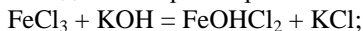


4. Взаимодействие основных оксидов с кислотными оксидами:

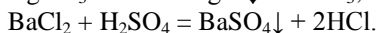
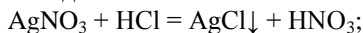




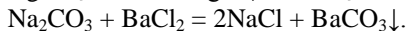
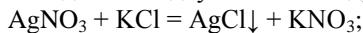
5. Взаимодействие растворимых оснований (щелочей) с солями:



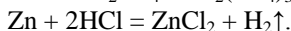
6. Взаимодействие солей с кислотами:



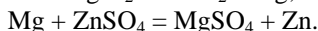
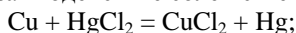
7. Взаимодействие двух солей между собой:



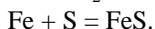
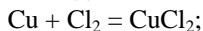
8. Взаимодействие металлов с кислотами:



9. Взаимодействие солей с металлами:



10. Взаимодействие металлов с неметаллами при нагревании:



### Контрольные вопросы

1. Как формулируется закон сохранения материи и энергии?
2. Как формулируется закон постоянства состава?
3. Как формулируются законы кратных и объемных отношений?
4. Как формулируется закон Авогадро? Следствия закона.
5. Как формулируется закон эквивалентов?
6. Как определяются эквиваленты простых и сложных веществ?
7. Какие основные свойства оксидов?
8. Какие основные свойства оснований?
9. Какие основные свойства кислот?
10. Какие основные свойства солей?

### Задания для самостоятельной работы

1. Основные понятия химии.
2. Закон кратных отношений.
3. Закон объемных отношений.
4. Законы идеальных газов.
5. Графические формулы оксидов, гидроксидов, кислот и солей.
6. Получение оксидов, гидроксидов, кислот и солей.

**Рекомендованная литература:** [1, 2, 4, 5].

### Лекция 2.

### СТРОЕНИЕ АТОМА. КВАНТОВЫЕ ЧИСЛА.

### МНОГОЭЛЕКТРОННЫЕ АТОМЫ

План:

2.1. Модели атома, атомные спектры. Постулаты Бора. Квантово-механические представления о строении атомов.

2.2. Квантовые числа.

2.3. Многоэлектронные атомы.

2.4. Порядок заполнения энергетических уровней и подуровней в многоэлектронных атомах.

2.5. Электронные формулы атомов и ионов.

## **2.1. Модели атома, атомные спектры. Постулаты Бора. Квантово-механические представления о строении атомов**

Представление о том, что вся окружающая среда состоит из атомов, зародилось в глубокой древности. Эти представления не были основаны на экспериментальных данных, а были умозрительными, сформулированными в результате рассуждений. Да, в VI – V ст. до н. э., элинская школа греческих философов развивала учение о том, что материя есть неделимое целое, а философ Апаксагор считал, что материю можно делить бесконечно.

Философская школа, научные идеи которой наиболее ярко выразил Демокрит (460-370 гг. до н.э.), развивала атомистическое учение. Демокрит учил, что пределом делимой материи есть атомы. Атом в переводе с греческого языка значит неделимый.

По Демокриту, атомы неизменные, мелкие, абсолютно крепкие, непроницаемые и отличаются один от другого только формой.

Аристотель не принял учения об атомах как об элементах реального мира. Он считал, что элементами являются четыре субстанции: земля, вода, огонь и воздух. Каждая конкретная вещь состоит из разнообразного количественного соединения этих элементов.

Учение Аристотеля о четырех элементах, поддержанное церковью, вытеснило атомистическое представление и определяло развитие химии от II до XVII ст.

Становление химии, как науки, состоялось в середине XVIII ст., когда Ломоносов и Лавуазье в процессе химических исследований начали систематически применять измерения, в частности, взвешивание.

Открытый ими закон сохранения материи и энергии освободил химию от нематериальных сил и способствовал возобновлению атомистических представлений о строении материи, но уже на качественно новой основе.

Английский физик и химик Дальтон, который стоял на атомистических позициях, изучил весовые отношения, в которых элементы сочетаются друг с другом. Дальтон первый выразил мнение о том, что относительные массы простых веществ, которые входят в состав сложных соединений, пропорциональны массам самих мелких частей простых веществ – атомов. Дальтон создал первую таблицу относительных масс элементов, приняв массу атома водорода за единицу. "Постоянство относительных масс элементов в разных соединениях, утверждал Дальтон, является доказательством существования атомов". И хоть не все ученые приняли взгляды Дальтона, 1802 год – год опубликования труда Дальтона – считается го-

дом рождения научной экспериментальной атомистики. Дальтон предположил, что каждый химический элемент состоит из атомов, одинаковых по размеру и массе. Эти части считались неделимыми и неизменными в ходе химической реакции.

В конце XIX века были сделаны ряд открытий, которые доказали, что атом вовсе не является неделимой частицей, а состоит из субатомных частей. Первое из этих открытий основывалось на изучении лучей, которые испускаются отрицательно заряженным электродом. Существование этого катодного луча было продемонстрировано в 70-х гг. XIX ст. в целом ряде экспериментов, которые осуществили Ворон и Гольдштейн. В 1895 г. Вильгельм Рентген открыл X-луч, названный в дальнейшем рентгеновским. В следующем году Беккерель показал, что соль урана самопроизвольно испускает невидимый луч, подобный рентгеновскому излучению; это явление было названо радиоактивностью. За свои исследования Рентген и Беккерель были удостоены Нобелевской премии.

Электрон был первым из выявленных субатомных частей. Изучая свойства катодного луча, английский физик Томсон нашел, что он одинаково независим от того, из какого газа получен. Схематическое изображение разрядной трубки для получения катодного луча показано на рис. 2.1.

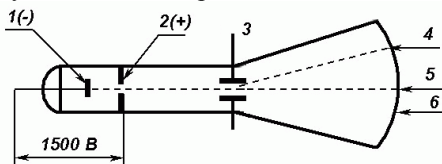


Рис. 2.1. Прибор Томсона: 1 – катод (-); 2 – анод (+) с отверстием; 3 – вторичные электроды для отклонения катодного луча; 4 – отклоненное пятно; 5 – не отклоненное пятно; 6 – люминесцентный экран

Катодный луч оказался состоящим из отрицательно заряженных частиц, имеющих массу покоя в 1836 раз меньше, чем масса атома водорода. Томсон в 1897 г. назвал эти частицы, составляющие катодный луч, электронами.

Изучение прохождения электрического тока через разряженные газы привело ученых к выводу, что одновременно с электронами в газоразрядных трубках возникают тяжелые положительно заряженные ионы, масса которых зависит от природы газа, который заполняет трубку. Таким образом, оказалось, что «неделимые» атомы в действительности имеют сложное строение и могут быть разделены на отрицательные электроны и положительно заряженные ионы.

Вторым был открыт протон ( $p^+$ ) – положительно заряженная частичка с массой более чем в 1800 раз превышающую массу электрона. Заряд протона равняется по величине заряду электрона, но с противоположным знаком.

Существование третьей элементарной части – нейтрона ( $n^0$ ) было предвидено Резерфордом в 1920 г. Экспериментально нейтрон был найден в 1932 г. Чедвиком при изучении последствий бомбардировки бериллия альфа-частицами двукратно заряженных атомов гелия. Бериллий излучал частицы с большой проникающей способностью, которые не отклонялись в электрическом и магнитном полях. Поскольку эти части были нейтральными, они получили название нейтронов. Масса

нейтрона несколько больше, чем масса протона.

Как оказалось дальше, радиоактивный распад сопровождается излучением электронов ( $\beta$ -излучение) и положительно заряженных ядер гелия (альфа-излучение). Следовательно, явление радиоактивности подтверждало представление о сложности строения атома и то, что составляющими частями атома должны быть электроны и положительно заряженные частицы.

В период открытия первых трех фундаментальных элементарных частиц: электрона, протона и нейтрона, были выдвинуты целый ряд моделей строения атома. Согласно модели, предложенной в 1903 г. Томсоном, атом состоит из положительного заряда, равномерно распределенного по всему объему атома, и электронов, которые колеблются внутри этого заряда (пудингова модель). Для проверки гипотезы Томсона и более точного определения внутреннего строения атома Резерфорд сделал серию опытов в 1911 г., которые заключались в бомбардировке тонкой металлической фольги (из золота и других металлов) током быстрых  $\alpha$ -частиц и наблюдении за направлением движения этих частиц (рис. 2).

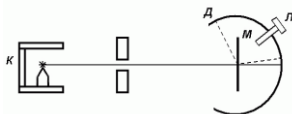


Рис. 2.2. Схема опыта Резерфорда

Источник  $\alpha$ -излучения расположили в свинцовом кубике К с просверленным в нем каналом так, что удалось получить поток  $\alpha$ -частиц, которые двигались в определенном направлении. Попадая на экран Е, покрытый сульфидом цинка,  $\alpha$ -частицы вызывали его свечение, причем в лупу Л можно было увидеть и подсчитать вспышки, которые возникали на экране при попадании на него каждой  $\alpha$ -частицы. Между источником излучения и экраном располагали тонкую металлическую фольгу М, толщиной 5000 А, что отвечает приблизительно 1000 слоям атомов. По вспышкам на экране можно было судить о рассеивании  $\alpha$ -частиц, то есть их отклонении от начального направления движения. Случаи отклонения  $\alpha$ -частиц можно было наблюдать, перемещая экран с лупой по дуге Д.

Оказалось, что большинство  $\alpha$ -частиц проходят сквозь фольгу, не изменяя своего направления. Лишь небольшая часть  $\alpha$ -частиц отклонялась или отбрасывалась назад. На основании этих опытов Резерфорд пришел к выводу, что положительно заряженная масса занимает очень малый объем в атоме. Эту положительно заряженную массу он назвал ядром атома. Резерфорд предложил новую модель атома. В этой модели ядро, предопределяющее массу атома, и электроны, которые предопределяют размеры атома, были разъединены. Кулоновским силам притяжения противоположно заряженных ядра и электронов Резерфорд противопоставил центробежную силу, возникающую в результате движения электрона вокруг ядра по орбите. Такая модель атома получила название «планетарная». И сразу, и впоследствии планетарная модель атома испытывала критику. Во-первых, двигаясь по орбите, электрон должен был излучать энергию и вскоре упасть на ядро. Атом должен был прекратить свое существование. Во-вторых, излучение атомов должно было бы давать непрерывный спектр. В излучении атомов можно было бы

найти излучение любой длины волны. В действительности, атомы стойки, а излучение паров газов, которые находятся в атомарном состоянии, носит дискретный характер спектра линейности (рис. 3).

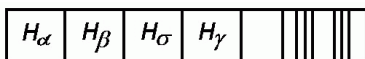


Рис. 2.3. Схема атомарного спектра водорода в видимой зоне

Таким образом, теория Резерфорда не смогла выяснить существования стойких атомов и излучения атомами линейчатых спектров.

Значительный шаг в развитии представлений о строении атома сделал в 1913 г. Нильс Бор, предложивший гипотезу, которая сочетала ядерную модель атома с квантовой теорией света.

Квантовая гипотеза излучения, разработанная в 1900 г. Планком и дополненная в 1905 г. Эйнштейном, допускает, что лучистая энергия излучается и поглощается не непрерывно, а дискретно, отдельными порциями – квантами. При этом энергия каждой такой порции связана с частотой излучения  $\nu$  отношением:

$$E = h\nu,$$

где  $h$  – коэффициент пропорциональности (постоянная Планка) – универсальная константа, которая равна  $6,626 \cdot 10^{-34}$  Дж·с;

$\nu$  – частота излучения.

В своей гипотезе Нильс Бор, сделал вывод о том, что энергия электронов в атоме не может изменяться непрерывно, а изменяется порциями – дискретно, исходя из планетарной модели атома и основываясь на положениях квантовой теории света о прерывной, дискретной природе излучения и о линейчатом характере атомных спектров. Вот почему в атоме могут существовать не кое-какие энергетические состояния электронов, а лишь определенные, «разрешенные» состояния. Иначе говоря, энергетические состояния в атоме квантованы. Переход из одного разрешенного состояния в другое происходит скачкообразно и сопровождается излучением или поглощением кванта электромагнитного излучения.

Важнейшие положения своей теории Бор сформулировал в виде трех постулатов:

1. Электрон может вращаться вокруг ядра не по любым, а только по определенным круговым орбитам. Эти орбиты называются стационарными.

2. Двигаясь по стационарной орбите, электрон не излучает и не поглощает электромагнитную энергию.

3. Скачкообразный переход электрона с одной стационарной орбиты на другую сопровождается поглощением или излучением кванта энергии с определенной частотой. Энергия кванта излучения равняется разнице энергии атома в конечном и начальном состояниях.

Энергия электрона, который движется вокруг ядра, зависит от радиуса орбиты. Наименьшую энергию электрон имеет, когда он находится на ближайшей к ядру орбите: это так называемое нормальное состояние атома. Для того, чтобы перевести электрон на более далекую от ядра орбиту, надо преодолеть притяжение электрона к ядру, которое требует расхода энергии. Этот процесс сопровождается поглощением кванта света. Соответственно, энергия атома при таком пе-

реходе увеличивается, он перейдет в возбужденное состояние. Переход электрона в обратном направлении сопровождается выделением кванта энергии:

$$h\nu = E_{\text{дал}} - E_{\text{бл}},$$

где  $E$  – энергия электрона на энергетическом уровне.

$$\text{Отсюда } \nu = (E_{\text{дал}} - E_{\text{бл}})/h$$

Последнее уравнение позволяет рассчитать возможные частоты и длины волн излучения или поглощения атомом и, таким образом, рассчитать спектр атома.

Теория Бора очень точно выяснила происхождение основных линий в спектре атома водорода, однако она имела внутренние противоречия. Наряду с постулатами, противоречащими законам механики и электродинамики, эти законы использовались в теории Бора для расчета сил, действующих на электрон в атоме.

Эти противоречия были устранены в 20-х гг. XX ст. после возникновения и развития новой области теоретической физики – квантовой или волновой механики. Благодаря трудам де Бройля, Шредингера, Дирака, Гейзенберга и др. были разработаны основы волновой механики, вскрывшей двойственную, корпускулярно-волновую природу светового излучения. Создание квантовой механики проходило путем переноса представлений о корпускулярно-волновой двойственности фотона на все объекты микромира и, прежде всего, на электроны.

Корпускулярные качества фотона выражаются уравнением Планка:

$$E = h\nu,$$

согласно которому фотон неделим и существуют в виде дискретного образования. Волновые качества фотона находят выражение в уравнении

$$\lambda\nu = c,$$

которое связывает длину волны  $\lambda$  электромагнитного колебания с его частотой и скоростью света  $c$ . Использование здесь понятия о длине волны допускает, что фотон имеет волновые свойства.

Из этих уравнений получаем отношение, связывающее корпускулярную характеристику фотона  $E$  с его волновой характеристикой

$$E = \frac{hc}{\lambda}$$

Но фотон энергией  $E$  имеет и некоторую массу  $m$  в соответствии с уравнением Эйнштейна

$$E = mc^2$$

Из двух последних уравнений получаем

$$mc^2 = \frac{hc}{\lambda} \Rightarrow \lambda = \frac{h}{mc}.$$

Полученное уравнение выведено исходя из того, что фотону присущи как волновые, так и корпускулярные свойства.

В 1924 г. Девисон и Джеммер (США), Томсон (Англия) и Тартаковский (СССР), изучая отражение электронов от металлической пластинки, выявили их дифракцию, что подтверждало волновую природу электронов. Таким образом, гипотеза Де-Бройля была доказана экспериментально.

Познакомившись с гипотезой Де-Бройля, Шредингер в 1926 г. пришел к мнению, что электрон в атоме движется не по определенным плоским орбитам. Его движение можно описать с помощью уравнений волнового процесса. Из клас-



сической механики было известно, что полная энергия тела ( $E$ ) состоит из суммы кинетической ( $E_k$ ) и потенциальной ( $E_n$ ) энергий. Кинетическую энергию электрона в атоме Шредингер выразил с помощью волновой функции. При этом уравнение приобрело вид

$$-\frac{\hbar^2}{8\pi^2m} \cdot \Delta^2\psi + E_n\psi$$

где  $\hbar$  – постоянная Планка;

$m$  – масса электрона;

$\Delta^2\psi$  – выражение, которое означает, что надо взять другие собственные производные волновой функции  $\psi$  по всем осям координат;

$E_n$  – потенциальная энергия электрона.

Трудности в решении уравнения Шредингера для многоэлектронных атомов возникают вследствие сложности выражения их потенциальной энергии для атомов водорода:

$$E_n = -\frac{I^2}{r},$$

где  $E_n$  – полная энергия электрона.

Это уравнение является основным для квантовой химии, оно имеет название уравнения Шредингера.

Решение уравнения Шредингера заключается в нахождении двух неизвестных – волновой функции  $\psi$  и энергии электрона  $E$ . Решить уравнение Шредингера в конечной форме, то есть аналитически выразить  $\psi$  и  $E$ , можно только для одноэлектронных атомов, таких как  $H$ ,  $H_2^+$ ,  $He^+$  и так далее.

## 2.2. Квантовые числа

Решений уравнения Шредингера много, но значительное количество из них вымышлено. Смысловые решения получены при полностью определенных значениях энергии электрона, то есть подтверждается идея квантования энергии, выдвинутая Бором как постулат. Решив уравнение Шредингера для одноэлектронных систем, получим аналитическое выражение для волновой функции  $\psi$ . Решения, которые имеют физическое содержание, можно получить при подстановке в уравнение не любых, а полностью определенных и взаимосвязанных параметров (квантовых чисел), значения которых приведены ниже:

$n = 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, \dots$  – главное квантовое число;

$\ell = 0, 1, 2, 3, \dots (n - 1)$  – побочное или орбитальное квантовое число;

$m = -1, 0, +1$  – магнитное квантовое число.

Подставляя в уравнение Шредингера квантовые числа, физики рассчитывают плотность (размеры) электронного облака, его форму и ориентацию в пространстве.

*Главное квантовое число  $n$  характеризует плотность электронного облака. Чем больше плотность электронного облака, тем меньше его размеры, тем крепче связь электрона с ядром. Величина числа  $n$  определяет возможные энергетические состояния электрона в атоме. Наименьшую энергию электрон имеет при  $n = 1$ ; с увеличением  $n$  энергия электрона растет. Вот почему состояние элек-*

трона, которое характеризуется определенным значением главного квантового числа, принято называть энергетическим уровнем электрона в атоме: при  $n = 1$  электрон находится на первом энергетическом уровне; при  $n = 2$  – на втором и так далее. В реально существующих атомах возможны семь энергетических уровней, то есть  $n$  изменяется в пределах от 1 до 7.

Для энергетических уровней электрона в атоме приняты такие литерные обозначения:

главное квантовое число  $n - 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7$ ;

обозначение энергетического уровня – K, L, M, N, O, P, Q

Интересно отметить, что радиусы орбиталей, отвечающих  $n = 1, 2, 3, 4, 5$  и далее рассчитаны по уравнению Шредингера и полностью совпадают с радиусами разрешенных энергетических орбит электрона, выдвинутых Бором, исходя из постулатов.

*Орбитальное (побочное) квантовое число  $\ell$  характеризует форму электронного облака и принимает значение ряда чисел в пределах от 0 до  $(n - 1)$ . Разным значениям  $n$  отвечает неодинаковое число возможных значений  $\ell$ . Так, при  $n = 1$  возможно только одно значение орбитального квантового числа ноль ( $\ell = 0$ ), при  $n = 2$   $\ell$  равняется 0 или 1, при  $n = 3$  возможны 3 значения  $\ell$ : 0, 1 и 2. В целом, данному значению главного квантового числа  $n$  отвечает  $n$  разных возможных значений орбитального квантового числа.*

Состояние электрона, которое характеризуется разнообразными значениями  $\ell$ , принято называть энергетическими подуровнями электрона в атоме. Этим подуровням присвоены такие литерные обозначения:

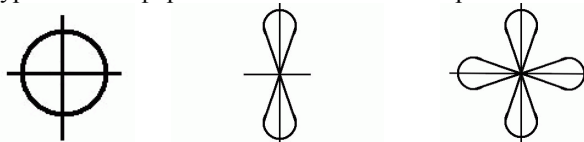
орбитальное квантовое число  $\ell = 0, 1, 2, 3$ ;

обозначение энергетического подуровня – s, p, d, f.

Значению  $\ell = 0$  отвечает s-подуровень в форме сферы;

$\ell = 1$  – подуровень p в форме гантели;

$\ell = 2$  – подуровень d в форме 4-листной объемной ромашки



s – орбиталь

p – орбиталь

d – орбиталь

Рис. 2.4. Формы s-, p- и d- орбиталей

Буквенное обозначение	Количество орбиталей	Количество положений
0s	0	1
1p	-1, 0, +1	3
2d	-2, -1, 0, +1, +2	5
3f	-3, -2, -1, 0, +1, +2, +3	7

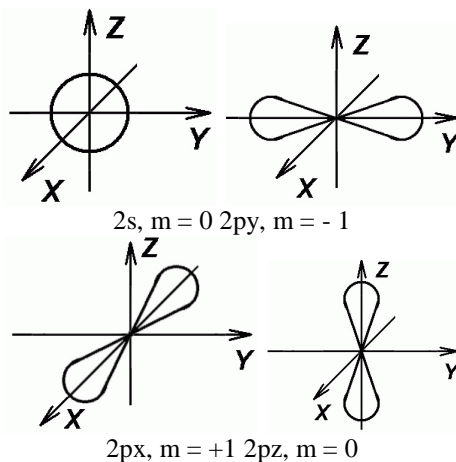


Рис. 2.5. Ориентация разнообразных форм орбиталей в пространстве

Магнитное квантовое число  $m_\ell$  характеризует ориентацию электронного облака в пространстве, дает проекцию орбитального момента на направление внешнего магнитного поля. Числовые значения магнитного квантового числа зависят от орбитального квантового числа и равняются ряду чисел в пределах от  $-\ell$  через 0 до  $+\ell$  (рис. 2.5).

Спиновое квантовое число  $m_s$ . Кроме орбитального момента количества движения, электрон имеет собственный момент количества движения, который можно представить как вращение электрона вокруг своей оси по часовой стрелке или против нее. Это движение имеет название спина. Спиновый момент количества движения электрона квантуется и может приобретать значение  $+1/2$  и  $-1/2$ .

Следовательно, состояние электрона в атоме описывается четырьмя квантовыми числами: главное квантовое число ( $n$ ) характеризует плотность электронного облака (размеры орбитали); побочное или орбитальное квантовое число ( $\ell$ ) – форму электронного облака; магнитное квантовое число ( $m_\ell$ ) – его ориентацию в пространстве, а спиновое ( $m_s$ ) – движение электрона вокруг собственной оси.

### 2.3. Многоэлектронные атомы

В атоме водорода электрон находится в силовом поле, созданном ядром, и, как уже отмечалось, решение уравнения Шредингера в конечном виде возможно только для одноэлектронных систем. Поведение электронов в многоэлектронных атомах усложняется межэлектронными взаимодействиями, что значительно мешает нахождению вида волновой функции. Одно из простых полуэмпирических средств нахождения орбиталей (одноэлектронных волновых функций) есть метод Слетера. Слетер получил удовлетворительные результаты при расчетах, пользуясь для многоэлектронных атомов упрощенными волновыми функциями, похожими на решение уравнения Шредингера. Основой приближительного метода решения

этого уравнения является так называемое одноэлектронное приближение, то есть предположение, что волновая функция многоэлектронной системы может быть изображена в виде суммы волновых функций отдельных электронов. Тогда уравнение Шредингера можно решать отдельно для каждого электрона, который находится в атоме электрона, состояние которого, как и в атоме водорода, будет определяться четырьмя квантовыми числами  $n$ ,  $\ell$ ,  $m_\ell$  и  $m_s$ .

#### 2.4. Порядок заполнения энергетических уровней и подуровней в многоэлектронных атомах

Для определения состояния электрона в многоэлектронном атоме важное значение имеет принцип Паули, в соответствии с которым:

*В атоме не может быть двух электронов, у которых все четыре квантовых числа были бы одинаковыми.*

Отсюда вытекает, что каждая атомная орбиталь, которая характеризуется соответствующими значениями  $n$ ,  $\ell$  и  $m_\ell$ , может быть занята не больше, чем двумя электронами, спины которых имеют противоположные знаки. Два таких электрона на одной орбитали с противоположно направленными спинами называются спаренными, в отличие от одиночного (неспаренного) электрона, занимающего какую-либо орбиталь. Орбиталь принято изображать клеточкой (квантовая ячейка), а электроны – стрелками, направленность которых указывает на направленность спина.

Пользуясь принципом Паули, можно подсчитать максимальное количество электронов на разнообразных энергетических уровнях и подуровнях в атоме.

Из принципа Паули следует, что на данном энергетическом уровне число электронов не может превышать число возможных комбинаций квантовых чисел  $\ell$ ,  $m_\ell$  и  $m_s$ . Каждый электрон характеризуется индивидуальным набором квантовых чисел. В табл. 2.1 приведены все возможные комбинации квантовых чисел  $\ell$ ,  $m_\ell$  и  $m_s$  для каждого значения числа  $n$ .

Число квантовых ячеек, которые определяют степень выражения данного подуровня (число значений  $m$ ) при данном  $\ell$ , равняется  $(2\ell + 1)$ . Максимальное число электронов  $X$  в данном подуровне в два раза больше, потому что при каждом значении  $m$  электроны имеют два значения спинового квантового числа.

Таким образом  $x_\ell = 2(2\ell + 1)$

Максимальное число электронов на данном уровне, которое отвечает числу возможных квантовых чисел при заданном:

$$x_1 = \sum_0^{n-1} 2(2\ell + 1) = \frac{2^2 + 2 \cdot \left[ \frac{(n-1) + 1}{2} \cdot n \right]}{2} = 2n^2$$

Эти числа отвечают количеству элементов в периодах. Однако следует помнить, что по 8 элементов содержится в двух периодах: втором и третьем, по 18 элементов – в четвертом и пятом, по 32 – в шестом и столько же должно быть в седьмом.

