

Министерство сельского хозяйства Российской Федерации
Красноярский государственный аграрный университет

И.И. Головнёва, Е.В. Грачёва, О.В. Дёмина

ХИМИЯ

*Рекомендовано Сибирским региональным учебно-методическим
центром высшего профессионального образования для межвузовского
использования в качестве учебного пособия для самостоятельной работы
студентов I курса всех специальностей*

Красноярск 2008

ББК 24я 73

Г 61

Рецензенты:

Рубчевская Л.П., д-р. хим. наук, проф. СибГТУ

*Киселёв В.П., д-р техн. наук, доц., зав. кафедрой
химии-3 ИАС СФУ*

Г 61 Головнёва, И.И. Химия: учеб. пособие / И.И. Головнёва,
Е.В. Грачёва, О.В. Дёмина; Краснояр. гос. аграр. ун-т. – Красно-
ярск, 2008. – 268 с.

В пособии изложены современные представления о строении атомов, химической связи, общих закономерностях химических процессов, растворах, дисперсных системах, электрохимических процессах.

В разделе «Избранные вопросы химии» рассматриваются вопросы химии металлов и неметаллов, понятия о пестицидах, микроэлементах, инструментальных методах анализа веществ.

Предназначено для самостоятельной работы студентов
1-го курса всех специальностей.

ББК 24я 73

© Головнёва И.И., Грачёва Е.В.,
Дёмина О.В., 2008

© Красноярский государственный
аграрный университет, 2008

ВВЕДЕНИЕ

Химия – одна из важнейших фундаментальных естественных наук, изучающая вещества, их свойства и процессы превращения веществ, сопровождающиеся изменением состава и структуры.

Что такое металл, галоген, полимер, пластмассы? Чем обусловлена разница в свойствах веществ, почему идут химические реакции, что такое коррозия? Как сохранить чистоту природы; рек, озер, морей, лесов, атмосферы? Ответить на эти и многие другие вопросы без знания химии нельзя.

Особенно велико значение химии в технике, развитие которой немыслимо без понимания процессов превращения веществ. Глубокое знание законов химии и их применение позволяет как совершенствовать существующие, так и создавать новые процессы, машины, установки и приборы.

Мир завтрашнего дня – это химизированный мир. Знание химии (основных понятий, закономерностей и законов) необходимо для формирования современного специалиста.

Химия является общетеоретической дисциплиной. Она призвана дать студентам современное научное представление о веществе, как одном из видов материи, о путях, механизмах и способах превращения одних веществ в другие. Знание основных химических законов, владение техникой химических расчетов, понимание возможностей, представляемых химией, значительно ускоряет получение нужного результата в различных сферах инженерной и научной деятельности. Особенностью химии как дисциплины для студентов нехимических специальностей является то, что в небольшом по объему курсе необходимо иметь сведения практически из всех отраслей химии. Общая, неорганическая и аналитическая химия закладывает теоретические основы для многообразной и сложной картины химических явлений.

Цель дисциплины «Химия» – помочь студентам изучить материальный мир, законы его развития, химическую форму движения материи, познать законы его развития, освоить основные законы химии и основные закономерности протекания химических реакций.

1. ОСНОВНЫЕ ПОНЯТИЯ И ЗАКОНЫ ХИМИИ

Исторически при изучении состава, строения веществ и их химических превращений были сформулированы основные законы и понятия химии. К основополагающим обобщениям в химии относятся атомно-молекулярная теория, закон сохранения массы и энергии, периодический закон, стехиометрические законы и теория химического строения вещества.

1.1. Атомно-молекулярная теория

Атомно-молекулярные представления в химии впервые предложены великим русским учёным М.В.Ломоносовым, он по праву считается родоначальником научной химии. Основные положения его учения изложены в работе «Элементы математической химии» (1741) и ряде других.



Рис. 1.1. М.В. Ломоносов

М.В. Ломоносов чётко различал две ступени в строении вещества: элементы (в нашем понимании – атомы) и корпускулы (молекулы). В основе атомно-молекулярного учения лежит принцип дискретности (прерывности строения вещества: всякое вещество не является чем-то сплошным, а состоит из отдельных час-

тиц. Наименьшей частицей вещества, обладающей всеми его химическими свойствами, является молекула. В твёрдом (кристаллическом) состоянии из молекул построены только вещества, имеющие молекулярную структуру, например, органические вещества, большинство неметаллов. Большая часть неорганических веществ (различные соли, оксиды, алмаз, графит, металлы и пр.) состоит из атомов (атомная решётка кристалла) или ионов (ионная структура). В этих веществах носителем химических свойств является комбинация элементарных частиц (ионы или атомы), кристалл представляет собой гигантскую молекулу.

В состав молекулы входят атомы. Атом – мельчайшая, химически неделимая составная часть молекулы. Атомы химических элементов соединяются друг с другом в различных соотношениях, образуя молекулы новых веществ, следовательно, число возможных веществ безгранично, несмотря на то, что известных химических элементов 118.

1.2. Основные понятия химии

Простые и сложные вещества. Символы и обозначения. Одним из первых химиков, указавших на необходимость разделения веществ на простые и сложные, был Д.И. Менделеев. Простое (элементарное) вещество содержит атомы только одного элемента.

Химический элемент – это определённый вид атомов, имеющих одинаковый заряд ядра. Например, углерод может существовать в виде графита, алмаза. Это простые вещества, состоящие только из атомов одного элемента – углерода, т.е. химический элемент может существовать в виде нескольких простых веществ. Такое явление называется аллотропией. Другой пример, белый и красный фосфор – аллотропические модификации, каждая из которых простое вещество, состоящее из одного и того же химического элемента – фосфора.

Сложные вещества содержат атомы более одного элемента в своём составе.

В химии элементы обозначают символами, состоящими из первых букв латинских названий. Водород – H (Hydrogenium), железо – Fe (Ferrum) и т.д. Символ означает название элемента, атома. Массовое число, атомный номер, количество атомов и

ионный заряд элементов указывают посредством четырёх индексов вокруг символа:

- 1) левый верхний индекс – атомная масса;
- 2) левый нижний индекс – атомный номер;
- 3) правый нижний индекс – количество атомов в молекуле;
- 4) правый верхний индекс – ионный заряд.

Ионный заряд нужно указывать так: A^{n+} , а не A^{+n} . Например: ${}_{16}^{32}\text{S}_2^{2-}$ – это ионизированная молекула с отрицательным зарядом 2, состоящая из двух атомов серы, каждый из которых имеет атомный номер 16 и атомную массу 32.

Относительные атомные и молекулярные массы. Количество вещества (моль). Массы атомов являются очень малыми величинами. Так, масса атома водорода составляет $1,674 \cdot 10^{-27}$ кг, кислорода – $2,667 \cdot 10^{-26}$ кг, углерода – $19,93 \cdot 10^{-27}$ кг. Массы атомов, которые выражены в обычных единицах массы (кг или г), называются *абсолютными атомными массами* и обозначаются символом m_a . Для удобства в химии применяют не абсолютные значения атомных масс, а относительные величины. *За единицу относительных атомных масс с 1961г. принята атомная единица массы (сокращённо а.е.м.), представляющая собой 1/12 часть абсолютной массы атома углерода, т.е. изотопа углерода ^{12}C .* Зная абсолютную массу атома углерода, можно выразить атомную единицу массы в кг:

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

Относительной атомной массой элемента (сокращенно – атомной массой) называют отношение средней массы атома при его природном изотопном составе к 1/12 массы атома изотопа углерода ^{12}C . Относительная атомная масса – величина безразмерная и обозначается символом A_r , (индекс r – начальная буква английского слова relative – относительный). Значения A_r приведены в периодической системе элементов Д.И. Менделеева.

Относительные атомные массы элементов, как и любые относительные величины, являются *безразмерными*.

Например:

$$A_r(\text{H}) = \frac{m_a(\text{H})}{1 \text{ а.е.м.}} = \frac{1,674 \cdot 10^{-27} \text{ кг}}{1,66 \cdot 10^{-27} \text{ кг}} = 1,0079, \text{ или округленно } 1,$$

$$A_r(\text{O}) = \frac{m_a(\text{O})}{1 \text{ а.е.м.}} = \frac{26,67 \cdot 10^{-27} \text{ кг}}{1,66 \cdot 10^{-27} \text{ кг}} = 15,9994,$$

или округленно 16.

Введем понятие относительной молекулярной массы. *Относительная молекулярная масса вещества M_r – это число, которое показывает, во сколько раз абсолютная масса молекулы данного вещества больше 1/12 части абсолютной массы атома углерода.*

Относительная молекулярная масса численно равна сумме относительных атомных масс всех элементов, входящих в состав молекулы вещества с учетом их количества. Например, $M_r(\text{H}_2\text{O})$ будет слагаться из атомных масс водорода и кислорода:

$$2A_r(\text{H}) = 2 \cdot 1,00799 = 2,01594,$$

$$A_r(\text{O}) = 1 \cdot 15,9994 = 15,9994.$$

$$M_r(\text{H}_2\text{O}) = 18,01534.$$

Следовательно, молекулярная масса воды равна 18,01534 или округленно 18. Относительная молекулярная масса, как и относительная атомная масса, величина безразмерная.

Наряду с массой и объемом в химических расчетах часто используют количество вещества, пропорциональное числу содержащихся в веществе структурных единиц (элементарных частиц). При этом в каждом случае указывают, какие именно структурные единицы (молекулы, атомы, ионы и т.д.) имеются в виду. В международной системе единиц (СИ) за единицу количества вещества принят моль. Эта единица измерения входит в число семи основных физических величин СИ.

Моль – это количество вещества, содержащее столько молекул, атомов, ионов, электронов или других структурных единиц, сколько атомов содержится в 0,012 кг изотопа углерода ^{12}C .

Например, для водорода следует различать: моль молекул H_2 , моль атомов H , моль ионов H^+ .

Зная массу атома углерода ^{12}C ($1,993 \cdot 10^{-26}$ кг), можно вычислить число атомов N_A в 0,012 кг углерода:

$$N_A = \frac{0,012 \text{ кг / моль}}{1,993 \cdot 10^{-26} \text{ кг}} = 6,02 \cdot 10^{23}.$$

Число частиц в моле любого вещества одно и то же. Оно равно $6,02 \cdot 10^{23}$ и называется постоянной Авогадро (обозначается N_A). Очевидно, в 2 молях углерода содержится $2N_A = 2 \cdot 6,02 \cdot 10^{23}$ атомов, в 3 молях – $3N_A$ атомов и т.д.

Масса вещества, взятого в количестве 1 моль, называется *молярной (мольной) массой*. Ее выражают в кг/моль или г/моль и обозначают M .

Молярная масса вещества в г/моль численно равна его относительной молекулярной (атомной) массе. Например, относительные молекулярные массы O_2 и H_2O соответственно равны 32 и 18, а их молярные массы составят 32 и 18 г/моль.

Для углерода C и железа Fe относительные атомные массы A_r соответственно равны 12 и 56, а их молярные массы M_r – 12 и 56 г/моль.

Валентность, степень окисления. Валентность химического элемента – это его способность к образованию химических связей. Она определяется электронной конфигурацией атомов элементов и в первом приближении количественной мерой валентности может служить число неспаренных электронов. Например, кислород (электронная формула атома O $1s^2 2s^2 2p^4$) имеет на $2p$ – атомных орбиталях 2 неспаренных p -электрона и является 2-валентным. Азот (электронная формула N $1s^2 2s^2 2p^3$) является 3-валентным. Соответственно эти элементы образуют соединения H_2O и NH_3 .

Степень окисления – понятие формальное. Это условный заряд атома в соединении, вычисленный исходя из предположения, что вещество состоит только из ионов. Можно сказать и иначе: степень окисления – электрический заряд, который возник бы на атоме, если бы электронные пары, которыми он связан с другими атомами в соединении, были смещены к более электро-

отрицательным атомам, а электронные пары, принадлежащие одинаковым атомам, были между ними поделены поровну.

Следовательно, степень окисления выражает величину электрического заряда (в единицах заряда электрона) и основывается на предположении о принадлежности электронов каждой связи в молекуле или ионе более электроотрицательным атомам.

Степень окисления фосфора X_P в нижеприведённых кислотах при степени окисления кислорода -2 , водорода $+1$ и электронной нейтральности всей молекулы соответственно определяется:

$$H_3PO_2 \quad 3(+1) + 2(-2) + X_P = 0, \quad X_P = +1.$$

$$H_3PO_3 \quad 3(+1) + 3(-2) + X_P = 0, \quad X_P = +3.$$

$$H_3PO_4 \quad 3(+1) + 4(-2) + X_P = 0, \quad X_P = +5.$$

Таким образом, валентность фосфора в кислотах одинакова и равна пяти, а степень окисления разная: 1, 3 и 5.

1.3. Закон сохранения массы и энергии

В 1748 г. М.В. Ломоносов высказал теоретически, а затем в 1756 г. экспериментально обосновал закон сохранения массы веществ, который в настоящее время формулируется так: *масса веществ, вступающих в химическую реакцию, равна массе веществ, образующихся в результате реакции.*

Позже французский химик Лавуазье, изучив некоторые реакции окисления металлов, пришёл к тем же выводам, что и Ломоносов, и независимо от него сформулировал этот закон в 1789 г.

С точки зрения атомно-молекулярного учения суть закона сохранения массы веществ заключается в том, что при химических реакциях атомы не исчезают и не возникают из ничего – их количество остаётся неизменным до и после реакции. Поскольку атомы имеют постоянную массу и их количество в результате реакции не изменяется, то масса веществ до и после реакции остаётся постоянной.

Преобразования веществ почти всегда сопровождаются поглощением или выделением энергии. При этом изменяются массы ядер атомов элементов, следовательно, можно сказать, что в природе существует один общий закон – закон сохранения массы и энергии.

В 1905 г. А. Эйнштейн предложил формулу

$$E = mc^2,$$

где E – энергия; m – масса; c – скорость света в вакууме, равная $3 \cdot 10^8$ м/с.

Современная формулировка закона сохранения массы и энергии такова: *в изолированной системе сумма масс и энергий постоянна.*

Часто неправильно интерпретируют закон взаимосвязи массы и энергии, утверждая, что масса превращается в энергию. Масса является свойством материи, мерой её инерции так же, как и энергия – мера её движения. И поэтому масса и энергия неотделимы от материи, но они не эквивалентны и не превращаются друг в друга.

Итак, закон сохранения массы веществ и энергии – это две стороны единого закона природы: вечности материи и её движения.

1.4. Периодический закон

Важнейшая задача химии заключается в изучении свойств элементов, в выявлении общих закономерностей их химического взаимодействия. Самое крупное научное обобщение в решении этой проблемы сделал Д.И. Менделеев, открывший в 1861г. периодический закон и табличное его выражение – периодическую систему элементов. Вследствие этого величайшего открытия стало возможным химическое предвидение, предсказание свойств новых химических элементов и соединений.

Периодическая система Менделеева является естественной систематикой атомов химических элементов. Учение о строении атомов вскрыло физический смысл периодического закона.

Оказалось, что периодичность изменения свойств элементов и их соединений зависит от повторяющейся сходной структуры электронной оболочки их атомов. Химические и некоторые физические свойства являются функцией строения электронной оболочки, особенно её наружных слоёв.

Периодический закон и периодическая система непрерывно развиваются и уточняются. Доказательством этому служит современная формулировка периодического закона: *свойства элементов, а также формы и свойства их соединений находятся в периодической зависимости от величины заряда ядер их ато-*

мов. Таким образом, положительный заряд ядра (а не атомный вес по Менделееву) оказался более точным аргументом, от которого зависят свойства элементов и их соединений.

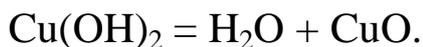
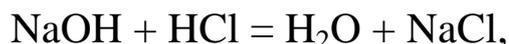
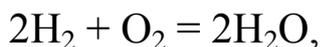
1.5. Стехиометрические законы

Стехиометрия – раздел химии, в котором рассматриваются массовые и объемные соотношения между реагирующими веществами. В переводе с греческого “стехиометрия” обозначает “составная часть” и “измерять”.

Основу стехиометрии составляют стехиометрические законы: сохранения массы и энергии веществ, постоянства состава, эквивалентов, кратных отношений, объемных отношений, закон Авогадро. Эти законы основаны на фундаментальных законах, они являются количественным выражением атомно-молекулярной теории, закона сохранения массы и энергии.

Закон постоянства состава. Всякое чистое вещество, независимо от способа его получения, всегда имеет постоянный качественный и количественный состав – такова формулировка закона постоянства состава (Пруст Ж.Л., 1801.).

Рассмотрим в качестве примера воду: она содержит кислород и водород. По массе в воде содержится водорода 11,19%, кислорода 88,81%. Воду можно получить различными способами:



Во всех случаях вода, независимо от способа получения, имеет приведенный выше состав.

Последующее развитие химии показало, что существуют соединения как постоянного, так и переменного состава. По предложению академика Н.С. Курнакова первые называли дальтонидами (в память английского физика и химика Дальтона), вторые – бертоллидами (в память французского химика Бертолле). Состав дальтонидов можно представить в виде простых формул с целочисленными стехиометрическими индексами, например, H_2O , HCl , CH_4 , C_6H_6 .

У бертоллидов состав выражается дробными стехиометрическими индексами. Так, оксид титана (II) TiO в действитель-

сти имеет состав от $\text{TiO}_{0,7}$ до $\text{TiO}_{1,3}$, в составе TiO_2 изменяется от $\text{TiO}_{1,9}$ до $\text{TiO}_{2,0}$ (в зависимости от условий синтеза). Бертоллиды распространены среди оксидов, гидридов, сульфидов, нитридов, карбидов, силицидов и других кристаллических неорганических соединений.

В связи с этим в современную формулировку закона постоянства состава следует внести уточнение. Состав соединений молекулярной структуры является постоянным независимо от способов получения. Состав же соединений с кристаллической структурой зависит от условий получения (например, состав оксида титана (II) – от температуры и давления кислорода, применяемого при их синтезе).

Надо учитывать изотопный состав элементов: обычная вода, например, содержит 11,19% водорода, а тяжелая вода – 20% дейтерия.

Закон эквивалентов. Элементы взаимодействуют друг с другом в строго определенных количественных соотношениях. Это следует из закона постоянства состава.

Одновременно с установлением этого закона Дальтоном было введено понятие эквивалента. *Химическим эквивалентом вещества называется его реальная или условная частица, которая эквивалентна одному катиону водорода в кислотно-основных или ионообменных реакциях или одному электрону в окислительно-восстановительных реакциях.*

Так, в соединениях HCl и NaH один ион водорода соединяется с 1 атомом хлора и с 1 атомом натрия. Эквиваленты хлора и натрия равны 1.

За единицу количества вещества, в котором частицами являются эквиваленты, принят моль. Молярная масса эквивалента вещества обозначается $M_{\text{Э}}$ и выражается в г/моль. В примере молярные массы эквивалентов хлора и натрия численно равны их атомным массам: соответственно 35,453 и 22,9898 г/моль.

В отличие от атомной или молекулярной масс химический эквивалент не является постоянной величиной, он зависит от валентности (степени окисления). Постоянные значения эквивалентов могут быть только у элементов с постоянной валентностью (степенью окисления) элемента.

Эквивалентом соединения называется такое его количество, которое в данной реакции взаимодействует с одним ионом водорода или одним эквивалентом другого вещества.

Для вычисления молярных масс эквивалентов сложных веществ можно пользоваться следующими формулами:

$$M_{\text{Э,оксида}} = \frac{M_{\text{оксида}}}{\text{Число атомов элемента} \cdot \text{степень окисления (валентность) элемента}},$$

или

$$M_{\text{Э,оксида}} = M_{\text{Э элемента}} + M_{\text{Э кислорода}},$$

$$M_{\text{Э,кислоты}} = \frac{M_{\text{кислоты}}}{\text{Основность кислоты}},$$

$$M_{\text{Э,основания}} = \frac{M_{\text{основания}}}{\text{Кислотность основания}},$$

$$M_{\text{Э,соли}} = \frac{M_{\text{соли}}}{\text{Число атомов металла} \cdot \text{степень окисления (валентность) металла}},$$

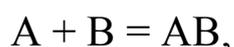
где M – молярная масса соединений.

Основность кислоты равна количеству ионов водорода H^+ в молекуле кислоты, способных замещаться на металл.

Кислотность основания равна количеству гидроксид-ионов OH^- в молекуле основания, способных замещаться на кислотные остатки.

На основании понятия эквивалента был сформулирован закон эквивалентов (Рихтер М., 1792): *массы реагирующих и образующихся веществ относятся между собой как молярные массы эквивалентов (объемов) этих веществ.*

Для реакции:



$$\frac{m_A}{m_B} = \frac{M_{\text{ЭA}}}{M_{\text{ЭB}}},$$

где m_A и m_B – массы веществ А и В; $M_{\text{ЭA}}$ и $M_{\text{ЭB}}$ – молярные массы эквивалентов веществ А и В.

При решении некоторых задач целесообразно пользоваться значениями эквивалентного объема.

Эквивалентным объемом называется объем, занимаемый при данных условиях 1 эквивалентом вещества.

Если одно из реагирующих веществ находится в твердом состоянии, а другое – газообразном, то закон эквивалентов можно представить формулой

$$\frac{m}{V} = \frac{M_{\text{Э}}}{V_{\text{Э}}},$$

где m – масса твердого вещества; $M_{\text{Э}}$ – его молярная масса эквивалента; V – объем газообразного вещества; $V_{\text{Э}}$ – его молярный объем эквивалента (объем одного эквивалента).

$$V_{\text{Э,Н}} = 11,2 \text{ л/моль}; V_{\text{Э,О}} = 5,6 \text{ л/моль}.$$

Закон кратных отношений. Если два элемента образуют несколько соединений, то массы одного из элементов в разных соединениях относятся между собой как целые числа.

Например, азот и кислород дают пять оксидов N_2O , NO , N_2O_3 , NO_2 , N_2O_5 . Массовое количество кислорода, приходящееся на одно и то же массовое количество азота, относятся как целые числа 1:2:3:4:5.

Следовательно, одинаковое число атомов азота в молекулах разных оксидов связано с различным числом атомов кислорода.

Закон, открытый Дальтоном в 1803 г., подтвердил атомистические представления. Наименьшее количество элемента, вступающее в соединение – это атом. В соединение может вступить только целое число атомов. Из закона кратных отношений следует:

1. Состав веществ (дальтонинов) меняется скачком, так как в соединения вступают целые числа атомов.

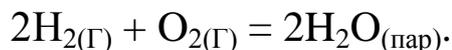
2. Количество переходит в качество – это, по выражению Ф. Энгельса, “всеобщий закон развития природы, общества и мышления”. Энгельс дал такое определение химии: “Химию можно назвать наукой о качественных изменениях тел, происходящих под влиянием изменений количественного состава”.

Закон простых объемных отношений (закон Гей-Люссака, 1808 г.).

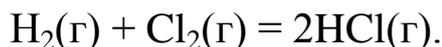
При одинаковых физических условиях (давлении и температуре) объемы реагирующих газов и газообразных продуктов ре-

акции относятся между собой как небольшие целые числа (коэффициенты химических уравнений).

Например, при взаимодействии двух объемов водорода и одного объема кислорода образуется два объема водяного пара:

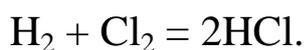


Или 1 л водорода соединяется с 1 л хлора, образуя 2 л хлороводорода (объем отношения 1:1:2):



На этом законе основаны методы часто применяемого газового анализа.

Закон Авогадро. Для объяснения простых соотношений между объемами реагирующих газов итальянский ученый Амедео Авогадро в 1811 г. высказал гипотезу, которая впоследствии была подтверждена опытными данными и стала называться законом Авогадро. *В равных объемах любых газов при одинаковых физических условиях (давлении и температуре) содержится одинаковое число молекул.* Авогадро предположил, что молекулы простых газов состоят из двух одинаковых атомов. При соединении водорода с хлором их молекулы распадаются на атомы, которые образуют молекулы хлороводорода. Но поскольку из одной молекулы водорода и одной молекулы хлора образуется две молекулы хлороводорода, то и объем последнего должен быть равен сумме объемов исходных газов, т.е.



Таким образом, объемные отношения легко объясняются, если исходить из представления о двухатомности молекул простых газов (H_2 , Cl_2 , N_2 , O_2 и др.). В химических уравнениях коэффициенты перед формулами газообразных веществ указывают на объемы реагирующих газов.

Из закона Авогадро вытекают два следствия, сформулированные в 1855 г. Жераром:

1. *Один моль любого газа при нормальных условиях, т.е. при $T = 273,15 \text{ К}$ и $P = 101325 \text{ Па}$, занимает один и тот же объем, равный 22,4 л. Этот объем называется молярным (мольным) объемом газа: $V = 22,4 \text{ л/моль} = 22,4 \text{ м}^3/\text{кмоль}$.*

Поскольку в одном моле любого вещества содержится $6,02 \cdot 10^{23}$ молекул, то в 22,4 л любого газа при нормальных условиях содержится $6,02 \cdot 10^{23}$ молекул (число Авогадро N_A).

При помощи числа Авогадро можно вычислить абсолютную массу атомов и молекул. Для этого нужно мольную массу атомов или молекул (атомную или молярную массу) разделить на число Авогадро.

2. Молярная масса (значит, и относительная молекулярная масса M_r) вещества в газообразном состоянии равна его удвоенной плотности по водороду (точнее 2,0158 плотности):

$$M = 2D_{H_2},$$

где M – молярная масса газа; D_{H_2} – плотность газа по водороду, которую можно определить простым физическим экспериментом:

$$D_{H_2} = \frac{\rho}{\rho_{H_2}} \quad (\rho - \text{плотность газа}).$$

Часто плотность газа определяется по отношению к воздуху $D_{\text{возд}}$. Воздух является смесью газов, его средняя молярная масса равна 29 кг/кмоль. Молярная масса газа по воздуху $M = 29 D_{\text{возд}}$.

Определение молярных масс показало, что молекулы простых газов состоят из двух атомов, а каждая молекула инертных газов – из одного атома (He, Ne, Ar, Kr, Xe, Rn). Для инертных газов понятия атома и молекулы равнозначны. Однако молекулы некоторых простых веществ могут иметь три и более атомов, например, озона O_3 , фосфора P_4 , паров серы при невысоких температурах S_8 .

Уравнение Менделеева-Клапейрона. Уравнение Менделеева-Клапейрона (уравнение состояния идеального газа) связывает массу (m , кг) и температуру (T), давление (P , Па) и объем (V , m^3) газа с его мольной массой (M , кг/моль):

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

где R – универсальная газовая постоянная, равная 8,31 Дж/моль·К.

Зная массу любого объема газа при какой-то конкретной температуре и давлении, можно вычислить его молекулярную массу, определив численно равную ей мольную массу вещества по уравнению Менделеева-Клапейрона:

$$M = \frac{mRT}{pV}.$$

Контрольные вопросы и задачи

1. Назвать известные формы существования материи.
2. Назвать основные положения атомно-молекулярной теории.
3. Сформулировать закон сохранения массы и энергии.
4. Назвать основные положения теории химического строения вещества.
5. Дать современную формулировку периодического закона.
6. Сформулировать закон постоянства состава.
7. Как называются соединения переменного и постоянного состава?
8. Дать понятие химического эквивалента, привести примеры.
9. Как определяется химический эквивалент оксида, кислоты, основания, соли? Привести примеры.
10. Что такое эквивалентный объём?
11. Сформулировать закон эквивалентов.
12. Сформулировать закон кратных отношений.
13. Сформулировать закон простых объёмных отношений.
14. Сформулировать закон Авогадро и его следствие.
15. Написать уравнение Менделеева-Клапейрона и объяснить его смысл.
16. Дать понятие вещества. Что такое химический элемент? Сколько их известно?
17. Что называется относительной атомной массой? Указать относительные атомные массы H, Al, Zr.
18. Что называется относительной молекулярной массой? Вычислить молекулярные массы хлора, аммиака, этана.
19. Что такое молекулярный объём газа? Какова его размерность?

2. СТРОЕНИЕ АТОМА И ПЕРИОДИЧЕСКАЯ СИСТЕМА ЭЛЕМЕНТОВ Д.И. МЕНДЕЛЕЕВА

2.1. Модели строения атома

Открытие радиоактивности А. Беккерелем в 1896 г., электрона Дж. Дж. Томсоном в 1897 г. и последующие исследования привели к установлению сложного строения атома.

Опыты Э. Резерфорда – рассеивание потока α -частиц (ядра гелия) при прохождении через золотую фольгу, – доказавшие существование ядра в атоме, позволили ему предложить планетарную модель строения атома.

Модель атома Э. Резерфорда (1911 г.).

1. Атом состоит из положительно заряженного ядра и отрицательно заряженной оболочки, образованной вращающимися вокруг ядра электронами.

2. Ядро имеет малый размер и содержит основную массу атома.

3. Число электронов в атоме равно положительному заряду ядра атома.