Таблица 2.1. – Максимальное количество электронов на атомных энергетических уровнях и подуровнях

Энергетический уровень	Энергетический подуровень	Магнитное квантовое число $m_l$	$m_s$ при каждом значении $m_l$	Число орбиталей		Максимальное число электронов	
				на подуровне	на уровне	на подуровне	на уровне
K(n=1)	s( $\ell=0$ )	0	$\pm \frac{1}{2}$	1	1	2	2
L(n=2)	$\left\{ \begin{array}{l} s(\ell=0) \\ p(\ell=1) \end{array} \right.$	0 -1,0,+1	$\pm \frac{1}{2}$ $\pm \frac{1}{2}$	$\left. \begin{array}{l} 1 \\ 3 \end{array} \right\}$	4	$\left. \begin{array}{l} 2 \\ 6 \end{array} \right\}$	8
M(n=3)	$\left\{ \begin{array}{l} s(\ell=0) \\ p(\ell=1) \\ d(\ell=2) \end{array} \right.$	0 -1,0,+1 -2,- 1,0,+1,+2	$\pm \frac{1}{2}$ $\pm \frac{1}{2}$ $\pm \frac{1}{2}$	$\left. \begin{array}{l} 1 \\ 3 \\ 5 \end{array} \right\}$	9	$\left. \begin{array}{l} 2 \\ 6 \\ 10 \end{array} \right\}$	18
N(n=4)	$\left\{ \begin{array}{l} s(\ell=0) \\ p(\ell=1) \\ d(\ell=2) \\ f(\ell=3) \end{array} \right.$	0 -1,0,+1 -2,- 1,0,+1,+2 -3,-2,- 1,0,+1,+2, +3	$\pm \frac{1}{2}$ $\pm \frac{1}{2}$ $\pm \frac{1}{2}$ $\pm \frac{1}{2}$	$\left. \begin{array}{l} 1 \\ 3 \\ 5 \\ 7 \end{array} \right\}$	16	$\left. \begin{array}{l} 2 \\ 6 \\ 10 \\ 14 \end{array} \right\}$	32
n	$\ell$	$m_l$	$m_s$	$2\ell+1$	$n^2$	$2(2\ell+1)$	$2n^2$

Наиболее устойчивое состояние электрона в атоме соответствует минимальному возможному значению его энергии. Любое другое его состояние является возбужденным, неустойчивым; из него электрон самопроизвольно переходит в состояние с более низкой энергией.

Состояние электронов принято записывать в виде формулы, в которой энергетический уровень  $n$  пишут цифрой, энергетический подуровень  $\ell$  – буквой, а количество электронов на данном подуровне указывает показатель степени буквы, которая определяет подуровень. Из расчета видно, что на s - подуровне могут находиться только 2 электрона. На p-подуровне содержатся три энергетических ячейки, заполненных шестью электронами. На d-подуровне находится пять орбиталей, которые имеют максимум десять электронов.

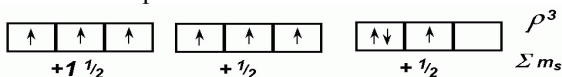
Пользуясь табл. 2.1, можно написать электронные формулы энергетических уровней, которые имеют максимальное количество электронов. На первом энергетическом уровне один подуровень (s) – 2 электрона (формула  $1s^2$ ); на втором уровне – два подуровня (s и p) – 8 электронов ( $2s^22p^6$ ); на третьем уровне – три

подуровня (s, p, d) – 18 электронов ( $3s^2 3p^6 3d^{10}$ ) и так далее. На пятом энергетическом уровне ( $n = 5$ ) должно быть пять подуровней ( $\ell = 0, 1, 2, 3, 4$ ), но в реальных атомах (108 элементов) орбитальное квантовое число достигает максимального значения 3, то есть электроны занимают всего четыре энергетических подуровня (s, p, d, f).

Для правильного заполнения ячеек на энергетическом подуровне, при неполном комплекте электронов, следует пользоваться правилом Хунда:

*В пределах подуровня электроны заполняют максимальное количество орбиталей так, чтобы суммарный спин электронов был наибольшим.*

Иначе говоря, электронные облака пытаются симметрично окружать ядро атома. Например, для p-подуровня, который имеет три электрона ( $p^3$ ) возможны такие варианты заполнения орбиталей:



Правильное расположение электронов, которое отвечает невозбужденному состоянию атома, указано в первом случае, суммарный спин  $3/2$ . Правило Хунда не запрещает какого угодно расположения электронов в пределах подуровня. Оно лишь утверждает, что максимальное значение суммарного спина атома отвечает устойчивому, то есть невозбужденному состоянию, в котором атом имеет наименьшую энергию. При любом другом распределении электронов энергия атома будет иметь большее значение, и он будет находиться в возбужденном, неустойчивом состоянии.

Последовательность заполнения атомных электронных орбиталей определяется порядком увеличения их энергий. Наибольший взнос в энергетическую характеристику орбиталей, как было отмечено выше, дают главное ( $n$ ) и орбитальное ( $\ell$ ) квантовые числа. Очередность заполнения энергетических подуровней в атоме в зависимости от значений главного и орбитального квантовых чисел была исследована советским ученым В. М. Клечковским, который в 1961 г. впервые сформулировал такое положение (первое правило Клечковского):

*При увеличении заряда ядра атома последовательное заполнение электронных орбиталей происходит от орбиталей с меньшим значением суммы главного и орбитального квантовых чисел ( $n+\ell$ ) к орбиталям с большим значением этой суммы.*

При одинаковых размерах суммы ( $n+\ell$ ) порядок заполнения электронами энергетических подуровней определяется вторым правилом Клечковского:

*При одинаковых значениях сумм ( $n+\ell$ ) в первую очередь заполняются орбитали подуровня с меньшим значением главного квантового числа  $n$ .*

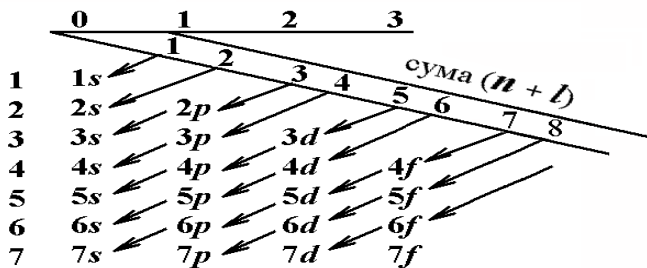
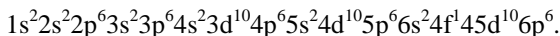


Рис. 2.6. Схема последовательности заполнения электронных энергетических подуровней в атоме

Подсчитывая суммы  $(n+l)$  для всех подуровней (рис.1), получим очередность заполнения орбиталей в атомах (формула Клечковского):



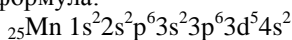
Следует помнить, что приведенная схема (рис.1) не отображает особенностей электронной структуры атомов отдельных элементов, в которых последовательность заполнения электронами подуровней, определенная правилами Клечковского, нарушается. Да, строение атома меди отображается формулой  $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{10} 4s^1$ . "Проскок" электрона из внешнего s- на d- подуровень предыдущего энергетического уровня происходит и в атомах серебра и золота. Это явление связано с повышенной энергетической стойкостью электронных структур, отвечающих полностью занятым энергетическим подуровням.

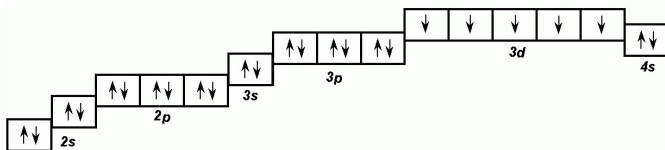
Переход электрона в атоме меди с подуровня 4s на подуровень 3d приводит к образованию полностью заполненного d-подуровня и потому энергетически выгоден.

Повышенную энергетическую устойчивость имеют также электронные конфигурации с полузаполненными подуровнями. Этим объясняется "проскок" одного 4s-электрона в атоме хрома на 3d-подуровень, в результате чего атом хрома получает устойчивую электронную структуру  $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^1 3d^5$  с полузаполненным 3d-подуровнем.

## 2.5. Электронные формулы атомов и ионов

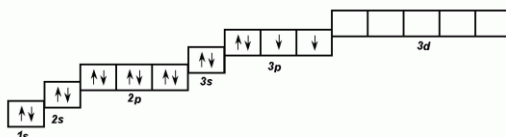
Электронные формулы атомов указывают расположение электронов в атоме на энергетических уровнях и подуровнях. Количество электронов в атоме данного элемента такое же, как и заряд ядра атома (количество протонов), указывает порядковый номер элемента в периодической таблице Д. И. Менделеева. Зная порядковый номер элемента, по правилу Клечковского легко написать электронную формулу атома. Например, элемент №25 Mn (марганец) содержит 25 электронов, его формула:



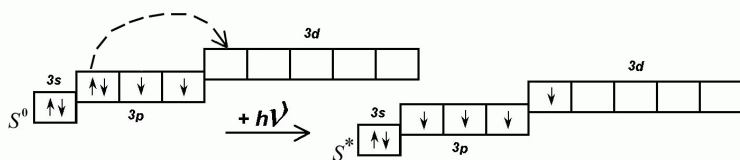


Атом брома имеет 35 электронов:  ${}_{35}\text{Br } 1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{10} 4s^2 4p^5$ . В зависимости от того, на орбиталь какого подуровня попадает последний электрон данного атома, различают s -, p -, d -, f - элементы. Поэтому марганец является d-элементом, а бром – p-элементом, натрий ( ${}_{11}\text{Na } 1s^2 2s^2 2p^6 3s^1$ ) – s-элементом.

Реакционная способность атомов обусловлена количеством неспаренных электронов на орбиталях внешнего и предпоследнего энергетических уровней. Однако, количество неспаренных электронов может быть увеличено, если перевести атом в возбужденное состояние. Возбуждение атома требует расхода энергии. При возбуждении электроны, поглощая квант энергии, переходят на вакантные орбитали, как правило, своего же энергетического уровня. При возбуждении одного электрона образуются два неспаренных электрона. Например: стационарное состояние электронов в атоме серы по правилу Клечковского выражается формулой  ${}_{16}\text{S } 1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^4$ , а по орбиталям электроны распределены в соответствии со схемой:

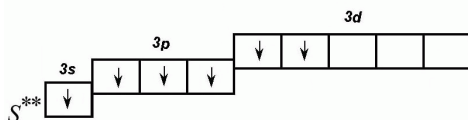
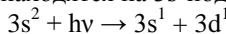


На третьем энергетическом уровне есть вакантные d-орбитали, куда могут при возбуждении переходить электроны из p- и s-подуровней третьего энергетического уровня:



Электронная формула такого возбужденного состояния атома серы имеет вид:  ${}_{16}\text{S}^* 1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^3 3d^1$

При поглощении кванта энергии могут также возбудиться электроны, которые находятся на 3s-подуровне:



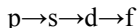
Электронная формула  ${}_{16}\text{S}^{**} 1s^2 2s^2 2p^6 3s^1 3p^3 3d^1$ .

В результате возбуждения все электроны внешнего энергетического уровня

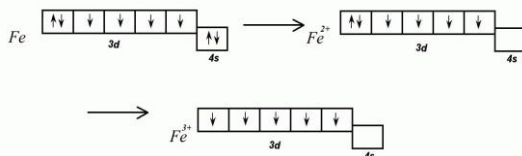


серы стали неспаренными.

Электронные формулы ионов отличаются от электронных формул атомов количеством электронов на внешнем и предпоследнем энергетических уровнях. У катионов количество электронов меньше, их заряд указывает, сколько электронов отдал этот атом, превращаясь в ион. Надо также помнить, что при образовании положительно заряженных ионов из атомов элементов электроны идут в такой последовательности:

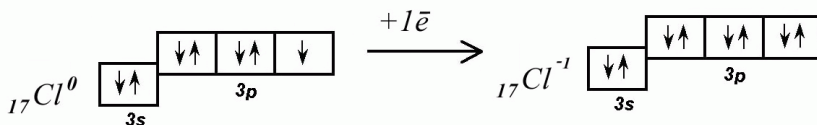
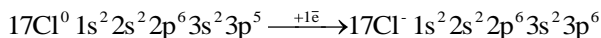


В d-элементах d-электроны попадают в атомы после s-электронов, но при ионизации первыми всегда вырываются из атомов s-электроны внешнего уровня, потом d-электроны из ячеек, в которых находятся пары, и только после этого самостоятельные электроны из d-ячеек. Например, ионизация атома железа идет таким образом:



При образовании положительных ионов из атомов s- и p-элементов отрывается последний принятый электрон с внешнего уровня.

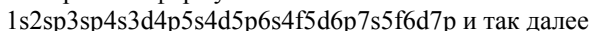
При образовании отрицательно заряженных ионов присоединение электронов проходит на внешних орбиталях атома, заполненных не полностью. Например, атом хлора, принимая электрон, превращается в отрицательно заряженный ион:



Заряд иона хлора отрицателен, потому что в ядре иона 17 протонов, а вокруг ядра расположено 18 электронов.

Последовательность заполнения электронами энергетических уровней и подуровней в атомах в зависимости от значений главного (n) и орбитального (l) квантовых чисел исследовал русский ученый В.М. Клечковский, который установил: при увеличении заряда ядра атома последовательное заполнение электронных орбиталей происходит от орбиталей с меньшим значением суммы (n+1) к орбиталям с большим значением этой суммы; при одинаковых значениях суммы (n+1) заполнение орбиталей происходит последовательно в направлении роста значения главного квантового числа n

Согласно правилам Клечковского структура любого атома выражается общей электронной формулой:



Нетрудно заметить, что эта последовательность совпадает с последовательностью размещения элементов в периодической системе Д. И. Менделеева.

### **Контрольные вопросы**

1. В виде, каких постулатов Н. Бор сформулировал свою теорию строения атомов?
2. На каких положениях основываются квантово-механические представления о строении атома?
3. Из каких частиц состоят ядра атомов?
4. Что такое изотопы, изобары?
5. Что является главной характеристикой элемента?
6. Что такое электронная оболочка атома?
7. Что называется атомной орбиталью?
8. Что характеризует главное квантовое число?
9. Что характеризует побочное или орбитальное квантовое число?
10. Что характеризует магнитное квантовое число?
11. Что характеризует спиновое квантовое число?
12. Как формулируется принцип Паули?
13. Как формулируется правило Гунда?

### **Задания для самостоятельной работы**

1. История развития теории строения атома.
2. Радиоактивность.
3. Ядерные реакции.
4. Заполнение орбиталей электронами.
5. Электронные конфигурации атомов элементов I – IV периодов.

**Рекомендованная литература:** [1, 2, 4,].

### **Лекция 3.**

### **ПЕРИОДИЧЕСКИЙ ЗАКОН Д.И. МЕНДЕЛЕЕВА. ХИМИЧЕСКАЯ СВЯЗЬ**

План:

- 3.1. Формулировка периодического закона Д. И. Менделеева.
- 3.2. Закон Мозли.
- 3.3. Периодическая система химических элементов Д. И. Менделеева.
- 3.4. Диалектический характер периодического закона.
- 3.5. Энергия ионизации, сродство к электрону, электроотрицательность элементов.
- 3.6. Условия возникновения химической связи.
- 3.7. Типы и характеристики химической связи.
- 3.8. Метод молекулярных орбиталей.
- 3.9. Типы взаимодействия молекул.

#### **3.1. Формулировка периодического закона Д.И. Менделеева**

Важнейшим законом природы является периодический закон, открытый Д.И.

Менделеевым в 1869 г. Периодический закон Менделеев сформулировал следующим образом:

*Свойства простых тел, а также формы и свойства соединений элементов находятся в периодической зависимости от величины атомных масс элементов.*

Менделеев показал, что изменение свойств химических элементов по мере роста их атомной массы не происходит непрерывно в одном и том же направлении, а имеет периодический характер. Через определенное число элементов наблюдается возвращение назад, к исходным свойствам, после чего в определенной степени опять повторяются свойства предыдущих элементов в такой же последовательности, но с некоторыми качественными и количественными изменениями.

### 3.2. Закон Мозли

Английский ученый Г. Мозли в 1914 г. установил простую связь между длинами волн определенных линий рентгеновского спектра элемента и его порядковым номером:

$$\sqrt{\frac{1}{\lambda}} = A(Z - B),$$

где  $\lambda$  – длина волны определенной линии рентгеновского спектра любого элемента, м;

A, B – коэффициенты;

Z – порядковый номер заряда ядра атома элемента в периодической системе.

Закон Мозли обосновал физическое значение порядкового номера элемента в периодической системе. Порядковый номер оказался очень важной константой элемента, которая выражает положительный заряд ядра его атома. Это открытие дало обоснование размещению элементов в периодической системе. Оказалось, что нет противоречия при размещении некоторых элементов с большей атомной массой перед элементами с меньшей атомной массой Ag и K, Co и Ni, Th и Pa, U и Np потому, что заряды ядер этих элементов полностью отвечают последовательности размещения их в системе.

Следовательно, заряд атомного ядра есть и основная величина, от которой зависят свойства элемента и его размещение в периодической системе. Поэтому периодический закон Менделеева теперь формулируют так:

*Свойства элементов и образуемых ими простых и сложных веществ находятся в периодической зависимости от зарядов ядер атомов элементов.*

### 3.3. Периодическая система элементов Д. И. Менделеева

Ряды элементов, в пределах которых свойства изменяются последовательно, как например, ряд из элементов от щелочного металла Li, Na, K и так далее к инертному газу Ne, Ar, Kr и так далее, Менделеев назвал периодами. После размещения периодов друг под другом так, чтобы в вертикальные столбики попали элементы, схожие по своим свойствам и имеющие одинаковую валентность (например, Be, Mg, Ca, Sr, Ba, Ra или O, S, Se, Te, Po и так далее), Менделеев создал таблицу, которую он назвал периодической системой элементов по группам и рядам. Она состоит из восьми периодов и восьми вертикальных столбиков, или

групп, в которых друг под другом размещены похожие между собой элементы. Все элементы одного периода имеют одно и то же значение главного квантового числа  $n$  для внешних  $s$ - и  $p$ -электронов, которое отвечает номеру периода. Первый период содержит только 2 элемента (H, He), второй и третий периоды – по 8 элементов, четвертый и пятый – по 18, шестой и седьмой – по 32 и восьмой период пока незаконченный, содержит 8 элементов. В вертикальных столбиках, или в группах, размещены элементы, которые имеют похожие свойства. Поэтому каждая вертикальная группа представляет собой естественное семейство элементов. Всего в таблице таких групп восемь. Каждая группа разделена на две подгруппы – главную и побочную. Главные подгруппы начинаются со второго периода и содержат  $s$ - и  $p$ -элементы, побочные подгруппы начинаются с четвертого периода и состоят из  $d$ - и  $f$ -элементов. Таким образом, например, в третьей группе в главной подгруппе размещаются B, Al, Ga, In, Tl, в побочной Sc, Y, La, Ac.

Обратим внимание на размещение элементов шестого периода после лантана, которые называются лантаноидами (Ce–Lu) и которые очень похожие на лантан и между собой. Принимая во внимание это сходство, предопределенное особенностью строения их атомов, лантаноиды обычно размещают вне таблицы, отмечая лишь в клетке для лантана их положение в системе. Четырнадцать лантаноидов принадлежат к  $f$ -элементам, потому что в них происходит последовательное заполнение электронами всех орбиталей  $4f$ -подуровня.

Седьмой период построен аналогично к шестому. После двух  $s$ -элементов (Fr и Ra) и одного  $d$ -элемента (Ac) здесь размещено 14  $f$ -элементов, свойства которых до некоторой степени похожи на свойства актиния. Эти элементы, начиная от тория ( $Z=90$ ) и заканчивая элементом 103, объединяют под общим названием актиноидов. Непосредственно за актиноидами размещено 10 радиоактивных  $d$ -элементов от курчатовий ( $Z = 104$ ) до элемента с  $Z = 112$ . Заканчивают седьмой период шесть  $p$ -элементов с порядковыми номерами от 113 до 118. Элемент с  $Z = 118$  – искусственно синтезированный инертный газ, получил название оганесон в честь академика РАН Юрия Оганесяна в 2016 году. Восьмой период периодической системы незавершенный, в настоящее время в нем находится 8 элементов.

### 3.4. Диалектический характер периодического закона

Периодическая система элементов имела большое влияние на дальнейшее развитие химии. Она не только была первой естественной классификацией химических элементов, которые находятся в тесной связи друг с другом, но и оказалась могучими орудиями для дальнейших исследований.

Когда Менделеев создавал свою таблицу, было открыто лишь 65 элементов. Многие элементы были еще неизвестны. Менделеев был не только уверен, что должны существовать неизвестные еще элементы, но и оставил для них свободные места, например, для скандия (экабора) между кальцием и титаном, для галлия (экаалюминия) и германия (экасилиция) между цинком и мышьяком. Для этих неизвестных тогда элементов Менделеев заранее предусмотрел их свойства, исходя из их положения среди других элементов периодической системы. В течение следующих 15 лет предвидение Менделеева блестяще подтвердилось – все три ожидаемых элемента были открыты. В 1925 г. Ида и Вальтер Ноддак (Герм.)

впервые получили элемент рений ( $Z=75$ ), а в 1936 г. Е. Сегре впервые синтезировал из молибдена технеций ( $Z = 43$ ), предусмотренные Менделеевым, который назвал их экамарганцем и двумарганцем.

До Менделеева бериллий долгое время считали аналогом алюминия и его оксида и считали, что атомная масса бериллия равна 13,5. Периодическая система показала, то для Ве в таблице есть только одно место, а именно над Mg, поэтому оксид должен иметь формулу  $BeO$ , а атомная масса бериллия будет равняться девяти, что и было вскоре подтверждено экспериментально.

На основании периодического закона были искусственно созданы в последние десятилетия трансурановые элементы, размещенные в периодической системе после урана. Один из них – элемент 101 Менделевий, впервые полученный американскими физиками.

Открытие периодического закона и создание системы химических элементов имело большое значение не только для химии, но и для философии, для всего нашего миропонимания. Раскрывая зависимость между свойствами химических элементов и количеством вещества в их атомах, периодический закон стал блестящим подтверждением одного из общих законов развития природы – *закона перехода количества в качество*.

Дальнейшее развитие науки дало возможность, опираясь на периодический закон, значительно глубже познать строение вещества, чем это было возможно при жизни Менделеева. Разработанная в XX ст. теория строения атома, в свою очередь, дала периодическому закону и периодической системе элементов новое, более глубокое освещение. Блестяще подтвердились пророческие слова Менделеева: «Периодическому закону не угрожает разрушение, а обещает только надстройки и развитие».

### **3.5. Энергия ионизации, сродство к электрону, электроотрицательность элементов**

В периодической системе свойства элементов, их валентность, атомные объемы, энергия ионизации (потенциал ионизации), радиусы атомов, температура плавления веществ и много других химических и физических свойств изменяются периодически, если рассматривать их как функции атомной массы или заряда ядра атомов. Место элемента в таблице определяется его свойствами и, напротив, каждому месту отвечает элемент, который имеет определенную совокупность свойств. Поэтому, зная положение элемента в таблице, можно достаточно точно указать его свойства.

Самым характерным химическим свойством металлов является способность их атомов легко отдавать внешние электроны и превращаться в положительно заряженные ионы, а неметаллы, наоборот характеризуются способностью присоединять электроны с образованием отрицательных ионов. Работа, которая необходима для того, чтобы от нейтрального газообразного атома элемента в его основном состоянии полностью оторвать электрон и превратить его в положительный ион, называется энергией ионизации  $I$  или потенциалом ионизации, или ионизационным потенциалом, который выражают в электронвольтах (эВ) или в вольтах (В).

В каждом из периодов потенциал ионизации растет с увеличением порядкового номера от щелочного металла к инертному газу. Наивысшие ионизационные потенциалы имеют благородные газы, что, естественно, характеризует их инертность. Чем меньше потенциал ионизации, чем более легко оторвать электрон от атома, тем сильнее должны быть металлические (восстановительные) свойства элемента. При рассмотрении величин потенциалов ионизации с увеличением заряда ядра в атомах одной и той же подгруппы периодической системы (например, второй группы главной подгруппы) видно, что ионизационные потенциалы уменьшаются. Это свидетельствует об усилении металлических (восстановительных) и, соответственно, ослаблении неметаллических (окислительных) свойств в ряде  $\text{Be} - \text{Mg} - \text{Ca} - \text{Sr} - \text{Ba} - \text{Ra}$ .

Атомы могут не только отдавать, но и присоединять электроны. Энергия, которая выделяется в случае присоединения электрона к свободному атому, называется сродством к электрону ( $E$ ) и обычно выражается в электрон-вольтах (эВ).

Так, например,  $E(\text{H}) = 0,75$  эВ,  $E(\text{O}) = 1,47$  эВ,  $E(\text{F}) = 3,52$  эВ.

Сродство к электрону атомов металлов, как правило, близко к нулю или отрицательно. Из этого выходит, что для атомов большинства металлов присоединение электронов энергетически невыгодно. Сродство же к электрону атомов неметаллов всегда положительно и тем больше, чем ближе к инертному газу размещен неметалл в периодической системе. Это свидетельствует об усилении неметаллических (окислительных) свойств по мере приближения к концу периода.

Для оценки способности атома данного элемента оттягивать к себе общую электронную пару, то есть проявлять окислительные свойства, пользуются величиной электроотрицательности  $E_{\text{н}}$ . Мерой электроотрицательности может служить арифметическая сумма энергии ионизации  $I$  и сродства к электрону  $E$ :

$$\text{ЭО} = I + E$$

На практике удобно пользоваться относительным значением электроотрицательности, а именно по отношению к литию. Шкала относительной электроотрицательности элементов имеет диапазон от 0,8 для Cs до 4 для F. Электроотрицательность закономерно изменяется в зависимости от положения элемента в периодической системе. В начале каждого периода размещены элементы с самой низкой электроотрицательностью – типичные металлы, в конце периода – элементы с наивысшей электроотрицательностью, то есть типичные неметаллы. У элементов одной и той же подгруппы электроотрицательность с ростом заряда ядра проявляет тенденцию к уменьшению. Следовательно, чем более типичным неметаллом является элемент, тем выше его электроотрицательность.

### 3.6. Условия возникновения химической связи

Образование молекул из атомов происходит за счет возникновения химических связей между атомами.

Под химической связью понимают силы притяжения между атомами, которые возникают вследствие структур их электронных уровней.

Причиной образования химической связи является взаимодействие электронов внешних электронных орбиталей – валентных электронов. Внутренние электроны влияют лишь на прочность и характер химической связи.

Связь между атомами возникает потому, что энергия двух атомов, связанных между собой химической связью, меньше, чем энергия каждого из этих атомов в частности.

Типы химических связей могут быть описаны двумя методами – методом валентных связей (ВС) и методом молекулярных орбиталей (МО).

В методе ВС механизм возникновения связи заключается в спаривании электронов, что приводит к слиянию электронных облаков во время сближения атомов.

Химическая связь возникает, когда атомы имеют:

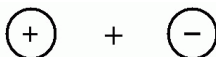
1. Неспаренные электроны с разными спинами



2. Валентную орбиталь у одного атома и спаренные электроны у другого атома



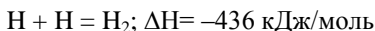
3. Положительный заряд у одной из взаимодействующих частей и отрицательный у другой



(Ионный кристалл или полярная молекула);

4. Несимметричные электронные облака, в которых электроны одного атома притягиваются к ядру другого атома.

Механизм образования химической связи рассмотрим на примере молекулы водорода



Ядро свободного атома водорода окружено сферическим симметричным электронным облаком, образованным 1s-электроном. Во время приближения атомов к определенному расстоянию между ними возникают как силы притяжения, так и силы отталкивания. В случае сближения атомов с антипараллельными спинами  $\uparrow\downarrow$  электронов их электромагнитные поля объединяются, образуя стойкую электродинамическую систему. Сила отталкивания будет возникать в случае наличия электронов с параллельными спинами  $\uparrow\uparrow$ , то есть в этом случае химическая связь не образуется.

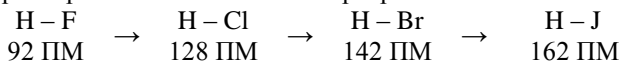
Во время образования химической связи электронами с антипараллельными спинами происходит частичное перекрывание их электронных облаков. В итоге между центрами обоих ядер возникает молекулярное двухэлектронное облако, которое имеет максимальную электронную плотность в пространстве между ядрами, увеличение же плотности отрицательного заряда способствует сильному росту сил притяжения между ядрами и молекулярным облаком.

Взаимодействие двух ядер с двумя электронами приводит к выделению энергии – система становится более стойкой ( $\Delta H = -436 \text{ кДж/моль}$ ).

Система имеет минимальную энергию на некотором расстоянии между ядрами.

Если у атомов водорода, которые приближались к столкновению, расстояние между ядрами 106 ПМ ( $1 \text{ ПМ} = 1 \cdot 10^{-12} \text{ м}$ ), то после перекрывания электронных

облаков это расстояние – 74 пм. Длина химической связи – расстояние между ядрами атомов в молекуле; в молекуле водорода она равняется 74 пм. Длина связи зависит от размеров атомов и степени перекрывания их облаков:



Длина связи растет с увеличением порядкового номера галогенов.

Химическая связь тем крепче, чем больше перекрывание электронных орбиталей.

Количество энергии, которое выделяется при образовании 1 моля химической связи, называется энергией связи ( $E_{св}$ , кДж/моль).

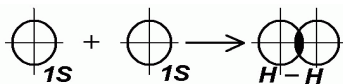
### 3.7. Типы и характеристики химической связи

Природа химической связи – единственно электронная, но в разных случаях она осуществляется по-разному. Поэтому говорят о разных типах химической связи. Различают основные типы химической связи:

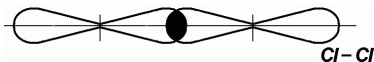
1. Ковалентная.
2. Ионная.
3. Металлическая.
4. Водородная.

*Ковалентная связь осуществляется с помощью двух общих электронов, или электронной пары.*

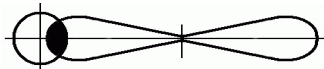
В молекуле водорода химическая связь возникает за счет неспаренных 1s-электронов каждого атома:



Ковалентная связь в молекуле хлора осуществляется за счет неспаренных p-электронов каждого атома:



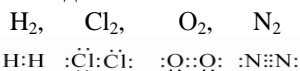
В молекуле хлороводорода HCl – с помощью s-электрона атома водорода и p-электрона атома хлора:



Если между атомами возникает одна ковалентная связь, одна общая электронная пара, то она называется одинарной, если больше, то кратной: двойной, тройной.

Различают два вида ковалентной связи: неполярную и полярную.

В случае неполярной ковалентной связи электронная пара, образованная общей парой электронов, распределяется в пространстве симметрично относительно ядер обоих атомов. Примером являются двухатомные молекулы, которые состоят из атомов одного элемента:





В случае полярной ковалентной связи электронное облако смещено в сторону атома с большей относительной электроотрицательностью:



Количественной мерой полярности химической связи является его дипольный момент, который определяется формулой

$$\mu = \bar{e} \cdot l,$$

где  $\bar{e}$  – заряд диполя;

$l$  – расстояние между центрами положительного и отрицательного зарядов.

Дипольный момент характеризует оттягивание электронного облака в сторону одного из атомов, которые участвуют в образовании химической связи. Дипольный момент измеряется в дебаях ( $1\text{Д} = 3,33 \cdot 10^{-30}$  Кл.м)

Кроме полярности, длины связи, энергии связи ковалентная связь характеризуется насыщенностью и направленностью.

Под насыщенностью понимают способность атомов образовывать ограниченное количество ковалентных связей. Например, один атом водорода образует одну связь, атом углерода – четыре связи (четыре неспаренных электрона). Однако, при наличии насыщенных ковалентных связей атомы могут образовывать более сложные молекулы по донорно-акцепторному механизму.

Направленность ковалентной связи предопределена размещением орбиталей в пространстве. Это предопределяет пространственную структуру молекул, то есть их геометрическую форму. Наиболее устойчивые химические связи возникают в направлении максимального перекрывания атомных орбиталей.

В зависимости от направления перекрывания атомных орбиталей различают  $\sigma$ -,  $\pi$ -,  $\delta$ -связи.

$\sigma$ -связь возникает при перекрывании атомных орбиталей вдоль оси X. Это наиболее крепкая связь. Перекрывание s-p, p-p, p-d, d-d, s-d-орбиталей вдоль оси X предопределяет возникновение  $\sigma$ -связи.

Перекрывание атомных орбиталей по обе стороны от оси X, которая соединяет ядра, обуславливает появление  $\pi$ -связи. Эта связь возникает при перекрывании p-p-орбиталей по осям Y и Z, которые перпендикулярны оси X. Эта связь возможна также при перекрывании p-d, d-d-орбиталей.

$\delta$ -связь возникает при перекрывании двух d-d-орбиталей всеми четырьмя лепестками.

$\pi$ - и  $\delta$ -связи, накладываясь на  $\sigma$ -связь, дают двойные и тройные связи.

Электроны, которые участвуют в образовании ковалентной связи, находятся в разных состояниях, то есть находятся на разных атомных орбиталях. Казалось бы, что и связи в молекуле по прочности должны быть неравноценными. Однако опыт показывает, что они равноценны, их равноценность объясняет *теория гибридизации атомных орбиталей*, согласно которой при образовании молекул происходят выравнивания энергии и формы электронных облаков. Возникают равноценные гибридные орбитали, которые асимметричны и сильно вытянуты по одну сторону от ядра:



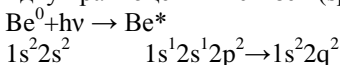
Направленность ковалентной связи предопределяет пространственную

структуру молекул, их геометрическую форму.

Если в перекрывании электронных облаков участвуют s- и s-валентные электроны, например, молекула  $H_2$ , или электроны s- и p-подуровней ( $HCl$ ) или p- и p-электроны (молекула  $Cl_2$ ), то такие молекулы имеют линейную форму.

Тип гибридизации зависит от электронов, которые участвуют в гибридизации.

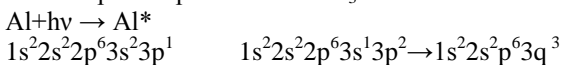
Рассмотрим образование молекулы  $BeCl_2$ . Степень окисления бериллия в молекуле +2, хлора -1. В основном состоянии валентность бериллия равняется нулю. Переход атома бериллия в возбужденное состояние сопровождается разъединением спаренных электронов. Переход 2s-электрона на 2p-орбиталь нуждается в затрате энергии, которая с избытком компенсируется в реакции за счет образования двух равноценных связей (sp-гибридные орбитали).



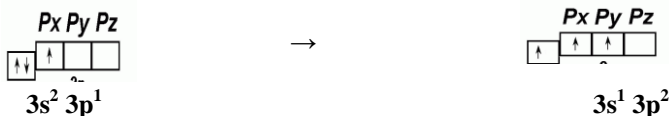
В пространстве они размещаются под углом  $180^\circ$ . Благодаря этому молекула имеет линейную форму. sp-гибридизация характерна для элементов II группы.

Для элементов III группы характерна  $sp^2$ -гибридизация. При осуществлении гибридизации образуются молекулы плоской треугольной формы.

Рассмотрим образование  $AlCl_3$ :

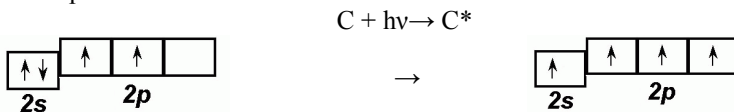


При возбуждении атома алюминия 3s-электрон перейдет на 3p-орбиталь. Это обеспечивает образование трех гибридизирующих орбиталей, расположенных под углом  $120^\circ$

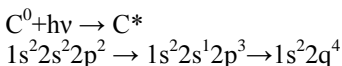


У атома алюминия в образовании связи принимают участие три электрона, а у атома хлора один неспаренный электрон. Молекула  $AlCl_3$  имеет форму плоского равностороннего треугольника с атомом Al в центре. Угол между осями гибридизирующих орбиталей равен  $120^\circ$ , все четыре атома расположены в одной плоскости.

При образовании молекулы метана атом углерода переходит в возбужденное состояние. В основном состоянии он имеет два неспаренных электрона, в возбужденном - четыре:



Орбитали одного s- и трех p-электронов образуют четыре одинаковые гибридные орбитали. Такая гибридизация называется  $sp^3$ -гибридизацией.



Валентный угол между осями гибридизирующих орбиталей представляет  $109^{\circ}28'$  и молекула имеет тетраэдрическую форму.

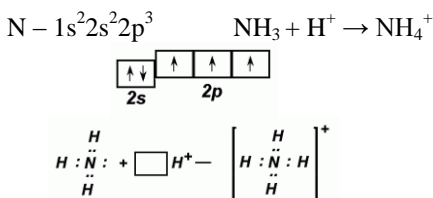
В молекулах аммиака и воды происходит  $sp^3$ -гибридизация атомов азота и кислорода. С помощью  $P_x$ -,  $P_y$ -,  $P_z$ -орбиталей образуются валентные углы связей меньшие, чем в тетраэдричных. Это объясняется тем, что одна  $sp$ -орбиталь из четырех у атома азота занята неподеленной электронной парой, а у атома кислорода – две  $sp$ -орбитали. Происходит изменение угла. Это объясняется взаимоотталкиванием ядер атомов азота и водорода (угол  $107,3^{\circ}$ ) и ядер атомов кислорода и водорода (угол  $104,5^{\circ}$ ).

*Механизм образования ковалентной связи за счет двухэлектронного облака одного атома и свободной орбитали другого атома называется донорно-акцепторным.*

Атом, который предоставляет неподеленную электронную пару, называется донором, а атом, который принимает ее, то есть предоставляет свободную орбиталь, называется акцептором.

Образованная таким путем ковалентная связь называется донорно-акцепторной, или координационной связью.

Рассмотрим, как пример, механизм образования иона аммония  $NH_4^+$



Атом азота является донором, так как предоставляет неподеленную пару электронов, а ион водорода является акцептором, т.к. предоставляет свободную орбиталь.

*Если электронные облака спаренных электронов в молекуле почти полностью смещены в сторону одного из атомов, то возникает так называемая химическая ионная связь.* Такую связь можно считать чисто кулоновской, потому что преобладают силы электростатического притяжения противоположно заряженных ионов, которые образуются за счет перехода одного или нескольких электронов от одного атома к другому и их спаривания. Такие соединения образуют галоиды щелочных и щелочноземельных металлов, например,  $NaCl$ ,  $LiF$ .

Ионную связь можно рассматривать как предельный случай полярной ковалентной химической связи с максимально возможной асимметрией зарядов в реальных химических соединениях.

В отличие от ковалентной связи ионная связь не имеет направленности и насыщаемости.

Атомы большинства металлов на внешнем энергетическом уровне имеют большое число электронов и излишек валентных орбиталей.

*При сближении атомов, вследствие образования кристаллической решетки, валентные орбитали соседних атомов перекрываются, благодаря чему электроны свободно перемещаются с одной орбитали на другую, осуществляя связь ме-*

жду всеми атомами кристалла. Такой тип химической связи называется металлическим.

Металлическая связь характерна для металлов в твердом и жидком состояниях. В парообразном состоянии атомы металлов соединены между собой ковалентными связями.

Металлическая связь несколько подобна ковалентной, поскольку и в его основе лежит обобществление валентных электронов. Электроны, которые осуществляют металлическую связь, свободно перемещаются по всему кристаллу и принадлежат всем его атомам. Кристаллы с металлической связью – пластичные, то есть они изменяют форму при ударе, вытягиваются в провод и т.д., а кристаллы с ковалентной связью хрупкие.

Водородная связь возникает между молекулами, в состав которых входит водород и сильно электроотрицательный элемент – фтор, кислород, азот, реже – хлор, сера. В такой молекуле общая электронная пара сильно смещена от атома водорода к атому электроотрицательного элемента, а положительный заряд водорода сконцентрирован в малом объеме. Протон одной молекулы взаимодействует с неразделенной электронной парой атома другой молекулы, обобществляя ее. В итоге образуется вторая, более слабая связь, которая получил название водородной.

В образовании водородной связи, кроме электростатического притяжения между протоном и полярной группой, свой вклад вносит и донорно-акцепторное взаимодействие. Для этой связи характерны направленность в пространстве и насыщаемость.

Водородная связь намного слабее, чем ковалентная связь. Но водородная связь отвечает за ассоциацию молекул:



Наличием водородных связей объясняется более высокая температура кипения воды  $100^\circ\text{C}$  по сравнению с водородными соединениями подгруппы кислорода ( $\text{H}_2\text{S}$ ,  $\text{H}_2\text{Se}$ ,  $\text{H}_2\text{Te}$ ). Необходимо затратить дополнительную энергию для разрушения водородных связей.

Благодаря водородной связи фтороводород при обычных условиях существует в жидком состоянии (ниже  $19, 5^\circ\text{C}$ ) и содержит молекулы состава от  $\text{H}_2\text{F}_2$  до  $\text{H}_6\text{F}_6$ .

### 3.8. Метод молекулярных орбиталей

С помощью валентных связей выяснен механизм образования химической связи. Но с помощью этого метода нельзя объяснить существование молекулярных ионов, магнитные свойства кислорода, укрепление связи при отрыве электронов от некоторых молекул и др.

Поэтому была предложена новая теория – метод молекулярных орбиталей. Согласно методу МО:

- все электроны принадлежат молекуле в целом;
- каждому электрону в молекуле отвечает молекулярная орбиталь  $\sigma$ ,  $\pi$ ,  $\delta$ ,  $\varphi$ ;

в) молекулярную орбиталь можно рассматривать как линейную комбинацию атомных орбиталей.

Химическая связь по методу МО является результатом распределения электронов в молекуле по ее орбиталам. Орбитали заполняются в порядке возрастания энергии в соответствии с правилом Хунда и принципом Паули.

Рассмотрим образование молекулы водорода  $H_2$  по методу молекулярных орбиталей.

Из двух атомных  $1s$ -орбиталей образуются две молекулярные орбитали: одна – связывающая, энергия ее меньше, чем энергия двух атомных орбиталей; вторая – разрыхляющая или антисвязывающая орбиталь, энергия ее больше, чем энергия атомных орбиталей.

Если электроны имеют антипараллельные спины, то при образовании молекулы они переходят на связывающую орбиталь; при этом энергия выделяется. Связывающая молекулярная орбиталь характеризуется повышенной электронной плотностью в межъядерном пространстве.

Если электроны имеют параллельные спины, то один из них идет на связывающую орбиталь, другой – на разрыхляющую орбиталь. Плотность электронного облака в межъядерном пространстве может равняться нулю. Образование стойких молекул возможно, если число электронов на связывающих орбиталях больше, чем на разрыхляющих. Этим объясняется образование молекулярного стойкого иона: одиночный электрон с атомной  $1s$ -орбитали переходит на связывающую молекулярную орбиталь. Этот переход сопровождается уменьшением энергии.

Можно утверждать, что при переходе электронов на связывающую орбиталь выделяется столько энергии, сколько ее надо тратить на переход электронов на антисвязывающую орбиталь, поэтому в молекуле всегда присутствует вакантная антисвязывающая орбиталь.

Теория метода МО более точная и общая, но метод валентных связей нашел более широкое использование, потому что является достаточно наглядным и понятным по физическому содержанию.

### 3.9. Типы взаимодействия молекул

Взаимодействие между молекулами может осуществляться по донорно-акцепторному механизму, с помощью металлической или водородной связей, а также Ван-дер-Ваальсовскими силами. Металлическую и водородную связи мы рассмотрели раньше.

Донорно-акцепторная связь между молекулами возникает, если у одной молекулы есть свободная орбиталь, а у другой – неподеленная пара электронов. Донорно-акцепторное взаимодействие может возникнуть как между одинаковыми молекулами, так и между разными.

В первом случае возникают полимерные молекулы типа:  $(AlCl_3)_n$ ,  $(BeF_2)_n$ ,  $(BeCl_2)_n$ . Донорно-акцепторное взаимодействие между разными молекулами приводит к образованию координационных соединений. Связь в комплексных соединениях может колебаться в значительном интервале значений: от Ван-дер-Ваальсовских к крепкой межатомной ковалентной связи.

На расстоянии одного или нескольких нанометров ( $10^{-9}$  м) между соседними

молекулами возникают силы притяжения (межмолекулярное взаимодействие). При этом электронные облака не перекрываются и химическая связь не возникает. Силы, которые вызывают такое взаимодействие, называются Ван-дер-Ваальсовскими.

Если взаимодействуют полярные молекулы между собой, то происходит их дипольная ориентация. Такой тип взаимодействия – ориентационное диполь-дипольное взаимодействие – увеличивается с увеличением дипольного момента и резко падает с увеличением расстояния между центрами диполей. Это чисто электростатический характер межмолекулярного взаимодействия, который называют ориентационно-межмолекулярным взаимодействием (например, HF, HCl, H<sub>2</sub>O).

Когда вещество состоит из неполярных молекул, например CO<sub>2</sub>, возникают приведенные диполи, взаимодействие которых достаточно слабо. Безостановочное изменение колебания ядер и размещение электронных облаков влечет появление мгновенных диполей, которые вызывают дисперсное взаимодействие. Энергия, предопределенная дисперсионными силами между молекулами, значительно увеличивается с уменьшением расстояния между центрами диполей.

### **Контрольные вопросы**

1. Как сформулировал периодический закон Д.И. Менделеев?
2. Современная формулировка периодического закона.
3. Как изменяются свойства элементов в периодах и группах?
4. Что такое энергия ионизации?
5. Что такое сродство к электрону?
6. Что такое электроотрицательность?
7. Какие виды химической связи вы знаете?
8. Как образуется ковалентная связь?
9. В чем отличие метода валентных связей от метода молекулярных орбиталей?
10. Как образуется донорно-акцепторная связь?
11. Что называется водородной связью?
12. Что называется металлической связью?

### **Задания для самостоятельной работы**

1. Строение периодической системы элементов.
2. Диалектический характер периодического закона.
3. Значение периодического закона.
4. Метод молекулярных орбиталей.
5. Типы взаимодействия молекул.
6. Конденсируемое и аморфное состояния веществ.
7. Строение твердого тела. Кристаллы.

**Рекомендованная литература:** [1, 4, 5, 6].

### **Лекция 4.**

## **ОСНОВЫ ХИМИЧЕСКОЙ ТЕРМОДИНАМИКИ. ХИМИЧЕСКАЯ КИ-**

## НЕТИКА. ХИМИЧЕСКОЕ РАВНОВЕСИЕ

План:

- 4.1. Предмет и задачи термодинамики и химической термодинамики. Термодинамическая терминология.
- 4.2. Внутренняя энергия. Первый закон термодинамики.
- 4.3. Термохимические законы.
- 4.4. Второй закон термодинамики. Термодинамические потенциалы.
- 4.5. Химическая кинетика. Скорость химической реакции. Зависимость скорости реакции от концентраций реагирующих веществ и температуры.
- 4.6. Катализ
- 4.7. Необратимые и обратимые реакции. Химическое равновесие. Константа равновесия.
- 4.8. Нарушение химического равновесия в результате изменения внешних условий. Принцип Ле-Шателье.

### **4.1. Предмет и задачи термодинамики и химической термодинамики.**

#### **Термодинамическая терминология**

Термодинамика изучает разные процессы по исследованию изменений энергетического состояния тел. Эти изменения можно охарактеризовать количеством теплоты  $Q$  и работы  $A$ , которые получаются или тратятся в процессе. В соответствии с этим она и получила название от греческих слов «*terme*» – теплота и «*dinamic*» – сила, работа.

Изменения энергетического состояния связаны с изменением ряда свойств тел, например, агрегатного состояния, способности растворять другие вещества, вступать с ними в химические реакции и тому подобное.

Таким образом, термодинамика использует существование определенной взаимосвязи между изменениями свойств тел в определенном процессе и энергетическими характеристиками этого процесса – теплотой и работой.

Конкретными задачами термодинамики являются изучение:

- 1) перехода энергии от одного тела к другому или от одной формы к другой;
- 2) энергетических эффектов разных физических и химических процессов, которые происходят при разных условиях;
- 3) возможности прямого и обратного протекания этих процессов.

Различают общую, техническую и химическую термодинамику. Общая термодинамика рассматривает теоретические основы всех направлений термодинамики и их приложения к некоторым физическим явлениям (магнетизм, электричество, излучение и тому подобное). В технической термодинамике рассматриваются взаимные превращения теплоты и работы, главным образом, при эксплуатации тепловых двигателей. Объектами изучения химической термодинамики являются разные химические и физико-химические процессы, то есть такие, где имеет место изменение химического состава или структуры.

Термодинамика имеет ряд свойств:

1. Изучает явления, которые предопределены совокупным действием значительного, но ограниченного числа частиц. Ее нельзя применить к микросистемам

(атом, молекула, электрон) и бесконечно большим системам (Вселенная).

2. Не использует представлений о молекулярном строении вещества, не освещает механизм процесса, его природу и скорость.

3. Изучает только равновесные процессы.

Термодинамической системой называется тело или группа тел, которые находятся в тепловом и механическом взаимодействии и отделенные от внешней среды реальным или мнимым пределом распределения. Все тела, которые окружают термодинамическую систему, образуют внешнюю среду. Закрытая система – это такая, где поток вещества не выходит за ее пределы. Пример открытой системы – кристалл, который растет из раствора; облака в процессе их образования или разрушения. В дальнейшем будем рассматривать преимущественно закрытые системы. Закрытые системы могут быть или не быть в энергетическом контакте с внешней средой. Если поток энергии за пределы системы отсутствует, такая система имеет название изолированной.

Системы могут быть гомогенными (однородными) и гетерогенными (разнородными). Если внутри системы нет пределов распределения и все свойства неизменны во всех ее частицах или изменяются непрерывно от точки к точке, то такая система называется гомогенной.

Совокупность гомогенных частей системы, одинаковых по составу, химическим и физическим свойствам и отделенных от других частей системы поверхностью распределения, называется фазой.

Система, которая состоит из нескольких фаз, является гетерогенной. Гетерогенность системы обычно классифицируют по числу фаз (одно-, двухфазная). Фаза может отвечать любому из трех агрегатных состояний: газообразному, жидкому, твердому. Фазы, которые образуют систему, могут находиться как в одном, так и в разных агрегатных состояниях.

Каждая система характеризуется рядом свойств. Некоторые из них: объем, температуру, давление, массу, химический состав можно измерять приборами. Такие свойства называют параметрами состояния. Другие характеристики (внутреннюю энергию, энтальпию, энтропию, термодинамический потенциал), которые измерить невозможно, но изменения, которых в процессе важно знать, называют функциями состояния.

В термодинамике выделяют 4 типа процессов в зависимости от условий их протекания.

1. Изобарный – изменение состояния системы происходит при постоянном давлении ( $P = \text{const}$ );

2. Изотермический – протекает при постоянной температуре ( $T = \text{const}$ );

3. Изохорный – идет при постоянном объеме ( $V = \text{const}$ );

4. Адиабатический – процесс, при котором отсутствует теплообмен с окружающей средой ( $U = \text{const}$ ).

#### **4.2. Внутренняя энергия. Первый закон термодинамики**

Каждая система имеет первичный запас энергии, которая называется внутренней энергией. Если в системе происходят определенные процессы, ее внутренняя энергия изменяется.