Диаметр электронной оболочки – около 10^{-2} см. Диаметр ядра – около 10^{-12} – 10^{-13} см. Атом электронейтрален: суммарный заряд электронов в атоме равен заряду его ядра (числу протонов в ядре), который численно равен порядковому номеру элемента в периодической системе (правило Г. Мозли).

Эта модель позволила объяснить многие свойства атома. Вместе с тем она имела и ряд противоречий.

1. Движущийся электрон должен потерять свою энергию и упасть на ядро, т.е. атом должен быть неустойчив. На самом деле он устойчив.

2. Движущийся электрон, непрерывно теряющий свою энергию в процессе движения, должен давать сплошные атомные спектры излучения. На самом деле спектры являются линейчатыми или дискретными, т.е. состоят из отдельных полос.

Таким образом, модель Резерфорда оказалась во многом не соответствующей действительности. При всем этом она положена в основу современной модели атома.

Противоречия этой модели были объяснены Н. Бором в 1913 г. Она базировалась на квантовой теории света, предложенной М. Планком в 1890 г., и на законах классической механики.

Постулат М. Планка.

Лучистая энергия испускается и поглощается телами дискретно, т.е. отдельными порциями – квантами.

Принцип А. Эйнштейна (1905).

Световая электромагнитная (лучистая) энергия существует только в форме квантов (фотонов).

В последующие годы было установлено что: *фотон света обладает двойственной, корпускулярно-волновой природой. Это означает, что он является частицей (корпускулой), так как производит давление, не способен дробиться, может выбивать электрон из атома элемента.*

В то же время он является волной, на что указывает волновой характер распространения света и его волновые свойства: *интерференция и дифракция. Фотон не имеет точного положения в пространстве.*

Двойственная корпускулярно-волновая природа фотона описывается следующими уравнениями:

1. Энергия фотона как частицы связана с его массой (m) уравнением Эйнштейна:

$$E = mc^2, \quad (2.1)$$

где c – скорость света.

Энергия фотона как волны может быть рассчитана по уравнению Планка, учитывающему частоту световой электромагнитной волны (ν):

$$E = h\nu, \quad (2.2)$$

где h - константа Планка. $h = 6,626 \cdot 10^{-34}$ Дж · с.

Эти представления, а также установленный факт дискретности энергии электрона в атоме (Дж. Франк, Г. Герц, 1912) позволили Бору предложить свою модель атома, получившую название квантовой модели строения атома.

Модель атома Н. Бора (1913).

1. В центре атома находится положительно заряженное ядро.

2. Вокруг ядра вращаются электроны по определенным стационарным орбитам.

3. Двигаясь по своей орбите, электрон не излучает (и не поглощает) электромагнитную энергию.

4. Излучение (или поглощение) энергии происходит при скачкообразном переходе электрона с одной орбиты на другую с испусканием (поглощением) кванта света, энергия которого равна разности энергий электрона в начальном и конечном состоянии.

$$\Delta E = h\nu,$$

где ΔE – разность энергий в начальном (основном) и конечном (возбужденном) состояниях электрона (соответствующих электронным подуровням); h – константа Планка; ν – частота световой электромагнитной волны.

Предложенная модель строения атома позволила Бору описать поведение электрона в атоме водорода и предсказать полный спектр его излучения (поглощения). Вместе с тем она содержала и ряд противоречий:

1. Постулаты Бора противоречили законам механики, но сами законы использовались при расчетах.

2. Не объяснялся способ перехода электрона с одной орбиты на другую и его промежуточное состояние в процессе перехода.

3. Не объяснялась различная интенсивность линий атомных спектров.

Данная модель была шагом вперед по сравнению с моделью Резерфорда, но и она была несовершенна, так как механически переносила представления макромира в микромир.

Сегодня для описания явлений микромира служит квантовая механика. Рассмотрим ее основные принципы, положенные в основу современной модели строения атома.

2.2. Современное представление о состоянии электрона в атоме

Дальнейшее развитие теории строения атома связано с квантовой механикой. Корпускулярные свойства фотона выражены уравнением (2.1). Волновые свойства через уравнение (2.2). Из уравнений Эйнштейна (2.1) и Планка (2.2) следует:

$$mc^2 = \frac{h \cdot c}{\lambda}, \quad \text{где } v = \frac{c}{\lambda}, \lambda - \text{длина волны}, \quad (2.3)$$

откуда

$$\lambda = \frac{h}{mc}. \quad (2.4)$$

Поскольку произведение массы тела на его скорость называется импульсом (p), то последнее уравнение можно записать в следующем виде:

$$\lambda = \frac{h}{p}. \quad (2.5)$$

В 1924 г. Луи де Бройль, используя уравнения Эйнштейна и Планка, предположил наличие корпускулярно-волновой двойственности у электрона, что отражено в уравнении де Бройля:

$$\lambda = \frac{h}{mv}, \quad (2.6)$$

где v – скорость любой движущейся микрочастицы.

Это предположение подтверждено экспериментально, было обнаружено, что электроны обладают дифракцией и интерференцией.

В 1925 г. Шредингер предположил, что состояние электрона в атоме описывается уравнением стоячей электромагнитной волны. Подставив в него значение λ из уравнения Луи де Бройля (2.6), он получил уравнение, связывающее энергию электрона с пространственными координатами и так называемой волновой функцией ψ , которая в этом уравнении соответствует амплитуде трехмерного волнового процесса. Уравнение Шредингера имеет вид

$$H\psi = \left[-\frac{h^2}{8\pi^2 m} \left(\frac{\partial^2 \psi}{dx^2} + \frac{\partial^2 \psi}{dy^2} + \frac{\partial^2 \psi}{dz^2} \right) - \frac{e^2}{z} \right] \psi = E\psi, \quad (2.7)$$

где H – гамильтониан системы, который показывает, какие операции следует выполнить с волновой функцией; E – полная энергия электрона для любого заданного значения волновой функции

ψ , dx , dy , dz – изменение координат положения электрона в пространстве.

Упрощенная форма уравнения Шредингера имеет вид

$$H\psi = E\psi.$$

Следует отметить:

1. Уравнение имеет решение при некоторых определенных значениях энергии электрона. Квантовый характер поведения электрона в атоме является следствием решения уравнения, использующего волновые характеристики движения электрона.

2. Решения уравнения дают вероятность нахождения электрона в той или иной точке пространства вокруг ядра атома и никак не связывают эту вероятность с траекторией движения электрона.

В это же время Гейзенберг предложил *принцип неопределенности*: *нельзя с одинаковой точностью определить координату частицы (Δx) и ее импульс ($\Delta(mv_x)$), то есть нельзя точно указать положение электрона в каждый момент времени, можно лишь говорить о вероятности его пребывания около ядра, которая пропорциональна квадрату абсолютного значения волновой функции $|\Psi|^2$.*

$$\Delta x \cdot \Delta(mv_x) \geq \frac{h}{2\pi}. \quad (2.8)$$

Часто говорят об электроны, как о размытом в пространстве облаке отрицательного заряда, хотя физически эта модель несовершенна.

2.3. Квантовые числа и электронные формулы атомов

Электрон в атоме представляет собой трехмерную колеблющуюся систему, которой соответствует трехмерная стоячая волна. Для этого случая уравнение имеет решение при определенных значениях трех так называемых квантовых чисел. Между кинетической энергией электрона (E) и главным квантовым числом (n) существует взаимосвязь

$$E = \frac{h^2 \cdot n^2}{8mr^2}, \quad (2.9)$$

где r – радиус атома; m – масса электрона; h – постоянная Планка.

Состояние электрона, характеризующееся определенным значением главного квантового числа, принято называть энергетическим уровнем электрона в атоме. Электронное облако увеличивается с ростом энергии электрона, т.е. с ростом значения главного квантового числа. Обычно говорят об электронных слоях или электронных оболочках, отвечающих определенным значениям главного квантового числа. *Главное квантовое число принимает численные значения 1, 2, 3 до ∞ и характеризует энергию электрона на энергетическом уровне. Каждый энергетический уровень обозначается заглавной буквой латинского алфавита (табл. 2.1) и соответствует номеру периода в периодической таблице Д.И. Менделеева.*

Таблица 2.1 – Значения главного квантового числа

n	1	2	3	4	5	6	7
Обозначение	K	L	M	N	O	P	Q

В многоэлектронных атомах энергия электрона зависит и от главного, и от орбитального (l) квантовых чисел. Поэтому состояния электрона с разными l называют энергетическими подуровнями электрона в атоме.

Энергия электрона на энергетическом подуровне и форма электронного облака определяется орбитальным квантовым числом l , которое также называют азимутальным, или побочным. При данном значении n оно принимает целочисленные значения от 0 до $(n - 1)$:

$$n = 1; l = 0.$$

$$n = 2; l = 0; 1.$$

$$n = 3; l = 0, 1, 2.$$

Таким образом, данному значению n соответствует $n - 1$ орбитальных квантовых чисел.

Физический смысл орбитального квантового числа состоит в том, что оно определяет значение орбитального момента коли-

чества движения электрона, а эта величина является квантованной характеристикой состояния электрона в атоме.

Подуровням присвоены буквенные обозначения в соответствии со значениями орбитальных квантовых чисел (табл. 2.2).

Таблица 2.2 – Значения орбитального квантового числа

l	0	1	2	3
Обозначение	s	p	d	f

Обычно говорят об s-, p-, d-, f-подуровнях и соответственно об s-, p-, d-, f-электронах.

При записи цифрой указывается главное квантовое число, а затем буквой – орбитальное квантовое число. Например, 2p означает, что у электрона $n = 2, l = 1$; 3d означает, что $n = 3, l = 2$.

Электронное облако не имеет четко очерченных границ в пространстве. Можно говорить лишь о его плотности в каждой точке пространства, и она определяется квадратом абсолютного значения волновой функции $|\Psi|^2$. Обычно проводят граничную поверхность, которая заключает 90% заряда и массы электрона.

Граничная поверхность s-электрона представляет собой сферу, для p-, d-облаков – форма гантелей, или объемных восьмерок, расположенных вдоль каждой из координатных осей. Для d-электронов четыре облака имеют форму четырехлопастных лепестков, пятое имеет форму восьмерки с пояском по центру.

Из уравнения Шредингера (2.7) следует, что ориентация облака в пространстве не может быть произвольной и определяется значением магнитного квантового числа m_l , которое принимает значения $m_l = -l, 0, +l$ и определяет количество ориентаций электронных облаков в пространстве. Например, $l = 0, m_l = 0$; $l = 1, m_l = -1, 0, 1$; $l = 2, m_l = -2, -1, 0, 1, 2$ и т. д. В общем случае число значений m_l равно $(2l + 1)$.

m_l получило название магнитного квантового числа, так как его значения зависят от взаимодействия магнитного поля, создаваемого электроном, с внешним магнитным полем. Если внешнее магнитное поле отсутствует, то энергия электронов в атоме не зависит от значения m_l .

Состояние электрона в атоме, характеризующееся определенными значениями трех квантовых чисел или, иными словами, определенной энергией, формой и ориентацией электронного облака в пространстве, получило название атомной электронной орбитали (s-, p-, d-, f-...).

Значение m_l при данном l соответствует количеству электронных облаков, т. е. на s подуровне одно облако сферической формы ($l = 0, m_l = 0$). Любые его расположения в пространстве идентичны.

Для p-облаков ($l = 1, m_l = -1, 0, +1$) возможны три способа расположения в пространстве вдоль координатных осей.

На d-подуровне ($l = 2, m_l = -2, -1, 0, +1, +2$) существует пять облаков. Три из них расположены между осями координат и обозначаются d_{xy}, d_{yz}, d_{xz} , четвертое направлено вдоль осей x–y и обозначается $d_{x^2-y^2}$, пятое – вдоль оси z и обозначается d_z^2 .

Исследования атомных спектров показали, что есть четвертое число, которое характеризует электрон, хотя и не связано с его движением вокруг сферы. Это число называли *спиновое квантовое число* и обозначили буквой m_s . Данное число характеризует вращение электрона вокруг собственной оси и принимает значения $+1/2$ или $-1/2$ ($m_s = \pm 1/2$).

Квантовые числа n, l, m_l, m_s полностью определяют состояние электрона в атоме.

В многоэлектронных атомах на каждый электрон действуют остальные электроны, при этом электронные облака отдельных электронов как бы сливаются в общее многоэлектронное облако.

По энергетическим подуровням происходит возрастание энергии в следующем порядке:

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

Для определения состояния электрона в атоме используется *принцип запрета Паули*: в атоме не может быть двух электронов, у которых все четыре квантовых числа были бы одинаковы. Это значит, что каждая атомная орбиталь с определенными значениями n, l, m_l может быть занята не более, чем двумя электро-

нами, спины которых противоположны по знаку. Такие электроны называют спаренными.

Следствия из принципа Паули:

1. Максимальное число электронов на подуровне равно $2(2l + 1)$.
2. Максимальное число электронов на энергетическом уровне равно $2n^2$.

Орбиталь обычно обозначают в виде квадрата \square , внутри которого изображают стрелками электроны с разными значениями спинового квантового числа ($\uparrow\downarrow$). Число орбиталей на подуровне равно количеству магнитных квантовых чисел. В некоторых случаях используются обозначения в виде символов. Например, для водорода $1s^1$, для гелия $1s^2$, для лития $1s^2 2s^1$, для бериллия $1s^2 2s^2$, для бора $1s^2 2s^2 2p^1$. На p-подуровне имеется три орбитали $\square\square\square$. Первая ячейка заполняется одним электроном у атома бора, у углерода $1s^2 2s^2 2p^2$ на p-подуровне имеется два p-электрона. В этом случае второй p-электрон займет вторую орбиталь. Такой порядок заполнения определяет *правило Гунда*. Оно гласит: *устойчивому состоянию атома соответствует такое распределение электронов в пределах энергетического подуровня, при котором абсолютное значение суммарного спина атома максимально*. У следующего после углерода азота электрон заполняет третью свободную орбиталь, т.е. электронная формула для азота будет $1s^2 2s^2 2p^3$. Для последующих p-элементов пойдет заполнение каждой p-орбитали вторым электроном с противоположным спином

Приведенный выше порядок заполнения подуровней определяется двумя правилами В. М. Клечковского.

Первое правило гласит: при увеличении заряда ядра атома последовательное заполнение электронных орбиталей происходит от орбиталей с меньшим значением суммы главного и орбитального квантовых чисел ($n + l$) к орбиталям с большим значением этой суммы.

Осложнений не возникает до подуровня 3d.

Для 3d-подуровня $n = 3$, $l = 2$, $(n + l) = 5$, для 4s-подуровня $n = 4$, $l = 0$, $(n + l) = 4$, поэтому будет заполняться сначала 4s, а затем 3d. Для скандия ($Z = 21$):

$$3d; (n + l) = 5,$$

$$4p; (n + l) = 5,$$

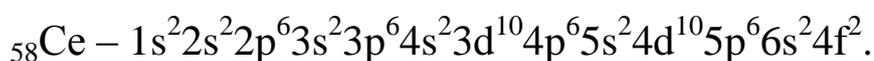
$$5s; (n + l) = 5.$$

При одинаковых величинах суммы $(n + l)$ энергия электрона тем выше, чем больше значение главного квантового числа. В этом случае порядок заполнения определяет *второе правило Клечковского*: при одинаковых значениях $(n + l)$ заполнение орбиталей происходит последовательно в направлении возрастания главного квантового числа. Таким образом, у скандия начинается заполняться подуровень 3d. У цинка заполнение 3d завершается. Эти элементы называются d-элементами, или переходными элементами. Особенность заполнения этих оболочек в том, что при переходе к каждому последующему элементу новый электрон появляется не во внешнем ($n = 4$), а во втором снаружи ($n = 3$) электронном слое, т.е. идет заполнение $(n-1)$ d-подуровня.

После заполнения 3d идет заполнение 4p-подуровня (с Ga до Kr). Начиная с рубидия ($Z = 37$), заполняется подуровень 5s. В четвертом электронном слое имеется f-подуровень, который в пятом периоде не заполняется.

После заполнения $5s^2$ -подуровня у стронция (элемент 5 периода) идет заполнение 4d-подуровня (Y – Cd) – d-элементы, затем 5p (In – Xe) – p-элементы.

Шестой период начинается с s-элементов цезия и бария, у них $(n + l) = 6$, затем 4f, $(n + l) = 7$. Но у лантана ($Z = 57$) появляется $5d^1$ -электрон. У следующего церия начинается заполнение 4f-подуровень, туда же переходит и электрон с 5d. Электронная формула для церия имеет вид



14 элементов-лантаноидов шестого периода относятся к f-элементам. Характерно, что у них заполняется слой $(n-2)f$, т.е. $n = 4$. С Hf, $Z = 72$, начинается заполнение 5d-подуровня, оно заканчивается у Hg ($Z = 80$).

Седьмой период построен аналогично шестому периоду: Fr и Ra – s-элементы, Ac ($Z = 89$) – d-элемент, затем 14 f-элементов – актиноидов.

В некоторых случаях наблюдается *проскок* электронов. Например, при переходе от никеля ($Z = 28$) к меди ($Z = 29$) число электронов увеличивается на 2 за счет проскока одного 4s-электрона на 3d подуровень ($3d^{10}4s^1$). Аналогичный проскок у серебра и золота. Это связано с повышенной энергетической устойчивостью электронных структур, отвечающих полностью занятым энергетическим подуровням. Проскок электрона наблюдается также у Nb, Pd, Pt.

2.4. Периодический закон и строение периодической таблицы Д.И. Менделеева

Открытие периодического закона относится к 1869 г. Закон был сформулирован Д.И. Менделеевым следующим образом: *свойства простых тел, а также формы и свойства соединений элементов находятся в периодической зависимости от величины атомных весов элементов.*



Рис. 2.1. Д.И. Менделеев

В современном состоянии периодическая система элементов состоит из 10 горизонтальных рядов (периодов) и 8 вертикальных столбцов (групп), состоящих из элементов сходных по свойствам. Первые три ряда образуют три малых периода. Последующие периоды включают по два ряда. Кроме того, начиная с шестого, пе-

риоды включают дополнительные ряды лантаноидов (шестой период) и актиноидов (седьмой период).

По периоду слева направо наблюдается ослабление металлических свойств и усиление неметаллических. Конечный элемент периода представляет собой благородный газ. Каждый последующий период начинается со щелочного металла, т.е. по мере роста атомной массы элементов изменение химических свойств имеет периодический характер.

В больших периодах наблюдается периодичность изменения свойств внутри самих периодов. Например, высшая валентность по кислороду сначала равномерно растет, затем, достигнув максимума в середине периода, падает до +2, затем снова возрастает и достигает +7 в конце периода.

Д.И. Менделееву пришлось отступить от принципа возрастания массы для трех элементов и поставить аргон (атомная масса 39,948) до калия (39,098), кобальт (58,9332) до никеля (58,70) и теллур (127,60) до йода (126,9045). Отступление сделано исходя из свойств элементов, требовавших такой последовательности в расположении.

В настоящее время периодический закон Д.И. Менделеева формулируется следующим образом: *свойства элементов и образуемых ими простых и сложных веществ находятся в периодической зависимости от заряда ядер атомов элементов*. В свете учения о строении атома находит объяснение периодическое изменение свойств элементов с ростом заряда ядра, связанных с электронной конфигурацией их атомов.

2.5. Периодическое изменение свойств химических элементов

В кристаллах атомы можно представить в виде соприкасающихся друг с другом шаров. Тогда расстояние между центрами соседних атомов можно принять равным двум радиусам.

Зависимость атомных радиусов от зарядов имеет периодический характер. В пределах периода с ростом заряда ядра радиус атома уменьшается, что объясняется увеличением взаимного притяжения электронов и ядер. Это иллюстрирует таблица 2.3.

Таблица 2.3 – Атомные радиусы некоторых элементов в периоде

Элемент	Li	Be	B	C	N	O	F
r, нм	0,155	0,113	0,091	0,077	0,071	0,066	0,064
Элемент	Na	Mg	Al	Si	P	S	Cl
r, нм	0,189	0,160	0,143	0,134	0,130	0,104	0,099

В пределах подгруппы с ростом заряда ядра размеры атомов увеличиваются (табл. 2.4), так как растет количество энергетических уровней в атомах.

Таблица 2.4 – Атомные радиусы некоторых элементов в группе

Li 0,155	Be 0,113	N 0,071
Na 0,189	Mg 0,160	P 0,130
K 0,236	Ca 0,197	As 0,148
Rb 0,248	Sr 0,215	Sb 0,161
Cs 0,268	Ba 0,221	Bi 0,182

Если атом отдает часть своих электронов, то образуются положительно заряженные ионы – катионы, если же он присоединяет электроны, то образуются отрицательно заряженные ионы – анионы. Радиус катиона всегда меньше, а у аниона больше, чем радиус электронейтрального атома.

В пределах одной подгруппы радиус ионов одинакового заряда возрастает с увеличением заряда ядра, что связано с ростом числа энергетических уровней в атоме (табл. 2.5).

Таблица 2.5 – Радиусы ионов в группе

1-я группа	2-я группа	6-я группа	7-я группа
Li ⁺ 0,068	Be ²⁺ 0,034	O ²⁻ 0,136	F ⁻ 0,133
Na ⁺ 0,098	Mg ²⁺ 0,074	S ²⁻ 0,182	Cl ⁻ 0,181
K ⁺ 0,133	Ca ²⁺ 0,104	Se ²⁻ 0,193	Br ⁻ 0,196
Rb ⁺ 0,149	Sr ²⁺ 0,120	Te ²⁻ 0,211	I ⁻ 0,220

Металлы легко отдают внешние электроны, а неметаллы их присоединяют. Энергия, затрачиваемая на отрыв электронов от атома, называется энергией ионизации. Ее определяют бомбардировкой атомов пучком электронов, ускоренных в электрическом поле. Наименьшее напряжение поля, при котором скорость

электронов, бомбардирующих атом, достаточно для его ионизации, называется потенциалом ионизации данного элемента.

Отрыв каждого последующего электрона идет с большей затратой энергии. Поэтому второй и третий потенциалы ионизации значительно выше первого. Металлические свойства элемента выражены тем сильнее, чем ниже у него потенциал ионизации.

С увеличением заряда ядра в пределах подгруппы потенциал ионизации уменьшается. Это связано с возрастанием радиусов атомов и увеличением числа электронных слоев, экранирующих ядро, за счет чего уменьшается его связь с внешними электронами.

По периоду заряд ядра растет, радиус уменьшается, поэтому потенциал ионизации увеличивается, а металлические свойства ослабевают.

Когда элементы присоединяют электроны, что сопровождается выделением энергии, говорят о сродстве к электрону. Оно характерно для неметаллов, а у металлов близко к нулю или отрицательно. Сродство к электрону измеряют в электронвольтах (эВ). 1 эВ – энергия, которую приобретает электрон в ускоряющем электрическом поле с разностью потенциалов 1В (1 эВ = $1,6 \cdot 10^{-19}$ Дж).

Для оценки способности атома данного элемента оттягивать на себя общую электронную плотность пользуются величиной относительной электроотрицательности (ОЭО).

2.6. Атомное ядро. Изотопы, изобары

Ядро атома состоит из протонов (р) и нейтронов (n). *Протон* – элементарная частица в составе атомного ядра массой $1,67 \cdot 10^{-24}$ г, имеющая положительный заряд $1,6 \cdot 10^{-19}$ Кл. Протон был открыт в 1920 г. английским физиком Э. Резерфордом.

Нейтрон – элементарная частица в составе атомного ядра массой $1,67 \cdot 10^{-24}$ г (~ 1 а.е.м.). Не заряжена. Нейтрон был открыт в 1932 г. английским физиком Дж. Чедвиком.

Изотопы – разновидности атомов, имеющих одинаковые заряды ядер, но разные атомные массы (за счет разного числа нейтронов в ядре), например, ^{24}Mg и ^{25}Mg , ^{35}Cl и ^{37}Cl .

Самопроизвольное превращение неустойчивого изотопа одного химического элемента в изотоп другого элемента, сопровождающееся испусканием элементарных частиц или ядер (α -частицы), называется радиоактивностью.

Изобары – это атомы, имеющие одинаковые массовые числа, но различные заряды ядер и разные химические свойства. Это, например, атомы аргона, калия и кальция – ^{40}Ar , ^{40}K , ^{40}Ca .

Контрольные вопросы и задачи

1. Назовите имена великих ученых, которые способствовали становлению атомно-молекулярного учения.
2. Кто впервые ввел понятие “атомный вес”, сделал химию из науки качественно-описательной – количественной?
3. Что такое атом, нуклоны? Дать их характеристику.
4. Назовите имена ученых, давших первые значимые модели атома. Их положительные и отрицательные стороны.
5. Что означает двойственная природа материальной частицы?
6. Что такое волны де Бройля?
7. Что изучает наука квантовая механика?
8. Что такое уравнение состояния квантовой механики, уравнение Шредингера?
9. Что такое атомная орбиталь?
10. Какие квантовые числа вы знаете? Зачем они нужны?
11. Сколько подуровней на энергетическом уровне при данном n ?
12. Что такое электронные формулы элементов?
13. Каков порядок заполнения электронами энергетических уровней и подуровней? Какие правила при этом соблюдаются? Каково максимальное число электронов на подуровнях, уровнях при данном n ?
14. Зачем нужно знание электронных структур атомов элементов?
15. Система элементов Д.И. Менделеева, его формулировка периодического закона.
16. Закон Мозли. Современная формулировка периодического закона.
17. В чем причина периодического изменения свойств элементов и их соединений?
18. Как по положению элемента в таблице Д.И. Менделеева определить:
 - состав ядра (количество протонов и нейтронов), количество электронов;
 - структуру электронной оболочки атома;
 - число валентных электронов,
 - свойства самого элемента и его основных соединений.

19. Калий и медь элементы одной группы, одного периода, а свойства их резко отличаются (калий очень активный металл, а медь очень пассивна). Причины?

3. ХИМИЧЕСКАЯ СВЯЗЬ И СТРОЕНИЕ МОЛЕКУЛ

Атомы, соединяясь между собой, приводят к образованию простых и сложных веществ. Как же атомы соединяются друг с другом? Какова природа химической реакции?

Учение о химической связи – основная проблема химии. Не зная природы химической связи, нельзя понять причины многообразия химических соединений, представить механизм их образования. От природы, характера сил, действующих между атомами, зависят и свойства соединений.

В 1916 г. немецкий ученый Коссель предположил, что при взаимодействии один из атомов отдает, а другой – принимает электрон. При этом первый атом превращается в положительно заряженный ион, а другой – в отрицательно заряженный ион и они притягиваются друг к другу за счет сил электростатического притяжения. Дальнейшее развитие идей Косселя привело к созданию теории ионной связи.

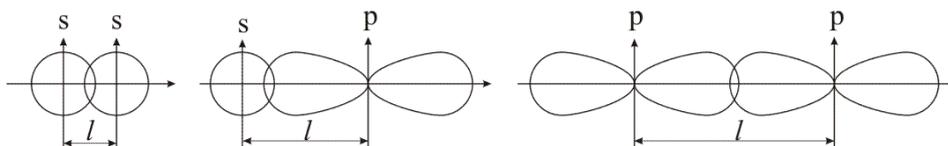
В том же 1916 г. американский ученый Льюис предложил теорию образования химической связи с помощью электронных пар, обобществленных и одновременно принадлежащих двум атомам. Эта идея была положена в основу современной теории ковалентной связи.

В настоящее время существует множество методов описания и объяснения химической связи, но природа любой связи едина, она имеет электрическое происхождение, так как при образовании любой связи обязательно принимают участие электроны.

3.1 Параметры химической связи

Основными параметрами молекул являются длина химической связи, её энергия, валентный угол.

Длина связи – расстояние между центрами ядер взаимодействующих атомов в молекуле. Она определяется экспериментально, измеряется в ангстремах (Å) или в нанометрах (нм). Ориентировочно оценить длину связи можно, исходя из атомных или ионных радиусов. Примеры определения длины (l) связи:



Энергия связи – очень важная характеристика молекулы. Энергия, которая выделяется при образовании молекулы АВ из атомов А и В, называется энергией связи. Измеряется она в джоулях (Дж).



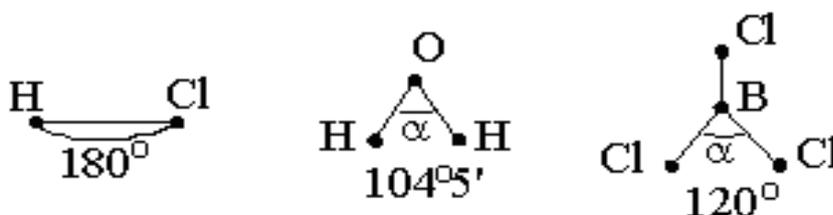
Мерой прочности связи является количество энергии $E_{\text{разр}}$, затраченной на ее разрыв:



Длина связи и ее энергия – взаимозависимые величины. Чем связь длиннее, тем она менее прочна и наоборот.

Молекула	$E_{\text{св}}$, кДж/моль	Длина связи, Å
H – F	614,4	0,90
H – Cl	430,5	1,28
H – Br	353,6	1,41
H – I	299,4	1,62

Валентный угол – угол между линиями связи.