Вообще под внутренней энергией системы понимают энергию всех непрерывно взаимодействующих частиц, которые двигаются. В ее состав входят:

- а) энергия поступательного и криволинейного движения молекул;
- б) энергия атомов, которые колеблются;
- в) энергия межмолекулярного взаимодействия;
- г) внутриядерная энергия.

Внутренняя энергия не зависит от потенциальной и кинетической энергий системы. Поэтому исследователя не интересует вопрос о том, как высоко поднята система над землей, находится в движении или в состоянии покоя.

Основные формы энергии – теплота и работа. Эти понятия касаются не системы, а процессов.

Работа  $A$  есть количественная мера передачи упорядоченного движения (в основном, работа расширения против внешнего давления  $P$ ). При этом

$$A = P\Delta V, \text{ где } \Delta V \text{ – изменение объема системы.}$$

В изохорном процессе  $\Delta V = 0$  и  $A = 0$ .

Теплота  $Q$  – это количественная мера передачи хаотического движения. Передача теплоты осуществляется хаотическим движением молекул и происходит при контакте двух тел с разной температурой.

Значения теплоты и работы зависят от протекания процесса (то есть  $Q$  и  $A$  не являются функциями состояния).

Первый закон, который является постулатом, основан на непосредственных опытных наблюдениях, и не является следствием любых теорий. Он является математической формой выражения закона сохранения и превращения энергии и формулируется следующим образом:

Энергия изолированной системы тел является постоянной величиной, которая не зависит от характера протекающих в системе процессов, хотя эти процессы и могут сопровождаться переходом энергии от одной части системы к другой.

Если обратиться к математической записи, то теплота, которую получает система, тратится на изменение внутренней энергии и на выполнение работы:

$$Q = (U + A),$$

где  $U$  – функция состояния и ее изменение не зависит от пути протекания процесса, а зависит от разницы между начальным и конечным значениями параметров состояния:  $\Delta U = U(\text{кон.}) - U(\text{нач.})$ .

Все системы пытаются перейти в состояние с наименьшей энергией и поэтому  $U_1(\text{нач.}) > U_2(\text{кон.})$ , а  $U_2 - U_1$  – отрицательная величина. Тогда в изохорном процессе  $A = 0$ , и  $Q = -U$ .

В изобарном процессе

$$Q_p = \Delta U + P \Delta V,$$

тогда имеем:

$$A = P (V_2 - V_1)$$

$$Q_p = (U_2 - U_1) + P(U_2 + PV_2) - (U_1 + PV_1)$$

Введем обозначение:

$$H = U + P\Delta V$$

$$Q_p = H_2 - H_1 = \Delta H$$

Величину  $\Delta H$  называют энтальпией. Энтальпию можно рассматривать как

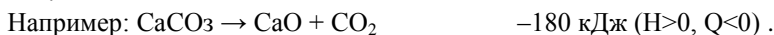
энергию расширенной системы. Энтальпия, как и внутренняя энергия, измеряется в единицах энергии, то есть в джоулях. Абсолютное значение определить невозможно да и ненужно, поскольку достаточно знать изменение  $\Delta H$ :

$$\Delta H = U + P\Delta V.$$

Выше показано, что  $Q_p = -\Delta H$ , то есть, если система выделила теплоту ( $+Q_p$ ), то энтальпия ее изменилась ( $-\Delta H$ ). Такие реакции имеют название экзотермических. Если система поглотила теплоту ( $-Q_p$ ), энтальпия ее увеличилась ( $+\Delta H$ ). Такие реакции имеют название эндотермических.

Все химические реакции сопровождаются тепловыми эффектами. Тепловой эффект химической реакции – это количество теплоты, выделенное или поглощенное термодинамической системой, когда единственной работой является работа расширения, а температура продуктов реакции равняется температуре исходных веществ. Тепловой эффект выражается в килоджоулях.

Раздел физической химии, которая изучает тепловые эффекты химических реакций, называется термохимией. Уравнения химических реакций, в которых приводятся величины тепловых эффектов, называются термохимическими уравнениями.



Это означает, что на разложение 1 моля  $\text{CaCO}_3$  необходимо затратить 180 кДж теплоты.

### 4.3. Термохимические законы

В 1836 г. профессор Горного Института Петербурга Г.И. Гесс сформулировал закон, который является частным случаем первого закона термодинамики в применении к химическим процессам. Закон Гесса утверждает, что суммарный тепловой эффект ряда последовательных хим. реакций равен суммарному тепловому эффекту любого другого ряда реакций, если исходные вещества и их состояния в обоих случаях одинаковы и если одинаковы также конечные продукты и их состояния. Т.е. тепловой эффект реакции зависит только от начального и конечного состояний веществ и не зависит от промежуточных стадий процесса.

Тепловые эффекты можно вычислить на основании таких выводов из закона Гесса:

1. Тепловой эффект химической реакции равняется разнице между суммой теплот образования продуктов реакции, и суммой теплот образования начальных веществ, с учетом стехиометрических коэффициентов соответствующих веществ.

В математической форме вывод записывается так:

$$\Delta H_{\text{Хр}} = \sum \Delta H_{\text{обр.}}(\text{кон.}) - \Delta H_{\text{обр.}}(\text{нач.}),$$

где  $\Delta H_{\text{Хр}}$  – тепловой эффект реакции;

$\Delta H_{\text{обр.}}(\text{кон.})$ ,  $\Delta H_{\text{обр.}}(\text{нач.})$ , – теплоты образования продуктов реакции и начальных веществ соответственно.

Теплотой образования соединения  $\Delta H_{\text{обр.}}$  называется тепловой эффект реакции образования 1 моля данного соединения из простых веществ, которые находятся в модификации и агрегатном состоянии, которые являются стойкими при

заданной температуре и давлении 101325 Па или 101.325 кПа.

Теплоты образования простых веществ ( $O_2$ , S, Al, Fe) равны нулю.

Для удобства использования этих величин при расчетах принимают стандартную температуру 298 °K (25° C). Тепловые эффекты, измеренные при стандартных условиях получили название стандартных теплот образования  $\Delta H^0_{обр, 298}$ .

2. Тепловой эффект химической реакции равняется разнице между суммой теплот сгорания начальных веществ и суммой теплот сгорания продуктов реакции с учетом стехиометрических коэффициентов соответствующих веществ.

Теплота сгорания ( $\Delta H_{сг}$ ) – это тепловой эффект реакции окисления данного соединения кислородом с образованием высших оксидов соответствующих элементов или соединений этих оксидов.

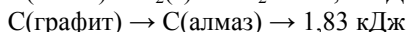
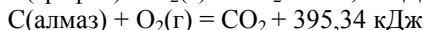
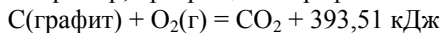
Например, теплота сгорания водорода равняется теплоте образования воды.

3. Тепловой эффект разложения химического соединения равняется по абсолютной величине, и противоположный по знаку тепловому эффекту образования этого соединения (закон Лавуазье – Лаплас). Нразл. = –Нобр.

4. Если осуществляются две реакции, которые приводят из разных начальных состояний к одинаковым конечным состояниям, то разница между их тепловыми эффектами представляет собой тепловой эффект перехода из одного начального состояния в другое.

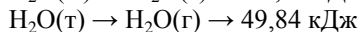
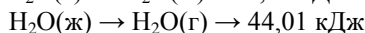
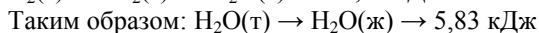
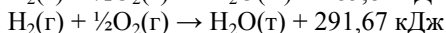
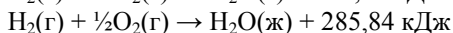
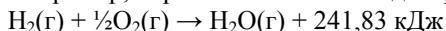
Это позволяет вычислять процессы, которые мы не имеем возможности практически осуществить.

Например, превращение графита в алмаз



5. Если происходят две реакции, которые приводят из одинаковых начальных состояний к разным конечным состояниям, разница между их тепловыми эффектами представляет собой тепловой эффект перехода из одного конечного состояния в другое.

Например, образование 1 моля воды при сгорании водорода



#### 4.4. Второй закон термодинамики. Термодинамические потенциалы

Второй закон термодинамики является постулатом. Исторически его связывают с именем Клаузиуса, который одним из первых проанализировал количественную сторону и сформулировал ее (в 1850 г.).

К этому открытию Клаузиус пришел вследствие изучения работ Карно. По Карно, который анализировал работу тепловых машин, коэффициент полезного действия не зависит от рабочего вещества машины, а определяется только разницей температур тел, между которыми осуществляется перенос «теплорода». Клаузиус показал, что теорема Карно может быть доказана и без теории «теплорода»,

если ввести постулат:

Теплота не может спонтанно переходить от менее нагретого тела к более нагретому телу.

$$\frac{A}{Q} = \frac{T_1 - T_2}{T_1} = \frac{Q_1 - Q_2}{Q_1},$$

где  $Q_1$  – количество теплоты, которое отдает нагреватель с температурой  $T_1$ ;

$Q_2$  – количество теплоты, которая отдается холодильнику (теплоприемнику) с температурой  $T_2$ ;

$Q_1 - Q_2 = A$  – равняется работе, которая осуществляется рабочим телом.

Отношение  $A/Q$  показывает, какая часть поглощенной энергии нагревателя произвела полезную работу. Полезная работа тем больше, чем большая разница  $T_1 - T_2$ .

Отсюда еще одна формулировка второго закона:

*Нельзя построить периодически действующую машину, единственным результатом которой было лишь выполнение работы, или «Perpetuum mobile» второго рода невозможен.*

Из аналитического выражения второго закона имеем

$$\frac{Q_1}{T_1} = \frac{Q_2}{T_2} = 0$$

Отношение количества переданной теплоты к температуре нагревания имеет название приведенной теплоты.

В 1865р. Клаузиус ввел функцию «S», которая получила название энтропия (в переводе с греческого – превращение), имеет размерность Дж/моль·К, не зависит от пути, то есть имеет свойства функции состояния.

$$\Delta S = \frac{Q}{T}$$

Для изолированной системы, где  $Q = 0$ , должно быть справедливым выражение  $S > 0$ .

Для адиабатического процесса, где отсутствует теплообмен, в случае обратимых систем  $S = 0$ ; необратимых –  $S > 0$ .

Таким образом, по изменению энтропии можно сделать вывод о том, будет ли процесс идти спонтанно при адиабатических условиях:

если  $S > 0$ , будет;

если  $S < 0$ , не будет;

если  $S = 0$ , в системе равновесие, то есть мы имеем дело с обратимым процессом. В связи с этим энтропия имеет название характеристической функции системы.

Энтропия – количественная мера неупорядоченности системы. При переходе системы из более упорядоченного состояния в менее упорядоченное состояние энтропия возрастает  $\Delta S > 0$ . Возрастание энтропии тем больше, чем выше температура  $T$ . Переход системы из менее упорядоченного состояния в более упорядоченное связан с уменьшением энтропии  $\Delta S < 0$ . Стремление системы к возрастанию энтропии называется энтропийным фактором. Этот фактор проявляется тем сильнее, чем выше температура. Количественно энтропийный фактор можно представить как произведение  $T\Delta S$ .

Изменение энтропии химического процесса равняется разнице между сум-

мой энтропий продуктов реакции и суммой энтропий начальных веществ (естественно, с учетом стехиометрических коэффициентов).

$$\Delta S_{x.p.} = \sum \Delta S_{\text{кон.}} - \sum \Delta S_{\text{нач.}}$$

В химических процессах одновременно действуют две тенденции: стремление частиц объединиться за счет прочных связей в более сложные, что уменьшает энтальпию системы, и стремление частиц разъединиться, что увеличивает энтропию системы. Суммарный эффект этих двух противоположных тенденций в процессах, протекающих при постоянных  $T$  и  $P$ , отражает изменение энергии Гиббса или изобарноизотермического потенциала

Изобарноизотермический потенциал связан с энтальпией, энтропией и температурой соотношением:

$$G = H - TS \qquad \Delta G = \Delta H - T\Delta S \qquad G = f(P, T)$$

Изохорноизотермический потенциал или «свободная» энергия Гиббса (1882)

$$F = U - TS \qquad F = f(V, T)$$

Эти функции состояния системы называются характеристическими, поскольку они определяют состояние системы, направление и пределы протекания процессов, максимальную работу системы. Изменение изобарно-изотермического потенциала в химической реакции для стандартных условий определяют так же, как и изменение энтальпии, энтропии:

$$\Delta G_{x.p.} = \sum \Delta G_{\text{кон.}} - \sum \Delta G_{\text{нач.}}$$

Как и энтальпия, изобарноизотермические потенциалы простых веществ в постоянном состоянии приняты за 0 ( $\Delta G_{\text{обр.}} = 0$ ).

Характер изменения энергии Гиббса позволяет судить о возможности или невозможности осуществления процесса. Условием самопроизвольного протекания реакции является неравенство  $\Delta G < 0$ , т.е. энергия Гиббса в исходном состоянии системы больше, чем в конечном:

1.  $\Delta G$  всегда  $< 0$ , если процесс экзотермический, то есть  $\Delta H < 0$ . При этом энергия уменьшается, а неупорядоченность системы растет;

2.  $\Delta G < 0$  для эндотермического процесса  $\Delta H > 0$ , но при этом энтропийный фактор должен превышать энтальпию:  $\Delta H < T\Delta S$ .

Увеличение энергии Гиббса  $\Delta G > 0$  свидетельствует о невозможности самопроизвольного протекания процесса.

Если два фактора – энергия и неупорядоченность равны ( $\Delta H = T\Delta S$ ), то  $\Delta G = 0$ , – это условие термодинамического равновесия.

#### **4.5. Химическая кинетика. Скорость химической реакции. Зависимость скорости реакции от концентраций реагирующих веществ и температуры**

Химическая кинетика – это учение о скорости химических реакций.

Скоростью гомогенной реакции называется количество вещества, которое вступает в реакцию или образуется во время реакции за единицу времени в единице объема системы.

Скоростью гетерогенной реакции называется количество вещества, которое вступает в реакцию или образуется во время реакции за единицу времени на единице поверхности фазы.

Гомогенной называется система, которая состоит из одной фазы, гетерогенной – система, которая состоит из нескольких фаз.

Фазой называется часть системы, отделенная от других ее частей поверхностью раздела, при переходе через которую свойства изменяются прыжком. Пример гомогенных систем: смесь азота с кислородом (воздух), раствор хлорида натрия и сульфата магния в воде. Примеры гетерогенных систем: вода со льдом, насыщенный раствор с осадком.

$$V_{\text{гомоз}} = \frac{\Delta n}{V \cdot \Delta \tau} = \frac{\Delta C}{\Delta \tau}; \quad V_{\text{гетероз}} = \frac{\Delta n}{S \cdot \Delta \tau},$$

где  $\Delta C$  – изменение молярных концентраций веществ, которые вступают в реакцию, или образуются во время реакции  $\Delta C = C_2 - C_1$ ;

$\Delta \tau$  – время реакции;

$\Delta n$  – число молей какого-либо вещества, которое образовалось во время реакции или вступило в реакцию;

$V$  – объем системы;

$S$  – площадь поверхности фазы, на которой происходит реакция.

Необходимым условием химического взаимодействия между частицами исходных веществ является их столкновение друг с другом. Частицы должны сблизиться настолько, чтобы атомы одной из них испытывали действие электрических полей, создаваемых атомами другой. В этом случае станут возможны переходы электронов и перегруппировки атомов, в результате которых образуются молекулы продуктов реакции. Поэтому скорость реакции пропорциональна числу соударений, которые претерпевают молекулы реагирующих веществ. А число соударений тем больше, чем выше концентрация реагирующих веществ.

Зависимость скорости химических реакций от концентрации реагирующих веществ изучали норвежские ученые Гульдберг и Вааге, открывшие в 1867 г. закон действия масс.

*При постоянной температуре скорость химической реакции пропорциональна произведению концентраций реагирующих веществ, взятых в степенях, равных стехиометрическим коэффициентам, стоящим перед формулами реагирующих веществ в уравнении реакции.*

Для реакции  $mA + nB = pC + qD$  скорость пропорциональна произведению молярной концентрации вещества А на концентрацию вещества В, причем концентрация каждого вещества входит в выражение скорости реакции в степени, равной соответствующему коэффициенту в уравнении реакции.

$$V = k \cdot [A]^m \cdot [B]^n,$$

где  $k$  – коэффициент пропорциональности, который называется константой скорости реакции;

$[A]$ ,  $[B]$  или  $C_A$ ,  $C_B$  – молярные концентрации реагирующих веществ;

$m$ ,  $n$  – стехиометрические коэффициенты.

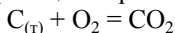
Если  $C_A = C_B = 1$  моль/л,  $T = \text{const}$ , то  $V = k$ , то есть константа скорости численно равняется скорости реакции и является важной физико-химической характеристикой кинетики химической реакции.

Величина константы скорости зависит от природы реагирующих веществ, температуры и наличия катализаторов, но не зависит от концентраций веществ.

Закон действия масс непосредственно справедлив для простых реакций. Если реакции сложные и представляют собой совокупность процессов параллельных

или последовательных, то закон может быть применен к любой из них отдельно, но не к реакции в целом.

В случае гетерогенных реакций в уравнение закона действующих масс входят концентрации только тех веществ, которые находятся в газовой фазе или в растворе. Концентрация вещества, которое находится в твердой фазе, обычно является постоянной величиной и потому входит в константу скорости. Например, для реакции горения угля:



закон действующих масс запишется так:

$$V^- = k \cdot const \cdot [O_2] = k' \cdot [O_2], \quad k' = k \cdot const$$

Чтобы произошла реакция, то есть, чтобы образовались новые молекулы, надо сначала разорвать, или ослабить связи между атомами в молекулах исходных веществ. На это надо тратить определенную энергию.

Избыточная энергия, которую должны иметь молекулы для того, чтобы столкновение их могло привести к образованию нового вещества, называется энергией активации реакции. Энергию активации (E) выражают в кДж/моль. Молекулы, обладающие такой энергией, называются активными.

Энергия активации разных реакций разная. Ее величина является тем фактором, с помощью которого обозначается влияние природы реагирующих веществ на скорость реакции.

Если энергия активации очень мала (меньше 40 кДж/моль), то скорость такой реакции большая, например ионные реакции в растворах, которые происходят практически мгновенно.

Напротив, если Eакт. очень большая (свыше 120 кДж/моль), то скорость таких реакций мала, например реакция синтеза аммиака при обычных температурах  $N_2 + 3H_2 = 2NH_3$ .

Наконец, если энергия активации имеет величину 40...120 кДж/моль, то такие реакции происходят не очень быстро и не очень медленно. Скорость таких реакций можно измерять.

Например, реакция  $Na_2S_2O_3 + H_2SO_4 = Na_2SO_4 + S + SO_2 + H_2O$  происходит с измеримой скоростью.

Необходимым условием взаимодействия реагирующих молекул между собой является их соприкосновение и образование активированного комплекса.

При этом реагирующие вещества, вбирая дополнительную энергию (энергию активации), переходят в неустойчивое промежуточное состояние, которое характеризуется большим запасом энергии. Этот активированный комплекс, который образуется, существует очень короткое время. Он быстро распадается с образованием продуктов реакции. При этом энергия выделяется.

Повышение температуры увеличивает скорость движения молекул, что вызывает возрастание числа столкновений между ними. С повышением температуры увеличивается энергия всех форм молекулярного движения, и соответственно возрастает доля активных молекул, что влечет за собой повышение скорости реакции.

Зависимость скорости химической реакции от температуры определяется *правилом Вант-Гоффа*, согласно которому *при повышении температуры на 10°*

скорость реакции возрастает примерно в 2...4 раза. Число, показывающее, во сколько раз увеличивается скорость химической реакции, а следовательно и константа скорости ее при повышении температуры на 10°, получило название температурного коэффициента скорости реакции и обозначается символом  $\gamma$ .

В математической форме это может быть представлено следующим образом. Если температура повышается от  $t_1$  до  $t_2 = t_1 + 10n$  градусов, то отношение констант скоростей данной реакции, отвечающих этим температурам:

$$\frac{K_2}{K_1} = \gamma^n,$$

где  $\gamma$  – температурный коэффициент скорости реакции, значение которого лежит в пределах от 2 до 4.

Так как  $n = \frac{t_2 - t_1}{10}$  можно записать  $\frac{K_2}{K_1} = \gamma^{\frac{t_2 - t_1}{10}}$

Отношение скорости химической реакции при температурах  $t_1$  и  $t_2$  равно отношению их констант скоростей, т.е.  $\frac{V_2}{V_1} = \gamma^{\frac{t_2 - t_1}{10}}$

Из последнего соотношения можно определить скорость реакции после изменения температуры:

$$V_{t_2} = V_{t_1} \cdot \gamma^{\frac{t_2 - t_1}{10}}$$

## 4.6. Катализ

Явление изменения скорости реакции под действием некоторых веществ называется катализом. Вещества, которые не расходуются в результате прохождения реакции, но влияют на ее скорость, называются катализаторами. Реакции, которые происходят под действием катализаторов, называются каталитическими

В случае гомогенного катализа катализатор и вещества, которые участвуют в реакции, образуют одну фазу – газ или раствор ( $2\text{SO}_2 + \text{O}_2 = 2\text{SO}_3$ , катализатор – NO). В случае гетерогенного катализа катализатор находится в системе в виде самостоятельной фазы ( $\text{N}_2 + 3\text{H}_2 = 2\text{NH}_3$ , катализатор – Pt).

Катализаторы в биологических системах называются ферментами. В организме человека их около 30000. Каждый из них является эффективным катализатором соответствующей реакции. Например, фермент, который есть в желудке – пепсин, катализирует расщепление белков.

## 4.7. Необратимые и обратимые реакции. Химическое равновесие. Константа равновесия

Все химические реакции можно разбить на две группы: необратимые и обратимые реакции.

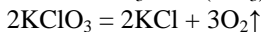
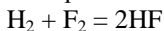
Необратимые реакции происходят до конца, до полного израсходования одного из веществ, которые участвуют в реакции. Следовательно, необратимые реакции могут происходить только в одном направлении.

Обратимые реакции происходят не до конца, при обратимой реакции ни одно из реагирующих веществ не тратится полностью. Такие реакции происходят в

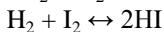
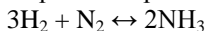


прямом и обратном направлениях.

Необратимые реакции:



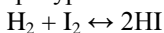
Обратимые реакции:



В уравнениях обратимых реакций вместо знака равенства можно ставить стрелки; они символизируют прохождение реакции в прямом ( $\rightarrow$ ) и обратном ( $\leftarrow$ ) направлениях.

Когда скорости прямой и обратной реакций становятся одинаковыми, наступает химическое равновесие. Химическое равновесие называют динамическим. Этим подчеркивается, что при равновесии происходят прямая и обратная реакции, но их скорости одинаковы. Вследствие этого изменений в системе не заметно.

Количественной характеристикой химического равновесия является величина, которая называется константой химического равновесия. Рассмотрим ее на примере реакции синтеза йодида водорода, который образуется при повышенных температурах:



По закону действующих масс скорости прямой ( $\rightarrow$ ) и обратной ( $\leftarrow$ ) реакции выражаются уравнениями:

$$\vec{v} = k[\text{H}_2] \cdot [\text{I}_2]; \quad \leftarrow v = k[\text{HI}]^2;$$

В случае равновесия скорости прямой ( $\rightarrow$ ) и обратной ( $\leftarrow$ ) реакции равны. Поэтому

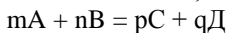
$$k[\text{H}_2]_p \cdot [\text{I}_2]_p \leftarrow \rightarrow k[\text{HI}]_p^2$$

$$\frac{\vec{k}}{\leftarrow k} = K_p = \frac{[\text{HI}]_p^2}{[\text{H}_2]_p \cdot [\text{I}_2]_p},$$

где  $K_p$  – константа равновесия;

$[\text{H}_2]_p$ ,  $[\text{I}_2]_p$ ,  $[\text{HI}]_p$  – молярные концентрации водорода, йода и йодоводорода, которые устанавливаются в случае равновесия – равновесные концентрации.

Можно показать, что в общем случае обратимой реакции:



Константа равновесия записывается уравнением:

$$K_p = \frac{[\text{C}]^p \cdot [\text{D}]^q}{[\text{A}]^m \cdot [\text{B}]^n}$$

Следовательно, при постоянной температуре константа равновесия обратимой реакции является постоянной величиной. Уравнение константы равновесия показывает, что в условиях равновесия концентрации всех веществ, которые участвуют в реакции, связаны между собой. Изменение концентрации любого из этих веществ вызывает изменение концентраций всех других веществ. В итоге устанавливаются новые концентрации, но соотношение между ними опять отвечает константе равновесия.

В случае гетерогенных реакций в выражение константы равновесия входят концентрации только тех веществ, которые находятся в газовой фазе или растворе.

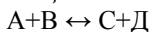
Величина константы равновесия зависит от природы реагирующих веществ и температуры. От наличия катализаторов она не зависит потому, что катализатор изменяет энергию активации и прямой, и обратной реакций на одну и ту же величину. Наличие катализатора может лишь ускорить или замедлить наступление равновесия.

#### 4.8. Нарушение химического равновесия в результате изменения внешних условий. Принцип Ле-Шателье

При изменении внешних условий (концентрации, давления и температуры), при которых система находится в состоянии равновесия, скорости прямого и обратного процессов изменятся не одинаково.

Процесс изменения концентраций, вызванный нарушением равновесия, называется смещением равновесия.

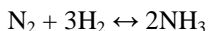
*В случае увеличения ( $\uparrow$ ) концентрации какого-либо из веществ, которые участвуют в равновесии, равновесие смещается в сторону расхода этого вещества; если концентрация какого-либо из веществ уменьшается ( $\downarrow$ ), то равновесие смещается в сторону образования этого вещества.*



а)  $\uparrow[A]$ , или  $\uparrow[B]$ , или  $\downarrow[C]$ , или  $\downarrow[D] \rightarrow$

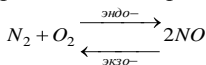
б)  $\downarrow[A]$ , или  $\downarrow[B]$ , или  $\uparrow[C]$ , или  $\uparrow[D] \leftarrow$

*В случае увеличения давления ( $\uparrow P$ ) равновесие смещается в сторону уменьшения числа молекул газов, то есть в сторону снижения давления; если давление уменьшается ( $\downarrow P$ ), то равновесие смещается в сторону роста числа молекул газов, то есть в сторону увеличения давления.*



Увеличение давления сместит равновесие вправо, а понижение – влево. При равном количестве молекул газов в правой и левой частях уравнения равновесие не нарушается, потому что реакция происходит без изменения числа молекул газов.

*В случае повышения температуры равновесие смещается в направлении эндотермической, а при снижении – в направлении экзотермической реакции.*



В случае  $\uparrow T \rightarrow$ , в случае  $\downarrow T \leftarrow$ .

Закономерности, которые возникли в рассмотренных примерах нарушения химического равновесия, являются редкими случаями принципа, который определяет влияние разных факторов на равновесие системы. Этот принцип, известный под названием принципа Ле-Шателье, в применении к химическим равновесиям формулируется так:

*Если на систему, которая находится в равновесии, оказывать внешнее воздействие, то в результате процессов, которые происходят в ней, равновесие*

*смещится в таком направлении, которое ослабляет эффект внешнего воздействия.*

Принцип Ле-Шателье распространяется не только на химические, а также на разные физико-химические равновесия. Нарушение равновесия при изменении условий таких процессов, как кипение, кристаллизация, растворение, происходит согласно принципу Ле-Шателье.

### **Контрольные вопросы**

1. Что изучает химическая термодинамика?
2. Что такое система, фаза?
3. Что такое внутренняя энергия?
4. Что такое энтальпия?
5. Что такое энтропия?
6. Как читается закон Гесса?
7. Что такое изобарноизотермический потенциал (энергия Гиббса)?
8. Каково условие самопроизвольного осуществления химического процесса?
9. Какие реакции называются гомогенными, гетерогенными?
10. Что называется скоростью гомогенной реакции?
11. Что называется скоростью гетерогенной реакции?
12. Как формулируется закон действия масс?
13. Как влияет температура на скорость реакции?
14. Какие реакции называются обратимыми, необратимыми?
15. Что характеризует константа равновесия?
16. Как смещается химическое равновесие вследствие изменения концентраций реагирующих веществ?
17. Как смещается химическое равновесие вследствие изменения давления?
18. Как смещается химическое равновесие вследствие изменения температуры?
19. Как формулируется принцип Ле Шателье?

### **Задания для самостоятельной работы**

1. Термодинамическая терминология.
2. Энергетика химических процессов.
3. Термохимические уравнения.
4. Цепные реакции.
5. Зависимость скорости реакций от природы реагирующих веществ.
6. Скорость реакций в гетерогенных системах.
7. Катализ.

**Рекомендованная литература:** [1, 2, 3, 7].

### **Лекция 5.**

### **СПОСОБЫ ВЫРАЖЕНИЯ КОНЦЕНТРАЦИИ РАСТВОРОВ. ЭЛЕКТРОЛИТИЧЕСКАЯ ДИССОЦИАЦИЯ**

План:

5.1. Способы выражения концентрации растворов.

5.2. Основные положения теории электролитической диссоциации.

5.3. Степень диссоциации. Сильные и слабые электролиты. Константа диссоциации.

5.4. Ионные уравнения реакций.

5.5. Диссоциация воды. Водородный показатель.

## 5.1. Способы выражения концентрации растворов

Растворы – это однородные физико-химические системы, которые состоят из двух и более веществ и продуктов их взаимодействия. Однородные растворы образуются в том случае, когда вещество при растворении измельчается до отдельных молекул и ионов. Такие растворы называются истинными или молярными. В результате межмолекулярного взаимодействия частицы растворенного вещества находятся в окружении молекул растворителя. Когда частицы растворенного вещества находятся в менее измельченном состоянии (сто молекул и больше) системы неоднородные или грубодисперсные. В этом случае говорят об образовании коллоидных растворов, суспензий, эмульсий. Концентрация растворов характеризует качественные и количественные соотношения между компонентами в системе. К качественным характеристикам относятся такие понятия, как концентрированные и разбавленные растворы, насыщенные, ненасыщенные и перенасыщенные растворы. Для хорошо растворимых веществ (больше 1 г в 100 г воды) эти понятия совпадают: насыщенный раствор, например NaCl, является одновременно концентрированным, а разбавленный – ненасыщенным. Для растворов мало-растворимых веществ понятия «концентрированный» неприемлемо, потому что даже насыщенный раствор в этом случае всегда разведен. Стойким насыщенный раствор будет только тогда, когда он находится в контакте с другой фазой.

Среди количественных способов выражения концентрации чаще всего встречаются и применяются: массовая доля (процентная концентрация), молярная концентрация, молярная концентрация эквивалента вещества (нормальная или эквивалентная концентрация).

*Массовая доля растворенного вещества X (процентная концентрация, символ  $\omega_x$ , безразмерная величина) – это число единиц массы растворенного вещества в 100 единицах массы раствора.* Определяется отношением массы растворенного вещества X ( $m_x$ ) к массе раствора ( $m_p$ ): (в долях единицы); (в процентах):

$$\omega_x = \frac{m_x}{m_p} \cdot 100\%$$

Если известна плотность ( $\rho$ ) и объем раствора ( $V_p$ ), то

$$\omega_x = \frac{m_x}{\rho \cdot V_p}$$

Например, 5% раствор NaCl показывает, что в 100 г раствора этой соли содержится 5 г кристаллической соли.

*Молярная концентрация растворенного вещества X (символ  $C_x$ , единица – моль/л, или моль/м<sup>3</sup>) показывает число молей растворенного вещества в 1 литре*

раствора. Определяется отношением количества растворенного вещества  $m_x$  в молях к объему раствора:

$$C_x = \frac{n_x}{V_p} = \frac{m_x}{M_x \cdot V_p}$$

Существует короткая форма записи единицы молярной концентрации:  
моль/л = М.

Пример: 0,1 М раствор – децимолярный раствор;  
0,01 М раствор – сантимольярный раствор.

*Молярная концентрация эквивалентов растворенного вещества X (нормальная концентрация) (символ  $C_{\text{ЭК}(x)}$ , единица – моль/л или моль/м<sup>3</sup>) показывает число эквивалентов растворенного вещества в 1 литре раствора .* Определяется отношением количества эквивалентов вещества  $m_x$  к объему раствора :

$$C_{\text{ЭК}(x)} = \frac{n_{\text{ЭК}(x)}}{V_p} = \frac{m_x}{M_{\text{ЭК}(x)} \cdot V_p}$$

Существует короткая форма записи единицы молярной концентрации эквивалентов вещества:  $N$  = моль/л.

Пример: 0,1N раствор – децинормальный раствор.

Если известна молярная концентрация эквивалентов вещества, легко рассчитать, в каких объемных отношениях они должны быть смешаны, чтобы растворенные вещества прореагировали без остатка

Пусть  $V_1$  раствора вещества 1 с СЭК (1) реагирует с  $V_2$  раствора вещества 2 с СЭК (2). Это значит, что в реакцию вступило СЭК(1)  $V_1$  эквивалентов вещества 1 и СЭК(2)  $V_2$  эквивалентов вещества 2. Вещества реагируют в эквивалентных количествах, следовательно  $C_{\text{ЭК}(1)} \cdot V_1 = C_{\text{ЭК}(2)} \cdot V_2$

Эту формулу используют в практике количественного анализа веществ.

Перечислить одну концентрацию в другие можно, используя формулы, которые легко получить, рассуждая таким образом: для раствора вещества  $x$  объемом 1 л и плотностью  $\rho$  (г/мл) известны концентрации – массовая доля, молярная концентрация  $C_x$  и молярная концентрация эквивалентов  $C_{\text{ЭК}(x)}$ . Массу вещества (г) в 1 л раствора выразим тремя способами:

$$\omega_x : m_x = \frac{m_p \cdot \omega_x}{100} = \frac{\rho \cdot 1000 \cdot \omega_x}{100} \quad (1)$$

$$C_x : m_x = C_x \cdot M_x \cdot V_p = C_x \cdot M_x \cdot 1 \quad (2)$$

$$C_{\text{ЭК}} : m_x = C_{\text{ЭК}(x)} \cdot M_{\text{ЭК}(x)} \cdot V_p = C_{\text{ЭК}(x)} \cdot M_{\text{ЭК}(x)} \cdot 1 \quad (3)$$

Приравняв (1) и (2), (1) и (3), (2) и (3), получим:

$$C_x = \frac{1000 \cdot \rho \cdot \omega_{x\%}}{100\% \cdot M_x}; \quad C_{\text{ЭК}(x)} = \frac{1000 \cdot \rho \cdot \omega_{x\%}}{100\% \cdot M_{\text{ЭК}(x)}}; \quad \frac{C_x}{C_{\text{ЭК}(x)}} = \frac{M_{\text{ЭК}(x)}}{M_x}$$

## 5.2. Основные положения теории электролитической диссоциации

Известно, что при растворении или расплавлении одни вещества проводят электрический ток, другие при тех же условиях электрический ток не проводят.

Первые получили название – электролиты, вторые – неэлектролиты. К электролитам относятся кислоты, соли и основания, к неэлектролитам – большинство органических соединений.

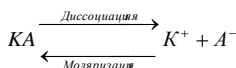
Электролиты – проводники второго рода, в растворе они распадаются на ионы. Чем больше будет ионов в растворе, тем лучше он будет проводить электрический ток.

*Распад электролитов на ионы при растворении их в воде или других растворителях называется электролитической диссоциацией.*

Основные положения теории электролитической диссоциации:

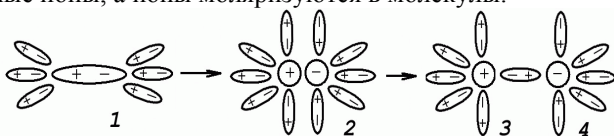
1. Электролиты при растворении в воде или в других ионизирующих растворителях диссоциируют на ионы – положительно и отрицательно заряженные частицы.
2. Под действием электрического тока ионы движутся: положительно заряженные – к катоду (катионы); отрицательно заряженные – к аноду (анионы).
3. Диссоциация – процесс обратимый. Это значит, что параллельно с распадом молекул на ионы (диссоциация) происходит процесс соединения ионов в молекулы (моляризация или ассоциация).

Например, уравнение диссоциации молекулы электролита КА на катион  $K^+$  и анион  $A^-$  записывается так:



Электролиты диссоциируют на ионы только в полярных растворителях, молекулы которых являются диполями. Ионизирующие растворители –  $H_2O$ ,  $H_2S$ ,  $HF$ ,  $NH_3$  и др.

При растворении веществ, в молекулах которых между атомами ионная связь или полярная ковалентная, дипольные молекулы растворителя ориентируются вокруг положительных и отрицательных частей молекулы. Между диполями молекул растворителя и молекулами вещества возникают силы взаимного притяжения, вследствие этого связь между атомами в молекуле слабеет и под действием хаотического теплового движения молекул молекула электролита диссоциирует на гидратированные ионы, а ионы моляризируются в молекулы.



*Рис. 5.1. Схема диссоциации полярной молекулы на ионы:*

*1 – полярная молекула в начале гидратации; 2 – переход полярной молекулы в ионную под действием диполей воды (растворителя); 3 – гидратированный катион ( $K^+ \cdot nH_2O$ ); 4 – гидратированный анион ( $A^- \cdot nH_2O$ )*

Гидратация ионов, в общем случае сольватация, – основная причина диссоциации. Она частично усложняет их обратное соединение в молекулу.

Гидратированные ионы могут иметь, как постоянное, так и переменное количество молекул воды. Гидрат постоянного состава образует ион водорода  $H^+$  с молекулой воды:  $H_3O^+$ , его называют ионом гидроксония.

В растворах есть только ион  $\text{H}_3\text{O}^+$ , который для упрощения условно помечают символом  $\text{H}^+$ .

### 5.3. Степень диссоциации. Сильные и слабые электролиты. Константа диссоциации

Поскольку электролитическая диссоциация – процесс обратимый, в растворах электролитов находятся ионы и молекулы. Поэтому растворы электролитов характеризуются степенью диссоциации, которая представляет собой отношение числа молекул  $n$ , которые распались на ионы, к общему числу молекул  $N$  растворенного вещества:

$$\alpha = \frac{n}{N} \quad \text{или в \%} \quad \alpha \% = \frac{n}{N} 100\%$$

Если  $\alpha = 0$ , то диссоциации нет, а если  $\alpha = 1$  или 100 %, то электролит полностью распадается на ионы.

В зависимости от степени диссоциации различают сильные и слабые электролиты. Сильные электролиты при растворении в воде полностью диссоциируют на ионы. К ним относятся:

- а) почти все соли (кроме солей  $\text{Pt}^{+2}$ ,  $\text{Hg}^{+2}$ );
- б) сильные минеральные кислоты, например  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{HCl}$ ,  $\text{HBr}$ ,  $\text{HI}$ ,  $\text{HMnO}_4$ ,  $\text{HClO}_4$ ,  $\text{HNO}_3$ ;
- в) основания щелочных и щелочноземельных металлов:  $\text{LiOH}$ ,  $\text{NaOH}$ ,  $\text{KOH}$ ,  $\text{RbOH}$ ,  $\text{CsOH}$ ,  $\text{FrOH}$ ,  $\text{Ca(OH)}_2$ ,  $\text{Sr(OH)}_2$ ,  $\text{Ba(OH)}_2$ .

Слабые электролиты при растворении в воде лишь частично диссоциируют на ионы. К ним относятся:

- а) почти все органические кислоты; спирты, эфиры, углеводороды, ароматические углеводороды, углеводы и др.;
- б) минеральные кислоты средней силы и слабые, например,  $\text{H}_2\text{CO}_3$ ,  $\text{H}_2\text{S}$ ,  $\text{HNO}_2$ ,  $\text{H}_3\text{PO}_4$ ;
- в) гидроксиды всех остальных металлов (кроме гидроксидов щелочных и щелочноземельных металлов), а также  $\text{NH}_4\text{OH}$ ;
- г) молекулы воды.

На степень диссоциации влияют следующие факторы:

- а) природа растворителя. Это связано с величиной диэлектрической проницаемости (у воды  $\epsilon = 80,4$ , а у бензола  $\epsilon = 2,3$ ).

Из закона Кулона сила  $f$  электрического притяжения двух заряженных частиц  $f = \frac{e_1 \cdot e_2}{\epsilon \cdot r^2}$ ,

где  $e_1, e_2$  – величины зарядов частиц;  
 $r$  – расстояние между ними.

Сила притяжения разноименных частиц в воде в 80,4 раза слабее, чем в вакууме. Поэтому раствор хлороводорода хорошо диссоциирует в воде и практически не диссоциирует в бензоле;

- б) температура. Степень диссоциации у сильных электролитов уменьшается с повышением температуры, у слабых электролитов проходит через максимум в пределах 60°C. Процесс диссоциации воды эндотермический:



С повышением температуры (согласно принципу Ле-Шателье) степень диссоциации воды сильно растёт, но уже после 20° С она уменьшается;

в) концентрация раствора. С увеличением концентрации степень диссоциации уменьшается (принцип Ле-Шателье);

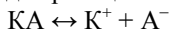
г) наличие одноименных ионов. Добавление одноименных ионов уменьшает степень диссоциации. И наоборот, уменьшение концентрации одного из ионов смещает равновесие вправо.



равновесие можно смещать вправо или влево. При разбавлении раствора уксусной кислоты водой равновесие сместится вправо – при этом растёт степень диссоциации кислоты. При упаривании раствора равновесие будет смещаться влево и степень диссоциации соответственно будет уменьшаться.

Смещения равновесия можно достичь также, изменяя равновесные концентрации ионов, которые находятся в растворе.

Более общей характеристикой электролитов является константа диссоциации К, она справедлива для слабых электролитов и электролитов средней силы, которая является константой равновесия для реакции



$$K = \frac{[\text{K}^+] \cdot [\text{A}^-]}{[\text{КА}]},$$

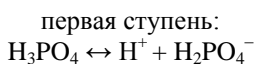
где  $[\text{K}^+]$  – концентрация катионов;

$[\text{A}^-]$  – концентрация анионов;

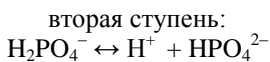
$[\text{КА}]$  – концентрация молекул КА.

Константа диссоциации не зависит от концентрации, а зависит только от температуры, природы растворителя и растворенного вещества. Значения констант диссоциации даны в химических справочниках.

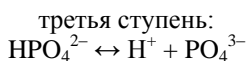
Рассмотрим диссоциацию многоосновной кислоты  $\text{H}_3\text{PO}_4$  (ортофосфорная кислота) при 25°С:



$$K_1 = \frac{[\text{H}^+] \cdot [\text{H}_2\text{PO}_4^-]}{\text{H}_3\text{PO}_4},$$

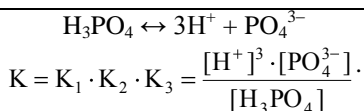


$$K_2 = \frac{[\text{H}^+] \cdot [\text{HPO}_4^{2-}]}{\text{H}_2\text{PO}_4^-},$$



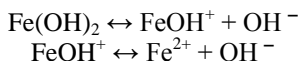
$$K_3 = \frac{[\text{H}^+] \cdot [\text{PO}_4^{3-}]}{\text{HPO}_4^{2-}}.$$





При этом всегда  $K_1 > K_2 > K_3$ .

Аналогичные соотношения характеризуют и ступенчатую диссоциацию оснований многовалентных металлов, например, двум ступеням диссоциации гидроксида железа (II)



отвечают константы диссоциации:

первой степени

$$K_1 = \frac{[\text{FeOH}^+][\text{OH}^-]}{[\text{Fe}(\text{OH})_2]}$$

второй степени

$$K_2 = \frac{[\text{Fe}^{2+}][\text{OH}^-]}{[\text{FeOH}^+]}$$

Суммарной диссоциации:  $\text{Fe}(\text{OH})_2 \leftrightarrow \text{Fe}^{2+} + 2\text{OH}^-$

отвечает константа:

$$K = \frac{[\text{Fe}^{2+}][\text{OH}^-]^2}{[\text{Fe}(\text{OH})_2]}$$

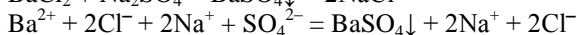
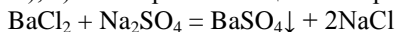
При этом  $K = K_1 \cdot K_2$

#### 5.4. Ионные уравнения реакций

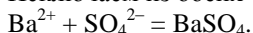
Теория электролитической диссоциации признает, что все реакции в водных растворах электролитов протекают между ионами. Подобные реакции изображаются в виде ионных уравнений.

При составлении ионных уравнений реакций следует руководствоваться тем, что вещества малодиссоциирующие, малорастворимые (т.е., которые выпадают в осадок) и газообразные изображают в виде молекул. Знак ↓, который стоит около формулы вещества, означает, что это вещество выбывает из сферы реакции в виде осадка; знак ↑ означает, что вещество выбывает из сферы реакции в виде газа. Сильные растворимые электролиты, которые полностью диссоциируют, пишутся в виде ионов. Суммы электрических зарядов правой и левой частей уравнения должны быть одинаковыми.

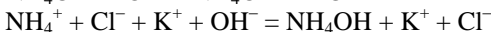
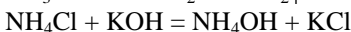
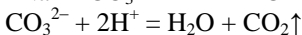
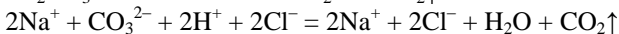
Реакции в растворах электролитов могут быть практически необратимыми и протекающими одновременно в 2-х направлениях. Реакции обмена между электролитами протекают до конца, если в результате реакции образуется: а) малорастворимое вещество, б) малодиссоциирующее вещество (слабый электролит), в) газообразное вещество. Примеры:



Исключаем из обеих частей уравнения одинаковые ионы, получаем

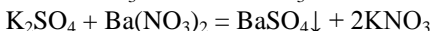
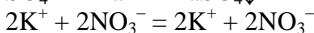
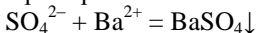


Это сокращенное ионное уравнение реакции.



На основании ионного уравнения легко написать молекулярное. Для этого нужно к ионам левой части приписать ионы противоположного знака, которые бы образовывали с исходными ионами растворимые соединения, потом такие же ионы и в том же количестве написать в правой части уравнения, после чего объединить ионы в соответствующие молекулы.

Пример:



## 5.5. Диссоциация воды. Водородный показатель

Чистая вода очень плохо проводит электрический ток, но все-таки имеет измеримую электропроводимость, которая объясняется небольшой диссоциацией воды на ионы водорода и гидроксид-ионы:



По величине электропроводимости чистой воды можно вычислить концентрацию ионов водорода и ионов гидроксида в воде. При 25° С она равняется 10<sup>-7</sup> г-ион/л.

Напишем выражение для константы диссоциации воды:

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

Перепишем это уравнение так:

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

Поскольку степень диссоциации воды очень мала, то концентрация недиссоциированных молекул в воде практически равняется общей концентрации воды, то есть 55.55 моль/л (1л содержит 1000г воды, то есть 1000: 18.02 = 55.55 г/моль). В разбавленных водных растворах концентрацию воды можно считать такой же. Поэтому, изменив в последнем уравнении произведение  $[\text{H}_2\text{O}]K$  новой константой, будем иметь

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

Это уравнение показывает, что для воды и разбавленных водных растворов при неизменной температуре произведение концентраций ионов водорода и гидроксид-ионов является постоянным. Эта постоянная величина называется ионным произведением воды. Числовое значение ее нетрудно рассчитать, подставив в последнее уравнение концентрации ионов водорода и гидроксида. В чистой воде при 25° С  $[\text{H}^+] = [\text{OH}^-] = 10^{-7}$  г-ион/л. Поэтому для данной температуры

$$K_{\text{H}_2\text{O}} = 10^{-7} \cdot 10^{-7} = 10^{-14}.$$

Растворы, в которых концентрация ионов водорода и гидроксида одинаковые, называются нейтральными растворами. При 25° С, как уже сказано, в нейтральных растворах концентрация ионов водорода и гидроксид-ионов равняется  $10^{-7}$  г-ион/л. В кислых растворах больше концентрация ионов водорода, в щелочных – концентрация ионов гидроксида. Но какая бы не была реакция раствора, произведение концентраций ионов водорода и гидроксида остается постоянным.

Если, например, к чистой воде добавить столько кислоты, чтобы концентрация ионов водорода повысилась до  $10^{-3}$ , то концентрация ионов гидроксида снизится так, что произведение  $[\text{H}^+] \cdot [\text{OH}^-]$  будет равно  $10^{-14}$ . Следовательно, в этом растворе концентрация ионов гидроксида будет

$$[\text{OH}^-] = \frac{10^{-14}}{10^{-3}} = 10^{-11}.$$

Напротив, если к воде добавить щелочь и этим повысить концентрацию ионов гидроксида, например до  $10^{-5}$ , то концентрация ионов водорода будет равна:

$$[\text{H}^+] = \frac{10^{-14}}{10^{-5}} = 10^{-9}.$$

Эти примеры показывают, что когда концентрация ионов водорода в водном растворе известна, то тем же определена и концентрация ионов гидроксида. Поэтому как кислотность, так и щелочность раствора можно количественно охарактеризовать концентрацией ионов водорода:

нейтральный раствор –  $[\text{H}^+] = 10^{-7}$ ;

кислый –  $[\text{H}^+] > 10^{-7}$ ;

щелочной –  $[\text{H}^+] < 10^{-7}$ .

Кислотность или щелочность можно выразить другим, более удобным способом: вместо концентрации ионов водорода указывают ее десятичный логарифм, взятый с обратным знаком. Эта величина называется водородным показателем и обозначается через рН:

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

Например, если  $[\text{H}^+] = 10^{-5}$ , то  $\text{pH} = 5$ ; если  $[\text{H}^+] = 10^{-9}$ , то  $\text{pH} = 9$  и так далее. Следовательно, в нейтральном растворе  $[\text{H}^+] = 10^{-7}$ ,  $\text{pH} = 7$ . В кислых растворах  $\text{pH} < 7$ , и тем меньше, чем более кислый раствор. Наоборот, в щелочных растворах  $\text{pH} > 7$ , и тем больше, чем больше щелочность раствора.

Для измерения рН существуют разные методы. Приблизительно реакцию раствора можно определить с помощью специальных реактивов, которые называются индикаторами, цвет которых изменяется в зависимости от концентрации ионов водорода. Чаще всего применяют индикаторы: метиловый оранжевый, метиловый красный, фенолфталеин, лакмус. В табл. 5.1 дана характеристика некоторых индикаторов.

Таблица 5.1. Важнейшие индикаторы

Название индикатора	Цвет индикатора в разных средах		
	в кислой	в нейтральной	в щелочной
Метиловый оранжевый	Красный $\text{pH} < 3.1$	Оранжевый $3.1 < \text{pH} < 4.4$	Желтый $\text{pH} > 4.4$

Метиловый красный	Красный $\text{pH} < 4.2$	Оранжевый $4.2 < \text{pH} < 6.3$	Желтый $\text{pH} > 6.3$
Фенолфталеин	Бесцветный $\text{pH} < 8.0$	Бесцветный $8.0 < \text{pH} < 9.8$	Малиновый $\text{pH} > 9.8$
Лакмус	Красный $\text{pH} < 5$	Фиолетовый $5 < \text{pH} < 8$	Синий $\text{pH} > 8$

Для многих процессов величина  $\text{pH}$  имеет большое значение. Так,  $\text{pH}$  крови человека и животного имеет точно определенное значение. Растения могут нормально расти лишь тогда, когда  $\text{pH}$  лежит в определенном интервале, характерном для определенного вида растений. Коррозионная активность природных вод очень зависит от значения  $\text{pH}$ .