Валентный угол взаимосвязан с пространственной геометрической структурой молекул, характером связи в молекуле.

3.2. Типы химической связи

1. Ковалентная.
2. Ионная.
3. Металлическая.
4. Водородная.
5. Силы межмолекулярного взаимодействия:
 - а) ориентационные,
 - б) индукционные,

в) дисперсионные.

3.3. Ковалентная связь

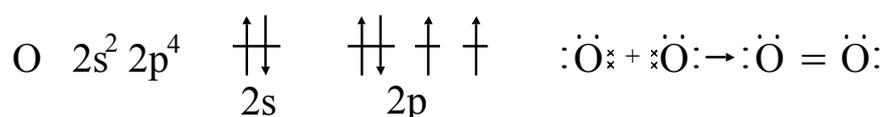
В раскрытии природы химической связи большую роль сыграла квантовая химия. Наибольшее распространение получили два квантово-механических способа расчета систем из ядер и электронов (молекул):

1. Метод молекулярных орбиталей (ММО).
2. Спиновая теория валентности, или метод валентных схем (ВС).

Метод молекулярных орбиталей. Созданный ранее метод валентных схем не мог обосновать некоторые вопросы в теории ковалентной связи.

- По методу ВС связь между атомами осуществляется за счет электронных пар. Как же тогда объяснить устойчивость молекулярного иона водорода H_2^+ ($H \cdot H$)⁺. Связь в данном случае одноэлектронная, а ион устойчив ($E_{св} = 259$ кДж/моль).

- Экспериментально было доказано, что молекула O_2 – парамагнитна, т.е. в ее структуре имеется неспаренный электрон. Метод ВС это объяснить не в состоянии.



Приведенные здесь и многие другие факторы получили объяснение на основе метода молекулярных орбиталей (ММО). Этот метод исходит из следующих положений:

1. В молекуле все электроны являются общими, сама молекула – это совокупность ядер и электронов, это единое целое.

2. Подобно тому, как в атоме каждому электрону соответствует атомная орбиталь (АО), в молекуле каждому электрону соответствует молекулярная орбиталь (МО):

АО s, p, d, f ... (буквы латинского алфавита),

МО σ , π , δ , ϕ ... (буквы греческого алфавита).

Каждая МО также характеризуется набором квантовых чисел, только МО в отличие от АО многоядерная (многоцентровая), а не двухядерная (двухцентровая).

3. Молекулярные орбитали строятся из атомных орбиталей путем линейных комбинаций (т. е. путем сложения и вычитания волновых функций). Поэтому метод еще называют МО ЛКАО –

молекулярные орбитали – линейные комбинации атомных орбиталей.

4. Молекулярных орбиталей образуется столько, сколько комбинируется атомных орбиталей.

5. В молекуле при заполнении электронами молекулярных орбиталей сохраняются принцип минимума энергии, запрет Паули, правило Гунда и др.

Поскольку молекулярные орбитали многоцентровые, они по форме сложнее атомных орбиталей.

Образование МО из АО изображают в виде энергетических диаграмм. По вертикали откладывают значение энергии (E), которая возрастает снизу вверх. Рассмотрим энергетическую диаграмму построения молекулы водорода по методу МО. Из двух исходных АО ($1s$) получили две молекулярные орбитали: одну с меньшей энергией – связывающую ($\sigma_{s,cb.}$) и другую с большей энергией – разрыхляющую (σ_s^*).

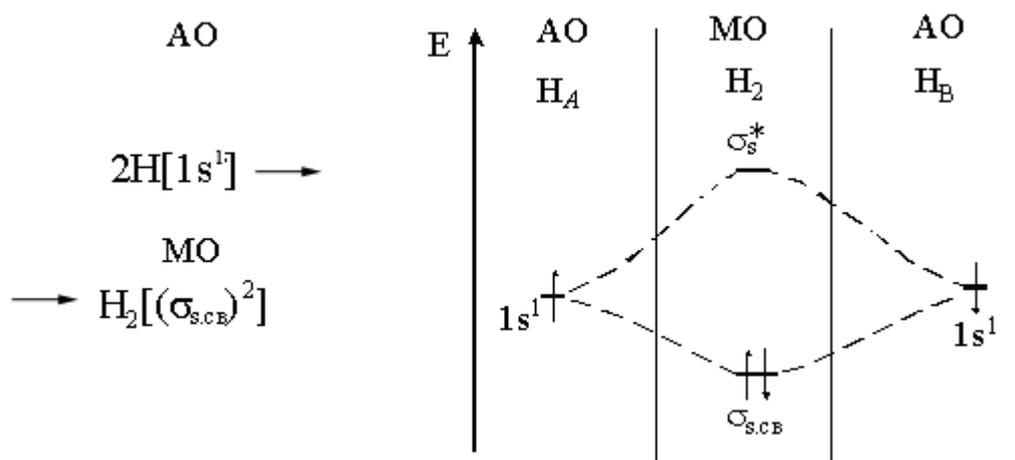


Рис. 3.1. Энергетическая диаграмма молекулы водорода

Согласно принципу минимума энергии, два электрона двух атомов водорода займут связывающую орбиталь с меньшей энергией, по запрету Паули спины этих электронов должны быть антипараллельны.

Согласно методу МО, образование молекулы возможно только в том случае, если число электронов на связывающей орбитали больше, чем на разрыхляющей. В противном случае молекула не образуется. Кратность связи определяют по числу связывающих электронов по формуле

$$\hat{A} = \frac{\times \text{èñëî ñâÿçû ââp ù èõ ÿëâëððî í î â} - \text{:èñëî ðàçðû ðëÿp ù èõ ÿëâëððî í î â}}{2}.$$

Рассчитаем кратность связи в молекуле водорода: $V = \frac{2-0}{2} = 1$, т.е. осуществляется одной электронной парой. Кратность связи равна единице.

Метод валентных схем – спиновая теория валентности. Из раздела “Химическая термодинамика” известно, что устойчивая молекула может образоваться только при условии уменьшения потенциальной энергии системы.

Впервые с позиций квантовой механики природу сил в молекуле водорода объяснили В. Гейтлер и Ф. Лондон в 1927 г. Они осуществили приближенный расчет на основании уравнения Шредингера и нашли зависимость потенциальной энергии системы, состоящей из двух атомов водорода, от расстояния между ядрами этих атомов. Они выяснили, что результаты расчета зависят от того, одинаковы или противоположны по знаку спины взаимодействующих электронов.

При одинаковых спинах (рис. 3.2, кривая 1) энергия системы из двух сближающихся атомов непрерывно возрастает, т.е. связь между атомами водорода не возникает. При антипараллельных спинах (рис. 3.2, кривая 2) при сближении атомов энергия системы уменьшается и достигает минимума при расстоянии между атомами водорода $r_0 = 0,74 \text{ \AA}$, образуется молекула водорода, для которой это и есть длина связи.

Минимум U_0 на энергетической кривой (2) показывает момент образования химической связи, сопровождающийся уменьшением энергии системы. При дальнейшем сближении атомов нарастают силы взаимного отталкивания ядер атомов водорода, что вызывает увеличение энергии.

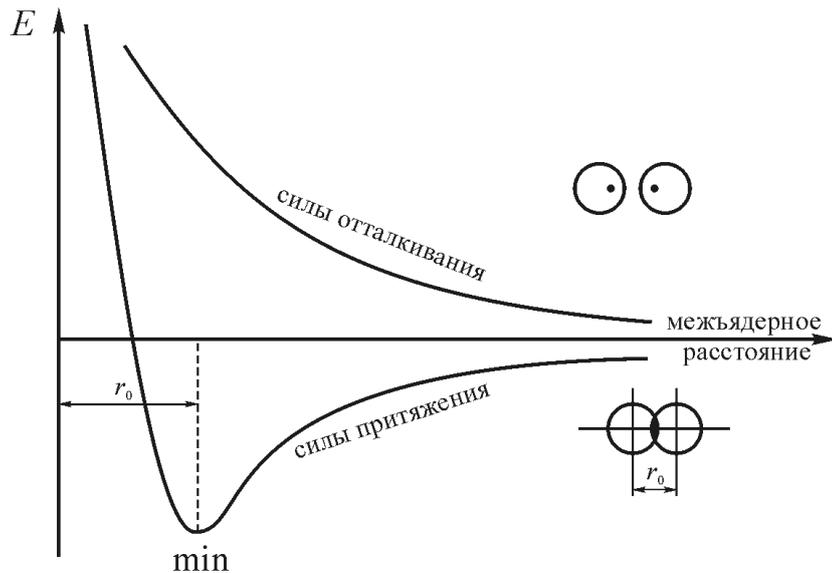
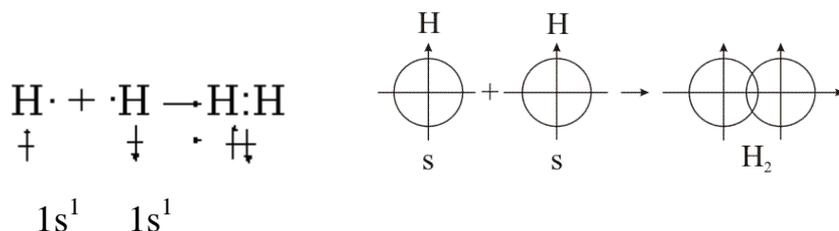


Рис 3.2. Изменение энергии системы при сближении двух атомов водорода

Итак, одним из условий образования ковалентной связи является противоположное направление спинов электронов взаимодействующих атомов.

Образование связи между атомами водорода является результатом перекрывания, взаимопроникновения электронных облаков взаимодействующих атомов. Область перекрывания лежит между ядрами, здесь повышенная электронная плотность, образуется общее молекулярное облако, положительно заряженные ядра притягиваются к области перекрывания и образуется устойчивая молекула.

Американский ученый Льюис предложил изображать химическую связь в виде валентных схем (ВС):



Ковалентная связь по методу ВС является двухэлектронной, двухцентровой. Слейтер и Полинг распространили этот метод на многоатомные молекулы. В основе метода лежат два положения:

1. Ковалентная связь образуется двумя неспаренными электронами с антипараллельными спинами, эта пара электронов од-

новременно принадлежит двум атомам. Ковалентная связь может образоваться как между атомами одного элемента, так и разных.

2. Ковалентная связь тем прочнее, чем больше степень перекрывания электронных облаков. Степень перекрывания зависит от размера электронного облака, формы орбитали и способа их перекрывания.

Влияние способа перекрывания и формы электронного облака на прочность связи рассмотрим на рис. 3.3. и 3.4.

а) область перекрывания лежит на линии связи – это σ -связь, самая прочная и самая распространенная. Там, где имеется одинарная связь, это всегда σ -связь (рис. 3.3);

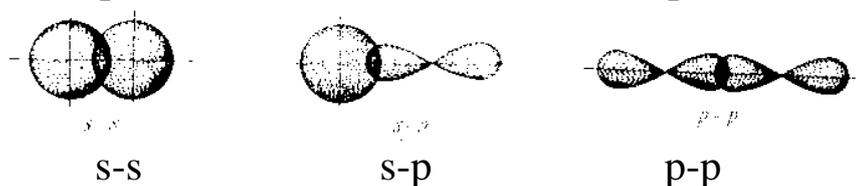


Рис. 3.3. Схема различных способов перекрывания электронных облаков при образовании σ -связей

б) область перекрывания лежит в плоскости, перпендикулярной линии связи, и есть две области перекрывания – это π -связь. Она длиннее σ -связи и менее прочна (рис. 3.4).

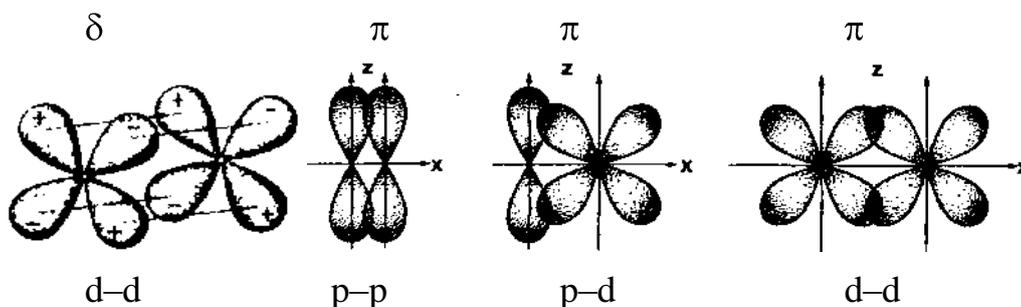
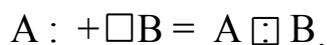


Рис. 3.4. Перекрывание атомных орбиталей при образовании δ - и π -связей

Донорно-акцепторный механизм образования химической связи

Ковалентная связь образуется не только путем обобществления электронных пар (одноэлектронный механизм образования связи). Возможен и другой механизм образования связи – двухэлектронный, или донорно-акцепторный, когда один атом пред-

ставляет для связи неподделенную пару электронов (это донор электронной пары), а другой атом представляет свободную орбиталь (акцептор электронной пары):



донор акцептор

Свойства ковалентной связи (насыщаемость, направленность)

Свойство насыщаемости – это способность атома образовывать ограниченное число ковалентных связей. Это свойство определяет количество атомов молекуле (H_2 , а не H_3 или H_4). Почему? К молекуле водорода H_2 нельзя присоединить еще один атом водорода, так как спин его электрона окажется параллельным одному из электронов в молекуле и произойдет отталкивание, а не присоединение.

Свойство насыщаемости или его еще называют ковалентность, определяется наличием в атоме валентных орбиталей и числом валентных электронов (неспаренных). Число валентных неспаренных электронов может быть увеличено при возбуждении атомов.

Валентность углерода в невозбужденном состоянии равна 2, а в возбужденном – 4. Максимальная ковалентность углерода равна 4. Существует молекула CH_4 (метан), а не CH_3 или CH_5 .

Направленность – это важнейшее свойство связи, определяющее геометрию молекул, пространственную структуру. Причина направленности ковалентной связи заключается в том, что перекрывание орбиталей, образующих химическую связь, происходит в направлении их наибольшей плотности. Так как форма атомных орбиталей и их плотность разная, то связь имеет разное направление:

s-облако – сфера, образует связи по всем направлениям;

p-облако – “гантели”, направлены в пространстве по трем координатным осям p_x , p_y , p_z и образуют связи вдоль этих осей.

Рассмотрим примеры построения молекул. Наиболее простые случаи образования связи в двухатомных молекулах AA или

АВ, когда оба атома одновалентны (линейные молекулы, угол валентный – 180°).

В этих случаях электронная плотность симметрично распределена или оттянута к более электроотрицательному атому (рис. 3.5).

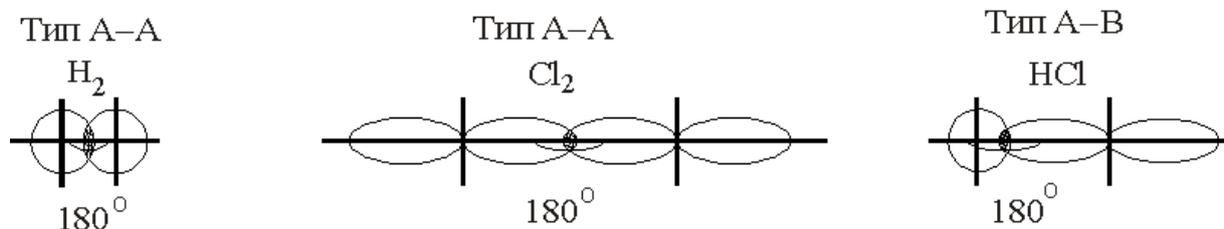


Рис. 3.5. Перекрывание атомных орбиталей при образовании σ -связи

Молекулы типа A_2B , например, H_2O . У атома кислорода валентными являются 2 неспаренных р-электрона. Два р-облака

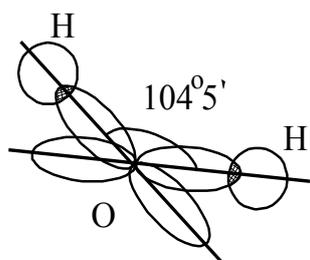


Рис. 3.6. Схема образования химической связи в молекуле воды

обычно располагаются в пространстве под углом 90° . Но в молекуле воды валентный угол $104^\circ 5'$ (рис. 3.6). Это объясняется полярностью связи О–Н, т.е. общее электронное облако оттянуто к более электроотрицательному атому кислорода. На атомах водорода появляется положительный заряд и они начинают отталкиваться, увеличивая валентный угол. Объяснение этому явлению также можно дать пользуясь теорией гибридизации (см. далее).

Молекулы типа A_2B имеют угловую форму. Так, элементы-аналоги кислорода образуют угловые молекулы, но так как связь Э–Н в этом ряду становится менее полярной, то и валентный угол приближается к 90° (рис. 3.7, а) для молекулы аммиака.

Молекулы типа A_2B имеют угловую форму. Так, элементы-аналоги кислорода образуют угловые молекулы, но так как связь Э–Н в этом ряду становится менее полярной, то и валентный угол приближается к 90° (рис. 3.7, а) для молекулы аммиака.

Молекула	Валентный угол, град
H_2O	104,5
H_2S	92
H_2Se	91
H_2Te	90

Молекулы типа A_3B , например, NH_3 , PH_3 . Связь в этих молекулах осуществляется тремя неспаренными р-электронными

облаками, расположенными под углом 120° по трем координатным осям.

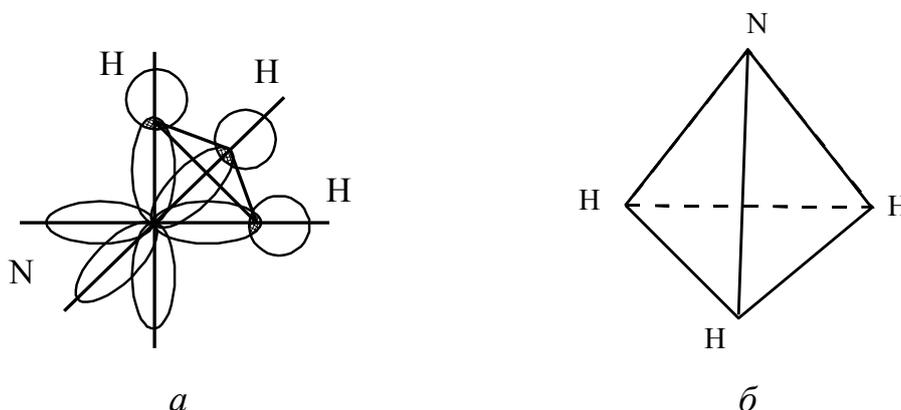


Рис. 3.7. Схема образования химической связи в молекуле аммиака

Форма молекулы – трехгранная пирамида, построенная на треугольном основании. Но и как в случае с молекулой воды, вследствие полярности связи валентный угол отличается от 120° (рис. 3.7, б).

Сложнее происходит образование химической связи у элементов подгруппы бериллия, бора, углерода. Здесь участие в образовании связи принимают и s- и p-электроны. И хотя исходные электронные облака имеют различную форму и энергию, полученные в молекуле связи оказываются равноценными и по длине, и по энергии. Возникает вопрос, каким образом неравноценные по исходному состоянию электроны образуют равноценные химические связи? Ответ на этот вопрос дает теория гибридизации, разработанная Слейтером и Полингом.

Теория гибридизации. Согласно этой теории химическая связь образуется за счет перекрывания не чистых, а так называемых “гибридных”, смешанных орбиталей. Иначе говоря, при гибридизации первоначальная форма и энергия орбиталей изменяется и образуются новые орбитали одинаковой формы и энергии. Гибридное электронное облако асимметрично, имеет большую вытянутость в одну сторону от ядра, что приводит к большему перекрыванию и большей прочности связи. Гибридная орбиталь представлена на рисунке 3.8.



Рис. 3.8. Форма гибридной орбитали

Таким образом, гибридизация связана с энергетическим выигрышем за счет:

- а) образования более прочной связи;
- б) более симметричного распределения электронной плотности внутри молекулы.

Число гибридных орбиталей всегда равно числу исходных орбиталей. Гибридные орбитали образуются только в случае, если исходные орбитали не очень сильно отличаются по энергии. Так, 1s-орбитали не могут гибридизироваться с 2p-орбиталями, так как у них разное значение главного квантового числа, следовательно, большая разница в энергиях.

sp-гибридизация. Гибридизация одного s- и одного p-облака приводит к образованию двух sp (q^2) гибридных облаков, расположенных под углом 180° . Поэтому молекулы с таким типом гибридизации линейные. Рассмотрим sp-гибридизацию на примере молекулы BeCl_2 (рис. 3.9).



Для образования химической связи атом бериллия должен перейти в возбужденное состояние. Образующийся возбужденный атом имеет два неспаренных электрона s и p, образуются две гибридные орбитали. Атомы хлора дают для образования связи по одному p-электронному облаку.

sp²-гибридизация. $1s + 2p = q^3$. Рассмотрим этот тип гибридизации на примере молекулы BCl_3 . Гибридные облака, их три, располагаются в пространстве под углом 120° , образуется плоская треугольная молекула (рис. 3.10).

sp³-гибридизация. Комбинация четырех орбиталей $1s + 3p = q^4$. Четыре гибридные орбитали располагаются в пространстве под углом $109^\circ 28'$ т.е. такие молекулы имеют тетраэдрическую форму (рис. 3.11).

Полярность и поляризуемость связи. Если двухатомная молекула состоит из одинаковых атомов, например, H_2 , Cl_2 , O_2 , то молекулярное облако, осуществляющее связь, равномерно, симметрично распределено между ядрами, такая молекула называется *неполярной*, или *гомеополярной*. Если же связь осуществляется между атомами разных элементов, то молекулярное облако

обычно смещается к одному из атомов, возникает асимметрия в распределении зарядов, такая связь и молекула называется *полярной*, или *гетерополярной*.

Для оценки способности атома оттягивать на себя общее электронное облако пользуются величиной относительной электроотрицательности. Чем больше относительная электроотрицательность (ОЭО), тем сильнее атом притягивает к себе электронное облако. Это ведет к тому, что средняя плотность отрицательного электрического заряда оказывается выше, вблизи более электроотрицательного элемента, и ниже, вблизи менее электроотрицательного. В результате первый атом приобретает (-) заряд, а другой - (+). Эти заряды на атомах называют эффективными зарядами атомов в молекуле. Перераспределение электронной плотности внутри молекулы называется окисленностью элемента. Число электронных пар, принятых или отданных атомом, называют степенью окисления.

Так, в молекуле HCl электронная пара смещена в сторону более электроотрицательного хлора и у хлора появляется эффективный заряд, равный 0,17 заряда электрона, у водорода такой же положительный заряд. Следовательно, молекула HCl является полярной молекулой. Ее можно рассматривать как систему из двух равных по величине, но противоположных по знаку зарядов, расположенных на определенном расстоянии друг от друга. Такие системы называются электрическими диполями.

Рассмотрим примеры гибридизации.

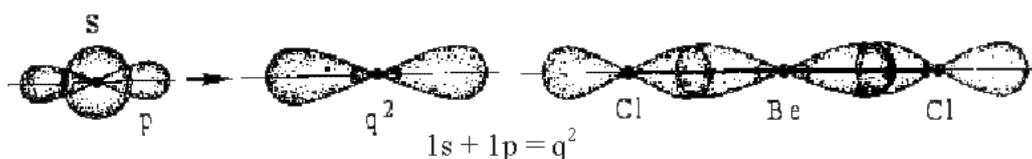


Рис. 3.9. *sp-гибридизация*

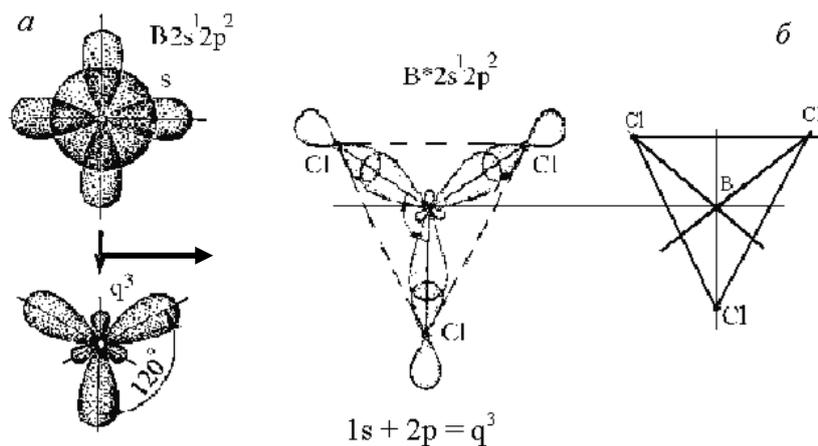


Рис. 3.10. sp^2 -гибридизация

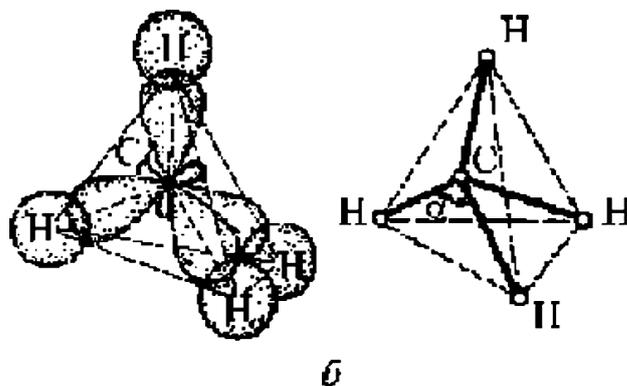
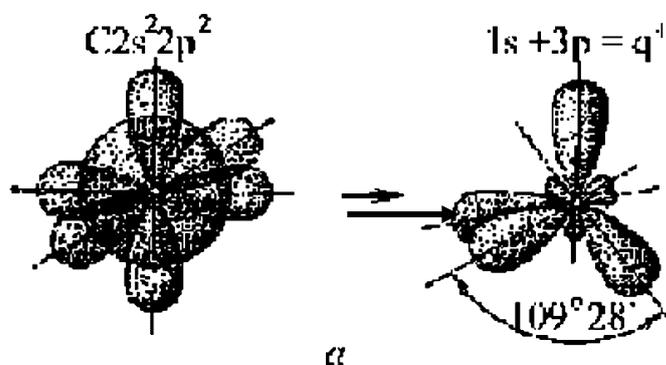
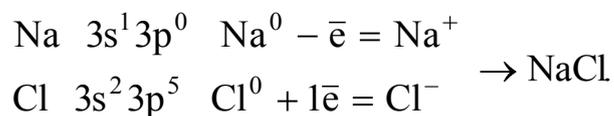


Рис. 3.11. sp^3 -гибридизация

3.4 Ионная связь

Химическая связь, осуществляемая путем электростатического притяжения разноименно заряженных ионов, называется электровалентной, или *ионной связью*. Соединения с такой связью называются *гетерополярными*, или *ионными*.

Ионную связь можно считать предельным случаем полярной ковалентной связи, когда общая электронная пара полностью оттягивается к более электроотрицательному атому, образуя отрицательный ион. Атом, теряющий электрон, превращается в (+) ион, а теряющий в (-) ион, например:



Ионных соединений не очень много. Ионная связь легко возникает при взаимодействии типичных металлов с низкой электроотрицательностью – Me IA и IIА группы и типичных неметаллов с высокой электроотрицательностью – элементы VIA и VIIА группы. Эти два типа элементов резко отличаются по электроотрицательности, разность ОЭО больше 2.

Таким образом, принципиального различия в механизме образования неполярной ковалентной, полярной ковалентной и ионной связей нет. Они отличаются лишь степенью притяжения электронных пар, природа же любой связи едина, она имеет электрическое происхождение.

Отличительные особенности ионных соединений

Ионная связь, в отличие от ковалентной, ненаправлена и ненасыщаема. Ионы можно представить в виде заряженных сфер, силовые поля которых равномерно распространяются в пространстве. Поэтому ион может притягивать к себе ион противоположного знака в любом направлении – отсюда ненаправленность связи. Взаимодействие друг с другом двух ионов не компенсирует силовые поля полностью, остается способность притягивать ионы в других направлениях – отсюда ненасыщаемость.

Ионные соединения обладают рядом отличительных особенностей.

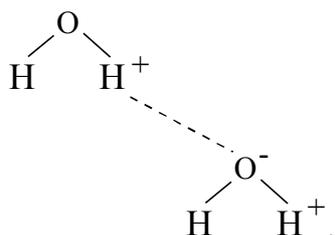
1. Ионные соединения в твердом состоянии образуют кристаллы, в которых закономерно расположены в пространстве (+) и (-) ионы.
2. Ионные соединения обладают повышенной температурой кипения и плавления.
3. В расплавленном состоянии обладают электропроводностью (и в растворах тоже).

4. Хорошо растворяются в полярных растворителях, например, в воде.

3.5. Водородная связь

Водородная связь образуется между положительно поляризованным атомом водорода одной молекулы и отрицательно поляризованным атомом (O, F, N, реже S, Cl и др.) другой молекулы. Водородная связь обозначается пунктирной линией. Этот вид связи осуществляется двумя парами электронов и протоном. Энергия водородной связи невелика (17–26 кДж/моль), но тем не менее эта связь играет очень важную роль, особенно в биохимии. В последние годы свойства водородной связи привлекают все возрастающее внимание.