### Контрольные вопросы

1. Какие виды концентраций вы знаете?
2. По каким формулам вычисляются процентная, молярная, нормальная концентрации?
3. В чем сущность электролитической диссоциации?
4. Какова главная причина электролитической диссоциации в водных растворах?
5. Что называется степенью диссоциации?
6. Что характеризует константа диссоциации?
7. Какие реакции называются ионными реакциями?
8. В каких случаях реакции обмена в растворах электролитов являются необратимыми?
9. Что называется ионным произведением воды?
10. Какие типы сред водных растворов вы знаете?
11. Каковы концентрация катионов водорода и водородный показатель в кислой среде? В щелочной среде? В нейтральной среде?

### Задания для самостоятельной работы

1. Типы растворов.
2. Растворимость веществ.
3. Гидраты и кристаллогидраты.
4. Диссоциация кислот, оснований и солей с точки зрения электролитической диссоциации.
5. Особенности воды как растворителя.
6. Произведение растворимости.

**Рекомендованная литература:** [1, 3, 5].

## Лекция 6. ГИДРОЛИЗ СОЛЕЙ

План:

- 6.1. Определение и варианты гидролиза.

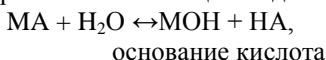
6.2. Степень и константа гидролиза.

6.3. Молекулярно-ионные уравнения гидролиза.

### 6.1. Определение и варианты гидролиза

Гидролизом называется взаимодействие веществ с водой, при котором составные части вещества вступают во взаимодействие с частями воды. Такое определение охватывает гидролиз неорганических соединений: солей, карбидов, галогенов, галогенидов металлов и гидролиз органических соединений – сложных эфиров, жиров, углеводов, белков. Остановимся на гидролизе солей.

*Гидролизом соли называется взаимодействие ионов соли с молекулами воды, которое приводит к образованию слабого электролита или слабодиссоциирующего иона.* Запишем уравнение гидролиза соли в общем виде



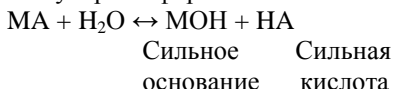
где M – катион металла;

A – анион кислотного остатка.

Как мы уже знаем, равновесие реакции смещается в направлении образования малодиссоциирующих веществ, газов или малорастворимых веществ.

Рассмотрим четыре варианта гидролиза:

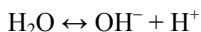
1. Запишем уравнение гидролиза соли, образованной сильным основанием и сильной кислотой, в молекулярной форме:



в ионной форме

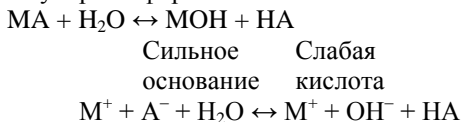


Сокращаем в обеих частях уравнения одинаковые ионы и получим уравнение диссоциации воды



То есть реакция гидролиза не происходит.

2. Запишем уравнение гидролиза соли, образованной сильным основанием и слабой кислотой, в молекулярной форме:

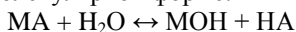


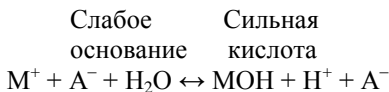
Сокращенное уравнение гидролиза



Это уравнение свидетельствует, что в результате образования слабого электролита (слабой кислоты HA) смещается ионное равновесие диссоциации воды и образуется избыток OH<sup>-</sup>-ионов, поэтому раствор приобрел щелочную реакцию pH > 7.

3. Запишем уравнение гидролиза соли, образованной слабым основанием и сильной кислотой, в молекулярной форме:



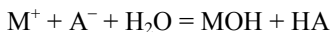
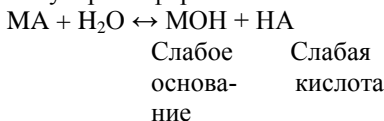


Сокращенное уравнение гидролиза



Это уравнение свидетельствует, что в результате образования слабого электролита (слабого основания MOH) смещается ионное равновесие диссоциации воды и образуется излишек  $\text{H}^+$ -ионов, поэтому раствор приобретает кислую реакцию  $\text{pH} < 7$ .

4. Запишем уравнение гидролиза соли, образованной слабым основанием и слабой кислотой, в молекулярной форме :

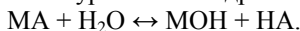


В случае, если одновременно связаны ионы  $\text{H}^+$  и  $\text{OH}^-$ , реакция раствора зависит от степени диссоциации продуктов гидролиза: кислоты и основания. Если преобладают ионы  $\text{OH}^-$  – щелочная, если ионы  $\text{H}^+$  – кислая, а если их поровну – нейтральная.

## 6.2. Степень и константа гидролиза

Для большинства солей гидролиз – процесс обратимый. Поэтому гидролитическое равновесие количественно характеризуется степенью гидролиза и константой гидролиза.

*Степень гидролиза соли – это отношение числа гидролизированных молекул к общему количеству молекул растворенного вещества.* Константу гидролиза соли выведем таким образом. Запишем уравнение гидролиза:



Этому равновесию отвечает константа равновесия

$$K = \frac{[\text{MOH}] \cdot [\text{HA}]}{[\text{MA}] \cdot [\text{H}_2\text{O}]}$$

Концентрация воды в разбавленном растворе практически постоянная величина. Запишем произведение  $K[\text{H}_2\text{O}] = K_{\Gamma}$ ; получим

$$K_{\Gamma} = \frac{[\text{MOH}] \cdot [\text{HA}]}{[\text{MA}]}$$

Величину  $K_{\Gamma}$  называют константой гидролиза. Ее значение показывает способность соли к гидролизу: чем больше  $K_{\Gamma}$ , тем сильнее гидролиз соли.

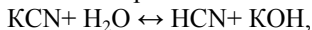
Значение константы гидролиза можно рассчитать по уравнению:

$$K_{\Gamma} = \frac{K_{\text{H}_2\text{O}}}{K_{\text{кисл.}}} \quad (\text{соль слабой кислоты и сильного основания})$$

$$K_{\Gamma} = \frac{K_{\text{H}_2\text{O}}}{K_{\text{осн.}}} \quad (\text{соль сильной кислоты и слабого основания})$$

$$K_{\Gamma} = \frac{K_{\text{H}_2\text{O}}}{K_{\text{кисл.}} \cdot K_{\text{осн.}}} \quad (\text{соль слабого основания и слабой кислоты})$$

Степень гидролиза определяется природой соли, ее концентрацией и температурой. Природа соли оказывается в величине константы гидролиза. Зависимость от концентрации выражается в том, что с разбавлением раствора степень гидролиза увеличивается. Действительно, пусть мы имеем, например, раствор цианида калия. В нем устанавливается равновесие



которому отвечает константа

$$K_{\Gamma} = \frac{[\text{HCN}] \cdot [\text{KOH}]}{[\text{KCN}]}.$$

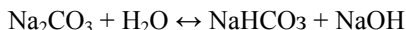
Разбавим раствор в 10 раз. В первый момент концентрации всех веществ: KCN, HCN и KOH уменьшаются в 10 раз. Вследствие этого числитель правой части уравнения константы гидролиза уменьшится в 100 раз, а знаменатель только в 10 раз. Но константа гидролиза, как всякая константа равновесия, не зависит от концентраций веществ. Поэтому равновесие в растворе нарушится. Чтобы оно опять установилось, числитель дроби должен вырасти, а знаменатель – уменьшиться, то есть некоторое количество соли должно дополнительно гидролизываться. В результате этого концентрации HCN и KOH вырастут, а концентрация KCN – уменьшится. Следовательно, степень гидролиза соли увеличится.

Влияние температуры на степень гидролиза определяется по принципу Ле-Шателье. Все реакции нейтрализации происходят с выделением теплоты, а гидролиз – с поглощением теплоты. Так как выход эндотермических реакций с повышением температуры увеличивается, то и степень гидролиза растет с повышением температуры.

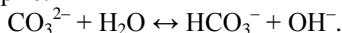
Из сказанного ясно, что для ослабления гидролиза растворы следует хранить концентрированными и при низких температурах. Кроме того, уменьшению гидролиза способствует подкисление в случае солей, образованных сильной кислотой и слабым основанием, или подщелачивание для солей, образованных сильным основанием и слабой кислотой.

### 6.3. Молекулярно-ионные уравнения гидролиза

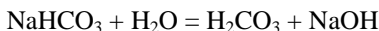
Рассмотрим гидролиз солей, образованных слабой многоосновной кислотой или слабым основанием многовалентного металла. Гидролиз таких солей происходит ступенчато. Так, первая ступень гидролиза карбоната натрия происходит согласно уравнению:



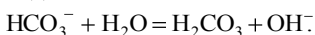
или в ионно-молекулярной форме:



Кислая соль, которая образовалась, также гидролизуется (вторая ступень гидролиза)



или в ионно-молекулярном виде



Как видно, во время первой ступени гидролиза образуется ион  $\text{HCO}_3^-$ , диссоциация которого характеризуется второй константой диссоциации угольной кислоты, а во время второй ступени гидролиза образуется угольная кислота, диссоциацию которой характеризует первая константа ее диссоциации. Поэтому константа первой ступени гидролиза  $K_{Г,1}$ , связанная со второй константой диссоциации кислоты, а константа второй ступени гидролиза  $K_{Г,2}$  – с первой константой диссоциации кислоты. Эта связь выражается соотношениями:

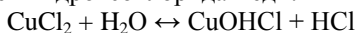
$$K_{Г,1} = \frac{K_{\text{H}_2\text{O}}}{K_{2, \text{кисл.}}}; \quad K_{Г,2} = \frac{K_{\text{H}_2\text{O}}}{K_{1, \text{кисл.}}}$$

Поскольку первая константа диссоциации кислоты всегда больше, чем вторая, то константа первой ступени гидролиза всегда больше, чем константа второй ступени гидролиза:

$$K_{Г,1} > K_{Г,2}$$

По этой причине первая ступень гидролиза всегда происходит в большей степени, чем вторая. Кроме того, ионы, которые образуются на первой ступени гидролиза (в рассмотренном примере ионы  $\text{OH}^-$ ), способствуют смещению равновесия второй ступени влево, то есть также подавляют вторую ступень гидролиза.

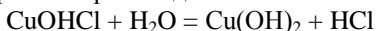
Аналогично происходит гидролиз солей, образованных слабым основанием многовалентного металла. Например, первая ступень гидролиза хлорида меди (II) происходит с образованием гидроксохлорида меди:



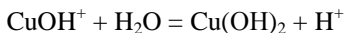
или в ионно-молекулярной форме:



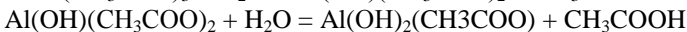
Вторая ступень гидролиза происходит в очень незначительной степени:



или

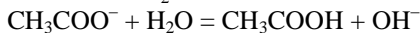
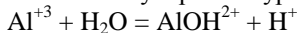


Особенно глубоко происходит гидролиз солей, образованных слабой кислотой и слабым основанием. Согласно вышеприведенному выражению, константа гидролиза в этом случае обратно пропорциональна произведению констант диссоциации кислоты и основания, то есть ее значение особенно большое. Примером этого случая может быть гидролиз ацетата алюминия, который приводит к образованию основных солей – гидроксоацетата и дигидроксоацетата алюминия:



Рассмотрим для этого случая отдельно гидролиз катиона и гидролиз аниона.

Эти процессы выражаются ионно-молекулярными уравнениями

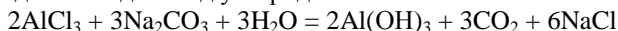


Следовательно, при гидролизе катиона образуются ионы  $\text{H}^+$ , а при гидролизе аниона – ионы  $\text{OH}^-$ . Эти ионы не могут в значительных концентрациях сосуществовать. Они соединяются, образуя молекулы воды. Это приводит к смещению обоих равновесий вправо. Иначе говоря, гидролиз катиона и гидролиз аниона в этом случае усиливают друг друга.

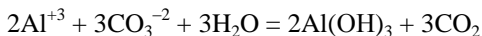
Если кислота и основание, которые образуют соль, не только слабые элек-



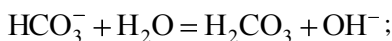
тролиты, но и малорастворимые или неустойчивые и разлагаются с образованием летучих продуктов, то гидролиз соли в этом случае необратимый, то есть сопровождается полным разложением соли. Так, при взаимодействии в растворе соли алюминия, например  $\text{AlCl}_3$ , с карбонатом натрия выпадает осадок гидроксида алюминия и выделяется диоксид углерода:



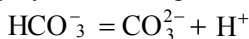
или



Кислые соли слабых кислот также гидролизуются. Но здесь наряду с гидролизом происходит и диссоциация аниона кислой соли. Так, в растворе гидрокарбоната натрия одновременно происходят гидролиз иона  $\text{HCO}_3^-$ , который приводит к избытку ионов  $\text{OH}^-$



и диссоциация иона  $\text{HCO}_3^-$ , в результате которой образуются ионы  $\text{H}^+$



Следовательно, реакция раствора кислой соли может быть щелочная, если гидролиз аниона преобладает над его диссоциацией или кислая (в обратном случае). Это определяется соотношением константы гидролиза соли и соответствующей константы диссоциации кислоты. В рассмотренном примере константа гидролиза аниона превышает соответствующую константу диссоциации кислоты, поэтому раствор имеет щелочную реакцию. При обратном соотношении (например, в случае гидролиза  $\text{NaHCO}$  реакция раствора кислая).

### **Контрольные вопросы**

1. Что называется гидролизом солей?
2. В чем сущность гидролиза?
3. Что называется степенью гидролиза и от чего она зависит?
4. Какие соли подвергаются гидролизу?
5. Что характеризует константа гидролиза?
6. Какие соли гидролизуются по аниону, по катиону?
7. Какие соли гидролизуются по катиону и аниону?
8. Для каких солей гидролиз протекает необратимо?
9. Какие соли не гидролизуются?

### **Задания для самостоятельной работы**

1. Константа гидролиза.
2. Написание ионно-молекулярных уравнений гидролиза.
3. Написание молекулярно-ионных уравнений гидролиза.

**Рекомендованная литература:** [1, 3, 5,].

### **Лекция 7.**

## **ОКИСЛИТЕЛЬНО - ВОССТАНОВИТЕЛЬНЫЕ РЕАКЦИИ**

План:

- 7.1. Понятие о степени окисления элемента.
- 7.2. Окислительно-восстановительные реакции, важнейшие окислители и восстановители.

7.3. Типы окислительно-восстановительных реакций и влияние разных факторов на их протекание.

7.4. Составление уравнений окислительно-восстановительных реакций.

### 7.1. Понятие о степени окисления элемента

Для характеристики состояния элемента в соединениях используют понятие степени окисления. Когда элемент находится в свободном состоянии (образует простое вещество), тогда движение электронов вокруг всех атомов этого вещества происходит одинаково. Это справедливо для всех простых веществ независимо от их структуры. В сложных веществах, где химические связи между атомами разных элементов несимметричны, имеют место, полярные ковалентные связи, а в ионных соединениях эта неравномерность распределения электронов максимальная.

*Неравномерность распределения электронов между атомами в соединениях получила название окисленности. Условный заряд, который приобретает атом элемента при смещении электронов от одного атома к другому, называется степенью окисления элемента.* При этом элемент, электроны которого смещаются к атомам другого элемента, проявляет положительную степень окисления. Элемент, к атомам которого смещаются электроны атома второго элемента, проявляет отрицательную степень окисления.

В простых веществах степень окисления элемента всегда равняется нулю. В соединениях некоторые элементы проявляют всегда одну и ту же степень окисления, но для большинства элементов она в разных соединениях разная. Постоянную степень окисления имеют щелочные металлы +1, все металлы 2-ой группы, кроме ртути, +2, алюминий +3, фтор -1. Водород в большинстве соединений проявляет степень окисления +1, а в гидридах металлов -  $H^{-1}$ . Степень окисления кислорода, как правило, равняется -2, в пероксидах она равна -1, а во фториде кислорода ( $OF_2$ ) +2.

Для элементов с переменной степенью окисления его значения легко вычислить, зная формулу соединения и учитывая, что сумма степеней окисления всех атомов в молекуле равняется нулю. Определим, как пример, степень окисления марганца в  $KMnO_4$ , обозначим ее через  $x$ . Тогда, помня, что степень окисления калия +1, а кислорода -2, будем иметь

$$\begin{array}{c} +1 \quad x \quad -2 \\ K \quad Mn \quad O_4 \\ +1 + x + 4(-2) = 0 \\ x = +7. \end{array}$$

Чтобы установить степень окисления элементов в соединениях, можно пользоваться таблицей электроотрицательности (ЭО) элементов, имея при этом в виду, что при образовании химической связи электроны смещаются к атому более электроотрицательного элемента. В соединении  $PI_3$  ЭО(P) = 2.2, ЭО(I) = 2.6, поэтому общие электроны смещены к атомам йода и степени окисления фосфора и йода равняются соответственно +3 и -1.

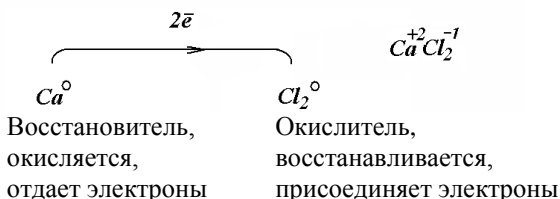
Не следует путать понятия степень окисления и валентность. Валентность - это количество химических связей, образованных атомом элемента, при этом не берется во внимание электроотрицательность элемента и смещение электронных

облаков. Валентность не может быть положительной или отрицательной.

## 7.2. Окислительно-восстановительные реакции, важнейшие окислители и восстановители

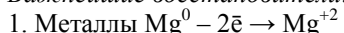
Окислительно-восстановительными называются реакции, в результате которых изменяются степени окисления элементов. Элемент, который отдает электроны, называется восстановителем; при этом он окисляется, а степень окисления его повышается. Элемент, который присоединяет электроны, называется окислителем; при этом он восстанавливается, а степень окисления его снижается.

Приведенные определения можно проиллюстрировать схемой



Окисление и восстановление – единый процесс, который происходит одновременно; одни вещества отдают электроны, а другие их принимают. При этом количество электронов, отданных восстановителем, равняется количеству электронов, присоединенных окислителем.

*Важнейшие восстановители:*



Если металл имеет несколько степеней окисления, то те его соединения, в которых он проявляет более низкую из них, также являются восстановителями. Например: соединения железа (II), олова (II), хрома (II), меди (I).

2. Анионы простые и сложные, в которых центральный атом имеет более низкую или промежуточную степень окисления ( $\text{Cl}^-$ ,  $\text{S}^{-2}$ ,  $\text{S}^0$ ,  $\text{N}^0$  и т.д.

3. Гидриды. Например:  $\text{CaH}_2$ ,  $\text{NaH}$ ,  $\text{CH}_4$ ,  $\text{SiH}_4$ .

4. Водород, углерод, оксид углерода (II).

*Важнейшие окислители:*



2. Соединения металлов, в которых степень окисления металла высокая и равняется номеру группы, в которой находится металл.

3. Анионы, в которых центральный атом имеет более высокую степень окисления ( $\text{Cr}^{+6}$ ,  $\text{Mn}^{+7}$ ,  $\text{S}^{+6}$ )

4. Пероксиды металлов ( $\text{Na}_2\text{O}_2$ ,  $\text{BaO}_2$ )

Соединения высшей степени окисления, свойственной определенному элементу, выступают в окислительно-восстановительных реакциях как окислители; соединения низшей степени окисления могут быть, напротив, только восстановителями. Если же элемент находится в промежуточной степени окисления, то его атомы могут, в зависимости от условий, принимать и отдавать электроны. Поэтому соединения, которые содержат элементы в промежуточных степенях окисления, проявляют окислительно-восстановительную двойственность – способность

вступать в реакции с окислителями и восстановителями.

Например:

$S^{-2}$	$S^0$ $S^{+4}$	$S^{+6}$
$H_2S$	$S, SO_2, H_2SO_3$	$SO_3, H_2SO_4$
восстановитель	могут выполнять функцию окислителя и восстановителя	окислитель

### 7.3. Типы окислительно-восстановительных реакций и влияние разных факторов на их протекание

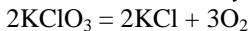
Окислительно-восстановительных реакций известно достаточно много. Однако их можно разделить на три основных типа: межмолекулярные, самоокисления-самовосстановления (диспропорционирования) и внутримолекулярные реакции.

*Межмолекулярные реакции – это реакции, в которых окислитель и восстановитель принадлежат разным молекулам или атомам.* Например:



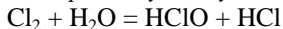
В этой реакции  $Zn^0$  является восстановителем, а  $N^{+5}$  – окислителем.

*Внутримолекулярные реакции – это реакции, в которых окислитель и восстановитель принадлежат одной и той же молекуле.* Например:



В молекуле  $KClO_3$  окислителем будет  $Cl^{+5}$ , а восстановителем  $O^{-2}$ .

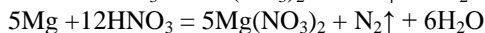
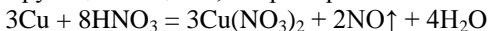
*Реакции самоокисления-самовосстановления – это реакции, в которых окислителем и восстановителем будут атомы одного и того же вещества, которые имеют одинаковую, обязательно промежуточную степень окисления.* Например:



Здесь хлор в нулевой степени окисления является и окислителем и восстановителем.

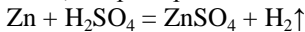
На характер протекания окислительно-восстановительных реакций влияют:

1) природа реагирующих веществ, например:

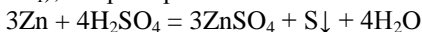


$Mg$  – более активный восстановитель;

2) концентрация окислителя, например:



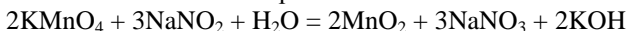
3) температура ( $t_2 > t_1$ ), например:



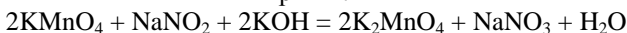
4) водородный показатель среды, например:



$$pH < 7$$



$$pH = 7$$



$$\text{pH} > 7$$

Восстановление окислителя происходит полнее всего в кислой среде.

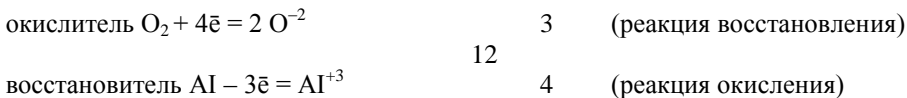
#### 7.4. Составление уравнений окислительно-восстановительных реакций

Обычно уравнения окислительно-восстановительных реакций имеют сложный характер и расстановка в них коэффициентов часто является очень трудным заданием.

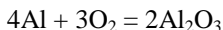
С целью определения коэффициентов для уравнений окислительно-восстановительных реакций пользуются методом электронного баланса или электронноионного баланса.

Метод электронного баланса базируется на сравнении степеней окисления атомов в исходных веществах и продуктах реакции. Число электронов, отданных восстановителем, должно равняться числу электронов, присоединенных окислителем. Объясним на примере.

Если дается схема реакции  $\text{Al} + \text{O}_2 = \text{Al}_2\text{O}_3$ , то надо сначала определить степени окисления атомов до и после реакции, а тогда установить, какие атомы или ионы выступают в роли окислителей и восстановителей. На основании степени окисления определяем, что окислителем является  $\text{O}_2$ , он способен снижать свою степень окисления, а восстановителем –  $\text{Al}$ , он способен повышать свою степень окисления. Сложим схему перенесения электронов, которое происходит во время данной реакции:



Определяем наименьшее общее кратное, которое будет 12, и вычисляем стехиометрические коэффициенты, деля это число на количество электронов, для молекулы  $\text{O}_2$  это 3, а для  $\text{Al}$  – 4. Расставляем перед окислителем и восстановителем эти коэффициенты и получаем:

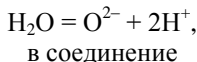


Метод электронного баланса используется для реакций, которые протекают при высоких температурах (реакции горения, обжига, плавки), реже для реакций в растворах.

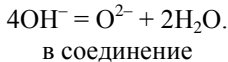
Метод электронноионного баланса (метод полуреакций) используется для окислительно-восстановительных реакций, которые протекают в растворах в кислой, щелочной и нейтральной средах. Метод базируется на сложении отдельных уравнений окисления и восстановления. Чтобы получить суммарное уравнение реакции, плюсуем уравнения процессов восстановления и окисления. При этом степени окисления атомов не определяются; нужно, руководствуясь общими правилами сложения ионных уравнений (сильные, хорошо растворимые электролиты пишут в виде ионов, а неэлектролиты, слабые электролиты, нерастворимые и малорастворимые вещества – в виде молекул), написать ионную схему процесса. Если реакция протекает между ионами и молекулами, которые имеют кислород, то в результате взаимодействия может измениться количество атомов кислорода в продуктах окисления или восстановления, то есть в процессе участвуют молекулы

$\text{H}_2\text{O}$ , ионы  $\text{H}^+$  или  $\text{OH}^-$  среды. В таких случаях руководствуются одним из правил:

1. Если образуемые вещества имеют больше кислорода, чем исходные, то недостаток кислорода пополняют в кислой, нейтральной водной среде за счет воды:

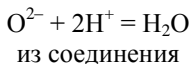


а в щелочной водной среде – за счет ионов  $\text{OH}^-$ :

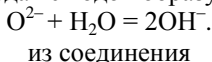


(ионы  $\text{O}_2^-$  в свободном состоянии появиться не могут).