Понятие о водородной связи было введено Верналом и Фаулером для объяснения сил, связывающих молекулы в жидкой воде. Предполагалось, что ионы водорода (протоны) молекулы воды взаимодействуют с неподеленной парой электронов кислорода так, что получается система



Несмотря на малую прочность водородной связи она определяет иногда структуру вещества и существенно влияет на его химические и физические свойства. Благодаря водородным связям молекулы объединяются в димеры, полимеры, циклы и более сложные ассоциаты.

Особенности свойств воды также определяются наличием водородной связи. Многие физические свойства веществ с водородной связью выпадают из общего хода изменения их в ряду аналогов. Так, летучесть ассоциированных жидкостей мала, а вязкость, теплота парообразования, температура кипения (табл. 3.1) аномально высоки:

Таблица 3.1. – Температура кипения веществ

Вещество	$T_{\text{кип}}, \text{ }^{\circ}\text{C}$	Вещество	$T_{\text{кип}}, \text{ }^{\circ}\text{C}$
HCl	-114,2	H ₂ S	-60,35
HBr	-86,9	H ₂ Se	-41,4
HJ	-50,8	H ₂ Te	-2,0
HF	+20,0	H ₂ O	+100,0

Водородная связь может быть как межмолекулярной, так и внутримолекулярной. Водородная связь обладает свойствами ненправленности и ненасыщаемости.

Водородная связь очень распространена и встречается повсеместно – в воде, белках, полимерах, живых организмах и т.д. Такая ее универсальность связана с распространением в природе воды и соединений со связями O–H. Большую роль она играет в биологических системах – упорядоченное расположение полипептидных цепей в структуре белка, двойные спирали нуклеиновой кислоты – все это благодаря водородной связи.

3.6. Металлическая связь

Металлические структуры обладают некоторыми очень характерными свойствами: очень высокие координационные числа 8, 12, высокая электро- и теплопроводность, металлический блеск, плотная упаковка, непрозрачность для всех видов радиоволн и др. В чем причина? Очевидно она связана с особенностями строения химической связи в металлах.

Атомы большинства металлов на внешнем энергетическом уровне содержат небольшое число электронов: у 16 Me – по одному электрону, у 56 Me – по два электрона, у 4 Me – по три электрона. В то же время металлы на внешнем энергетическом уровне имеют большое число свободных орбиталей. Атомы в металле упакованы плотно, находятся близко друг от друга, это ведет к перекрыванию орбиталей внешнего уровня, созданию единой зоны проводимости, и валентные электроны из-за низкой энергии ионизации практически связаны не с отдельными ядрами, а делокализованы и утрачивают связь с отдельными атомами, легко обобществляются. Электроны в металлах подвижны, легко перемещаются.

Таким образом, связь, образующаяся в результате электростатического притяжения между (+) ионами Me и электронами, называется металлической, и здесь природа связи электрическая.

Металлическая связь имеет некоторое сходство с ковалентной, она также основана на обобществлении валентных электронов. Но у ковалентной связь – двухэлектронная двухцентровая, а у металлов – многоэлектронная многоцентровая. Поэтому кристаллы с ковалентной связью хрупки, ломки, а металлы пластичны, так как возможно взаимное смещение ионов и электронов без нарушения связи.

3.7 Межмолекулярное взаимодействие. Силы Ван-дер-Ваальса

Очень слабые силы притяжения между нейтральными атомами, молекулами, проявляющиеся на расстоянии, превосходящем размеры частиц, называют межмолекулярным притяжением, или силами Ван-дер-Ваальса. Свое название они получили по имени голландского исследователя, он ввел поправочный коэффициент в уравнение состояния идеального газа, так как эти силы обуславливают отступление свойств реальных газов от идеальных. Силы межмолекулярного взаимодействия действуют между молекулами на небольших расстояниях, с увеличением расстояния между молекулами эти силы очень убывают. Межмолекулярные силы имеют электрическую природу и рассматриваются как результат действия трех эффектов – ориентационного ($E_{ор}$), индукционного ($E_{инд}$), дисперсионного ($E_{дисп.}$):

$$E = E_{ор} + E_{инд} + E_{дисп.}$$

Ориентационное взаимодействие возникает только в полярных веществах, молекулы которых обладают собственным дипольным моментом. При этом молекулы поворачиваются друг к другу разноименными полюсами и притягиваются (рис. 3.12). Величина ориентационного эффекта тем больше, чем больше дипольный момент молекулы и меньше расстояние между ними. С увеличением температуры ориентационный эффект уменьшается, так как тепловое движение молекул нарушает ориентацию диполей

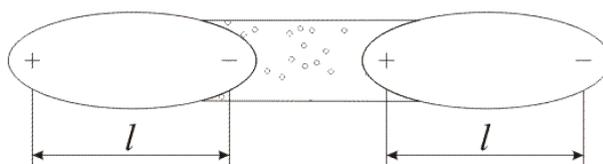


Рис. 3.12. Ориентационное взаимодействие

Индукционное взаимодействие возникает между полярной и неполярной молекулами. Под влиянием электрического поля диполя в неполярной молекуле наводится (индуцируется) временный дипольный момент, а затем обе молекулы взаимодействуют как диполи. Индукционное взаимодействие в 10–20 раз меньше ориентационного, оно сильно зависит от поляризуемости неполярной молекулы и дипольного момента полярной. Чем больше поляризуемость и чем больше дипольный момент, тем сильнее ориентационное взаимодействие.

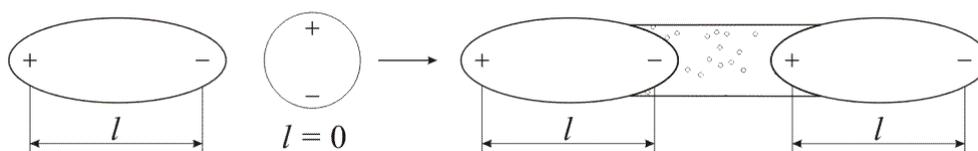


Рис. 3.13. Индукционное взаимодействие

Индукционное взаимодействие, в отличие от ориентационного, не зависит от температуры, так как наведение дипольного момента в неполярной молекуле осуществляется при любом пространственном положении (рис. 3.13).

Дисперсионное взаимодействие возникает между неполярными молекулами и всеми другими независимо от их строения и полярности, это взаимодействие универсально, оно обуславливает жидкое и твердое состояние.

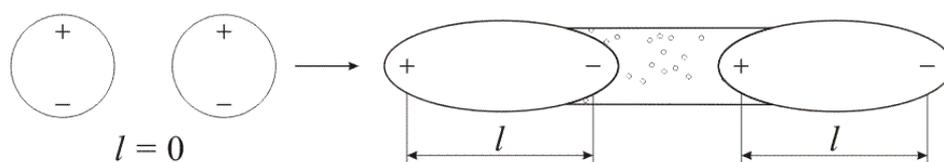


Рис. 3.14. Дисперсионное взаимодействие

Рассмотрим систему, состоящую из электронов и ядер. В любой момент времени вследствие несовмещения центров тяжести электронного облака и ядра такая система представляет собой

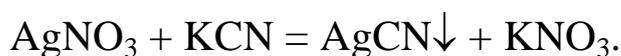
мгновенный диполь, направление диполей соответствует движению электронов и непрерывно меняется. Каждый из диполей будет влиять на ориентацию подобных мгновенных диполей в соседних молекулах. Движение всех диполей системы перестает быть независимым и становится синхронным (рис. 3.14).

Контрольные вопросы и задачи

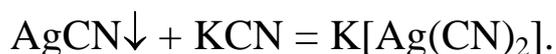
1. Почему атомы соединяются в молекулы?
2. Природа химической связи.
3. Как длина и энергия связи позволяют оценить ее прочность?
4. Какие существуют типы химической связи?
5. Существует ли стопроцентная ионная или ковалентная связь?
6. Почему полярные молекулы называют диполями?
7. Полярность и поляризуемость химической связи – понятия разные или одинаковые?
8. Влияет ли природа взаимодействующих атомов на полярность молекул?
9. Как устроена металлическая кристаллическая решетка?
10. Чем отличается металлический тип связи от ковалентной?
11. Почему металлы хорошо проводят электричество, тепло, ковкие, пластичны?

4. КОМПЛЕКСНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ

В реакциях, протекающих в растворах, принимают участие неизменные группировки атомов в виде ионов (SO_4^{2-} , Cl^- , OH^- , NO_3^- . . .) или нейтральных молекул (NH_3 , CO , H_2O . . .). Эти группировки атомов способны к взаимодействию в растворе с ионами металлов и образованием более сложных частиц. Так, при взаимодействии нитрата серебра и цианида калия образуется осадок цианида серебра, произведение растворимости которого равно: $\text{ПР} = [\text{Ag}^+][\text{CN}^-] = 7 \cdot 10^{-15}$.



Понижение концентрации ионов Ag^+ в растворе за счет образования прочного комплексного иона $[\text{Ag}(\text{CN})_2]^-$ (константа нестойкости $K_{\text{H}} = 1,76 \cdot 10^{-5}$) приводит к нарушению равновесия между раствором и твердой фазой, т.е. к растворению осадка по уравнению



Соединения, в состав которых входят комплексные (сложные) ионы и имеются ковалентные связи, образованные по донорно-акцепторному механизму, называются комплексными (координационными). Существует еще одно определение: комплексным соединением называют сложное соединение, образующееся при взаимодействии более простых неизменных частиц (атомов, ионов или молекул), каждая из которых способна существовать независимо в обычных условиях. Эти новые соединения отличаются по свойствам от составляющих их простых соединений – например, имеют иную окраску, растворимость и способность взаимодействовать с различными реагентами.

Комплексные соединения называют часто *координационными*, подчеркивая тем самым способность простых неизменных частиц определенным образом располагаться (координироваться) друг около друга в комплексном ионе или комплексной молекуле. Понятие «координационное соединение» шире, чем «комплексное соединение» (перхлорат-анион ClO_4^- координационное соединение, атомы кислорода координированы вокруг атома хлора).

Природу химических связей в комплексных соединениях, их строение и принципы их образования объясняет координационная теория.

Комплексные ионы состоят из центрального атома, вокруг которого расположены другие ионы или полярные молекулы.

Центральный атом, или ион, называется *комплексообразователем*, молекулы, ионы расположенные вокруг комплексообразователя – *лигандами*. Число лигандов называется *координационным числом* (КЧ) комплексообразователя. Комплексообразователь и лиганды образуют *внутреннюю координационную сферу* комплексного соединения, которую принято заключать в квадратные скобки. Заряд внутренней сферы или комплексного иона равен алгебраической сумме зарядов центрального атома и всех лигандов. Частицы, которые не входят в состав внутренней сферы, образуют *внешнюю координационную сферу*, заряд которой нейтрализует заряд внутренней сферы.

В полученном комплексном соединении $K[Ag(CN)_2]$ комплексообразователь – Ag^+ ; лиганды – ионы CN^- ; $[Ag(CN)_2]^-$ – *внутренняя координационная сфера* комплекса, ионы K^+ образует *внешнюю сферу*, координационное число (КЧ) комплексообразователя равно 2.

Схему строения комплексного соединения $K[Ag(CN)_2]$ можно представить следующим образом:

Ag^+ – комплексообразователь;

$2CN^-$ – лиганды (2 – координационное число комплексообразователя);

K^+ – внешняя координационная сфера;

$[Ag(CN)_2]^-$ – внутренняя координационная сфера (комплексный анион).

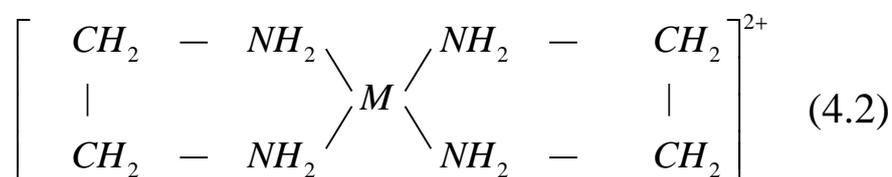
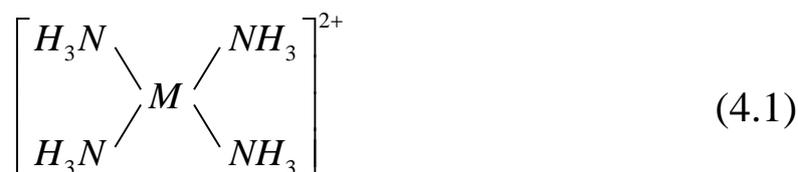
Комплексообразователями чаще всего выступают положительно заряженные ионы металлов. Комплексообразование особенно характерно для ионов переходных металлов.

Лигандами могут быть различные неорганические и органические ионы и молекулы:

а) отрицательно заряженные ионы: OH^- , Cl^- , F^- , I^- , NO_2^- , CN^- , CO_3^{2-} , $S_2O_3^{2-}$, ...; полярные молекулы: H_2O , NH_3 , CO ...– по-

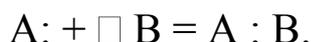
добные лиганды связаны с комплексообразователем одной ковалентной связью и называются монодентантными (4.1);

б) неполярные, но легко поляризуемые молекулы, например, этилендиамин $\text{NH}_2\text{--CH}_2\text{--CH}_2\text{--NH}_2$, оксалат-ион $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$, карбонат-ион CO_3^{2-} . . . – образуют с комплексообразователем две ковалентные связи и называются бидентантными (4.2)



Координационные числа наиболее часто равны двум, четырем и шести, что соответствует линейной ($\text{К Ч} = 2$), квадратной, тетраэдрической ($\text{К Ч} = 4$) и октаэдрической ($\text{К Ч} = 6$) пространственным конфигурациям комплекса.

Образование химических связей в комплексе между комплексообразователем и лигандами происходит по донорно-акцепторному механизму “неподеленная пара электронов – свободная орбиталь”:



донор акцептор

Комплексные ионы могут быть как катионами $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$, так и анионами $[\text{Ag}(\text{CN})_2]^-$. Известны комплексы, не несущие заряда, например, $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_2]$, называемые комплексными неэлектролитами.

Среди комплексных соединений имеются:

кислоты: $\text{H}[\text{AuCl}_4]$, $\text{H}_2[\text{SiF}_6]$;

основания: $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]\text{OH}$, $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4](\text{OH})_2$;

соли: $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6](\text{NO}_3)_2$, $\text{Na}_3[\text{AlF}_6]$.

При составлении названий комплексных соединений вначале указывается анион, а затем катион в родительном падеже. В скобках римской цифрой пишется степень окисления комплексообразователя. Лиганды называются: H_2O – аква, NH_3 – аммин, Cl^- – хлоро, CN^- – циано, SO_4^{2-} – сульфато и т.д. Пример: $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]\text{Cl}$ – хлорид диамминсеребра (I); $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6](\text{NO}_3)_3$ – нитрат гексаамминкобальта (III); $[\text{Zn}(\text{H}_2\text{O})_4]\text{SO}_4$ – сульфат тетрааквоцинка (II); $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ – гексацианоферрат (III) калия; $\text{K}_2[\text{PtCl}_4]$ – тетрахлороплатинат (II) калия; $[\text{Pd}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_2]$ – дихлородиамминпалладий.

Зная состав комплексного соединения и учитывая его электронейтральность, можно определить заряд комплексного иона и степень окисления комплексообразователя. Например, в соединении $[\text{Cr}(\text{NH}_3)_4(\text{H}_2\text{O})\text{Cl}]\text{Cl}_2$ заряд комплексного иона численно равен, но противоположен по знаку заряду ионов внешней сферы (+2). Заряд комплексного иона также равен алгебраической сумме зарядов комплексообразователя и лигандов. В рассматриваемой соли степени окисления лигандов-молекул NH_3 и H_2O равны нулю, а иона хлора (-1). Степень окисления комплексообразователя X рассчитывают следующим образом: $+2 = X + (-1)$; $X = +3$.

Основы современной номенклатуры комплексных соединений были заложены А. Вернером. До его работ в этой области химии не существовало никакой системы. Комплексные соединения называли, руководствуясь их внешним видом, например, пурпуреосоль (красная соль) $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]\text{Cl}_2$, лутеосоль (желтая соль) состава $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_3$, либо происхождением, например, красная кровяная соль $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$, либо давали имена химиков, синтезировавших их – соль Фишера $\text{K}_3[\text{Co}(\text{NO}_2)_6]$, соль Рейнеке $\text{NH}_4[\text{Cr}(\text{NH}_3)_2(\text{NCS})_4]$.

Современная номенклатура комплексных соединений основана на рекомендациях ИЮПАК (Международного союза общей и прикладной химии) и адаптирована к традициям русского химического языка.

Порядок перечисления лигандов. Правила изображения формул комплексных соединений следующие. При составлении формулы одноядерного комплекса (ионного или нейтрального)

слева ставят символ центрального атома (комплексообразователя), а затем перечисляют лиганды в порядке уменьшения их зарядов от положительных значений к отрицательным: $[ML_1^+L_2^0L_3^-]$. При равенстве зарядов лигандов пользуются практическим рядом элементов. Например, H_2O записывают левее NH_3 , C_5H_5N – левее CO . Более простые лиганды в формулах указывают левее более сложных; так, N_2 пишут левее NH_3 , NH_3 – левее N_2H_4 , N_2H_4 – левее NH_2OH . В формулах многоядерных комплексов указывают число центральных атомов, например $[M_xL_y]$.

Названия веществ строят из названий лигандов с предшествующей числовой приставкой (греческое числительное), указывающей число лигандов каждого типа в формуле, и названия комплексообразователя в определенной форме. Причем перечень лигандов идет в соответствии с алфавитом (правила 1970 г.). Надо отметить, что в отечественной литературе чаще используется перечисление лигандов от отрицательного заряда лиганда к нейтральному и затем положительному, т.е. справа налево по формуле соединения.

Названия нейтральных комплексов. Названия комплексов без внешней сферы состоят из одного слова. Вначале указывается число и названия лигандов (для лигандов каждого вида отдельно), затем название центрального атома в именительном падеже (в случае многоядерных комплексов с указанием числа центральных атомов). Например: $[Fe(H_2O)_4Cl_2]$ – дихлоротетраакважелезо (II); $[Co_2(CO)_8]$ – октакарбонилдикобальт; $[Zn(en)_2Cl_2]$ – дихлорбис(этилендиамин)цинк (слово «этилендиамин» содержит числительное, поэтому перед названием такого лиганда пишем сложное числительное «бис», а не «ди»)

Названия соединений с комплексными катионами строятся так же, как и названия простых соединений, состоящих из катиона и аниона. Однако в рассматриваемом случае катион не простой, а комплексный. Названия комплексных катионов состоят из числа и названия лигандов и названия комплексообразователя (для многоядерных комплексов – с указанием их числа). Обозначение степени окисления комплексообразователя дают римскими цифрами в скобках после названия (по способу Штока): $[Cr_2(NH_3)_9(OH)_2]^{4+}$ – катион дигидроксоноаамминдихрома(III). В случае неизвестной степени окисления комплексообразователя

указывают заряд всего катиона в скобках арабскими цифрами (по способу Эвенса-Бассетта). Например: $[\text{Hg}_2(\text{H}_2\text{O})_2]^{2+}$ – катион диаквадиртути(2+). Названия соединений, включающих комплексный катион, строятся так: $[\text{Mn}(\text{H}_2\text{O})_6] \text{SO}_4$ – сульфат гексааквамарганца(II).

Названия соединений с комплексными анионами строятся так же, как названия простых соединений, состоящих из катиона и аниона. Однако в рассматриваемом случае анион не простой, а комплексный. Название комплексного аниона строится из числа и названия лигандов, корня латинского названия элемента-комплексообразователя, *суффикса -ат* и указания степени окисления комплексообразователя: $[\text{BF}_4]^-$ – тетрафтороборат(III)-ион.

Названия соединений, включающих комплексный анион, строятся так:

$\text{K}_2[\text{HgI}_4]$ -тетраиодомеркурат(II) калия, $\text{H}[\text{Sb}(\text{OH})_6]$ – гексагидроксостибат(V) водорода

Изомерия комплексных соединений

Среди комплексных соединений, так же, как и в органической химии, широко распространено явление *изомерии*. Под изомерией понимают способность веществ образовывать несколько соединений одинакового состава, отличающихся взаимным расположением атомов в молекуле, а следовательно, различных по свойствам.

У комплексных соединений явление изомерии обусловлено:

- различиями в строении и координации лигандов;
- различиями в строении внутренней координационной сферы;
- разным распределением частиц между внутренней и внешней сферой.

Изомерия лигандов подразделяется на связевую (которая определяется разным типом координации одного и того же лиганда) и собственно изомерию лиганда.

Примерами связевой изомерии может служить существование нитро- и нитрито-комплексов кобальта(III) состава $\text{K}_3[\text{Co}(\text{NO}_2)_6]$ и $\text{K}_3[\text{Co}(\text{ONO})_6]$, в которых координация лиганда NO_2^- осуществляется, соответственно, через атом азота или атом кислорода. Другой пример – координация тиоцианат-иона NCS^-

через атом азота или через атом серы, с образованием тиоцианато–N– или тиоцианато–S–комплексов.

Кроме того, лиганды сложного строения (например, аминокислоты) могут сами по себе образовывать изомеры, координация которых ведет к образованию комплексов одинакового состава с разными свойствами.

Сольватная (гидратная) изомерия заключается в различном распределении молекул растворителя между внутренней и внешней сферами комплексного соединения, в различном характере химической связи молекул воды с центральным атомом.

Ионная изомерия связана с различным распределением заряженных лигандов между *внешней и внутренней* сферами комплексного соединения.

Ионные изомеры по-разному диссоциируют в водном растворе. Так, сульфат бромопентаамминкобальта(III) $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{Br}]\text{SO}_4$ при растворении в воде диссоциирует на ионы:



При добавлении к такому раствору AgNO_3 осадка бромида серебра AgBr не образуется. Ионный изомер упомянутого выше комплекса, бромид сульфатопентааммин кобальта(III), при растворении в воде диссоциирует иначе:



Из этого раствора при добавлении AgNO_3 выделяется осадок AgBr .

Диссоциация комплексных соединений

В водных растворах комплексные соединения диссоциируют, образуя комплексные ионы и ионы внешней сферы. Этот процесс называется *первичной диссоциацией*. При первичной диссоциации комплексы ведут себя как сильные электролиты, так как связь между внутренней и внешней сферами ионного типа, например:



Комплексные ионы подвергаются вторичной диссоциации. Вторичная диссоциация протекает в незначительной степени

вследствие того, что лиганды связаны с комплексообразователем прочной ковалентной связью (диссоциация сопровождается последовательным замещением лиганда во внутренней сфере на молекулы растворителя):



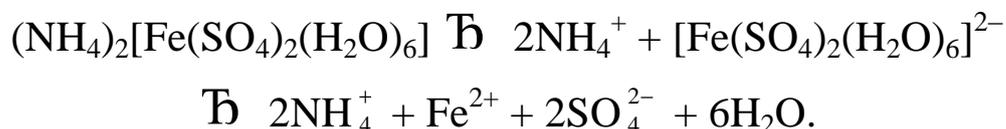
Применив закон действия масс к равновесиям диссоциации комплексных ионов как к слабым электролитам, получим выражения констант нестойкости комплексов:

$$K_i = \frac{[\text{Ag}^+] \cdot [\text{NH}_3]^2}{[[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+]} = 6,8 \cdot 10^{-8}, \quad K_i = \frac{[\text{Ag}^+] \cdot [\text{CN}^-]^2}{[[\text{Ag}(\text{CN})_2]^-]} = 1,0 \cdot 10^{-24},$$

где в квадратных скобках указаны концентрации соответствующих ионов и молекул.

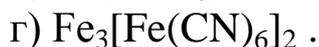
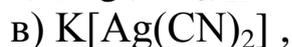
Константы нестойкости комплексных ионов характеризуют прочность (устойчивость) внутренней сферы комплексного соединения. Чем меньше константа нестойкости, тем устойчивее комплекс, т.е. тем меньше концентрация продуктов его распада. В приведенных примерах комплекс $[\text{Ag}(\text{CN})_2]^-$ более прочен, чем комплекс $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$.

Известны комплексные соединения с неустойчивой в растворе внутренней сферой. Такие соединения называются *двойными солями*. Они полностью диссоциируют на простые ионы и этим отличаются от комплексных соединений. Например, комплексную соль $(\text{NH}_4)_2[\text{Fe}(\text{SO}_4)_2(\text{H}_2\text{O})_6]$ можно представить в виде двойной соли $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 \cdot \text{FeSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ и её диссоциация запишется:



Контрольные вопросы и задачи

1. Определить степень окисления и координационное число комплексообразователя в соединениях:



2. Какие группы атомов могут выполнять функцию лигандов?
3. Написать названия комплексных соединений:
- а) $K_2Na[Co(NO_2)_6]$, б) $[Cu(NH_3)_4]SO_4$.
4. Изобразить координационные формулы следующих кристаллогидратов: а) $CrCl_3 \cdot 6H_2O$, б) $CrCl_3 \cdot 4H_2O$, в) $CuSO_4 \cdot 5H_2O$.
5. Определить заряды комплексных ионов, координационные числа и степень окисления комплексообразователей в соединениях:
- а) $K_4[Fe(CN)_6]$, $K[Fe(SO_4)_2]$, б) $K_2[HgI_4]$.
6. Определите степень окисления и координационное число комплексообразователя в следующих комплексных соединениях:

- | | |
|----------------------------|---------------------------------|
| а) $K[AuBr_4]$; | е) $K_3[Co(NO_2)_6]$; |
| б) $[Cd(NH_3)_4](OH)_2$; | ж) $Ba[Cu(CNS)(CN)_3]$; |
| в) $Na_3[Ag(S_2O_3)_2]$; | з) $[Cr(NH_3)_4(H_2O)_2]Br_3$; |
| г) $H[Co(H_2O)_2(CN)_4]$; | и) $K[Pt(NH_3)Cl_3]$; |
| д) $Cu_2[Fe(CN)_6]$; | к) $K_4[TiCl_8]$. |

7. Определите заряд комплексных ионов и составьте формулы комплексных соединений с катионом или анионом:

- | | |
|------------------------------|----------------------------------|
| а) $[Bi^{3+}I_4]$; | д) $[Co^{3+}(H_2O)_4Cl_2]$; |
| б) $[Cr^{3+}(NH_3)_5Cl]$; | ж) $[Co^{3+}(NH_3)_2(NO_2)_4]$; |
| в) $[Cu^{2+}(NH_3)_4]$; | з) $[Pt^{2+}(NH_3)_3(NO_2)]$; |
| г) $[Cr^{3+}(H_2O)_4Cl_2]$; | и) $[Ni^{2+}(CN)_4]$. |

8. Из каких солей можно получить $K_4[Fe(CN)_6]$? Напишите уравнение реакции.

9. Известно, что из раствора комплексной соли $CoCl_3 \cdot 6NH_3$ нитрат серебра осаждает весь хлор, а из раствора $CoCl_3 \cdot 5NH_3$ – только $2/3$ хлора. Исходя из этого, напишите координационные формулы обоих соединений и уравнения их диссоциации.

10. Какая кислота сильнее: HCN или $H[Ag(CN)_2]$? Почему?

5. ЭНЕРГЕТИКА ХИМИЧЕСКИХ ПРОЦЕССОВ. ОСНОВНЫЕ ПОНЯТИЯ ХИМИЧЕСКОЙ ТЕРМОДИНАМИКИ

Химические превращения есть качественный скачок, при котором исчезают одни вещества и образуются другие. Происходящая при этом перестройка электронных структур атомов, ионов и молекул сопровождается выделением или поглощением тепла, света, электричества и т.п. – превращением химической энергии в другие виды энергии (соблюдается закон сохранения энергии). Энергетические эффекты реакции изучает термохимия. Данные энергетических эффектов реакции используются для расчета тепловых балансов, энергий связи и строения молекул, для определения направления химической реакции.

Для характеристики состояния системы (реакции) применяются известные величины: P , V , T , m , E . Однако существуют и другие переменные, характеризующие состояние системы и происходящие в ней изменения:

1. Внутренняя энергия U .
2. Энтальпия H (теплосодержание).
3. Энтропия S (мера неупорядоченности системы).
4. Изобарно-изотермический потенциал (энергия Гиббса) G .

5.1. Внутренняя энергия и энтальпия

Известно, что протекание реакции $Zn + H_2SO_4 = ZnSO_4 + H_2\uparrow$ сопровождается выделением тепла. Откуда оно взялось? Видимо, оно содержалось внутри данных веществ.

Внутренняя энергия (U) – это энергия, скрытая в веществах и высвобождающаяся при химических реакциях или физических превращениях (вода – лед – пар). Внутренняя энергия (U) равна сумме энергий

$$U = U_1 + U_2 + U_3 + U_4 + U_5,$$

где U_1 – энергия поступательного движения молекул; U_2 – энергия вращательного движения молекул; U_3 – энергия внутримолекулярного колебания электронов. U_5 – внутриядерная энергия; U_4 – энергия движения электронов;

Общая энергия системы:

$$E_{\text{сист}} = E_{\text{потенц}} + E_{\text{кинетич}} + U,$$

где U – внутренняя энергия; ΔU – изменение внутренней энергии, равное разности между значениями внутренней энергии конечного состояния системы U_2 и начального состояния U_1 :

$$\Delta U = U_2 - U_1.$$

Предположим, что некоторая система за счет поглощения тепла Q переходит из состояния 1 в состояние 2. По закону сохранения энергии затраченное тепло должно превратиться в другие виды энергии. В данном случае

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

где A – работа, совершаемая против внешних сил (P , t , электрическое поле и др.).

A. Изобарный процесс, $P = \text{const}$

Допустим, что тепло Q_P сообщается газу в цилиндре, закрытом поршнем 1. Газ нагревается, т.е. его внутренняя энергия возрастает (ΔU), расширяется и производит работу подъема поршня 2 (рис. 5.1).

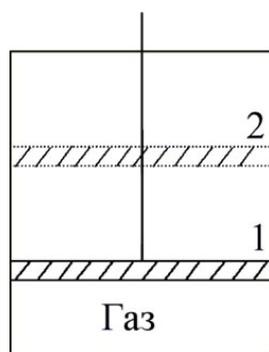


Рис. 5.1 Цилиндр с газом

Следовательно, работа направлена против внешнего давления за счет увеличения объема (V):

$$A = P(V_2 - V_1) = P \Delta V.$$

Тогда затрачиваемое тепло Q_P будет расходоваться:

$$Q_P = P \Delta V + \Delta U \text{ или}$$

$$Q_P = P (V_2 - V_1) + (U_2 - U_1),$$

Эндотермическая реакция:

$$H_2 > H_1, \Delta H = H_2 - H_1 > 0, \Delta H > 0;$$

Экзотермическая реакция:

$$H_2 < H_1, \Delta H = H_2 - H_1 < 0, \Delta H < 0.$$

Здесь 1 – исходное состояние системы, 2 – конечное состояние системы.

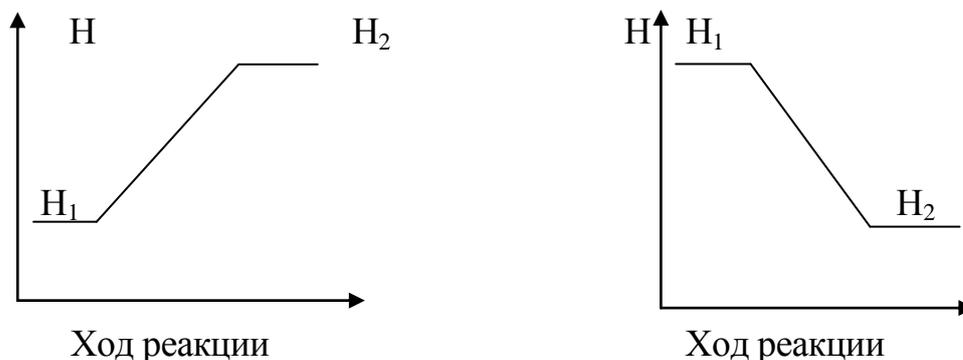


Рис. 5.2. Диаграмма экзотермической и эндотермической реакций

Следовательно, в экзотермических реакциях энтальпия убывает, т. е. $\Delta H < 0$, а в эндотермических реакциях энтальпия возрастает, т.е. $\Delta H > 0$.

Соотношение между количеством выделившегося тепла и энтальпией можно выразить уравнением

$$Q = - \Delta H$$

Изменение энтальпии, измеренное в стандартных условиях (давление 1 атм, температура 25°C или 298 К) называется *стандартной энтальпией*, обозначается ΔH^0_{298} . Данные по стандартным энтальпиям различных соединений приводятся в справочных таблицах и находят большое применение при различных термодимических расчетах.

Энтальпия образования вещества – это тепловой эффект реакции образования 1 г-моль сложного вещества из простых. Например, энтальпия образования молекул воды:

$$\Delta H_{\text{обр.}} H_2O_{(\text{пар})} = -241,0 \text{ Кдж/моль.}$$

Энтальпия образования простых веществ равна нулю.

$$\Delta H_{\text{обр.}} H_2, O_2, N_2 \dots = 0.$$

Энтальпия образования вещества, измеренная в стандартных условиях ($P = 1 \text{ атм}$, $T = 298 \text{ К}$), называется *стандартной*

энтальпией образования, обозначается $\Delta H^0_{\text{обр.298}}$ и приводится в справочных таблицах.

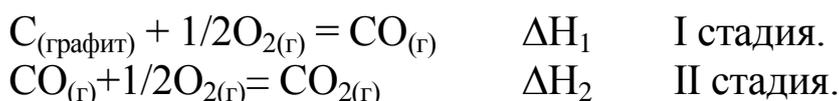
5.2. Закон Гесса и следствия из него

В основе термохимических расчетов лежит закон, открытый русским ученым Г.И. Гессом в 1840 г. Закон гласит: *тепловой эффект реакции зависит от вида и состояния исходных веществ и конечных продуктов, но не зависит от пути перехода (из начального состояния в конечное).*

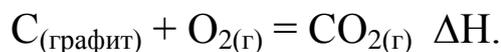
Или иначе: *тепловой эффект реакции равен алгебраической сумме тепловых эффектов всех его промежуточных стадий:*

$$\Delta H = \Delta H_1 + \Delta H_2.$$

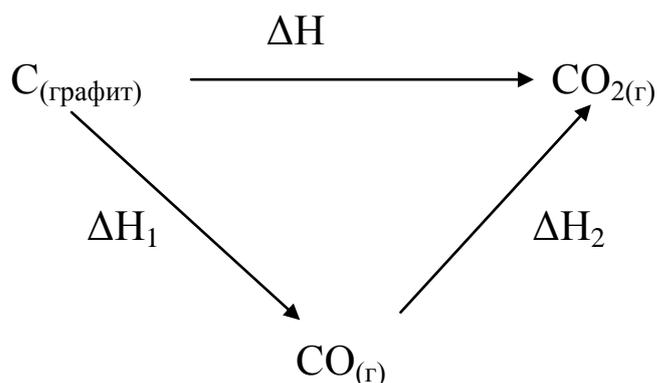
Рассмотрим пример получения диоксида углерода CO_2 из графита, которую можно представить в виде ряда последовательных реакций, каждая из которых сопровождается своим тепловым эффектом (изменением энтальпии):



Или суммарно:



Представим в виде схемы



Очевидно:

$$\Delta H = \Delta H_1 + \Delta H_2 \quad \text{или} \quad \Delta H_1 + \Delta H_2 + (-\Delta H) = 0.$$

Это означает, что если все три процесса удовлетворяют требованию $T_{\text{исх}} = T_{\text{конечн}}$ и $P_{\text{исх}} = P_{\text{конечн}}$, то независимо от того, сгорит графит сразу в CO_2 или сначала в CO , а затем CO в CO_2 , тепловой эффект будет одним и тем же.

Следствия из закона Гесса:

1. Если в результате последовательных химических реакций система приходит в состояние, полностью совпадающее с исходным (круговой процесс), то сумма тепловых эффектов этих реакций будет равна нулю.

2. Тепловой эффект реакций ($\Delta H_{x,p}$) равен сумме энтальпий образования продуктов реакции ($\Delta H_{\text{прод. р-ции}}$) за вычетом суммы энтальпий образования исходных веществ ($\Delta H_{\text{исх. в-в}}$):

$$\Delta H_{x,p} = \sum \Delta H_{\text{прод. р-ции}} - \sum \Delta H_{\text{исх. в-в}}$$

5.3. Энтропия – S

Частицам (молекулам, атомам, ионам) присуще стремление к беспорядочному движению, поэтому система стремится перейти из более упорядоченного состояния W_1 в менее упорядоченное W_2 .

Количественной мерой беспорядка системы является энтропия, выражаемая уравнением Больцмана:

$$S = \frac{R}{N_A} \ln W,$$

где R – универсальная газовая постоянная, равная 8,314 Дж/моль·К; N_A – число Авогадро $6,02 \cdot 10^{23}$; S – энтропия, Дж/моль·К.

Одна энтропийная единица (э.е.) равна одному Дж/моль·К. Подставив в формулу Больцмана значение всех стандартных величин, а также переведя натуральный логарифм в десятичный, получим следующее уравнение для энтропии:

$$S = 0,75 \cdot 10^{-23} \lg W.$$

Стандартная энтропия (S^0_{298}).

Для того чтобы энтропии веществ были сравнимы, их, как и энтальпии, принято относить к определенным стандартным условиям, т.е. $P = 1$ атм, $T = 298$ К. Энтальпия вещества, измеренная в стандартных условиях, называется стандартной, обозначается S^0_{298} , приводится в справочной литературе. Например,

$$S^0_{298 \text{ воды (ж)}} = 69,96 \text{ Дж/моль}\cdot\text{К},$$
$$S^0_{298 \text{ воды (пар)}} = 188,74 \text{ Дж/моль}\cdot\text{К}.$$

Отсюда видно, что энтропия, а следовательно, и беспорядок частиц больше, когда вода находится в парообразном состоянии.

Изменение энтропии.

Энтропия увеличивается при следующих условиях: увеличении температуры; плавлении; кипении; расширении газов; растворении веществ. Значит, во всех случаях, когда вещество переходит из состояния с меньшей энергией в состояние с большей энергией, неупорядоченность частиц растет. И наоборот, все процессы связанные с увеличением упорядоченности, сопровождаются уменьшением энтропии (охлаждение, затвердевание, сжатие, кристаллизация).

Изменение энтропии в химической реакции $\Delta S_{\text{х.р.}}$ в общем виде можно выразить уравнением в соответствии со следствием из закона Гесса:

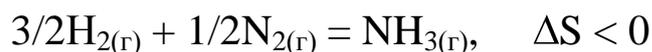
$$\Delta S_{\text{х.р.}} = \sum S_{\text{прод. р-ции}} - \sum S_{\text{исх. в-в}}$$

Об изменении энтропии в ходе реакции можно судить по изменению объема газообразных веществ в ходе процесса.

Например, при реакции



объем газообразных продуктов реакции (1 моль) больше, чем исходных веществ (1/2 моль). Следовательно, энтропия реакции возрастает, т. е. $\Delta S > 0$. Реакция



идет с уменьшением объема газообразных продуктов, следовательно, упорядоченность частиц возрастает, что приводит к уменьшению энтропии.

Если реакция идет без изменения объема, то энтропия практически не меняется.

5.4. Свободная энергия Гиббса

Из рассмотренного ранее следует, что в химических процессах одновременно действуют две тенденции:

1. Стремление частиц объединиться в более сложные, что уменьшает энтальпию.

2. Стремление частиц разъединиться, увеличить беспорядок, что увеличивает энтропию.

Суммарный эффект этих двух противоположных тенденций в процессах, протекающих при постоянной температуре и постоянном давлении, отражает изменение энергии Гиббса ΔG :

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

где ΔH – изменение энтальпии (теплосодержания системы), кДж/моль; ΔS – изменение энтропии (меры беспорядка системы), Дж/моль·К; T – температура, К.

Энергия Гиббса измеряется в ккал/моль или кДж/моль.

Характер изменений ΔG позволяет судить о принципиальной возможности или невозможности протекания процесса:

Если $\Delta G < 0$, т. е. изобарный потенциал в ходе реакции уменьшается, то процесс возможен и, начавшись, он протекает самопроизвольно (спонтанно).

Если $\Delta G > 0$, то невозможно осуществить процесс в данных условиях.

Если $\Delta G = 0$, наблюдается состояние химического равновесия.

Стандартная энергия Гиббса образования веществ ($\Delta G^0_{обр,298}$). Энергия Гиббса, измеренная в стандартных условиях ($P = 101,3$ кПа, $T = 298$ К), получила название стандартной энергии Гиббса (ΔG^0_{298}).

Стандартная энергия Гиббса образования вещества ($\Delta G^0_{обр,298}$) – это изменение ΔG при протекании реакции образования 1 моля сложного вещества из простых веществ при стандартных условиях.

Величины стандартных энергий Гиббса приведены в справочной литературе и находят большое применение при определении направления протекания реакций, их принципиальной возможности или невозможности.

Энергии Гиббса образования простых веществ (например, O_2 , H_2 , N_2 и др.) равны нулю. $\Delta G_{обр. O_2, N_2, H_2 \dots} = 0$.

Изменение ΔG так же, как и изменение энтальпии ΔH и энтропии ΔS , не зависят от пути перехода системы из начального состояния в конечное и подчиняется следствию из закона Гесса:

$$\Delta G_{x,p} = \sum \Delta G_{конеч. в-в} - \sum \Delta G_{исх. в-в}$$

Задача. Определить возможно, ли протекание реакции в стандартных условиях?



исходные в-ва конечное в-во

Из справочной литературы находим значение $\Delta G^0_{\text{обр.298}}$ для веществ реакции:

$$\Delta G^0_{\text{обр.298}}\text{NO} = 126,8, \text{ а } \Delta G^0_{\text{обр.298}}\text{NO}_2 = 51,8 \text{ кДж/моль.}$$

Запишем изменения ΔG для данной реакции:

$$\Delta G^0_{298 \text{ х. р}} = \Delta G^0_{\text{обр.298}}\text{NO}_2 - (\Delta G^0_{\text{обр.298}}\text{NO} + 1/2 \Delta G^0_{\text{обр.298}}\text{O}_2).$$

Подставим числовые значения $\Delta G^0_{\text{обр.298}}$, помня, что изобарный потенциал образования простых веществ (у нас кислород) равен нулю:

$$\Delta G^0_{298} = 51,8 - (126,8 + 0) = -75 \text{ кДж /моль.}$$

Вывод: Поскольку ΔG в данной реакции убывает, т.е. $\Delta G^0_{298} < 0$, следовательно, протекание реакции в указанных условиях возможно.

Влияние изменения энтальпии, энтропии и температуры на направленность реакции.

1. Влияние изменения энтальпии и энтропии.

Итак, известно, что

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

Значит:

а) самопроизвольному протеканию процесса способствует уменьшение ΔH и увеличение ΔS . Итак $\Delta G < 0$, если $\Delta H < 0$ и $\Delta S > 0$;

б) при других сочетаниях характера изменения ΔH и ΔS возможность протекания процесса определяет один из этих факторов: либо ΔH , либо ΔS .

2. Влияние температуры определяется знаком и величиной изменения энтропии ΔS :

а) для реакций, протекающих с увеличением энтропии, т.е. $\Delta S > 0$,



повышение температуры приводит к увеличению отрицательного значения ΔG , т.к. $|T\Delta S| < 0$. Следовательно, при высоких температурах реакция идет в прямом направлении, т. е. повышение температуры способствует протеканию процесса;

б) для реакций, протекающих с уменьшением энтропии,



т.е. с уменьшением ΔS отрицательное значение ΔG уменьшается. Следовательно, высокие температуры препятствуют протеканию прямой реакции и дальнейшее повышение температуры приводит к обратной реакции (в данном случае при 500 К):



Таблица 5.1. – Условия обратимости реакций

Реакция	ΔH	ΔS	ΔG	Условия протекания реакций	Вывод
Экзотермическая	–	+	–	Любые	Реакция идет в направлении соответствующем уравнению \rightarrow
Экзотермическая	–	–	–	При низких t	Реакция идет в направлении соответствующем уравнению \rightarrow
Эндотермическая	+	+	–	При высоких t	Реакция идет в направлении соответствующем уравнению \rightarrow
Эндотермическая	+	–	+	Любые	Реакция идет в направлении обратном уравнению \leftarrow

Итак, при низких температурах (до 500 К) возможно протекание реакции в прямом направлении (образование оксида ртути), а дальнейшее повышение температуры приводит к невозможности протекания этой реакции (будет идти обратная реакция).

Процессы, протекающие с уменьшением энтальпии и увеличением энтропии, необратимы;

в) если ΔS не изменяется, то значение ΔG , а, следовательно, направленность реакции, от температуры практически не зависит.

Контрольные вопросы и задачи

1. Что такое экзотермическая, эндотермическая реакции?
2. Единицы измерения тепла.
3. Как называются приборы для измерения теплового эффекта?
4. Что такое внутренняя энергия, энтальпия, что они характеризуют?
5. Возможно ли измерить абсолютное значение внутренней энергии, энтальпии?
6. Больше или меньше нуля изменение энтальпии в экзотермической и эндотермической реакциях.
7. Что такое функция состояния системы?
8. Являются ли внутренняя энергия и энтальпия функциями состояния системы?
9. Как читается закон Гесса?
10. Как читается и записывается следствие из закона Гесса, используемое для термохимических расчетов, например, энтальпии химической реакции?
11. Что такое энтальпия образования вещества?
12. Что такое энтропия?
13. Как изменяется энтропия в самопроизвольных химических процессах?
14. Что такое свободная энергия Гиббса?
15. Как по знаку и величине свободной энергии Гиббса химической реакции предсказать направление реакции?

6. ХИМИЧЕСКАЯ КИНЕТИКА И РАВНОВЕСИЕ

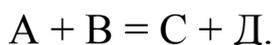
Раздел химии, изучающий закономерности протекания химических реакций, называется химической кинетикой.

6.1. Скорость химических реакций

Скорость химической реакции – это изменение концентрации реагирующих веществ (или продуктов реакции) в единицу времени в единице объема для гомогенных реакций или на единице поверхности раздела фаз для гетерогенных реакций.

Скорость реакции характеризуется временем. Некоторые реакции заканчиваются за малые доли секунды, другие осуществляются за минуты, часы, дни. Известны реакции, требующие для своего протекания несколько десятилетий.

Рассмотрим скорость реакции, протекающей по уравнению,



По мере расходования вещества А скорость реакции уменьшается (рис. 6.1). Из рисунка следует, что скорость реакции может быть определена лишь для некоторого промежутка времени. Так как концентрация вещества А в момент времени t_1 измеряется величиной C_1 , а в момент t_2 – величиной C_2 , то промежуток времени $\Delta t = t_2 - t_1$, изменение концентрации вещества составит $\Delta C = C_2 - C_1$, откуда определится средняя скорость реакции:

$$V_{\text{cp}} = \frac{C_2 - C_1}{t_2 - t_1} = \pm \frac{\Delta C}{\Delta t},$$

где V_{cp} – средняя скорость реакции, моль/л·с; ΔC – изменение концентрации веществ, моль/л; Δt – промежуток времени, с. Знак минус ставится потому, что несмотря на убывание концентрации вещества А и, следовательно, на отрицательное значение разности $C_2 - C_1$ скорость реакции может быть только положительной величиной.

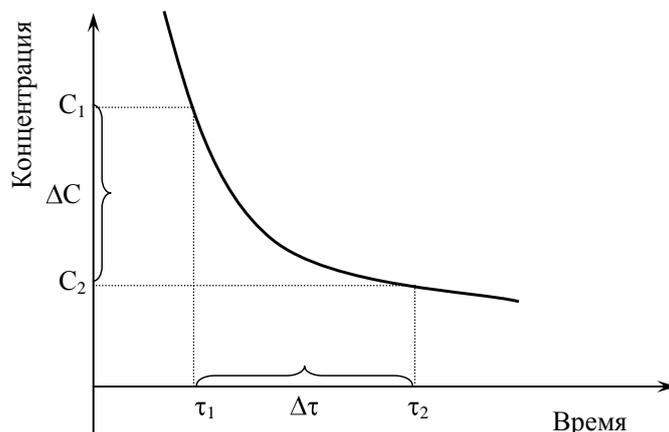


Рис. 6.1. Изменение концентрации исходных веществ во времени

Можно также следить за изменением концентрации одного из продуктов реакции – веществ С или Д; она в ходе реакции будет возрастать и поэтому в правой части уравнения нужно ставить знак плюс. Поскольку скорость реакции все время изменяется, то в химической кинетике рассматривают только истинную скорость реакции, т.е. скорость в данный момент времени

$$V_{\text{ист}} = \lim_{t \rightarrow 0} \frac{\Delta C}{\Delta t} = \pm \frac{dC}{dt},$$

где $V_{\text{ист}}$ – истинная скорость реакции, моль/л·с; dC и dt – бесконечно малое изменение концентрации и бесконечно малый промежуток времени.

Истинная скорость реакции в данный момент времени определяется как первая производная от концентрации по времени. Приблизительно скорость реакции можно оценить по времени:

$$V = \frac{1}{t}.$$

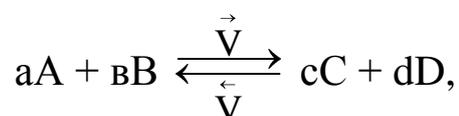
6.2. Зависимость скорости реакции от различных факторов

Скорость химической реакции зависит от природы и состояния реагирующих веществ, концентрации, температуры реакции, поверхности соприкосновения фаз для гетерогенных систем, катализатора, а также от некоторых других факторов (например, от давления – для газовых реакций, от степени измельчения – для твердых веществ).

Влияние концентраций реагирующих веществ. Чтобы осуществить химическое взаимодействие веществ А и В, их молекулы (частицы) должны столкнуться. Чем больше столкновений,

тем быстрее протекает реакция. Число же столкновений тем больше, чем выше концентрация реагирующих веществ. Отсюда на основе обширного экспериментального материала сформулирован основной закон химической кинетики, устанавливающий зависимость скорости от концентрации реагирующих веществ (*закон действия масс*): *при постоянной температуре скорость реакции прямо пропорциональна произведению концентраций реагирующих веществ, возведенных в степени, равные стехиометрическим коэффициентам, в уравнении реакции.*

Математическая запись закона для реакции в общем виде следующая:



$$\overrightarrow{V} = \overrightarrow{k} \cdot [A]^a \cdot [B]^b \text{ – скорость прямой реакции,}$$

$$\overleftarrow{V} = \overleftarrow{k} \cdot [C]^c \cdot [D]^d \text{ – скорость обратной реакции,}$$

где $[A]$, $[B]$, $[C]$, $[D]$ – концентрации веществ; a , b , c , d – стехиометрические коэффициенты уравнения реакции; \overrightarrow{k} , \overleftarrow{k} – коэффициенты пропорциональности, называемые константами скорости реакции.

Физический смысл констант скорости реакции: константы численно равны скорости реакции, когда концентрации каждого из реагирующих веществ или продуктов реакции составляют 1 моль/л или когда их произведение равно единице.

Константы скорости реакции k зависят от природы реагирующих веществ и от температуры, но не зависят от концентраций.

Химические реакции могут быть гомогенными и гетерогенными. В гомогенной реакции все вещества (компоненты) находятся в одной фазе и между ними нет поверхности раздела, например, смесь этилового спирта с водой. Примером гомогенной системы может служить любая газовая смесь – все газы при не очень высоком давлении неограниченно растворяются друг в друге.

В гетерогенной реакции вещества находятся в разных фазах, и между ними имеется поверхность раздела, например, раствор

соли с осадком. В гетерогенных реакциях взаимодействие между различными фазами протекает на поверхности раздела фаз и определяется величиной поверхности раздела. Если взять, например, железо в виде порошка и в виде стержня, то там, где находится порошкообразное железо, реакция будет идти значительно быстрее, так как поверхность контакта фаз значительно больше.

Закон действия масс (з.д.м.) строго соблюдается только для гомогенных реакций. В случае гетерогенных реакций в уравнение скорости не включается концентрация веществ, находящихся в твердом состоянии, т.к. их концентрации постоянны и они реагируют лишь на поверхности. Выражение скорости реакции по з.д.м. для гомогенной и гетерогенной реакции имеет вид

$2SO_{2(g)} + O_{2(g)} \rightleftharpoons 2SO_{3(g)}$ – гомогенная реакция,

$$\vec{V} = \vec{k} \cdot SO_2^2 \cdot O_2 ;$$

$$\overleftarrow{V} = \overleftarrow{k} \cdot SO_3^2 ;$$

$C_{(ТВ)} + O_{2(g)} \rightleftharpoons CO_{2(g)}$ – гетерогенная реакция,

$$\vec{V} = \vec{k} \cdot O_2 ;$$

$$\overleftarrow{V} = \overleftarrow{k} \cdot CO_2 .$$

Влияние температуры. Зависимость скорости реакции от температуры определяется *правилом Вант-Гоффа*: при повышении температуры на каждые 10^0C скорость большинства реакций увеличивается в 2–4 раза. Математически эта зависимость выражается соотношением

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

где V_{t_1}, V_{t_2} – скорость реакции соответственно при начальной (t_1) и конечной (t_2) температурах, а γ – температурный коэффициент скорости реакции, принимающий значение от 2 до 4. Более точно

зависимость скорости реакции от температуры выражается уравнением Аррениуса:

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

где k – константа скорости реакции, моль/л·с; A – константа, не зависящая от температуры; T – температура, К; E_a – энергия активации (наименьшее избыточное значение энергии по сравнению со средней для данной температуры, достаточное для протекания химической реакции, кДж/моль); R – универсальная газовая постоянная, равная 8,314 Дж/моль К.

При повышении температуры растет число активных молекул в системе и, следовательно, число активных соударений, что приводит к повышению скорости реакции.

Задача 1. Рассчитайте температурный коэффициент скорости реакции, зная, что с повышением температуры на 70 °С скорость возрастает в 128 раз. Для расчета используем правило Вант-Гоффа:

$$\frac{V_{t_2}}{V_{t_1}} = \gamma^{\frac{t_2 - t_1}{10}}; \quad \frac{V_{t_2}}{V_{t_1}} = \gamma^{\frac{t_2 - t_1}{10}}; \quad 128 = \gamma^{\frac{70}{10}}; \quad 128 = \gamma^7; \quad \gamma = 2.$$

Задача 2. На сколько градусов следует повысить температуру, чтобы скорость реакции возросла в 8 раз. Температурный коэффициент $\gamma = 2$. По правилу Вант-Гоффа:

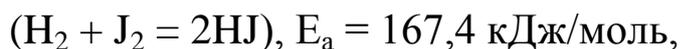
$$\frac{V_{t_2}}{V_{t_1}} = \gamma^{\frac{t_2 - t_1}{10}}; \quad 8 = 2^{\frac{\Delta t}{10}}; \quad 2^3 = 2^{\frac{\Delta t}{10}}; \quad \Delta t = 30 \text{ } ^\circ\text{C}.$$

6.3. Энергия активации

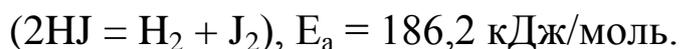
Значительное изменение скорости реакции с изменением температуры объясняет теория активации. Согласно этой теории в химическое взаимодействие вступают только активные молекулы (частицы), обладающие энергией, достаточной для осуществления данной реакции. Неактивные частицы можно сделать активными, если сообщить им необходимую дополнительную энергию. Этот процесс называется активацией. Один из способов активации – увеличение температуры: при повышении температуры

число активных частиц сильно возрастает, благодаря чему резко увеличивается скорость реакции.

Энергия, которую надо сообщить молекулам (частицам) реагирующих веществ, чтобы превратить их в активные, называется энергией активации. Ее определяют опытным путем, обозначают буквой E_a и обычно выражают в кДж/моль. Например, для соединения водорода и йода



а для распада иодоводорода



Энергия активации E_a зависит от природы реагирующих веществ и служит характеристикой каждой реакции. Скорость реакции непосредственно зависит от значения энергии активации: если она мала, то за определенное время протекания реакции энергетический барьер преодолеет большее количество частиц и скорость реакции будет высокой, но если энергия активации велика, то реакция идет медленно.

При взаимодействии ионов энергия активации очень мала и ионные реакции протекают с очень большой скоростью (практически мгновенно).

6.4. Понятие о катализе и катализаторах

Увеличить скорость реакции можно с помощью катализаторов. Применять катализаторы выгоднее, чем повышать температуру, тем более, что ее повышение далеко не всегда возможно.

Катализаторами называются вещества, изменяющие скорость химической реакции, но сохраняющие при этом свои свойства и состав. Сам катализатор в реакциях не расходуется и в конечные продукты не входит.

Одни катализаторы ускоряют реакцию – положительный катализ, или просто катализ, другие замедляют – отрицательный катализ. Примером положительного катализа может служить получение серной кислоты или окисление аммиака в азотную кислоту с помощью платинового катализатора и др.

Примером отрицательного катализа является замедление взаимодействия раствора сульфита натрия с кислородом воздуха в присутствии этилового спирта или уменьшение скорости раз-

ложения пероксида водорода в присутствии небольших количеств серной кислоты и др. Отрицательный катализ часто называют ингибированием, а отрицательные катализаторы, снижающие скорость реакции – ингибиторами (механизм действия последних отличен от действия катализаторов).

Химические реакции, протекающие при участии катализаторов, называются *каталитическими*. Различают два вида катализа – гомогенный (однородный) и гетерогенный (неоднородный) катализ.

При гомогенном катализе реагирующие вещества и катализатор образуют однофазную систему – газовую или жидкую, между катализатором и реагирующими веществами отсутствует поверхность раздела. Например, каталитическое разложение пероксида водорода в присутствии раствора солей (жидкая фаза). Для гомогенного катализа установлено, что скорость химической реакции пропорциональна концентрации катализатора.