2. Если образуемые вещества имеют меньше кислорода чем исходные, то кислород, который освобожден, в кислой среде реагирует с катионами водорода и образует молекулы  $\text{H}_2\text{O}$ :

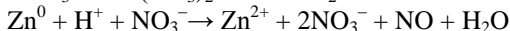


а в нейтральной и щелочной средах с водой образует анионы  $\text{OH}^-$ :

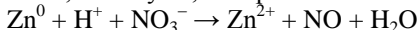


Дальше по закону сохранения зарядов (сумма зарядов левой части полуреакции равняется сумме зарядов правой части) определяют количество отданных восстановителем и присоединенных окислителем электронов, а потом и коэффициенты (количество отданных восстановителем электронов равняется количеству электронов, присоединенных окислителем).

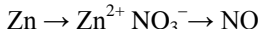
Пример:  $\text{Zn} + \text{HNO}_3 \rightarrow \text{Zn}(\text{NO}_3)_2 + \text{NO} + \text{H}_2\text{O}$



Выбираем ионы, атомы, молекулы, которые изменились в реакции



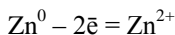
Складываем схемы процессов окисления и восстановления



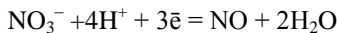
Присутствие ионов  $\text{H}^+$  в левой части уравнения указывает на кислую среду.

Складываем уравнения процессов окисления и восстановления:

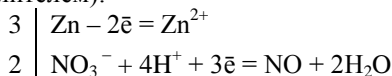
окисление



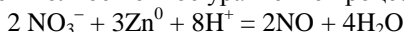
восстановление



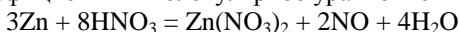
Определяем коэффициенты при окислителе и восстановителе (количество отданных восстановителем электронов должно равняться количеству электронов, присоединенных окислителем):



Добавляем уравнения процессов окисления и восстановления, имея в виду коэффициенты, получаем полное ионное уравнение процесса



Переносим коэффициенты в молекулярное уравнение



Теперь можно сравнить метод электронного баланса и метод полуреакций.

Первый допускает значительные упрощения, используя электронные уравнения, которые не отображают реальную картину процесса. Преимущество метода полуреакций в том, что при сложении электронно-ионных уравнений учитываются реально существующие ионы, а также характер среды, в котором протекает химическая реакция.

### **Контрольные вопросы**

1. Какие реакции называются окислительно-восстановительными?
2. Какой процесс называется: а) окислением? б) восстановлением?
3. Как изменяется степень окисления элемента: а) в процессе окисления? б) в процессе восстановления?
4. Какие вещества называются: а) восстановителями? б) окислителями?
5. Какие вещества могут быть и окислителями, и восстановителями?

### **Задания для самостоятельной работы**

1. Определение степеней окисления элементов в соединениях.
2. Составление окислительно-восстановительных реакций по методу электронного баланса.
3. Составление окислительно-восстановительных реакций по ионноэлектронному методу.

**Рекомендованная литература:** [2, 3, 4, 5,].

## **Лекции 8.**

### **ЭЛЕКТРОХИМИЯ. ГАЛЬВАНИЧЕСКИЕ ЭЛЕМЕНТЫ.**

План:

- 8.1. Суть электрохимии.
- 8.2. Электродные потенциалы. Ряд напряжений металлов. Формула Нернста.
- 8.3. Понятие о гальванических элементах.

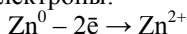
#### **8.1. Суть электрохимии**

Электрохимия принадлежит к тем немногим наукам, дата рождения которых может быть установлена с высокой точностью. Это рубеж XVIII и XIX веков, когда, благодаря знаменитым опытам итальянского физиолога Л. Гальвани и созданию итальянским физиком А. Вольта в 1799 г. "Вольтова столба" – первого в истории человечества химического источника тока, были сформулированы проблемы, решение которых определило основные задачи электрохимии. "Без химии дорога к познанию действительной природы электричества закрыта" – сказал М. В. Ломоносов. И, действительно, как бы следуя словам большого ученого, создавалась и развивается наука – электрохимия.

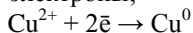
Электрохимия изучает окислительно-восстановительные реакции, которые сопровождаются превращением химической энергии в энергию электрического тока и наоборот.

При любой окислительно-восстановительной реакции (ОВР) происходит переход электронов от восстановителя к окислителю, например:

Восстановитель Zn отдает электроны:



Окислитель  $\text{Cu}^{+2}$  принимает электроны;



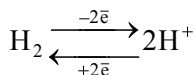
В этом примере обе полуреакции происходят в месте соприкосновения цинка с раствором, так что электроны непосредственно переходят от атомов цинка к ионам меди.

Эту реакцию можно осуществить так, что окислительно-восстановительные полуреакции будут пространственно разделены, и электроны будут переходить от цинка к ионам меди не непосредственно, а по проводнику электрического тока – по внешней цепи. Этот направленный поток электронов и есть электрический ток. При таком осуществлении ОВР ее химическая энергия превращается в электрическую, которую можно использовать, включая во внешнюю цепь разные приборы.

## 8.2. Электродные потенциалы. Ряд напряжений металлов. Формула Нернста

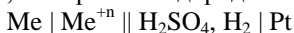
При погружении металла в раствор своей соли он "диссоциирует" – катионы металла ( $\text{Zn}^{2+}$ ) идут в раствор, а валентные электроны остаются на металле. Такие электроды называют металлическими. Металл заряжается положительно, а раствор – отрицательно. Возникает двойной электрический слой. Разность электрических потенциалов между металлом и раствором, при установлении ионного равновесия, называется равновесным электродным потенциалом.

До этого времени измерить абсолютную величину равновесного электродного потенциала для какого-либо вещества еще не удалось. Когда надо построить числовую шкалу электродных потенциалов, то считают, что потенциал какого-либо электродного процесса равняется нулю. За эталон для создания такой шкалы принят электродный процесс



Этот процесс происходит на водородном электроде. Последний представляет собой платиновую пластинку, покрытую губчатой платиной и погруженную в раствор кислоты, через который пропускается водород ( $P = 101325 \text{ Па}$ ,  $T = 290 \text{ К}$ ,  $[\text{H}^+] = 1 \text{ моль/л}$ ). Электроды такого типа называют газовыми.

Для измерения стандартного электродного потенциала металла составляют гальванический элемент при стандартных условиях, одним электродом которого является измеряемый металл, а вторым – водородный электрод.



ЭДС этого гальванического элемента и будет стандартным электродным потенциалом этого металла.

Если разместить металлы в порядке увеличения их стандартных электродных потенциалов, то получим ряд напряжений или ряд активностей металлов. Чем меньше алгебраическая величина электродного потенциала металла, тем более сильные восстановительные свойства имеет металл, и тем меньшие окислительные свойства проявляет катион этого металла. Способность металлов вытеснять



менее активные металлы из их растворов изучал Николай Николаевич Бекетов (1826–1911).

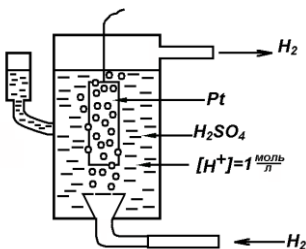


Рис. 8.1. Схема водородного электрода

Величина электродного потенциала зависит от природы веществ – участников электродного процесса, от концентраций (точнее свойств этих веществ), температуры и давления (для газов). Эта зависимость выражается уравнением Нернста (Вальтер Фридрих Герман Нернст – 1864–1941). Для металлических электродов оно имеет вид

$$\varphi_{\text{Me}^{n+}/\text{Me}} = \varphi^{\circ}_{\text{Me}^{n+}/\text{Me}} + \frac{2,3 \cdot R \cdot T}{n \cdot F} \lg [\text{Me}^{n+}]$$

где  $\varphi^{\circ}$  – стандартный электродный потенциал, В;

$R$  – универсальная газовая постоянная  $R = 8,31$  Дж/(мольК);

$n$  – количество электронов, которые отдал восстановитель или принял окислитель;

$F$  – константа Фарадея  $F = 96485$  ((96500) Кл/моль;

$[\text{Me}^{n+}]$  – концентрация катионов металла в растворе, М, моль/л.

В упрощенном виде при  $T = 298$  К:

$$\varphi_{\text{Me}^{n+}/\text{Me}} = \varphi^{\circ}_{\text{Me}^{n+}/\text{Me}} + \frac{0,059}{n} \lg [\text{Me}^{n+}]$$

Для газовых электродов, например для водородного, у которого равновесие на электроде выражено уравнением  $2\text{H}^+ + 2e = \text{H}_2$ , оно имеет вид

$$\varphi_{2\text{H}^+/\text{H}_2} = \frac{0,059}{2} \lg \frac{[\text{H}^+]^2}{P_{\text{H}_2}}$$

$$\varphi_{2\text{H}^+/\text{H}_2} = -0,295 \lg P_{\text{H}_2} - 0,059 \text{pH}$$

При стандартных условиях и  $\text{pH} = 7$  величина водородного электрода равна нулю.

Подставив в уравнение значения  $R$ ,  $T$ ,  $F$  и обозначив концентрацию ионов металла через  $C$ , получим упрощенную формулу Нернста:

$$E = E^{\circ} + \frac{0,059}{n} \lg C,$$

где  $E$  – электродный потенциал металла,

$E^{\circ}$  – стандартный электродный потенциал металла,

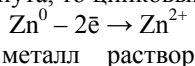
$n$  – заряд иона металла,

$C$  – концентрация гидратированных ионов металла

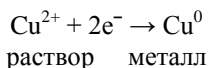
### 8.3. Понятие о гальванических элементах (Г.Э.)

Устройства, которые применяют для непосредственного превращения химической энергии в электрическую, называют химическими источниками электрической энергии или гальваническими элементами (названы так в честь итальянского физика Луиджи Гальвани).

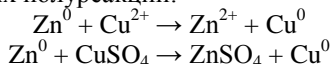
Рассмотрим работу медно-цинкового гальванического элемента. Этот элемент состоит из медного и цинкового электродов, которые погружены в растворы своих солей  $\text{CuSO}_4$  и  $\text{ZnSO}_4$  соответственно. Оба раствора соприкасаются друг с другом, но, чтобы они не смешались, их разделили пористой перегородкой. Внешняя цепь – это проводник, который соединяет электроды, а внутренняя – это растворы электролитов, в которые погружены электроды. Если элемент работает, то есть когда внешняя цепь замкнута, то цинковый электрод окисляется:



Его электроны по внешней цепи идут к медному электроду, и на его поверхности происходит восстановление ионов меди.



Суммарное уравнение реакции, которая происходит в элементе, получим, если сложим уравнения обеих полуреакций:



Около цинкового электрода, катионы  $\text{Zn}^{2+}$  создают избыточный положительный заряд, а около медного электрода раствор обедняется катионами  $\text{Cu}^{2+}$  и раствор здесь заряжается отрицательно. В результате этого создается электрическое поле, в котором катионы в растворе ( $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$ ) двигаются от цинкового электрода к медному, а анионы  $\text{SO}_4^{2-}$  в обратном направлении. В итоге жидкость около обоих электродов остается электронейтральной (рис. 8.2).

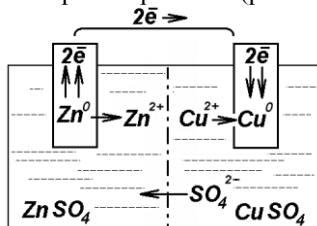
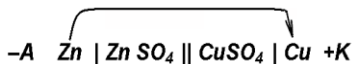


Рис. 8.2. Схема медно-цинкового гальванического элемента

Электрод, который окисляется (Zn), называется анодом (–А), а электрод, на котором происходит восстановление (Cu), называется катодом (+К).

По решению Международной конвенции (Стокгольм, 1983р.), анод пишут слева, а катод – справа.

Электрохимическую схему гальванического элемента (Г.Э.) записывают так:



Анод (-А) – более активный металл, чем катод (+К). Анод при работе Г.Э. окисляется, а на катоде идет процесс восстановления. Причиной возникновения электрического тока является разное количество свободных электронов на катоде и аноде.

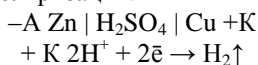
*Максимальное значение напряжения гальванического элемента, которое отвечает обратному протеканию реакции, называется электродвижущей силой /э.д.с./ гальванического элемента. Э.д.с. при стандартных условиях – это стандартная электродвижущая сила. Э.д.с. всегда положительная величина*

$$\text{Э.д.с.} = E_{\text{анода}} - E_{\text{катода}}$$

Практическая величина э.д.с. всегда меньше теоретически вычисленной. Причина этого – поляризация электродов.

Поляризация – это изменение величины электродного потенциала катода или анода вследствие изменения состояния поверхности электрода: образования нерастворимых солей, оксидных и газовых пленок, которые возникают на поверхности электрода при работе Г.Э.

Например, химическая поляризация:

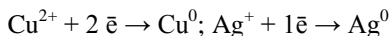


Газовая пленка водорода изолирует поверхность катода от раствора электролита, а это приводит к снижению э.д.с.

При работе медно-цинкового Г.Э.



растет концентрация катионов  $\text{Zn}^{2+}$  около анода и уменьшается концентрация  $\text{Cu}^{2+}$  около катода, это приводит к сближению потенциалов катода и анода, то есть к уменьшению э.д.с. Это пример концентрационной поляризации. Устранение или снижение поляризации называется деполяризацией. Концентрационная поляризация уменьшается перемешиванием электролита, а химическая – введением деполяризаторов – веществ, которые в восстановленной форме хорошо проводят электрический ток.



Большой вклад в теорию э.д.с. гальванических элементов сделал академик Александр Наумович Фрумкин (1895-1976).

### Контрольные вопросы

1. В результате каких процессов в растворе образуется двойной электрический слой?
2. Что такое электродный потенциал металла и от чего он зависит?
3. Что характеризует электрохимический ряд напряжений металлов?
4. Чему равна ЭДС гальванического элемента?

### Задания для самостоятельной работы

1. Поляризация электродов и ее устранение.

**Рекомендованная литература:** [1, 2, 3, 5, 7].

## Лекции 9.

### ЭЛЕКТРОЛИЗ. КОРРОЗИЯ МЕТАЛЛОВ

План:

9.1. Теоретическое обоснование процессов электролиза.

9.2. Законы Фарадея.

9.3. Применение в промышленности.

9.4. Основы теории коррозии.

9.5. Классификация коррозионных процессов.

9.6. Методы защиты металлов от коррозии.

#### 9.1. Теоретическое обоснование процессов электролиза

*Электролиз – это совокупность процессов, которые протекают в растворе или расплаве электролита, при пропускании через него электрического тока.* Электролиз является одним из важнейших направлений в электрохимии. Еще в начале позапрошлого века было установлено, что при прохождении электрического тока через растворы солей происходят химические превращения, которые приводят к образованию новых веществ. В результате этого, в начале прошлого века возникло научное направление по изучению электрохимических процессов в растворах и расплавах веществ – электрохимия. До конца семидесятых годов оно разделилось на два самостоятельных раздела – ионику и электродинамику. Ионика изучает явления электропроводимости и движения заряженных частей под воздействием электрического поля. Электродинамика изучает явления, которые происходят непосредственно на поверхности электродов, когда через границу электрод-раствор (расплав) протекает электрический ток. Химические превращения, которые происходят при действии электрического тока на вещества, называются электролитическими.

Электролиз является достаточно сложной совокупностью процессов, к которым относятся: миграция ионов (положительных к катоду, отрицательных к аноду), диффузия ионов, которые разряжаются на электродах, электрохимические реакции разряда ионов, вторичные химические реакции продуктов электролиза между собой, с веществом электролита и электрода.

Технический или прикладной электролиз характеризуется сложностью электролитических процессов, которые протекают в промышленных условиях, разными видами электролиза, их зависимостью от природы электролита, типа электролитической ванны, оптимизации самих электролитических процессов.

Электролитические процессы классифицируются таким образом:

- получение неорганических веществ (водорода, кислорода, хлора, оснований и так далее);
- получение металлов (натрий, калий, магний, цинк, алюминий и др.);
- очистка металлов (медь, серебро);
- получение металлических сплавов;
- получение гальванических покрытий ;
- обработка поверхностей металлов;

- получение органических веществ;
- электродиализ и обессоливание воды;
- нанесение пленок с помощью электрофореза.

Актуальность электролиза объясняется тем, что многие вещества получают именно этим способом. Например, такие металлы как никель и натрий, чистый водород и др., получают лишь с помощью этого метода. В промышленности алюминий и медь в большинстве случаев получают именно электролизом. Преимущество этого способа в относительной дешевизне и простоте. Чтобы производство было наиболее выгодным: с наименьшими расходами электроэнергии и с наибольшим выходом продукции, необходимо учитывать разные факторы, которые влияют на количество и качество продуктов электролиза (сила и плотность тока, температура электролита, материал электродов и др.).

На сегодняшний день большой популярностью пользуются разные предметы, покрытые драгоценными металлами (позолоченные или посеребренные вещи). К тому же металлические изделия покрывают слоем другого металла электролитическим способом с целью защитить его от коррозии. Таким образом, исследование электрохимических процессов, определения факторов, которые влияют на них, установление новых способов использования процессов электролиза в промышленных условиях сохранило свою актуальность и потребность в наши дни.

Электролиз протекает лишь в тех средах, которые проводят электрический ток. Способностью проводить ток владеет также водные растворы оснований и солей. Безводные кислоты – очень плохие проводники, но водные растворы кислот хорошо проводят ток. Растворы кислот, оснований и солей в других жидкостях в большинстве случаев тока не проводят, но и осмотическое давление таких растворов оказывается нормальным, так же не проводят ток водные растворы сахара, спирта, глицерина и другие растворы с нормальным осмотическим давлением.

Электрический ток, проходя через растворы, вызывает в них, равно как и в расплавах, химические изменения, которые выражаются в том, что из растворов выделяются продукты разложения растворенного вещества или растворителя. Вещества, растворы которые проводят электрический ток, получили названия электролитов. Электролитами являются кислоты, основания и соли.

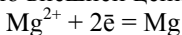
Химический процесс, который происходит при пропускании тока через раствор электролита, называется электролизом. Исследуя продукты, которые выделяются на электродах, при электролизе кислот, оснований и солей, установили, что на катоде всегда выделяются металлы и водород, а на аноде – кислотные остатки или гидроксильные группы, которые потом поддаются последующим изменениям. Таким образом, первичными продуктами электролиза оказываются те же части кислот, оснований и солей, которые при реакциях обмена, не изменяются, переходят из одного вещества в другое.

Теперь, рассмотрим процесс электролиза детальнее.

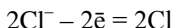
Через проводники первого рода электрический ток переносится электронами, а через проводники второго рода – ионами. В тех местах электрической цепи, где проводник первого рода граничит с проводником второго рода, электроны вступают во взаимодействие с ионами – происходят электрохимические процессы.

Если эти процессы протекают не произвольно, то система называется химическим источником энергии. Если же их протекание обусловлено подведением электрической энергии извне, то происходит электролиз.

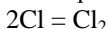
Примером электролиза может служить электролиз расплава хлорида магния. При прохождении тока через расплав  $MgCl_2$  катионы магния под действием электрического поля двигаются к отрицательному электроду. Здесь, взаимодействуя с электронами, которые приходят по внешней цепи, они восстанавливаются



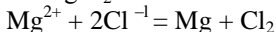
Анионы хлора перемещаются к положительному электроду, и, отдавая избыточные электроны, окисляются. При этом первичным процессом является собственно электрохимическая стадия – окисление ионов хлора



а вторичным – соединение атомов хлора с образованием молекулы:



Сложив уравнения процессов, которые протекают на электродах, получим суммарное уравнение окислительно-восстановительной реакции, которая происходит при электролизе расплава  $MgCl_2$ :



Эта реакция не может протекать самопроизвольно. Энергия, необходимая для ее осуществления, поступает от внешнего источника тока.

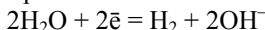
Как и в случае химического источника электрической энергии, электрод, на котором происходит восстановление, называется катодом; электрод, на котором происходит окисление, называется анодом. Но при электролизе катод заряжен отрицательно, а анод – положительно, то есть распределение знаков заряда электродов противоположно тому, которое есть при работе гальванического элемента. При электролизе химическая реакция осуществляется за счет энергии электрического тока, который поступает извне, а при работе гальванического элемента энергия химической реакции превращается в электрическую энергию.

При рассмотрении электролиза растворов нельзя упускать из виду, что, кроме ионов электролита, во всяком водном растворе есть еще ионы, которые являются продуктами диссоциации воды:  $H^+$  и  $OH^-$ . В электролитическом поле ионы водорода перемещаются к катоду, а ионы гидроксида – к аноду. Таким образом, на катоде могут разряжаться как катионы электролита, так и катионы водорода. Аналогично, на аноде может происходить разряд как анионов электролита, так и ионов гидроксида. Кроме того, молекулы воды также могут поддаваться электрохимическому окислению или восстановлению.

Какие именно электрохимические процессы будут протекать на электродах при электролизе прежде всего, будет зависеть от соотношения электродных потенциалов соответствующих электрохимических систем. Это значит, что на катоде будут восстанавливаться окисленные формы электрохимических систем. Из нескольких возможных процессов будет протекать тот, осуществление которого связано с минимальной затратой энергии. Это значит, что на катоде будут восстанавливаться окисленные формы электрохимических систем, которые имеют наибольший электродный потенциал, а на аноде будут окисляться восстановленные формы систем с наименьшим электродным потенциалом. Рассматривая катодные процессы, которые протекают при электролизе водных растворов, нужно учиты-

вать величину потенциала восстановления ионов водорода. Этот потенциал зависит от концентрации ионов водорода и в случае нейтральных растворов ( $pH = 7$ ) имеет значение  $\varphi = -0,059 \times 7 = -0,41$  В. Отсюда ясно, что если электролит образован металлом, электродный потенциал которого значительно положительнее, чем  $-0,41$  В, то из нейтрального раствора на катоде будет выделяться металл. Такие металлы находятся в ряде напряжения вблизи водорода (начиная приблизительно от олова) и после него. Напротив, в случае электролитов, металл которых имеет потенциал значительно более отрицательный, чем  $-0,41$  В, металл восстанавливаться не будет, а будет выделяться водород. К таким металлам относятся металлы от начала ряда напряжений приблизительно до титана. Наконец, если потенциал металла близок к величине  $-0,41$  В (металлы средней части ряда: Zn, Cr, Fe, Ni), то, в зависимости от концентрации раствора и условий электролиза, возможно как восстановление металла, так и выделение водорода; нередко наблюдается общее выделение металла и водорода.

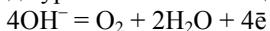
Электрохимическое выделение водорода из кислых растворов происходит вследствие разряда ионов водорода. В случае же нейтральных или щелочных сред оно является результатом электрохимического восстановления воды:



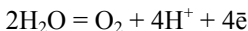
Таким образом, характер катодного процесса при электролизе водных растворов определяется, прежде всего, положением соответствующего металла в ряду напряжений. В ряде случаев большое значение имеет pH раствора, концентрация ионов металла и другие условия электролиза.

При рассмотрении анодных процессов следует иметь в виду, что материал анода в ходе электролиза может окисляться. В связи с этим различают электролиз с инертным анодом и электролиз с активным (растворимым) анодом. Инертным называется анод, материал которого не испытывает окисления в ходе электролиза. Активным называется анод, материал которого может окисляться в ходе электролиза. Как материалы для инертных анодов чаще применяют графит, уголь, платину, золото.

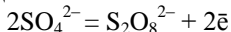
На инертном аноде при электролизе водных растворов щелочей, кислородсодержащих кислот и их солей, а также фторидной кислоты и фторидов происходит электрохимическое окисление воды с выделением кислорода. В зависимости от pH раствора этот процесс протекает по-разному и может быть записан разными уравнениями. В щелочной среде уравнение имеет вид



а в кислой или нейтральной:



В данных случаях электрохимическое окисление воды является энергетически наиболее выгодным процессом. Кислородсодержащие анионы или не способны окисляться, или их окисление происходит при очень высоких потенциалах. Например, стандартный потенциал окисления иона  $SO_4^{2-}$



равен 2,010 В, что значительно превышает стандартный потенциал окисления воды (1,228 В). Стандартный потенциал окисления иона  $F^-$  имеет еще большее значение (2,87 В).

При электролизе водных растворов бескислородных кислот и их солей (кро-

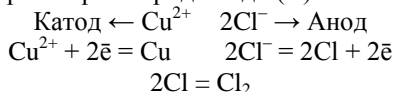
ме HF и фторидов) на аноде разряжаются анионы. В частности, при электролизе растворов HI, HBr, HCl и их солей на аноде выделяется соответствующий галоген.

В случае активного анода число конкурирующих окислительных процессов растет до трех: электрохимическое окисление воды с выделением кислорода, разряд аниона (то есть его окисление) и электрохимическое окисление металла анода (так называемое анодное растворение металла). Из этих возможных процессов будет идти тот, который энергетически наиболее выгодный. Если металл анода расположен в ряду стандартных потенциалов ранее двух других электрохимических систем, то будет наблюдаться анодное растворение металла. Иначе будет идти выделение кислорода или разряд аниона.

Рассмотрим несколько типичных случаев электролиза водных растворов.

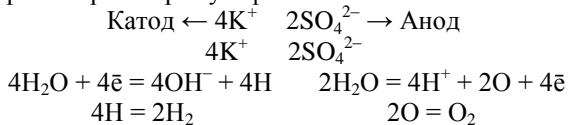
Электролиз раствора  $\text{CuCl}_2$  с инертным анодом. Медь в ряду напряжений расположена после водорода, поэтому на катоде будет происходить разряд ионов  $\text{Cu}^{2+}$  и выделение металлической меди. На аноде будут разряжаться хлорид-ионы.

Схема электролиза раствора хлорида меди (II):



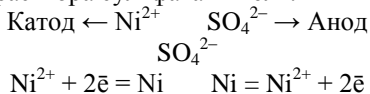
Электролиз раствора  $\text{K}_2\text{SO}_4$  с инертным анодом. Поскольку калий в ряду напряжений стоит значительно раньше водорода, то на катоде будет происходить выделение водорода и накопление ионов  $\text{OH}^-$ . На аноде будет выделяться кислород и будут накапливаться ионы  $\text{H}^+$ . В то же время в катодное пространство будут приходить ионы  $\text{K}^+$ , а в анодное – ионы  $\text{SO}_4^{2-}$ . Таким образом, раствор во всех его частях будет оставаться электронейтральным. Однако в катодном пространстве будет накапливаться щелочь, а в анодном – кислота.