При гетерогенном катализе реагирующие вещества и катализатор образуют систему из разных фаз. В этом случае между катализатором и реагирующими веществами существует поверхность раздела. Обычно катализатор – твердое вещество, а реагирующие вещества – газы или жидкость. Примером может служить окисление аммиака (газообразная фаза) в присутствии платины (твердая фаза). Все реакции при гетерогенном катализе протекают на поверхности катализатора. Поэтому активность твердого катализатора зависит и от свойств его поверхности (размера, химического состава, строения и состояния). На поверхности катализатора имеются активные центры, реагирующие вещества адсорбируются на них, происходит деформация молекул, ослабевают связи между атомами и молекулы становятся активными.

Механизм действия катализаторов обычно объясняют образованием промежуточных соединений с одним из реагирующих веществ. Рассмотрим схему действия катализатора на следующем примере:

1. Основной химический процесс:



2. Образование промежуточного соединения одного из исходных веществ с катализатором:



3. Взаимодействие промежуточного соединения со вторым исходным веществом и освобождение катализатора:



Катализатор разбивает ход химической реакции на несколько стадий. Соответственно у каждой стадии имеется свой энергетический барьер. В сумме он составляет энергию активации (E_a). За счет снижения энергетических барьеров по стадиям реакции протекают с большими скоростями (рис. 6.2).

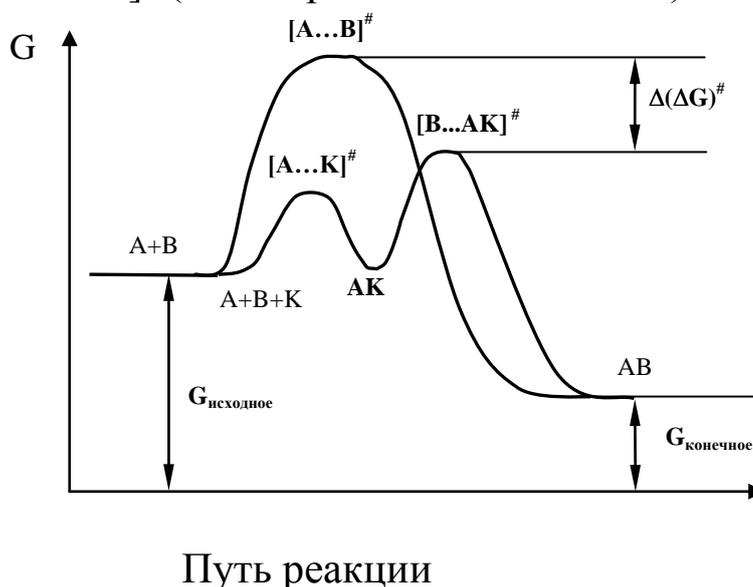


Рис. 6.2. Энергетическая схема хода реакции в отсутствии и присутствии катализатора

Некоторые вещества снижают или полностью уничтожают активность твердого катализатора. Такие вещества называются каталитическими ядами. В качестве примера можно привести соединения мышьяка, ртути, свинца, цианистые соединения, к которым особенно чувствительны платиновые катализаторы.

Однако имеются и такие вещества, которые усиливают действие катализаторов, хотя сами катализаторами не являются. Эти вещества называются промоторами (промотирование платиновых катализаторов добавками железа, алюминия и др.).

Следует особо отметить, что действие катализаторов избирательно, поэтому из одного и того же вещества можно получить разные продукты.

Особую роль играют биологические катализаторы – ферменты. При их участии протекают сложные химические процессы в растительных и животных организмах.

6.5. Колебательные реакции

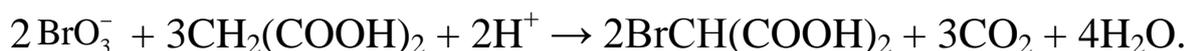
Существуют химические реакции, при протекании которых происходит периодическое изменение концентраций реагирующих веществ. Наиболее известной колебательной реакцией является реакция Белоусова-Жаботинского, впервые исследованная в 60-х годах XX века. Эта реакция представляет собой каталитическое окисление малоновой кислоты ($\text{CH}_2(\text{COOH})_2$) бромат-ионом в присутствии иона германия (Ge^{4+}) в кислом водном растворе. Колебания концентраций заметны по периодическому исчезновению и появлению желтой окраски, вызванной ионами Ge^{4+} . Также периодически изменяются температура и концентрации других продуктов, являющихся интермедиатами (Br^- , Br_2). Для объяснения колебательных изменений предложен механизм, включающий следующие стадии:

1. $\text{BrO}_3^- + \text{Br}^- + 2\text{H}^+ \rightarrow \text{HBrO}_2 + \text{HBrO}$;
2. $\text{HBrO}_2 + \text{Br}^- + \text{H}^+ \rightarrow 2\text{HBrO}$;
3. $\text{BrO}_3^- + \text{HBrO}_2 + 2\text{Ge}^{3+} + 3\text{H}^+ \rightarrow 2\text{HBrO}_2 + 2\text{Ge}^{4+} + \text{H}_2\text{O}$;
4. $2\text{HBrO}_2 \rightarrow \text{BrO}_3^- + \text{HBrO} + \text{H}^+$;
5. $n\text{Ge}^{4+} + \text{BrCH}(\text{COOH})_2 \rightarrow n\text{Ge}^{3+} + \text{продукты окисления}$.

Броммалоновая кислота образуется в результате реакции:



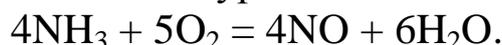
Общее уравнение имеет вид



Это наиболее упрощенный вариант механизма. Более поздние модели включают 22-стадийные химические процессы в растительных и животных организмах.

Контрольные вопросы и задачи

1. Что называется скоростью химической реакции (средней, истинной), каковы единицы измерения скорости?
2. Какую зависимость дает закон действия масс? Сформулируйте его и дайте математическую запись закона для конкретных реакций: а) реакции синтеза аммиака, б) реакции окисления оксида серы (IV) в оксид серы (VI).
3. Как зависит скорость химических реакций от температуры? Дайте определение энергии активации и активных молекул.
4. Что такое катализ? В чем заключается суть действия катализатора? Дайте определение гомогенного и гетерогенного катализа.
5. Во сколько раз увеличится скорость химической реакции при повышении температуры от 20°C до 80°C? Температурный коэффициент равен двум.
6. Как изменится скорость реакции образования аммиака $N_2 + 3H_2 = 2NH_3$, если увеличить давление в три раза?
7. Окисление аммиака идет по уравнению



Через некоторое время концентрации веществ стали равными: $[NH_3] = 0,09$ моль/л, $[O_2] = 0,002$ моль/л, $[NO] = 0,003$ моль/л. Вычислите концентрацию водяного пара в этот момент и исходные концентрации аммиака и кислорода.

Ответ: $[H_2O] = 0,0045$ моль/л, $[NH_3]$ исх = 0,093 моль/л, $[O_2]$ исх = 0,0057 моль/л.

6.6. Химическое равновесие

Необратимые и обратимые реакции

Обратимыми называются такие реакции, которые одновременно протекают в двух взаимно противоположных направлениях.

В уравнениях обратимых реакций между левой и правой частями уравнения ставят две стрелки, направленные в противоположные стороны. Примером такой реакции может служить синтез аммиака:



В технике обратимые реакции, как правило, невыгодны. Поэтому различными методами (изменение температуры, давления и др.) их делают практически необратимыми.

Реакции, которые протекают только в одном направлении и завершаются полным превращением реагирующих веществ в конечные вещества, называются необратимыми.

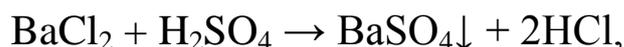
Примером такой реакции может служить разложение хлората калия (бертолетовой соли) при нагревании:



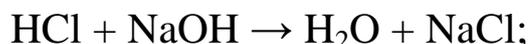
Необратимых реакций не так много. Большинство реакций являются обратимыми.

Необратимыми называют такие реакции, при протекании которых:

1) образующиеся продукты уходят из сферы реакции – выпадают в виде осадков или выделяются в виде газа, например:



2) образуется малодиссоциирующее соединение, например, вода:



3) реакция сопровождается большим выделением энергии, например, горение магния:



4) образованием комплексного соединения.

В уравнениях необратимых реакций между правой и левой частями ставится знак равенства или одна стрелка.

Химическое равновесие

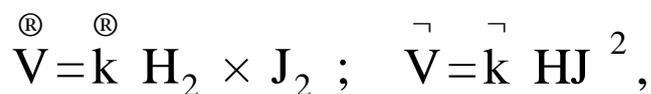
Обратимые реакции не доходят до конца и заканчиваются установлением химического равновесия, например:



Под *химическим равновесием* понимается такое состояние обратимой реакции, когда скорости прямой и обратной реакции равны. В состоянии равновесия прямая и обратная реакции не

прекращаются. Поэтому такое равновесие называется *подвижным*, или *динамическим*.

Используя закон действия масс, напишем выражение для скоростей прямой и обратной реакций:



если



или

$$\frac{k^{\rightarrow}}{k^{\leftarrow}} = \frac{HJ^2}{H_2 \times J_2},$$

$$K_p = \frac{HJ^2}{H_2 \cdot J_2}.$$

Отношение $\frac{K^{\rightarrow}}{K^{\leftarrow}}$ называется константой химического равновесия (обозначается K_p), которая постоянна при данной температуре, зависит от температуры и природы реагирующих веществ и не зависит от концентрации.

Химическое равновесие выполняется при постоянстве внешних условий (давлении, концентрации, температуре). Изменение этих условий нарушает равновесие и вызывает увеличение скорости прямой или обратной реакции. Через некоторое время снова наступает равновесие. Переход реакционной системы от одного состояния равновесия к другому называется смещением (или сдвигом) химического равновесия.

6.7. Смещение химического равновесия. Принцип Ле Шателье

Направление смещения химического равновесия при изменении концентрации реагирующих веществ, температуры и давления (в случаях газовых реакций) определяется общим положением, известным под названием принципа подвижного равновесия, или *принципа Ле Шателье*: *если на систему, находящуюся в*

равновесии, оказать какое-либо внешнее воздействие (изменить концентрацию, температуру, давление), то равновесие сместится в том направлении, где оказанное воздействие уменьшится.

Поясним это на примере следующей реакции:



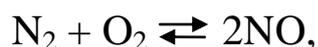
3 объема 1 объем 2 объема

1. *Влияние концентрации на смещение равновесия.* Если внешнее воздействие выражается в увеличении концентрации азота или водорода (исходных веществ), равновесие смещается к аммиаку, т.е. в сторону прямой реакции, протекающей с выходом этих веществ. Соответственно увеличение концентрации аммиака смещает равновесие в сторону исходных веществ.

2. *Влияние температуры на смещение равновесия.* При повышении температуры равновесие смещается в сторону эндотермической реакции, протекающей с поглощением тепла (в обратном направлении), а при понижении температуры – в сторону экзотермической реакции, идущей с выделением тепла (в прямом направлении).

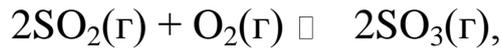
3. *Влияние давления на смещение равновесия.* Чтобы определить влияние давления на смещение равновесия, необходимо подсчитать число молей газообразных веществ в правой и левой частях уравнения. В приведенном примере в левой части уравнения содержится четыре моля газов, а в правой – один. Если понижать давление, то равновесие сместится в сторону возрастания числа молей газа (4 объема), т.е. в обратном направлении. Если увеличить давление, то равновесие сместится в сторону меньшего объема (2 моля вещества), т.е. в прямом направлении.

Если же в уравнении обратимой реакции число молей газов в левой части равно числу молекул в правой части, например,



то изменение давления не вызывает смещения химического равновесия.

Задача 1. Во сколько раз изменится скорость прямой и обратной реакции в системе



если объем газовой смеси увеличить в три раза? В какую сторону сместится равновесие системы?

Решение. Обозначим концентрации реагирующих веществ:

$$[\text{SO}_2] = a, [\text{O}_2] = b, [\text{SO}_3] = c.$$

Согласно закону действия масс скорости прямой и обратной реакции до изменения объема составят:

$$V_{\text{пр.}} = k_1 \cdot a^2 \cdot b; \quad V_{\text{обр.}} = k_2 \cdot c^2.$$

После уменьшения объема гомогенной системы в три раза концентрация каждого из веществ увеличится в три раза:

$$[\text{SO}_2] = 3a, [\text{O}_2] = 3b, [\text{SO}_3] = 3c.$$

Тогда скорость реакции

$$V'_{\text{пр}} = k_1 3[a]^2 \cdot 3[b] = 27k_1 a^2 \cdot b; \quad V'_{\text{обр}} = k_2 (3c)^2 = 9k_2 \cdot c^2.$$

отсюда,

$$\frac{V'_{\text{пр}}}{V_{\text{пр}}} = \frac{27k_1 a^2 b}{k_1 a^2 b} = 27, \quad \frac{V'_{\text{обр}}}{V_{\text{обр}}} = \frac{9k_2 c^2}{k_2 \cdot c^2} = 9.$$

Следовательно, скорость прямой реакции увеличилась в 27 раз, а обратной – только в 9 раз. Равновесие системы сместилось в сторону образования SO_3 .

Следует заметить, что все катализаторы одинаково ускоряют как прямую, так и обратную реакции и поэтому на смещение равновесия влияния не оказывают, а только способствуют более быстрому его достижению.

6.8. Фазовые равновесия

Равновесие процесса перехода вещества из одной фазы в другую без изменения химического состава называется *фазовым равновесием*. Примерами фазовых равновесий являются следующие процессы:



Как и в случае химического равновесия, скорость прямого процесса равна скорости обратного процесса, а условие фазового равновесия $\Delta G = 0$. Для фазового равновесия соблюдается принцип Ле Шателье. Так, при повышении температуры равновесие смещается в сторону эндотермического процесса, например, плавления или испарения. С увеличением давления равновесие сдвигается в сторону процессов, при которых уменьшается объем, например, если газ превращается в жидкое или твердое состояние.

Правило фаз Гиббса

Правилу фаз уже более 100 лет; математически оно было сформулировано Гиббсом в 1876 г., но только в 1887 г., после работ Розебома, стала очевидной практическая применимость этого правила при изучении химических равновесий. Это правило является одним из общих законов химии и физики, определяющим возможность перехода вещества из одного фазового состояния в другое.

Основные понятия и определения

Любая *гетерогенная система* состоит из отдельных гомогенных, физически или химически различных, механически отделяемых друг от друга частей, называемых *фазами*. Например, насыщенный раствор хлорида натрия с кристаллами NaCl в осадке и водяным паром над раствором – это система, состоящая из 3 фаз: жидкого раствора, твердой соли и газообразной воды. Фазы могут иметь различный химический состав, физические свойства и могут быть разделены чисто механическими операциями: раствор можно отфильтровать от осадка, а пар собрать в любом свободном объеме системы.

Фаза – это совокупность всех *гомогенных* частей *гетерогенной* системы, отделенная от других частей системы четкими *поверхностями раздела* (межфазными границами).

Химический состав и свойства остаются *постоянными* внутри объема, занимаемого фазой. При переходе через межфазную границу состав и свойства меняются *скачкообразно*. Поскольку газы в подавляющем большинстве случаев полностью смешиваются друг с другом, в системе может быть *только одна газовая фаза*, но много твердых и жидких несмешивающихся фаз.

Компонент – химически однородная составная часть вещества, которая может быть выведена из системы. Например, водный раствор LiCl и KCl состоит из трех компонентов (LiCl, KCl и H₂O).

Число независимых компонентов K называется *наименьшее* число веществ, с помощью которых можно описать состав каждой фазы в системе в отдельности. Это определение легко применить, когда вещества не реагируют друг с другом. Так, смесь воды и этанола – двухкомпонентная система. Ситуация усложняется, когда химическая реакция приводит к равновесию между веществами в системе. Число независимых компонентов обычно меньше числа веществ, образующих систему, потому что при равновесии концентрации различных веществ связаны определенными соотношениями. Существуют два типа уравнений связи:

- уравнения химического равновесия;
- дополнительные условия, которые связывают *концентрации* веществ или *состав фаз*.

Каждая химическая реакция, каждое дополнительное условие уменьшают число независимых компонентов на 1. Таким образом, число независимых компонентов K выражается формулой

$$K = s - n - m,$$

где *s* – число веществ, *n* – число независимых химических реакций, *m* – число соотношений между концентрациями веществ или составами фаз.

Приведем другой метод определения числа независимых компонентов. Пусть имеется система из нескольких фаз в равновесии, и пусть химическим анализом определен состав каждой фазы. Если все фазы имеют одинаковый состав, то система состоит только из одного компонента. Если две фазы взаимодействуют друг с другом с образованием третьей фазы, то имеется система из двух независимых компонентов; если необходимы три фазы, чтобы дать состав четвертой – то в системе три компонента и т.д. Выбор независимых компонентов зачастую *произволен*, но число компонентов K – величина *фиксированная*, она является важной характеристикой системы при данных условиях.

Пример 1. Твердый оксид кальция, твердый карбонат кальция и газообразный диоксид углерода находятся в равновесии. Общее число веществ $s = 3$. *Число независимых компонентов*

уменьшается на единицу (т.е. $K = s - n = 3 - 1 = 2$), благодаря наличию химического равновесия, в котором участвуют три фазы:



Равновесие описывается следующей константой:

$$K_p = [\text{CO}_2],$$

так как концентрации твердых веществ равны единице (CaCO_3 и CaO не растворимы друг в друге). Данная константа не зависит от количеств карбоната и оксида кальция, принимающих участие в равновесии. Следовательно, система остается двухкомпонентной и в том случае, когда CaO и CO_2 получаются при диссоциации CaCO_3 . *Эти рассуждения будут справедливы для разложения любого твердого вещества с образованием газообразной и твердой фазы другого состава.* Карбонат кальция представляет пример вещества, которое испаряется с разложением, или *инконгруэнтно*. В данном случае вполне естественно в качестве независимых компонентов выбрать CaO и CO_2 . Возможны и другие пары компонентов: CaCO_3 и CaO , CaCO_3 и CO_2 .

Пример 2. Водород и кислород находятся в равновесии с водяным паром ($s = 3$, $n = 1$). В этой однофазной системе существует два независимых компонента (H_2O и O_2 , H_2O и H_2 или H_2 и O_2), потому что состав третьего определяется из уравнения равновесия:



Если указаны дополнительные условия, то число независимых компонентов уменьшается до единицы ($K = s - n - m = 3 - 1 - 1 = 1$). Например, если водород и кислород образуются только из воды, то имеется еще одно дополнительное уравнение связи $P(\text{H}_2) = 2P(\text{O}_2)$ ($m = 1$), которое отражает равновесный состав газовой смеси.

Пример 3. При нагревании хлорид аммония диссоциирует на аммиак и хлороводород. В этой системе две фазы (твердая – хлорид аммония и газообразная – смесь аммиака и хлороводорода) и три вещества ($s = 3$), но только количество одного из них изменяется независимо. Химическое равновесие



с учетом того, что количество вещества твердой фазы определяет количество вещества в газообразной фазе ($m=1$), позволяет вы-

брать одно вещество – NH_4Cl , для описания составов обеих фаз ($K = s - n - m = 3 - 1 - 1 = 1$).

Если к газовой фазе добавить один из продуктов диссоциации, например, HCl , то система станет *двухкомпонентной*, поскольку состав твердой фазы как и прежде – $\text{NH}_3 : \text{HCl} = 1 : 1$, а в газовой фазе $\text{NH}_3 : \text{HCl} = x : y$ ($s = 3, n = 1, m = 0$). Для выражения состава газовой фазы теперь нужно использовать два компонента – NH_3 и HCl .

Эти рассуждения справедливы для разложения любого вещества с образованием только газовой фазы (т.е. для вещества, которое возгоняется при нагревании). О таких веществах говорят, что они испаряются *конгруэнтно*.

Еще один вид ограничений связан с ионными растворами.

Числом степеней свободы C , называется *наименьшее* число независимых переменных системы (давление, температура и концентрации веществ в различных фазах), которые необходимо задать, чтобы полностью описать состояние системы.

В 1876 г. Гиббс вывел простую формулу, связывающую число фаз (Φ), находящихся в равновесии, число компонентов (K) и число степеней свободы (C) системы.

Правило фаз Гиббса: $C + \Phi = K + 2$

Согласно этому правилу, чем больше компонентов в системе, тем больше степеней свободы; с другой стороны, чем больше фаз, тем меньше переменных, необходимо определить для полного описания системы.

- Для любой системы число фаз максимально, когда $C=0$.
- Для однокомпонентной системы $K=1$ максимальное число фаз $\Phi=3$.
- Для двухкомпонентной системы $K=2$ максимальное число фаз $\Phi=4$.

Пример 4. Рассмотрим систему, образованную $\text{CaCO}_{3(\text{T})}$ и продуктами его разложения – $\text{CaO}_{(\text{T})}$ и $\text{CO}_{2(\text{Г})}$. Данная система двухкомпонентна – $K=2$, независимо от относительных количеств составляющих ее веществ (см. пример 1); в системе присутствуют три фазы ($\Phi=3$): две твердых – $\text{CaCO}_{3(\text{T})}$ и $\text{CaO}_{(\text{T})}$ и одна газообразная – $\text{CO}_{2(\text{Г})}$. Согласно правилу фаз, число степеней свободы такой системы $C=1$. Это означает, что для описания состоя-

ния системы достаточно *одного* параметра. В качестве такового удобно выбрать температуру, тогда $P(\text{CO}_2) = f(T)$. Следовательно, давление углекислого газа в системе, содержащей карбонат кальция, оксид кальция и оксид углерода в равновесии, однозначно определяется температурой системы. При постоянной температуре это давление – фиксированная величина, его можно вычислить через константу равновесия, используя термодинамические функции веществ. В случае $T = \text{const}$ нужно заменить двойку в выражении правила фаз на единицу ($C + \Phi = K + 1$), тогда получим, что число степеней свободы данной системы при постоянной температуре $C = 0$.

Приведенные выше рассуждения справедливы для любой *двухкомпонентной системы*, в которой находятся в равновесии *три фазы*, одна из которых – газообразная. *При постоянной температуре давление газа в такой системе есть величина постоянная и не зависит от соотношения фаз.*

Пример 5. Хлорид аммония в равновесии с продуктами его диссоциации представляет однокомпонентную систему ($K=1$, см. пример 3) с двумя фазами ($\Phi = 2$): твердой – $\text{NH}_4\text{Cl}_{(т)}$ и газообразной – смесь $\text{NH}_3_{(г)}$ и $\text{HCl}_{(г)}$. Применив к данной системе правило фаз, получим число степеней свободы $C = 1$. Это означает, что для описания химического равновесия в нашем случае достаточно одной переменной. Константа равновесия имеет вид

$$P = P_{\text{NH}_3} \cdot P_{\text{HCl}} = \frac{P^2}{4}, \quad \text{поскольку}$$

$$P_{\text{NH}_3} = P_{\text{HCl}} = \frac{P}{2} \quad (P = P_{\text{NH}_3} + P_{\text{HCl}})$$

Таким образом, $K_p = f(P, T)$, но только *один* из аргументов функции является независимым. Выбирая, как и в предыдущем примере, в качестве независимого параметра температуру, получим $P = f(T)$, т.е. давление продуктов диссоциации в рассматриваемой системе однозначно определяется температурой.

Добавление в систему одного из продуктов диссоциации, например, $\text{HCl}_{(г)}$, кардинально меняет ситуацию. Несмотря на то, что число фаз остается прежним – $\Phi = 2$, данную систему уже нельзя считать однокомпонентной, число компонентов становится

ся равным $K = 2$ (см. пример 3). Это приводит и к увеличению числа степеней свободы, теперь $C = 2$. Выбирая в качестве таковых состав газовой фазы (x) и температуру (T), получим $P = f(x, T)$. Выбранные нами переменные однозначно определяют состояние данной системы.

Зафиксировав температуру, мы уменьшим число степеней свободы до $C=1$. Это означает, что из двух оставшихся переменных p, x , только одна является независимой, т.е. $p = f(x)$. Полученный нами вывод проливает свет на один замечательный экспериментальный факт: *добавление одного из продуктов диссоциации*, например, HCl , к системе, содержащей твердый NH_4Cl и продукты его испарения, при постоянной температуре, *изменяет общее давление* в системе. Это не так в случае системы из CaCO_3 , CaO и CO_2 при постоянной температуре, которая рассматривалась в предыдущем примере. Добавление избытка CO_2 приводит к реакции его с оксидом кальция с образованием CaCO_3 , и давление в системе (определяемое давлением CO_2) возвращается к первоначальному значению.

Правило фаз для однокомпонентной системы

Для однокомпонентной системы ($K = 1$) правило фаз записывается в виде

$$C = 3 - \Phi .$$

Если $\Phi = 1$, то $C = 2$, говорят, что система *бивариантна*; $\Phi = 2$, то $C = 1$, система *моновариантна*; $\Phi = 3$, то $C = 0$, система *нонвариантна*.

Соотношение между давлением (P), температурой (T) и объемом (V) фазы можно представить трехмерной *фазовой диаграммой*. Каждая точка (ее называют *фигуративной*) на такой диаграмме изображает некоторое равновесное состояние. Обычно удобнее работать с сечениями этой диаграммы плоскостью $P - T$ (при $V=\text{const}$) или плоскостью $P - V$ (при $T=\text{const}$). Разберем более детально случай сечения плоскостью $P - T$ (при $V=\text{const}$). В качестве примера рассмотрим фазовую диаграмму воды (рис. 6.3).

Она составлена из 3 *фазовых полей* – областей различных (P, T) – значений, при которых вода существует в виде определенной фазы – льда, жидкой воды или пара. Эти фазовые поля разделены тремя граничными кривыми.

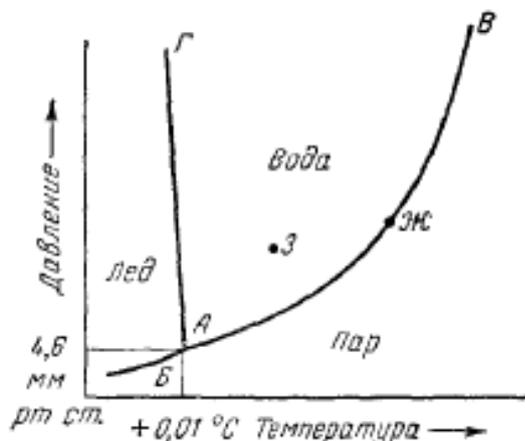


Рис. 6.3. Диаграмма состояния воды

Кривая *AB* – кривая испарения, выражает зависимость давления пара жидкой воды от температуры (или, наоборот, представляет зависимость температуры кипения воды от давления). Другими словами, эта линия отвечает *двухфазному* равновесию (жидкая вода) \rightleftharpoons (пар), и число степеней свободы, рассчитанное по правилу фаз, составляет $C = 3 - 2 = 1$. Такое равновесие называют *моновариантным*. Это означает, что для полного описания системы достаточно определить только *одну переменную* – либо температуру, либо давление, так как для данной температуры существует только одно равновесное давление и для данного давления – только одна равновесная температура. При давлениях и температурах, соответствующих точкам ниже линии *AB*, жидкость будет полностью испаряться, и эта область является областью пара. Для описания системы в данной *однофазной области* необходимы *две независимые переменные* ($C = 3 - 1 = 2$): температура и давление.

При давлениях и температурах, соответствующих точкам выше линии *AB*, пар полностью сконденсирован в жидкость ($C = 2$). Верхний предел кривой испарения *AB* находится в точке *B*, которая называется *критической точкой* (для воды 374 °C и 218 атм). Выше этой температуры фазы жидкости и пара стано-

вятся неразличимыми (исчезает четкая межфазная граница жидкость/пар), поэтому $\Phi=1$.

Линия АБ – это кривая возгонки льда (иногда ее называют линией сублимации), отражающая зависимость давления водяного пара над льдом от температуры. Эта линия соответствует *моновариантному* равновесию (лед) \square (пар) ($C = 1$). Выше линии АБ лежит область льда, ниже – область пара.

Линия АГ – кривая плавления, выражает зависимость температуры плавления льда от давления и соответствует *моновариантному* равновесию (лед) \square (жидкая вода). Для большинства веществ линия АГ отклоняется от вертикали вправо, но поведение воды аномально: *жидкая вода занимает меньший объем, чем лед*. На основании принципа Ле Шателье можно предсказать, что повышение давления будет вызывать сдвиг равновесия в сторону образования жидкости, т.е. точка замерзания будет понижаться.

Исследования, проведенные Бриджменом для определения хода кривой плавления льда при высоких давлениях, показали, что существует *семь различных кристаллических модификаций льда*, каждая из которых, за исключением первой, *плотнее воды*.