Схема электролиза раствора сульфата калия:



Электролиз раствора  $\text{NiSO}_4$  с никелевым анодом. Стандартный потенциал никеля ( $-0,250$  В) немногим больше, чем  $-0,41$  В, поэтому при электролизе нейтрального раствора  $\text{NiSO}_4$  на катоде, в основном, происходит разряд ионов  $\text{Ni}^{2+}$  и выделение металла. На аноде происходит противоположный процесс – окисление металла, поскольку потенциал никеля намного меньше потенциала окисления воды, а тем более – потенциала окисления иона  $\text{SO}_4^{2-}$ . Таким образом, в данном случае электролиз сводится к растворению металла анода и выделению его на катоде.

Схема электролиза раствора сульфата никеля:



Этот процесс применяется для электрохимической очистки никеля.

## 9.2. Законы Фарадея



**Первый закон Фарадея:** масса вещества, которая выделилось на электроде при прохождении через раствор электролита электрического тока, прямо пропорциональна количеству электричества.

$$\Delta m = kQ,$$

где  $\Delta m$  – количество вещества, которое прореагировало;

$Q$  – количество электричества;

$k$  – коэффициент пропорциональности, который показывает, сколько вещества прореагировало при прохождении единицы количества электричества. Величина,  $k$  называется электрохимическим эквивалентом и является индивидуальным свойством каждого продукта электролиза.

**Второй закон Фарадея:** количества различных веществ, выделяющихся одним и тем же количеством электричества, пропорциональны их химическим эквивалентам.

Было установлено, что для выделения одного эквивалента вещества необходимо пропустить 96500 кулонов электричества (константа Фарадея). По второму закону Фарадея, при определенном количестве прошедшего электричества отношения масс веществ, которые прореагировали, равняется отношению их химических эквивалентов:

$$\Delta m_1/\mathcal{E}_1 = \Delta m_2/\mathcal{E}_2 = \Delta m_3/\mathcal{E}_3 = \text{const}$$

Рассматривая второй закон электролиза с точки зрения электронной теории, нетрудно понять, почему при электролизе вещества выделяются в химически эквивалентных количествах. Обратимся, например, к электролизу хлорида меди (II). При выделении меди из раствора каждый ион меди получает от катода два электрона, и в то же время два хлорид-иона отдают электроны аноду, превращаясь в атомы хлора. Следовательно, число выделившихся атомов меди всегда будет вдвое меньше числа выделившихся атомов хлора, т.е. массы меди и хлора будут относиться друг к другу, как их эквивалентные массы.

Законам Фарадея можно дать общую формулировку: *масса электролита, подвергаясь превращению при электролизе, а также массы образующихся на электродах веществ прямо пропорциональны количеству электричества, прошедшего через раствор или расплав электролита, и эквивалентным массам соответствующих веществ и обратно пропорциональна константе Фарадея:*

Законы электролиза объединяет уравнение:

$$m = \frac{\mathcal{E}It}{F}$$

В этой формуле  $\mathcal{E}$  – эквивалентная масса выделившегося вещества,  $F$  – константа Фарадея,  $I$  – сила тока,  $t$  – время.

Если в результате электролиза выделяется газообразное вещество, то, заменив в формуле массу на объем и эквивалентную массу на эквивалентный объем  $V_{\mathcal{E}}$ , получим формулу:

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

Второй закон электролиза дает прямой метод определения эквивалентов различных элементов. На этом же законе основаны расчеты, связанные с электрохимическими производствами.

Законы электролиза относятся к электролизу растворов, расплавов и твердых

электролитов с чисто ионной проводимостью.

### 9.3. Применение в промышленности

Электролиз широко применяется в разных отраслях промышленности. В химической промышленности электролизом получают такие важные продукты как хлор и щелочи, хлораты и перхлораты, надсерную кислоту и персульфаты, перманганат калия, органические соединения, химически чистые водород, кислород, фтор и ряд других ценных продуктов.

В цветной металлургии электролиз используется для рафинирования металлов, для получения металлов из руд. Металлы, которые не могут быть выделены из водных растворов вследствие высокого отрицательного потенциала, получают в цветной металлургии электролизом расплавленных сред, которыми служат соли этих металлов, содержащие добавки разных соединений, плавления расплавов, которые вводятся с целью понижения температуры, повышения электропроводимости и так далее. К металлам, получаемых электролизом расплавленных сред относятся алюминий, магний, цирконий, титан, уран, бериллий и ряд других металлов.

Электролиз применяют во многих отраслях машиностроения, радиотехники, электронной, полиграфической промышленности для нанесения тонких покрытий металлов на поверхность изделий для защиты их от коррозии, повышения износостойкости, жаростойкости, получения металлических копий.

### 9.4. Основы теории коррозии

Слово коррозия происходит от латинского «corrosio», что значит разъедать, разрушать. Коррозию характеризуют как процесс разрушения, так и результат.

В случае с металлами, говоря об их коррозии, имеют в виду нежелательный процесс взаимодействия металла со средой. Физико-химическая суть изменений, которые испытывает металл при коррозии – окисление металла.

Любой коррозионный процесс является многостадийным:

- 1) необходимо подведение коррозионной среды или отдельных ее компонентов к поверхности металла;
- 2) взаимодействие среды с металлом;
- 3) полное или частичное отведение продуктов от поверхности металла (в объеме жидкости, если среда жидкая).

Известно, что большинство металлов, кроме Ag, Pt, Cu, Au встречаются в природе в ионном состоянии: оксиды, сульфиды, карбонаты и др., называемые обычно рудами металлов.

Ионное состояние выгоднее, оно характеризуется меньшей внутренней энергией. Это заметно при получении металлов из руд и их коррозии. Поглощенная энергия при восстановлении металла из соединений свидетельствует о том, что свободный металл владеет большей энергией, чем металлическое соединение. Это приводит к тому, что металл, находящийся в контакте с коррозионно-активной средой, стремится перейти в энергетически выгодное состояние с меньшим запасом энергии.

## 9.5. Классификация коррозионных процессов

1. По механизму процесса различают химическую и электрохимическую коррозию металла.

Химическая коррозия – это взаимодействие металлов с коррозионной средой, при которой окисляется металл и восстанавливаются окислительные компоненты коррозионной среды, протекающие в одном акте. Так протекает окисление большинства металлов в газовых средах, содержащих окислитель (например, окисление в воздухе при высокой температуре)

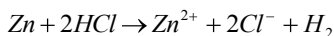


Химическая коррозия – это взаимодействие металлов с сухими газами или жидкостями, которые не проводят электрический ток.

Химической коррозии подвергаются узлы и детали двигателей, газовых турбин, ракетных установок. В процессе обработки металлов при высоких температурах также протекает химическая коррозия.

Электрохимическая коррозия – это взаимодействие металла с коррозионной средой, при котором ионизация атомов металла и восстановление окислительной компоненты среды происходит в растворе электролита, и их скорости зависят от электродного потенциала металла.

Так протекают, например, взаимодействие металла с кислотами:



Эта суммарная реакция состоит из двух процессов:



2. По характеру коррозионного разрушения.

Общая или сплошная коррозия, при которой разрушается вся поверхность металла. Она соответственно делится на равномерную, неравномерную и выборочную, при которой коррозионный процесс распространяется преимущественно по какой-либо структурной составляющей сплава.

Местная коррозия, при которой разрушаются определенные участки металла:

- а) коррозия язвами – коррозионные разрушения в виде отдельных средних и больших пятен (коррозия латуни в морской воде);
- б) межкристаллическая коррозия – процесс коррозии распространяется по границе металл-сплав (алюминий сплавляется с хромоникелем и др.).

3. По условиям протекания процесса:

- а) газовая коррозия – это коррозия в газовой среде при высоких температурах (жидкий металл, при горячей прокатке, штамповании и др.);
- б) атмосферная коррозия – это коррозия металла в естественной атмосфере или атмосфере цеха (ржавление кровли, коррозия обшивки самолета);
- в) жидкостная коррозия – это коррозия в жидких средах: как в растворах электролитов, так и в растворах неэлектролитов;
- г) подземная коррозия – это коррозия металла в почве;
- д) структурная коррозия – коррозия из-за структурной неоднородности металла;
- е) микробиологическая коррозия – результат действия бактерий;

ж) коррозия внешним током – действие внешнего источника тока (анодное или катодное заземление);

з) коррозия блуждающими токами – прохождение тока по непредвиденным дорогам по проекту;

и) контактная коррозия – соединение разнородных металлов в электропроводной среде;

к) коррозия под напряжением – одновременное действие коррозионной среды и механического напряжения.

Электрохимическая коррозия является наиболее распространенным типом коррозии металлов. По электрохимическому механизму корродируют металлы в контакте с растворами электролитов (морская вода, растворы кислот, щелочей, солей). В обычных атмосферных условиях и в земле металлы корродируют также по электрохимическому механизму, поскольку на их поверхности есть капли влаги с растворенными компонентами воздуха и земли.

В основе электрохимической коррозии лежат процессы, аналогичные тем, которые протекают в гальванических элементах. Как правило, металлы содержат включения различных примесей, и поэтому на поверхности металлов образуется множество микрогальванических пар. Металл и металл-примесь имеют различные значения стандартных электродных потенциалов. Если металлы, находящиеся в контакте, поместить в раствор электролита, то более активный металл будет разрушаться, т.е. корродировать.

Учение об электрохимической коррозии ставит главный вопрос – вопрос о скорости коррозии и тех факторах, которые влияют на нее. Согласно электрохимической точки зрения, коррозия металла – это процесс окисления металла, сопровождающийся восстановительным процессом. В результате ионизации освобождаются электроны и роль второго восстановительного процесса заключается в их ассимиляции соответствующим окислителем, образующим стойкое соединение. Окислителями служат катионы водорода или растворенный в воде кислород.

На границе раздела двух разнородных фаз происходит переход заряженных частей – ионов или электронов из одной фазы в другую, следовательно, возникает разница электрических потенциалов, распределение упорядоченных электрических зарядов, то есть образование двойного электрического слоя. Возникновение межфазового прыжка потенциала можно объяснить следующими основными причинами. Рассмотрим лишь те, которые приводят к коррозии металлов, а точнее переход катионов металла из электролита на металл (электродный потенциал), адсорбция анионов электролита на металле (адсорбционный потенциал), возникновение ионно-адсорбционного потенциала за счет одновременной адсорбции поляризуемого атома кислорода и перехода катионов из металла в электролит.

По известным причинам, абсолютное значение межфазовой разницы потенциалов измерять нельзя, эту величину можно измерять относительно другой величины и за точку отсчета берется стандартный водородный потенциал.

Наличие на межфазовой границе металл-раствор электролита двойного электрического слоя оказывает существенное влияние на скорость коррозии металлов. При изменении концентрации положительных или отрицательных частей в растворе или металле может измениться скорость процесса растворения металла.

Поэтому электродный потенциал является одной из важнейших характеристик, которые определяют скорость коррозии металла.

## 9.6. Методы защиты металлов от коррозии

### *Катодная защита (протекторная защита).*

В зависимости от характера коррозии и условий ее протекания применяются разные методы защиты. Выбор того или другого способа определяется его эффективностью в данном конкретном случае, а также экономической целесообразностью. Любой метод защиты изменяет течение коррозионного процесса, или уменьшая скорость, или прекращая его полностью.

Из всех методов защиты, основанных на изменении электрохимических свойств металла под действием поляризующего тока, наибольшее распространение приобрела защита металлов при наложении на них катодной поляризации (катодная защита). При сдвиге потенциала металла в сторону более электроотрицательных значений (по сравнению с величиной стационарного потенциала коррозии) скорость катодной реакции увеличивается, а скорость анодной падает.

Защита металла катодной поляризацией применяется для повышения стойкости металлических сооружений в условиях подземной (грунтовой) и морской коррозии, а также при контакте металлов с агрессивными химическими средами. Она является экономически оправданной в тех случаях, когда коррозионная среда обладает достаточной электропроводимостью, и потери напряжения (связанные с протеканием защитного тока), а следовательно, и затрата электроэнергии сравнительно небольшая. Катодная поляризация металла, который защищается, достигается или наложением тока от внешнего источника (катодная защита), или созданием макрогальванической пары с менее благородным металлом (обычно применяются алюминий, магний, цинк и их сплавы). Он играет здесь роль анода и растворяется со скоростью, достаточной для создания в системе электрического тока необходимой силы (протекторная защита). Растворимый анод при протекторной защите часто называют "жертвенным анодом".

Катодная защита обычно связана с защитой черных металлов, поскольку из них изготавливается подавляющая часть объектов, используемых под землей и при погружении в воду, например, трубопроводы, свайные основания, пирсы, эстакады, суда и др. Как материал для анодов-протекторов во всем мире широко применяется магний. Обычно он используется в виде сплавов с содержанием 6% алюминия, 3% цинка и 0,2% марганца; эти добавки способствуют образованию пленок, которые снижают скорость растворения металла.

### *Явление пассивности.*

Давно известно, что скорость коррозии многих металлов часто гораздо меньше в растворах сильных окислителей, чем в растворах окислителей более слабых. Сюда относятся такие металлы, как железо, хром, никель, титан, цирконий, алюминий и многие другие. Резкое уменьшение скорости коррозии (на несколько порядков) в сильных окислителях, что казалось бы противоречит термодинамическим свойствам металла и окислителя, называется пассивацией, а состояние металла – пассивным.

Некоторые металлы находятся в пассивном (или близком к пассивному) со-

стоянии даже в таких слабых окислителях, как вода. Это дает возможность практически использовать в качестве конструкционных материалов магний, титан, алюминий и др.

М.В. Ломоносов был, по-видимому, первым исследователем, который обратил внимание на пассивность железа в концентрированной азотной кислоте. Железу посвятил свои наблюдения М.Фарадей. Фарадей сделал странную по научной дальновидности попытку объяснить пассивность железа образованием на поверхности слоя (пленки) оксида или же существованием поверхностных атомов металла в таком состоянии, которое равноценно окислению.

Явление пассивности дает возможность получения сплавов, химически стойких в агрессивных средах, что вызывало огромное количество исследований, посвященных изучению пассивного состояния.

#### *Анодная защита.*

Многие металлы находятся в пассивном состоянии в некоторых агрессивных средах, например, хром, никель, титан, цирконий. Часто легирование металла, менее склонного к пассивации, металлом, пассивирующемся легче, приводит к образованию сплавов, которые хорошо пассивируются. Примером могут служить разновидности сплавов Fe-Cr: нержавеющие и кислотоустойчивые стали, стойкие, например, в пресной воде, атмосфере, азотной кислоте и так далее. Но в последнее время возникло новое направление защиты металлов в таких окислителях, которые сами по себе не способны вызывать пассивность. Известно, что сдвиг потенциала активного металла в отрицательную сторону должен уменьшить скорость коррозии. Если потенциал становится отрицательнее равновесного в данной среде, то скорость коррозии должна стать равной нулю (катодная защита, употребление протекторов). Очевидно, что подобным же образом, но за счет анодной поляризации от внешнего источника электрической энергии можно перевести способный к этому металл в пассивное состояние и тем уменьшить скорость коррозии на несколько порядков.

Употребление анодной защиты целесообразно в сильно агрессивных средах, например в химической промышленности.

Анодная защита потребляет очень мало энергии и может применяться для защиты обычных конструкционных металлов, способных пассивироваться, например, углеродистой и нержавеющей стали во многих средах. Эта защита легко поддается контролю и измерениям и не требует дорогой обработки поверхности металла.

#### *Покрытие, как метод защиты металлов от коррозии.*

Защита металлов, основанная на изменении их свойств, осуществляется или специальной обработкой их поверхности, или легированием. Обработка поверхности металла с целью уменьшения коррозии проводится одним из следующих способов: покрытием металла поверхностными пассивирующими пленками из его трудно растворимых соединений (оксиды, фосфаты, сульфаты, вольфраматы или их комбинации); созданием защитных слоев из масел, битумов, красок, эмалей и тому подобное и нанесением покрытий из других металлов, более стойких в данных конкретных условиях, чем металл, который защищается (лужение, цинкование, меднение, никелирование, хромирование, свинцование, родирование и так далее). Если защищаемый металл покрыт более активным металлом – это анодное

покрытие, менее активным – катодное покрытие. Защитное действие большинства поверхностных пленок можно отнести за счет вызванной ими механической изоляции металла от окружающей среды.

Повышение стойкости железных и стальных изделий при покрытии их поверхности оседаниями других металлов обусловлено и механической изоляцией поверхности, и изменением ее электрохимических свойств. При этом может наблюдаться или сдвиг обратного потенциала анодной реакции в сторону более положительных значений (покрытие медью, никелем, родием), или увеличение поляризации катодной реакции – повышение водородного перенапряжения (цинк, олово, свинец). Все эти изменения уменьшают скорость коррозии.

Обработку поверхности металлов применяют для сохранения машин, оборудования, аппаратов и предметов домашнего обихода при временной защите в условиях транспортировки, хранения и консервирования (масла, пассивирующие пленки) и для более длительной защиты при их эксплуатации (лаки, краски, эмали, металлические покрытия).

Общим недостатком этой защиты является то, что при удалении, например, вследствие износа или повреждения поверхностного слоя, скорость коррозии на поврежденном участке резко растет, а повторное нанесение защитного покрытия не всегда возможно. В этом отношении легирование является значительно более эффективным (хотя и более дорогим) методом повышения коррозионной стойкости металлов.

#### *Ингибиторы.*

Скорость коррозии можно снизить также изменением свойств коррозионной среды. Это достигается или соответствующей обработкой среды, в результате которой уменьшается ее агрессивность, или введением в коррозионную среду небольших добавок специальных веществ, так называемых замедлителей или ингибиторов коррозии.

Обработка среды включает все способы, которые уменьшают концентрацию ее компонентов, особенно опасных в коррозионном отношении. Так, например, в нейтральных солевых средах и пресной воде одним из самых агрессивных компонентов является кислород. Его удаляют деаэрацией (кипячение, дистилляция, барботаж инертного газа) или смазывают с помощью соответствующих реагентов (сульфиты, гидразин и тому подобное). Уменьшение концентрации кислорода должно почти линейно снижать предельный ток его восстановления, а, следовательно, и скорость коррозии металла. Агрессивность среды уменьшается также при ее подщелачивании, снижение общего содержания солей и замене более агрессивных ионов менее агрессивными. При противокоррозионной подготовке воды для уменьшения накипеобразования широко применяется ее очистка ионно-обменными смолами.

Ингибиторы коррозии разделяют, в зависимости от условий их употребления, на жидкофазные и парофазные или летучие. Жидкофазные ингибиторы делят в свою очередь на ингибиторы коррозии в нейтральных, щелочных и кислых средах. Как ингибиторы для нейтральных растворов чаще всего применяются неорганические вещества анионного типа. Их тормозящее действие связано, по-видимому, или с окислением поверхности металла (нитриты, хроматы), или с образованием пленки труднорастворимого соединения между металлом, данным

анионом и, возможно, кислородом (фосфаты, гидрофосфаты). Все ингибиторы для нейтральных сред тормозят преимущественно анодную реакцию, смещая стационарный потенциал в положительную сторону. До настоящего времени еще не удалось найти эффективных ингибиторов коррозии металлов в щелочных растворах. Некоторым тормозящим действием владеют лишь высокомолекулярные соединения.

Как ингибиторы кислотной коррозии применяются почти исключительно органические вещества, которые содержат азот, серу или кислород в виде амино-, имино-, тиогрупп, а также в виде карбоксильных, карбонильных и некоторых других групп. Согласно наиболее распространенному мнению, действие ингибиторов кислотной коррозии связано с их адсорбцией на границе раздела металл – кислота. В результате адсорбции ингибиторов наблюдается торможение катодного и анодного процессов, которые снижают скорость коррозии. Действие большинства ингибиторов кислотной коррозии усиливается при одновременном введении добавок поверхностно – активных анионов: галогенидов, сульфидов и роданида.

Парофазные ингибиторы применяются для защиты машин, аппаратов и других металлических изделий во время их эксплуатации в воздушной атмосфере, при транспортировке и хранении. Парофазные ингибиторы вводятся в контейнеры, в упаковочные материалы или помещают в непосредственной близости от работающего агрегата. Благодаря достаточно высокой упругости пары, летучие ингибиторы достигают границы раздела металл – воздух и растворяются в пленке влаги, которая покрывает металл. Дальше они адсорбируются из раствора на поверхности металла. Тормозящие эффекты в этом случае подобны тем, которые наблюдаются при употреблении жидкофазных ингибиторов. Как парофазные ингибиторы используют обычно амины с небольшим молекулярным весом, в которые введены соответствующие группы, например  $\text{NO}_2$  или  $\text{CO}_2$ . В связи с особенностями использования парофазных ингибиторов к ним предъявляются повышенные требования относительно их токсичности

### **Контрольные вопросы**

1. Что называется электролизом?
2. Какие процессы протекают на аноде и катоде?
3. Какие типы анодов вы знаете?
4. Какие металлы можно получать при электролизе расплавов и нельзя получать при электролизе растворов их солей?
5. Как формулируются законы Фарадея.
6. Какие виды коррозии вы знаете?
7. В чем отличие химической коррозии от электрохимической?
8. Какие процессы лежат в основе электрохимической коррозии?
9. Какие методы защиты от коррозии вы знаете?
10. Покрытия как метод защиты от коррозии?
11. Какие электрохимические методы защиты от коррозии вы знаете?
12. Какие вещества называются ингибиторами?

### **Задания для самостоятельной работы**

1. Классификация электролитических процессов в электролизе.



2. Условия протекания электролиза.
3. Применение электролиза в промышленности.
4. Анодная пассивность металлов.
5. Деполяризация.
6. Явление пассивности.
7. Анодная защита.

**Рекомендованная литература:** [1, 2, 3, 5, 7].

## СПИСОК РЕКОМЕНДОВАННОЙ ЛИТЕРАТУРЫ

1. Глинка Н.Л. Общая химия в 2 т. Том 1: учебник для вузов / Н.Л. Глинка; под редакцией В.А. Попкова, А.В. Бабкова. — 20-е изд., перераб. и доп. — Москва: Издательство Юрайт, 2023. — 353 с. — (Высшее образование). — ISBN 978-5-9916-9353-0. — URL : <https://urait.ru/bcode/512502>
2. Глинка Н.Л. Общая химия в 2 т. Том 2: учебник для вузов / Н.Л. Глинка; под редакцией В.А. Попкова, А.В. Бабкова. — 20-е изд., перераб. и доп. — Москва: Издательство Юрайт, 2023. — 379 с. — (Высшее образование). — ISBN 978-5-9916-9355-4. — URL: <https://urait.ru/bcode/512503>
3. Общая и неорганическая химия: учебник для вузов / Э.Т. Оганесян, В.А. Попков, Л.И. Щербакова, А.К. Брель; под редакцией Э.Т. Оганесяна. — Москва: Издательство Юрайт, 2023. — 447 с. — (Высшее образование). — ISBN 978-5-9916-6994-8. — URL: <https://urait.ru/bcode/510944>
4. Химия: учебник для вузов / Ю.А. Лебедев, Г.Н. Фадеев, А.М. Голубев, В.Н. Шаповал; под общей редакцией Г.Н. Фадеева. — 2-е изд., перераб. и доп. — Москва: Издательство Юрайт, 2023. — 431 с. — (Высшее образование). — ISBN 978-5-534-02453-1. — URL: <https://urait.ru/bcode/511030>
5. Суворов А.В. Общая и неорганическая химия в 2 т. Том 1: учебник для вузов / А.В. Суворов, А.Б. Никольский. — 6-е изд., испр. и доп. — Москва: Издательство Юрайт, 2023. — 343 с. — (Высшее образование). — ISBN 978-5-534-09094-9. — URL: <https://urait.ru/bcode/512754>
6. Никольский А.Б. Общая и неорганическая химия в 2 т. Том 2: учебник для вузов / А.Б. Никольский, А.В. Суворов. — 6-е изд., испр. и доп. — Москва: Издательство Юрайт, 2023. — 378 с. — (Высшее образование). — ISBN 978-5-534-09096-3. — URL : <https://urait.ru/bcode/512755>
7. Зайцев О.С. Химия: учебник для вузов / О.С. Зайцев. — Москва: Издательство Юрайт, 2023. — 470 с. — (Высшее образование). — ISBN 978-5-9916-8073-8. — URL: <https://urait.ru/bcode/511183>

Учебное издание

**КОНСПЕКТ ЛЕКЦИЙ**  
по дисциплине  
«Химия»  
для студентов направления подготовки  
**44.03.04 Профессиональное обучение (по отраслям)**

**С о с т а в и т е л ь:**  
Раиса Григорьевна Чернышева

Печатается в авторской редакции.  
Компьютерная верстка и оригинал-макет автора.

Подписано в печать \_\_\_\_\_  
Формат 60x84<sup>1</sup>/<sub>16</sub>. Бумага типограф. Гарнитура Times  
Печать офсетная. Усл. печ. л. \_\_\_\_\_. Уч.-изд. л. \_\_\_\_\_  
Тираж 100 экз. Изд. № \_\_\_\_\_. Заказ № \_\_\_\_\_. Цена договорная.

Издательство Луганского государственного  
университета имени Владимира Даля

*Свидетельство о государственной регистрации издательства  
МИ-СРГ ИД 000003 от 20 ноября 2015 г.*

**Адрес издательства:** 91034, г. Луганск, кв. Молодежный, 20а  
**Телефон:** 8 (0642) 41-34-12, **факс:** 8 (0642) 41-31-60  
**E-mail:** [uni@snu.edu.ua](mailto:uni@snu.edu.ua)    **http:** [www.snu.edu.ua](http://www.snu.edu.ua)