Тройная точка воды А (точка, отражающая равновесие трех фаз – жидкости, льда и пара) в отсутствие воздуха находится при $0,0100^\circ\text{C}$ и 4,6 мм рт. ст. Число степеней свободы $C = 3 - 3 = 0$ и такое равновесие называют *нонвариантным*. В присутствии воздуха три фазы находятся в равновесии при 101,3 кПа (1 атм = 760 мм рт. ст.) и при 0°C . Понижение тройной точки на воздухе вызвано следующим причинами: 1) растворимостью воздуха в жидкой воде при 1 атм, что приводит к снижению тройной точки на $0,0024^\circ\text{C}$; 2) увеличением давления от 4,6 мм рт. ст. до 760 мм рт. ст., которое снижает тройную точку еще на $0,0075^\circ\text{C}$.

Контрольные вопросы и задачи

1. Что изучает химическая кинетика?
2. Что такое скорость химической реакции?
3. Единицы измерения скорости химической реакции.
4. Как читается и записывается математически закон действия масс?
5. Какие молекулы называют активными?

6. Что такое энергия активации?
7. Энергия активации и энергия активных молекул одно понятие или разные?
8. За счет чего температура изменяет скорость химической реакции?
9. Что такое катализатор, катализ?
10. Механизм действия катализатора.
11. Что такое химическое равновесие, почему его называют динамическим?
12. Что такое смещение химического равновесия?
13. Как читается принцип Ле Шателье?
14. Как записывается математический закон действия масс в гомогенных и гетерогенных системах?
15. Константа химического равновесия для гомогенных и гетерогенных химических реакций. Привести примеры.

7. РАСТВОРЫ

Растворы – гомогенные (однородные) системы переменного состава, состоящие из растворителя, растворенных веществ и продуктов их взаимодействия.

Одной из важнейших характеристик раствора является его концентрация. Концентрацией раствора называется содержание растворенного вещества в определенной массе или объеме раствора (растворителя).

В сельскохозяйственной практике пользуются растворами для борьбы с вредителями и болезнями растений и животных, для протравливания семян, для борьбы с сорняками и т.д. Поэтому специалисты сельского хозяйства должны быть хорошо знакомы со свойствами растворов и уметь приготавливать растворы различного назначения.

В химической практике используются различные способы количественного выражения состава раствора.

7.1. Способы выражения концентрации растворов

1. *Массовая доля вещества* (ω) – отношение массы растворенного вещества к общей массе раствора:

$$\omega(B) = m(B)/m(p),$$

где $m(B)$ – масса растворенного вещества; $m(p)$ – масса раствора. Массовая доля величина безразмерная. Её можно выражать в долях единицы. Например, если в 200 г раствора содержится 4 г сульфата калия, то массовая доля этого вещества равна

$$\omega(K_2SO_4) = m(K_2SO_4)/m(p) = 4/200 = 0,02.$$

Массовую долю можно выражать и в процентах. Например, если в 1000г раствора содержится 12 г хлорида натрия, то массовая доля (%) этого вещества равна

$$\omega(NaCl) = \frac{m(NaCl)}{m(p)} 100\%; \quad \omega(NaCl) = \frac{12}{1000} 100\% = 1,2\%.$$

В очень разбавленных растворах массовую долю растворенного вещества выражают в тысячных долях, которые называют промилле и обозначают ‰ .

2. *Молярная концентрация* (C_m) определяется числом молей растворенного вещества в 1000 г растворителя.

$$C_m = \frac{m(B)}{M(B)m(L)}, \text{ моль/г,}$$

где $m(B)$ – масса растворённого вещества В, г; $M(B)$ – молярная масса вещества В, г/моль; $m(L)$ – масса растворителя, г.

3. *Молярная концентрация*, или молярность (C_M или M) определяется количеством вещества в молях, содержащегося в 1 л раствора.

$$C_M = \frac{m(B)}{M(B) \cdot V} \cdot 1000, \text{ моль/л,}$$

где $m(B)$ – масса растворённого вещества В, г; $M(B)$ – молярная масса вещества В, г/моль; V – объём раствора, мл; 1000 – коэффициент перевода миллилитров в литры. Вместо обозначения моль/л допускается обозначение – M (после числа). Например, раствор с молярной концентрацией сульфата калия $C_M \text{ K}_2\text{SO}_4 = 1$ моль/л может быть обозначен как $1M \text{ K}_2\text{SO}_4$ (одномолярный раствор сульфата калия в воде). Аналогично записи $0,1M$, $0,01M$ и $0,001M$ означают соответственно деци-, санти- и миллимолярный растворы.

4. *Эквивалентная концентрация*, или нормальная ($C_{\text{ЭКВ}}$ или n) соответствует количеству эквивалента вещества (моль эквивалентов), содержащегося в 1 л раствора.

$$C_{\text{ЭКВ}}(B) = \frac{m(B)}{f_{\text{ЭКВ}}(\hat{A}) \cdot \hat{M}(\hat{A}) \cdot V} \cdot 1000 \text{ моль/л,}$$

где в знаменателе записана молярная масса эквивалента, равная произведению фактора эквивалентности ($f_{\text{ЭКВ}}$), молярной массы вещества (M) и объема раствора (V).

Для обозначения размерности эквивалентной концентрации вместо моль/л допускается использовать сокращение – n (после числа). Например, раствор с эквивалентной концентрацией серной кислоты $C_{\text{ЭКВ}} \text{ H}_2\text{SO}_4 = 1$ моль/л может быть обозначен как $1n \text{ H}_2\text{SO}_4$ (однонормальный раствор серной кислоты).

5. *Титр раствора* (T) соответствует числу граммов растворенного вещества в одном миллилитре раствора и равен

$$T(B) = \frac{m(B)}{V}, \text{ г/мл,}$$

где $m(B)$ – масса растворённого вещества, г; V – объём раствора, мл. Например, титр раствора, 100 мл которого содержат 5 г Na_2CO_3 , равен

$$T(\text{Na}_2\text{CO}_3) = m(\text{Na}_2\text{CO}_3)/V; T(\text{Na}_2\text{CO}_3) = \frac{5}{100} = 0,05 \text{ г/мл.}$$

Контрольные вопросы и задачи

1. Что такое раствор? Какие существуют способы определения концентрации растворов? Приведите примеры.
2. Каким прибором и как измеряется плотность растворов? Как определяют концентрацию растворов по плотности?
3. В чем заключается сущность процесса титрования? Что такое точка эквивалентности?
4. Для чего при титровании применяются индикаторы? Какие индикаторы вы знаете?
5. Что называется эквивалентной концентрацией раствора?
6. Сколько граммов КОН и воды надо взять, чтобы приготовить 300 г 15%-го раствора?
7. Какова эквивалентная концентрация раствора, если в 3,5 л его содержится 4,8 г NaOH?
8. Определить молярную концентрацию раствора, содержащего в 2,5 л 250 г гидроксида натрия.
9. Вычислить массовую долю карбоната натрия, если известно, что 25 г Na_2CO_3 растворены в 250 мл воды (250 г).
10. Приготовьте 250 мл 0,2н раствора NaOH из раствора той же щелочи плотностью 1,12 г/см³.

7.2. Свойства растворов неэлектролитов

Осмоз и осмотическое давление Раствор представляет собой гомогенную систему переменного состава. Частицы растворённого вещества и растворителя находятся в беспорядочном тепловом движении и равномерно распределяются по всему объёму раствора.

Если поместить в цилиндр концентрированный раствор какого-либо вещества, например, сахарозы, а поверх него осторожно налить слой более разбавленного раствора, то вначале сахаро-

за и вода будут распределены в объёме раствора неравномерно. Однако через некоторое время молекулы сахарозы и воды вновь равномерно распределятся по всему объёму жидкости. Это происходит потому, что молекулы сахарозы, беспорядочно двигаясь, проникают как из концентрированного раствора в разбавленный, так и в обратном направлении; но при этом в течение любого промежутка времени из более концентрированного раствора в менее концентрированный переходит больше молекул сахарозы, чем из разбавленного раствора в концентрированный. Точно так же молекулы воды движутся в различных направлениях, но при этом из разбавленного раствора, более богатого водой, в концентрированный раствор переходит больше молекул воды, чем за то же время переносится в обратном направлении. Таким образом, возникает направленное перемещение сахарозы из концентрированного раствора в разбавленный, а воды – из разбавленного раствора в концентрированный; каждое вещество переносится при этом туда, где его концентрация меньше. Такой *самопроизвольный процесс перемещения вещества, приводящий к выравниванию его концентрации, называется диффузией.*

В ходе диффузии некоторая первоначальная упорядоченность в распределении веществ (высокая концентрация вещества в одной части системы и низкая – в другой) сменяется полной беспорядочностью их распределения. При этом энтропия системы возрастает. Когда концентрация раствора во всем его объёме выравнивается, энтропия достигает максимума и диффузия прекращается.

Диффузию можно наблюдать, если налить в стеклянный цилиндр какой-либо окрашенный раствор, например, раствор KMnO_4 , а сверху него осторожно, чтобы не вызвать перемешивания, добавить воды. Вначале будет заметна резкая граница, но постепенно она будет размываться; через некоторое время растворённое вещество равномерно распределится по всему объёму раствора и вся жидкость примет один и тот же цвет.

В рассмотренном примере частицы растворителя и растворённого вещества диффундируют в противоположных направлениях. Такой случай называется *встречной*, или *двусторонней диффузией.*

Иная картина наблюдается, если два раствора разделить пористой *полупроницаемой перегородкой (мембраной)*, через которую растворитель может проходить, а растворённое вещество – не может. Такие перегородки существуют в природе, а также могут быть получены искусственно. Если в сосуд из полупроницаемой мембраны, переходящий сверху в узкую трубку, налить раствор сахарозы и погрузить этот сосуд в воду, то выравнивание концентраций будет происходить только вследствие перемещения молекул воды, которые в большем количестве диффундируют в раствор, чем обратно. Такая односторонняя диффузия через полупроницаемую мембрану называется *осмосом*.

Осмоз – явление массопереноса растворителя через полупроницаемую мембрану из разбавленного раствора в раствор с более высокой концентрацией вещества.

Таким образом, в результате осмоса – односторонней диффузии молекул воды в раствор, концентрация сахарозы в нём уменьшается, а объём раствора постепенно увеличивается и уровень жидкости в вертикальной трубке повышается. Создаётся избыточное давление водяного столба (гидростатическое давление), измеряемое разностью уровней жидкости и противодействующее проникновению молекул воды в раствор.

Осмоз прекратится, когда наступит равновесие между растворителем и раствором, при этом гидростатическое давление станет равным *осмотическому давлению*, которое служит количественной характеристикой осмоса. *Осмотическим называется давление, которое необходимо приложить к раствору, чтобы прекратить осмос, то есть задержать молекулы растворителя от их проникновения в раствор через полупроницаемую мембрану.* Осмотического давления в растворе не существует, оно появляется только тогда, когда раствор отделён от растворителя полупроницаемой перегородкой.

Величина осмотического давления зависит от концентрации раствора и от его температуры, но не зависит ни от природы растворённого вещества, ни от природы растворителя. Растворы с одинаковым значением осмотического давления называются *изотоническими*. Для разбавленных растворов неэлектролитов зависимость осмотического давления от концентрации и температуры раствора выражается *уравнением Вант-Гоффа*:

$$\pi = C_B RT,$$

где π – осмотическое давление раствора, кПа; C_B – его молярная концентрация, моль/л; R – универсальная газовая постоянная, равная 8,314 Дж/моль·К; T – абсолютная температура раствора, К.

Давление пара растворов. Пар, находящийся в равновесии с жидкостью, называется насыщенным. При данной температуре давление насыщенного пара над каждой жидкостью – величина постоянная. Опыт показывает, что при растворении в жидкости какого-либо вещества давление насыщенного пара этой жидкости понижается. Таким образом, *давление насыщенного пара растворителя над раствором всегда ниже, чем над чистым растворителем при той же температуре.* Разность между этими величинами принято называть *понижением давления пара* над раствором (или понижением давления пара раствора). Отношение величины этого понижения к давлению насыщенного пара над чистым растворителем называется *относительным понижением давления пара* над раствором.

Обозначим давление насыщенного пара над чистым растворителем через P_0 , а над раствором через P . Тогда относительное понижение давления пара над раствором будет представлять отношение:

$$(P_0 - P) / P_0.$$

При изучении растворов нелетучих жидкостей и веществ в твёрдом состоянии был установлен закон, связывающий понижение давления пара над разбавленными растворами неэлектролитов с концентрацией (первый закон Рауля Ф.М., 1887.):

Относительное понижение давления насыщенного пара растворителя над раствором равно молярной доле растворённого вещества.

Математическим выражением закона Рауля является уравнение

$$(P_0 - P) / P_0 = X_B,$$

где X_B – молярная доля растворённого вещества.

Явление понижения давления насыщенного пара над раствором вытекает из принципа Ле Шателье. Представим себе равновесие между жидкостью, например, водой и её паром. Это рав-

новесие, которому отвечает определённое давление насыщенного пара, можно выразить уравнением



Если теперь растворить в воде некоторое количество какого-либо вещества, то концентрация молекул воды в жидкости понизится и пойдёт процесс, увеличивающий её, – конденсация пара. Новое равновесие установится при более низком давлении насыщенного пара.

Замерзание и кипение растворов. Индивидуальные вещества характеризуются строго определёнными температурами переходов из одного агрегатного состояния в другое (температура кипения, температура плавления, температура сублимации и т.п.). Так, вода при нормальном атмосферном давлении (101,3 кПа) кристаллизуется при 0°С и кипит при 100 °С.

Иначе обстоит дело с растворами. Присутствие растворённого вещества повышает температуру кипения и понижает температуру замерзания растворителя, и тем сильнее, чем концентрированнее раствор. В большинстве случаев из раствора кристаллизуется (при замерзании) или выкипает (при кипении) только растворитель, вследствие чего концентрация раствора в ходе его замерзания или кипения возрастает. Это в свою очередь приводит к ещё большему повышению температуры кипения и снижению температуры кристаллизации. Таким образом, раствор кристаллизуется и кипит не при определённой температуре, а в некотором температурном интервале. Температуру начала кристаллизации и начала кипения данного раствора называют его температурой кристаллизации и температурой кипения.

Разность между температурами кипения раствора ($t_{\text{к}}$) и чистого растворителя ($t_{\text{ок}}$) называют *повышением температуры кипения раствора* ($\Delta t_{\text{к}}$). Разность между температурами замерзания чистого растворителя ($t_{\text{оз}}$) и раствора (t_3) называют *понижением температуры замерзания раствора* (Δt_3).

$$\Delta t_{\text{к}} = t_{\text{к}} - t_{\text{ок}}; \quad \Delta t_3 = t_{\text{оз}} - t_3.$$

Всякая жидкость начинает кипеть при той температуре, при которой давление её насыщенного пара достигает величины внешнего давления. Например, вода под давлением 101,3 кПа ки-

пит при 100°C потому, что при этой температуре давление водяного пара как раз равно 101,3 кПа. Если же растворить в воде какое-нибудь нелетучее вещество, то давление её пара понизится. Чтобы довести давление пара полученного раствора до 101,3 кПа, нужно нагреть раствор выше 100°C. Отсюда следует, что температура кипения раствора всегда выше температуры кипения чистого растворителя. Аналогично объясняется и понижение температуры замерзания растворов.

Повышение температуры кипения и понижение температуры замерзания растворов соответствуют принципу Ле Шателье. Рассмотрим процесс замерзания раствора. Пусть имеется равновесие между жидкостью и твёрдой фазой, например, равновесие вода – лёд при 0°C. Его можно выразить уравнением



Если растворить в воде некоторое количество какого-либо вещества, то концентрация молекул воды в жидкости понизится и пойдёт процесс, увеличивающий её, – плавление льда. Для установления нового равновесия необходимо понизить температуру.

Согласно второму закону Рауля: *для разбавленных растворов неэлектролитов повышение температуры кипения и понижение температуры замерзания пропорциональны концентрации раствора.*

$$\Delta T_{\text{К}} = \mathcal{E} \cdot C_{\text{м}}(\text{В}); \quad \Delta T_{\text{З}} = \text{К} \cdot C_{\text{м}}(\text{В}).$$

Здесь $C_{\text{м}}(\text{В})$ – моляльная концентрация; \mathcal{E} и К – эбуллиоскопическая и криоскопическая постоянные, зависящие только от природы растворителя, но не зависящие от природы растворённого вещества. Для воды криоскопическая постоянная К равна 1,86; эбуллиоскопическая постоянная \mathcal{E} равна 0,52. На измерениях температур кипения и замерзания растворов основаны эбуллиоскопический и криоскопический методы определения молекулярных масс веществ.

7.3. Растворы электролитов

Теория электролитической диссоциации.

Аррениус обратил внимание на тесную связь между способностью растворов солей, кислот и оснований проводить электрический ток и отклонениями растворов этих веществ от законов

Вант-Гоффа и Рауля. Он показал, что по электрической проводимости раствора можно рассчитать его осмотическое давление, а следовательно, и поправочный коэффициент i . Значения i , вычисленные им из электрической проводимости, хорошо совпали с величинами, найденными для тех же растворов иными методами

На основе этого Аррениус сформулировал теорию, получившую название *теории электролитической диссоциации*. Согласно этой теории, при растворении в воде электролиты распадаются (диссоциируют) на положительно и отрицательно заряженные ионы. Положительно заряженные ионы называются *катионами*; к ним относятся, например, ионы водорода и металлов. Отрицательно заряженные ионы называются *анионами*; к ним принадлежат ионы кислотных остатков и гидроксид-ионы. Как и молекулы растворителя, ионы в растворах находятся в состоянии неупорядоченного теплового движения.

Процесс электролитической диссоциации изображают, пользуясь химическими уравнениями. Например, диссоциация HCl выразится уравнением



Однако теория С. Аррениуса не учитывала всей сложности явлений в растворах. В частности, она рассматривала ионы как свободные, независимые от молекул растворителя частицы. Теории С. Аррениуса противостояла химическая, или гидратная, теория растворов Д.И. Менделеева, в основе которой лежало представление о взаимодействии растворённого вещества с растворителем. Кажущееся противоречие обеих теорий было устранено предположением о гидратации ионов (Каблуков И.А.). Развитие этой идеи привело в дальнейшем к объединению теорий С. Аррениуса и Д.И. Менделеева.

Распадаться на ионы могут только те молекулы, химическая связь в которых имеет достаточно высокую степень ионности. Полярность связи способствует проявлению большой электростатической составляющей межмолекулярного взаимодействия молекул растворителя и электролита.

Чтобы ионы, входящие в состав молекулы электролита, меньше притягивались друг к другу, растворитель должен обладать высоким значением относительной диэлектрической прони-

цаемости (ϵ). Поэтому распаду электролита на ионы способствуют растворители с высоким значением ϵ . Такие растворители называются *ионизирующими*. К ним относится вода ($\epsilon = 80,1$), уксусная кислота ($\epsilon = 57$), этиловый спирт ($\epsilon = 25$). Ионизирующими растворителями являются жидкости, молекулы которых высоко полярны. К таким растворителям, например, также относятся жидкий аммиак и жидкий фтористый водород. Растворители с низким значением называются *неионизирующими*: этиловый эфир ($\epsilon = 4,3$), бензол ($\epsilon = 2,3$) и др.

Вещества могут распадаться на ионы и при их расплавлении, когда энергии теплового движения оказывается достаточно для разрыва полярных связей. Следовательно, теперь мы можем дать определение электролитической диссоциации: *электролитическая диссоциация – это процесс распада молекул веществ на ионы под действием полярных молекул растворителя, а также при их расплавлении.*

Процесс диссоциации в зависимости от структуры растворяющихся вещества в безводном состоянии его диссоциация протекает по-разному. Наиболее типичны при этом два случая. Один из них – это диссоциация растворяющихся солей, т.е. кристаллов с ионной структурой, второй – диссоциация при растворении кислот, т.е. веществ, состоящих из полярных молекул.

Когда кристалл соли, например, хлорида калия, попадает в воду, то расположенные на его поверхности ионы притягивают к себе полярные молекулы воды (ион-дипольное взаимодействие). К ионам калия молекулы воды притягиваются своими отрицательными полюсами, а к хлорид ионам – положительными. Но, если ионы притягивают к себе молекулы воды, то и молекулы воды с такой же силой притягивают к себе ионы. В то же время притянутые молекулы воды испытывают толчки со стороны других молекул, находящихся в движении. Этих толчков вместе с тепловыми колебаниями ионов в кристалле оказывается достаточно для отделения ионов от кристалла и перехода их в раствор. Вслед за первым слоем ионов в раствор переходит следующий слой, и таким образом идёт постепенное растворение кристалла.

Иначе протекает диссоциация полярных молекул. Молекулы воды, притянувшись к концам полярной молекулы (диполь-дипольное взаимодействие), вызывают расхождение её полюсов –

поляризуют молекулу. Такая поляризация в сочетании с колебательным тепловым движением окружающих её молекул воды приводит в конечном счёте к распаду полярной молекулы на ионы. Как и в случае растворения ионного кристалла, эти ионы *гидратируются*. При этом ион водорода H^+ (т.е. протон) оказывается прочно связанным с молекулой воды в ион гидроксония H_3O^+ . Так, при растворении в воде хлороводорода происходит процесс, который схематически можно выразить уравнением



В результате этого процесса молекула HCl расщепляется таким образом, что общая пара электронов остаётся у атома хлора, который превращается в ион Cl^- , а протон, внедряясь в электронную оболочку атома кислорода в молекуле воды, образует ион гидроксония H_3O^+ .

Ион водорода благодаря своим очень маленьким размерам обладает электростатическим полем очень высокой напряжённости. Он не имеет электронной оболочки и поэтому не испытывает отталкивания от электронных оболочек других атомов. Поэтому в водных растворах соединений ион водорода существует исключительно в виде объединений (комплексов) с молекулами воды. Самый прочный комплекс образуется при соединении его с одной молекулой воды (H_3O^+), который также окружается гидратной оболочкой из других молекул воды.

Подобного же рода процессы происходят и при растворении в воде других кислот, например, азотной:



Перешедшие в раствор ионы остаются связанными с молекулами воды и образуют *гидраты* ионов. Иначе говоря, в результате диссоциации образуются не свободные ионы, а соединения ионов с молекулами растворителя. В общем случае для любого растворителя эти соединения называются *сольватами* ионов. Но в уравнениях диссоциации обычно пишут формулы ионов, а не их гидратов или сольватов, тем более что число молекул растворителя, связанных с ионами, изменяется в зависимости от концентрации раствора и других условий. Однако, поскольку всегда образуется моногидрат иона водорода – ион гидроксония H_3O^+ ,

рекомендуется всё же указывать его формулу, а не изолированного иона водорода. Тем более, что с образованием и разрушением иона гидроксония связана исключительно высокая подвижность иона водорода в водных средах, а значит, и его влияние на разнообразные химические реакции.

Вещества, молекулы которых в растворе или расплаве распадаются на ионы и проводят электрический ток, называются *электролитами*. Все электролиты условно делятся на сильные и слабые. Количественной характеристикой электролитов является степень диссоциации α – это отношение числа молекул, распавшихся на ионы (n'), к общему числу растворённых молекул (n): $\alpha = n'/n$, α выражается в долях единицы или в процентах.

Сильные электролиты полностью распадаются на ионы ($\alpha \approx 1$ или $\approx 100\%$). К ним относятся:

кислоты – H_2SO_4 , HNO_3 , HCl , HBr , HI , HMnO_4 , HClO_4 , H_2CrO_4 ;

основания – LiOH , NaOH , KOH , RbOH , CsOH , Ca(OH)_2 , Ba(OH)_2 , Sr(OH)_2 ;

соли – почти все растворимые в воде.

Слабые электролиты не полностью распадаются на ионы ($\alpha < 3\%$). К ним относятся все остальные кислоты, основания и некоторые соли.

Процесс диссоциации во всех случаях является обратимым, поэтому при написании уравнений реакции диссоциации применяются стрелки (\rightleftharpoons).

С уменьшением концентрации электролита степень его электролитической диссоциации возрастает, так как при разбавлении раствора уменьшается вероятность эффективного столкновения разноимённых ионов.

Повышение температуры ведёт к увеличению кинетической энергии движения всех частиц в растворе и в молекуле электролита. Это приводит к более эффективному разрыву молекул на ионы, в результате чего степень электролитической диссоциации увеличивается.

Добавление одноимённого иона уменьшает степень диссоциации.

Теория кислот и оснований. Понятия «кислота» и «основание» сформировались в XVII веке. Однако содержание этих терминов неоднократно пересматривалось. Существует несколько теорий кислот и оснований. Здесь будут рассмотрены только три теории, которые чаще всего используются для объяснения химических процессов.

Электролитическая теория

На основании теории электролитической диссоциации (1887 г.), предложенной шведским физико-химиком Сванте Аррениусом (1859-1927 гг.), можно дать следующие определения кислотам и основаниям:

Кислоты – электролиты, которые при диссоциации в водных растворах в качестве катионов дают *только* катионы водорода (гидроксония – H_3O^+) и анионы кислотного остатка.

Например,



Основания – электролиты, которые при диссоциации в водных растворах в качестве анионов дают *только* анионы гидроксила (OH^-) и катионы.

Например, $\text{KOH} \rightleftharpoons \text{K}^+ + \text{OH}^-.$

Протолитическая теория

Датский физико-химик Йоханнес Бренстел (1879-1947 гг.) и английский химик Томас Лоури (1874-1936 гг.) практически одновременно (1928-1929 гг.) предложили протолитическую теорию кислот и оснований, согласно которой *кислота* – донор катионов водорода.



Кислоты могут быть:

- а) молекулярными $\text{HCl} \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{Cl}^-$,
- б) катионными $\text{NH}_4^+ \rightleftharpoons \text{NH}_3 + \text{H}^+$,
- в) анионными $\text{HCO}_3^- \rightleftharpoons \text{CO}_3^{2-} + \text{H}^+$.

Основание – акцептор катионов водорода.

Основания делятся на:

- а) молекулярные $\text{NH}_3 + \text{H}^+ \rightleftharpoons \text{NH}_4^+$,

- б) анионные $\text{OH}^- + \text{H}^+ \rightleftharpoons \text{H}_2\text{O}$,
 в) катионные $\text{AlOH}^{2+} + \text{H}^+ \rightleftharpoons \text{Al}^{3+} + \text{H}_2\text{O}$.

Амфотерные вещества (амфолиты) – это вещества, которые являются как донорами, так и акцепторами протонов. Они могут быть заряженными, например:



и нейтральными:



Кислоты и основания существуют только как сопряжённые пары:

Кислота \rightleftharpoons основание + протон.

Кислотно-основной процесс сопряжённых кислот и оснований может быть выражен общей схемой



где AH, BH⁺ – кислоты B, A⁻ – основания.

Протон не существует в растворе в свободном виде, в воде он образует катион гидроксония H₃O⁺.

Понятия кислоты в протолитической и электролитической теориях совпадают, однако понятие «основание» охватывает более широкий круг соединений: основаниями могут быть вещества, которые не имеют анионов OH⁻, например, NH₃, (C₂H₅)₂O.

Электронная теория

В 1926 г. американский физико-химик Гилберт Льюис (1875-1946 гг.) предложил электронную теорию кислот и оснований.

По его теории к кислотам относятся вещества, являющиеся акцепторами электронной пары, а к основаниям – донорами электронной пары.

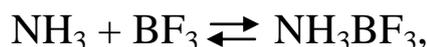
Отличительным признаком этой теории является то, что кислота и основание взаимодействуют друг с другом с образованием связи по донорно-акцепторному механизму:



где А – кислота, :В – основание, А:В – кислотно-основной комплекс (продукт нейтрализации).

В результате приобретения атомом, ответственным за кислотные свойства, электронной пары часто возникает завершённая электронная конфигурация. В отличие от электролитической и протолитической теорий, к кислотам относят соединения, не содержащие водород (апротонные кислоты).

Например:



BF_3 является кислотой.

Понятия основания в теориях Бренстеда (протолитическая теория) и Льюиса совпадают, однако понятие кислоты в электронной теории охватывает, кроме протона, более широкий круг частиц, способных акцептировать электронную пару.

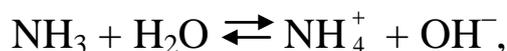
Таблица 7.1 – Некоторые примеры «реакций нейтрализации»

Кислота	Основание	Кислотно-основной комплекс
H^+	OH^-	H_2O
CO_2	H_2O	H_2CO_3
AlCl_3	Cl^-	$[\text{AlCl}_4]^-$
Zn(OH)_2	2OH^-	$[\text{Zn(OH)}_4]^{2-}$
BF_3	NH_3	$\text{BF}_3 \cdot \text{NH}_3$
BF_3	$(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{O}$	$(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{O} \cdot \text{BF}_3$
SbCl_5	$(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{O}$	$\text{SbCl}_5 \cdot (\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{O}$
Ag^+	2CN^-	$[\text{Ag(CN)}_2]^+$

Растворение кислот Льюиса в ионизирующих растворителях (например, в H_2O) приводит к росту концентрации ионов водорода (катионов гидроксония):



Растворение оснований Льюиса в воде приводит к увеличению концентрации анионов OH^- :



Кислотные свойства ортоборной кислоты H_3BO_3 обусловлены не электролитической диссоциацией этого соединения, а образованием катионов гидроксония (H_3O^+) по реакции:

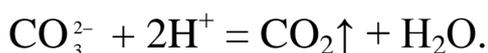
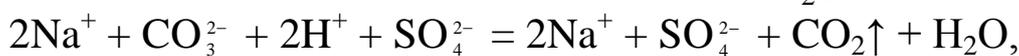
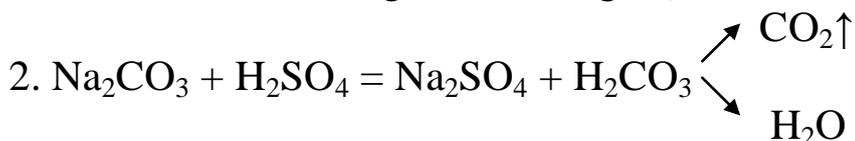
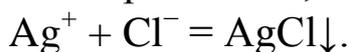


Ионообменные реакции. Это реакции, идущие в растворах между ионами. Сущность их выражается ионными уравнениями, которые записываются так: *сильные электролиты пишутся в виде ионов, а слабые электролиты, газы, осадки (твердые вещества) – в виде молекул, независимо от того, в какой части уравнения они находятся (левой или правой).*

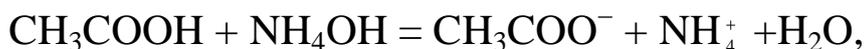
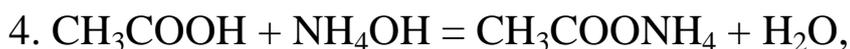
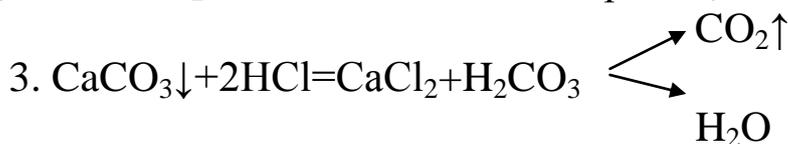
1. $\text{AgNO}_3 + \text{HCl} = \text{AgCl}\downarrow + \text{HNO}_3$ – молекулярное уравнение;

$\text{Ag}^+ + \text{NO}_3^- + \text{H}^+ + \text{Cl}^- = \text{AgCl}\downarrow + \text{H}^+ + \text{NO}_3^-$ – ионное уравнение.

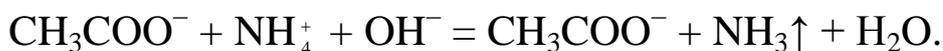
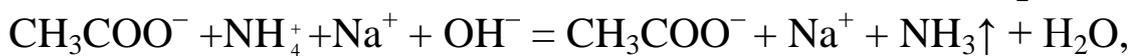
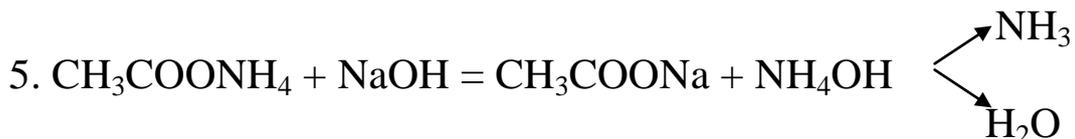
Если одинаковые ионы в обеих частях уравнения сократить, то получится краткое, или сокращенное, ионное уравнение:



Молекулы CO_2 и H_2O записываются в недиссоциированном виде, так как H_2O очень слабый электролит, CO_2 – газ.



CH_3COOH и NH_4OH – слабые электролиты.



Реакции в растворах электролитах идут практически до конца в сторону образования осадков, газов и слабых электролитов.

Кислоты, соли и основания в свете теории диссоциации электролитов.

Кислотой называется соединение, образующее при диссоциации в водном растворе из положительных ионов только ионы водорода H^+ , например, серная кислота:



Основанием называется соединение, образующее при диссоциации в водном растворе из отрицательных ионов только гидроксид-ионы OH^- , например, гидроксид бария:



В соответствии с этим определением к кислотам относятся, например, HBr или H_3PO_4 , а к основаниям – KOH или $\text{Ca}(\text{OH})_2$.

Солями называются соединения, образующие при диссоциации в водном растворе положительно заряженные ионы металлов и отрицательно заряженные ионы кислотных остатков, а иногда, кроме них, ионы водорода H^+ и гидроксид-ионы OH^- , например:

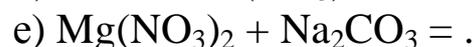
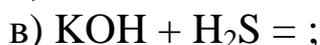
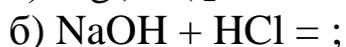
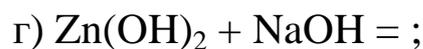
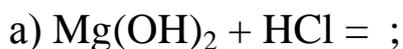


В соответствии с данным определением соли делятся на средние (Na_2CO_3 – карбонат натрия), кислые (NaHCO_3 – гидрокарбонат натрия) и основные (MgOHBr – бромид гидроксомагния).

Контрольные вопросы и задачи

1. Дайте определение понятиям: электролит, неэлектролит, катион, анион, электролитическая диссоциация.

2. От каких факторов зависит степень электролитической диссоциации? Как ее увеличить?
3. Сильные и слабые электролиты. Приведите примеры.
4. Составьте уравнения диссоциации для следующих электролитов: NH_4OH , $\text{Ca}(\text{OH})_2$, H_2S , $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$, CH_3COOH , Na_3PO_4 , H_2SO_4 , $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$, ZnCl_2 .
5. Составьте уравнения ступенчатой диссоциации для электролитов: H_3PO_4 , $\text{Al}(\text{OH})_3$, $\text{Cr}(\text{OH})_3$, H_2S .
6. Что называется константой диссоциации электролита? Приведите примеры.
7. Какие уравнения называются ионно-молекулярными? Каковы условия смещения равновесия в ионных реакциях?
8. Раствор содержит смесь солей: AgNO_3 , $\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2$, BaI_2 . К нему добавили в избытке HCl . Напишите молекулярные и ионно-молекулярные уравнения возможных реакций.
9. Допишите молекулярные и напишите ионно-молекулярные уравнения следующих реакций:



10. Напишите уравнение ступенчатой диссоциации сероводородной кислоты. В каком направлении сместится равновесие при добавлении Na_2S и при добавлении NaOH ?

Константы кислотности и основности

К равновесию, которое устанавливается в растворе слабого электролита между молекулами и ионами, можно применить законы химического равновесия и записать выражение константы равновесия. Например, для электролитической диссоциации (протолиза) уксусной кислоты, протекающей под действием молекул воды,



константа равновесия имеет вид

$$K_K = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+][\text{CH}_3\text{COO}^-]}{[\text{CH}_3\text{COOH}]} .$$

Здесь в числителе дроби стоят равновесные концентрации ионов – продуктов диссоциации, а в знаменателе – равновесная концентрация недиссоциированных молекул.

Константа протолитического равновесия, определяющая полноту протекания протолиза слабой кислоты при данной температуре, называется *константой кислотности*.

Аналогично для протолиза слабого основания



существует *константа основности*, определяющая полноту протекания протолиза слабого основания при данной температуре,

$$K_o = \frac{[\text{NH}_4^+][\text{OH}^-]}{[\text{NH}_3 \cdot \text{HOH}]}$$

Используются два способа записи значения констант кислотности и основности. При первом способе значения константы и температуры указываются в одной строке после уравнения реакции и запятой, например,



При втором способе сначала записывают значение константы, а затем в скобках приводятся кислотная и основная формы электролита, растворитель (обычно вода) и температура:

$$K_K = 6,67 \cdot 10^{-4} (\text{HF}, \text{F}^-, \text{H}_2\text{O}, 25^\circ\text{C}) \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1}.$$

Константы кислотности и основности зависят от природы электролита, растворителя, от температуры, но не зависят от концентрации раствора. Они характеризуют способность данной кислоты или данного основания распадаться на ионы: чем выше значение константы, тем легче электролит диссоциирует.

Многоосновные кислоты, а также основания двух- и более валентных металлов диссоциируют ступенчато. В растворах этих веществ устанавливаются сложные равновесия, в которых участвуют ионы различного заряда. Например, диссоциация угольной кислоты происходит в две ступени:



Первое равновесие – *первая ступень протолиза* – характеризуется константой кислотности, обозначаемой K_{K1} :

$$K_{K1} = \frac{[H_3O^+][HCO_3^-]}{[H_2CO_3]},$$

а второе – *вторая ступень протолиза* – константой кислотности K_{K2} :

$$K_{K2} = \frac{[H_3O^+][CO_3^{2-}]}{[HCO_3^-]}.$$

Суммарному равновесию



отвечает суммарная константа кислотности K_K :

$$K_K = \frac{[H_3O^+][HCO_3^{2-}]}{[H_2CO_3]}.$$

Величины K_K , K_{K1} , и K_{K2} связаны друг с другом соотношением:

$$K_K = K_{K1}K_{K2}.$$

При ступенчатой диссоциации веществ распад по последующей ступени всегда происходит в меньшей степени, чем по предыдущей (по второй меньше, чем по первой и т.д.) Иначе говоря, соблюдаются неравенства:

$$K_K > K_{K2} > K_{K3} \quad \text{и} \quad K_{O1} > K_{O2} > K_{O3} \dots$$

Это объясняется тем, что энергия, которую нужно затратить для отрыва иона, минимальна при его отрыве от нейтральной молекулы и становится больше при диссоциации по каждой следующей ступени.

Если обозначить концентрацию электролита, распадающегося на два иона, через C_B , а степень его диссоциации в данном растворе через α , то концентрация каждого из ионов будет $C_B\alpha$, а концентрация недиссоциированных молекул $C_B(1 - \alpha)$. Тогда уравнение константы протолиза $K_{K,0}$ (либо константы кислотности, либо константы основности) принимают вид

$$K_{K,0} = \frac{(C_B \alpha)^2}{C_B (1 - \alpha)}, \quad \text{или} \quad K_{K,0} = \frac{\alpha^2}{1 - \alpha} C_B.$$

Это уравнение выражает *закон разбавления Оствальда*. Оно даёт возможность вычислить степень диссоциации при различных концентрациях электролита, если известна его константа диссоциации. Пользуясь этим уравнением, можно также вычислить константу диссоциации электролита, зная его степень диссоциации при той или иной концентрации.

Для растворов, в которых диссоциация электролита очень мала, уравнение закона Оствальда упрощается. Поскольку в таких случаях $\alpha \ll 1$, то величиной α в знаменателе уравнения для $K_{K,0}$ можно пренебречь. При этом уравнение принимает вид

$$K_{K,0} = \alpha^2 C_B, \quad \text{или} \quad \alpha = \sqrt{K_{K,0} / C_B}.$$

Это уравнение наглядно показывает связь, существующую между концентрацией слабого электролита и степенью его диссоциации: *степень диссоциации возрастает при разбавлении раствора*.

Ионное произведение воды. Водородный показатель

Наиболее распространённым на Земле и почти универсальным жидким растворителем является вода. Вода – слабый амфотерный электролит. Молекулы воды могут как отдавать, так и присоединять катионы H^+ (*автопротолиз*). В результате взаимодействия между молекулами в чистой воде содержатся помимо молекул H_2O гидроксид-ионы OH^- и катионы водорода H^+ (точнее, катионы оксония H_3O^+): $H_2O + H_2O \rightleftharpoons H_3O^+ + OH^-$. Часто это равновесие изображают упрощённым уравнением: $H_2O \rightleftharpoons H^+ + OH^-$.

Количественно диссоциация воды описывается константой диссоциации

$$K_d = \frac{[H^+][OH^-]}{[H_2O]} = 1,8 \cdot 10^{-16} \quad (\text{при } 25^0C)$$

и ионным произведением воды K_B .

$K_B = [H^+][OH^-] = 10^{-14}$ (при 25^0C), (учитывая, что $[H_2O] = 55,56$ моль/л).

Следовательно, в чистой воде и нейтральных растворах

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

Содержание катионов водорода и гидроксид-ионов выражается также через *водородный показатель* рН – это отрицательный десятичный логарифм концентрации (активности) ионов водорода в растворе: $\text{pH} = -\lg[\text{H}^+]$ и *гидроксильный показатель*: $\text{pOH} = -\lg[\text{OH}^-]$. $\text{pH} + \text{pOH} = 14$, а в чистой воде и *нейтральных* растворах, когда концентрации ионов равны: $\text{pH} = \text{pOH} = -\lg 10^{-7} = 7$.

При $\text{pH} < 7$ среда раствора называется *кислой*. В кислых растворах концентрация катионов водорода больше концентрации гидроксид-ионов и, следовательно, больше 10^{-7} моль/л.

При $\text{pH} > 7$ среда раствора называется *щелочной*. В щелочных растворах $[\text{OH}^-] > [\text{H}^+]$, т.е. больше 10^{-7} моль/л.

Для точного измерения рН используют специальные приборы – рН-метры, датчиками в которых служат стеклянные электроды. Для приблизительного определения рН служат *кислотно-основные индикаторы* – это вещества, которые изменяют окраску в зависимости от рН раствора. Широкое распространение получили индикаторы, представляющие собой слабые органические кислоты или основания, ионная и молекулярная формы которых сообщают раствору различную окраску. Например, молекулы индикатора *метилового оранжевого* окрашивают раствор в кислой среде в красный цвет, а его анион – в жёлтый в щелочной среде.

Гидролиз солей

Гидролиз солей – это реакция обменного разложения между водой и солью, взаимодействие ионов соли с молекулами воды, ведущее к образованию слабого электролита, нарушающее диссоциацию воды и, как правило, изменяющее рН раствора.

Нарушение равновесия диссоциации воды при гидролизе соли происходит вследствие того, что ионы соли связывают один или оба иона воды, образуя малодиссоциированные соединения.

Можно выделить *три типа гидролиза*:

1) *гидролиз по аниону* происходит в растворах солей, состоящих из анионов слабых кислот и катионов сильных основа-

ний. Например, цианид калия KCN – соль, образованная слабой циановодородной кислотой HCN и сильным основанием KOH, испытывает гидролиз по аниону CN⁻;

2) гидролиз по катиону происходит в растворах солей, состоящих из катионов слабых оснований и анионов сильных кислот. Например, хлорид алюминия AlCl₃ – соль, образованная катионом слабого основания Al(OH)₃ и анионами сильной кислоты HCl, подвергается гидролизу по катиону Al³⁺;

3) гидролиз по катиону и аниону одновременно характерен для солей, которые образованы из катионов слабых оснований и анионов слабых кислот. Например, ацетат аммония CH₃COONH₄, который является солью слабой уксусной кислоты CH₃COOH и слабого основания – гидроксида аммония NH₄OH, подвергается гидролизу и по аниону CH₃COO⁻, и по катиону NH₄⁺.

Поскольку сильные кислоты и сильные основания практически полностью диссоциируют на ионы, то, очевидно, что из ионов, входящих в состав солей, могут связываться с H⁺ или OH⁻ воды только ионы кислотных остатков слабых кислот (CH₃COOH, H₂CO₃, H₂S, HCN и др.) и ионы металлов, образующих слабые основания (NH₄OH, Fe(OH)₃, Al(OH)₃ и др.). Поэтому соли, образованные сильным основанием и сильной кислотой, гидролизу не подвергаются.

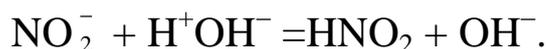
Примеры различных типов гидролиза

1. Гидролиз соли, образованной слабой кислотой и сильным основанием, идет по аниону:

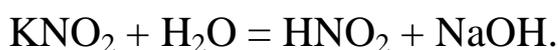
а) анион однозарядный (KNO₂, CH₃COONa, Ca(ClO)₂, NaCN).

Например: $\text{KNO}_2 \rightleftharpoons \text{K}^+ + \text{NO}_2^-$.

Ионное уравнение гидролиза KNO₂



Молекулярное уравнение гидролиза



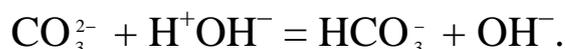
В результате гидролиза получается слабая кислота и сильное основание (щелочь) pH > 7;

б) анион многозарядный (Na₂CO₃, Na₂S, K₃PO₄, Na₂SO₃).

Например:



Ионное уравнение гидролиза Na_2CO_3

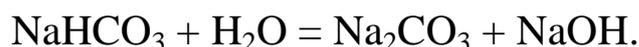
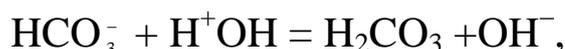


Молекулярное уравнение:



В результате гидролиза получают кислую соль гидрокарбонат натрия NaHCO_3 и гидроксид NaOH .

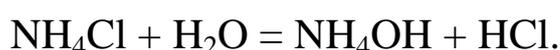
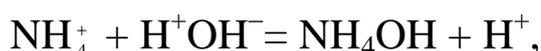
Так как анион CO_3^{2-} двухзарядный, то возможна вторая ступень гидролиза, в результате которой получается слабая кислота H_2CO_3 и NaOH , среда щелочная, $\text{pH} > 7$.



2. Гидролиз соли, образованной слабым основанием и сильной кислотой, идет по катиону:

а) катион однозарядный (NH_4Cl , NH_4Br).

Например:



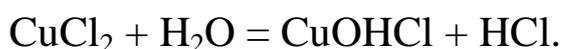
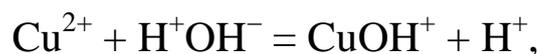
В результате получают слабое основание и сильная кислота, $\text{pH} < 7$, среда кислая;

б) катион многозарядный (CuCl_2 , ZnCl_2 , $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$, FeSO_4).

Например:

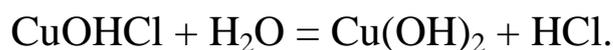
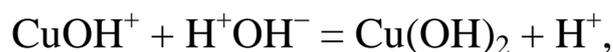


Первая стадия:



Получаются основная соль хлорид гидроксомеди (II) и сильная кислота HCl , $\text{pH} < 7$.

Вторая стадия:



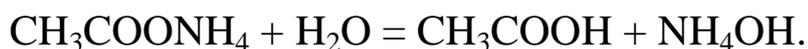
Получаются слабое основание и сильная кислота.

Вторая и последующие стадии могут идти только при повышении температуры или сильном разбавлении раствора.

3. Гидролиз соли, образованной слабой кислотой и слабым основанием, идет по аниону и катиону одновременно:

а) катион и анион – однозарядные ($\text{CH}_3\text{COONH}_4$, NH_4CN , HCOONH_4).

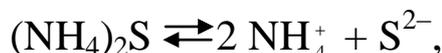
Например:



Получаются слабая кислота и слабое основание, рН среды определяется более сильным электролитом;

б) катион однозарядный, анион многозарядный ($(\text{NH}_4)_2\text{S}$, $(\text{NH}_4)_3\text{PO}_4$).

Например:



Гидролиз идет в одну стадию образуются слабое основание и кислая соль – гидросульфид аммония;

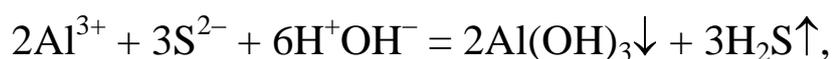
в) катион – многозарядный, анион – однозарядный ($\text{Al}(\text{CH}_3\text{COO})_3$, $\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2$).

Например:



Получаются слабая кислота и основная соль. Гидролиз идет в одну стадию;

г) Катион и анион – многозарядные (Al_2S_3 , $\text{Al}_2(\text{CO}_3)_3$).



В этом случае идет полный необратимый гидролиз, так как продукты удаляются из сферы реакции в виде осадков \downarrow и газов \uparrow .

При гидролизе солей, образованных слабым основанием и слабой кислотой, раствор может иметь либо нейтральную (если образуется кислота и основание одинаковые по силе), либо щелочную (если основание сильнее кислоты), либо кислую (если кислота сильнее основания) реакцию.

Константа и степень гидролиза

Степень гидролиза (h) – это отношение числа молекул, подвергшихся гидролизу, к общему числу молекул в растворе.

$$h = \frac{\text{число гидролизованных молекул}}{\text{общее число молекул}}.$$

Степень гидролиза зависит от концентрации (чем меньше концентрация, тем больше степень гидролиза), от температуры (с увеличением температуры степень гидролиза увеличивается). Для того чтобы растворы не подвергались гидролизу, их необходимо хранить при более низкой температуре и в более высокой концентрации. Избежать гидролиза можно также путем подкисления или подщелачивания соответствующих растворов.

Гидролиз солей – процесс обратимый, поэтому к реакции гидролиза применим закон действия масс. Например, для гидролиза по иону CH_3COO^- .



$$K_{\text{равн.}} = \frac{[\text{CH}_3\text{COOH}] \cdot [\text{OH}^-]}{[\text{CH}_3\text{COO}^-] \cdot [\text{H}_2\text{O}]}.$$

Концентрация воды $[\text{H}_2\text{O}]$ практически постоянна, она может быть перенесена в левую часть уравнения и включена в константу

равновесия. Умножив числитель и знаменатель правой части уравнения на $[H^+]$, получим константу гидролиза

$$K_{\Gamma} = K_{\text{равн.}} [H_2O] = \frac{[CH_3COOH] \cdot [OH^-] \cdot [H^+]}{[CH_3COO^-] \cdot [H^+]}$$

Видно, что выражение для константы гидролиза состоит из величины ионного произведения воды K_B и константы диссоциации кислоты

$$K_{\Gamma} = \frac{K_B}{K_{\text{кисл}}} = \frac{10^{-14}}{K_{\text{кисл}}}$$

Следовательно, чем меньше константа диссоциации кислоты, тем больше константа гидролиза K_{Γ} , тем сильнее положение равновесия реакции смещено вправо и тем выше щелочность раствора, т.е. больше значение рН.

Константа гидролиза соли слабого основания и сильной кислоты определяется по формуле

$$K_{\Gamma} = \frac{K_B}{K_{\text{осн}}} = \frac{10^{-14}}{K_{\text{осн}}}$$

где $K_{\text{осн}}$ – константа диссоциации слабого основания.

Очевидно, что чем меньше константа диссоциации слабого основания, образующегося в результате гидролиза, тем выше константа гидролиза, тем больше кислотность раствора, т.е. меньше рН.

Константа гидролиза соли слабого основания и слабой кислоты равна

$$K_{\Gamma} = \frac{K_B}{K_{\text{осн}} \cdot K_{\text{кисл}}}$$

Как указано выше, реакция раствора при гидролизе солей, образованных слабыми кислотой и основанием, может быть и кислотой, и щелочной (хотя ионы H^+ и OH^- в суммарное уравнение реакции гидролиза не входят). Это зависит от относительной силы образующихся слабых кислоты и основания.

Константа гидролиза есть величина постоянная для данной температуры и не зависит от концентрации ионов в растворе.

Выражение константы гидролиза любого типа включает ионное произведение воды и константы диссоциации образующихся слабых электролитов. Так как при повышении температуры $K_{\text{дис}}$ воды значительно в большей степени возрастает по сравнению с константами диссоциации слабых кислот и оснований, то при повышении температуры константа гидролиза увеличивается, и равновесие гидролиза смещается вправо.

Константа гидролиза связана со степенью гидролиза уравнением

$$K_{\text{г}} = h^2 \cdot C, \quad \text{откуда } h = \sqrt{\frac{K}{C}},$$

где C – концентрация.

Гидролизу подвергаются разные вещества: соли, галогенангидриды, белки, углеводы, жиры и т.д. Разрушение горных пород в значительной мере зависит от гидролиза составляющих их минералов силикатов. В живых организмах происходит гидролиз белков, полисахаридов и других органических веществ. Состав и функция крови обусловлены гидролизом солей, растворимых в плазме.

Контрольные вопросы и задачи

1. Что называется гидролизом соли? Какие вещества образуются в результате гидролиза?
2. Какие соли подвергаются гидролизу? Чем это объясняется?
3. Почему соли, образованные сильным основанием и сильной кислотой, гидролизу не подвергаются?
4. Какова реакция среды в водных растворах солей, образованных:
а) слабым основанием и сильной кислотой; б) сильным основанием и слабой кислотой; в) слабым основанием и слабой кислотой?
5. Какие соли гидролизуются полностью? Приведите примеры.

Произведение растворимости

Известно, что при растворении твёрдого тела в воде растворение прекращается, когда получается насыщенный раствор, т.е. когда между растворяемым веществом и находящимися в растворе молекулами того же вещества установится равновесие. При растворении электролита, например, соли, в раствор переходят не

молекулы, а ионы; следовательно, и равновесие в насыщенном растворе устанавливается между твёрдой солью и перешедшими в раствор ионами. Например, в насыщенном растворе сульфата кальция устанавливается равновесие



твёрдая соль ионы в растворе

Константа равновесия для этого процесса выразится уравнением

$$K_p = \frac{[\text{Ca}^{2+}][\text{SO}_4^{2-}]}{[\text{CaSO}_4]} .$$

Знаменатель дроби, концентрация твёрдой соли, представляет собой постоянную величину, которую можно ввести в константу. Тогда, обозначая $K_p [\text{CaSO}_4] = K'_c$, получим

$$[\text{Ca}^{2+}][\text{SO}_4^{2-}] = K'_p .$$

Таким образом, в насыщенном растворе электролита произведение концентраций его ионов есть величина постоянная при данной температуре. Эта величина количественно характеризует способность электролита растворяться; её называют произведением растворимости электролита и обозначают буквами *ПР*.

Заменив величину K'_p на *ПР* (CaSO_4), получим

$$\text{ПР}(\text{CaSO}_4) = [\text{Ca}^{2+}][\text{SO}_4^{2-}] .$$

Численное значение произведения растворимости электролита нетрудно найти, зная его растворимость. Например, растворимость сульфата кальция при 20⁰С равна $1,5 \cdot 10^{-2}$ моль/л. Это значит, что в насыщенном растворе концентрация ионов Ca^{2+} и SO_4^{2-} равна $1,5 \cdot 10^{-2}$ моль/л. Следовательно, произведение растворимости этой соли

$$\text{ПР}(\text{CaSO}_4) = [\text{Ca}^{2+}][\text{SO}_4^{2-}] = (1,5 \cdot 10^{-2})^2 = 2,25 \cdot 10^{-4} .$$

Приведённый расчёт, сделанный на основе классической теории электролитической диссоциации, не вполне точен, так как здесь не учтено влияние на растворимость электролита электростатических сил, действующих между ионами. Если учесть это влияние, т.е. если вместо концентраций Ca^{2+} и SO_4^{2-} взять актив-

ности ионов, то величина произведения растворимости несколько уменьшится; уточнённое значение $PP(\text{CaSO}_4)$ равно $1,3 \cdot 10^{-4}$.

В случае очень мало растворимых электролитов влияние указанных сил можно не принимать во внимание.

В тех случаях, когда электролит содержит два или несколько одинаковых ионов, при вычислении произведения растворимости их концентрации должны быть возведены в соответствующие степени. Например:

$$PP(\text{PbI}_2) = [\text{Pb}^{2+}][\text{I}^-]^2.$$

Знание произведения растворимости позволяет решать вопросы, связанные с образованием или растворением осадком при химических реакциях, что особенно важно для аналитической химии.

Условие образования осадка: малорастворимый электролит выпадает в осадок, когда произведение концентрации ионов становится больше величины PP электролита, то есть в случае PbI_2 , когда $[\text{Pb}^{2+}][\text{I}^-]^2 > PP(\text{PbI}_2)$. Это будет достигнуто путём прибавления избытка электролита, содержащего ионы Pb^{2+} или I^- .

Растворение осадка будет происходить тогда, когда произведение концентрации ионов станет меньше величины PP электролита, то есть в случае PbI_2 , когда $[\text{Pb}^{2+}][\text{I}^-]^2 < PP(\text{PbI}_2)$. Последнего можно достигнуть, связывая один из ионов, посылаемых осадком в раствор. Например, образованием малодиссоциированного соединения, комплексного иона, менее растворимого соединения или изменением заряда иона в окислительно-восстановительной реакции.

Надо, однако, иметь в виду, что произведение растворимости, вычисленное без учёта коэффициентов активности, является постоянной величиной только для малорастворимых электролитов и при условии, что концентрации других находящихся в растворе ионов невелики. Это объясняется тем, что коэффициенты активности близки к единице только в очень разбавленных растворах. Для хорошо растворимых электролитов значение произведения концентраций ионов в насыщенном растворе может сильно изменяться в присутствии других веществ. Это происходит вследствие изменения коэффициентов активности ионов. Поэтому расчёты, производимые по произведению растворимости

без учёта коэффициентов активности, приводят в этих случаях к неверным результатам.

Контрольные вопросы и задачи

1. Что называется произведением растворимости? Напишите математическое выражение ПР хлорида серебра, хлорида свинца, сульфида меди, йодида ртути, фосфата кальция.
2. Дайте определение насыщенного, ненасыщенного и перенасыщенного растворов с точки зрения произведения растворимости.
3. Сравните растворимость солей: сульфида меди, сульфида железа и сульфида цинка по величине произведения растворимости. Какая из солей наименее растворима?
4. На основании величины ПР скажите, в какой последовательности будут осаждаться ионы Ba^{2+} , Sr^{2+} , Pb^{2+} в случае совместного их присутствия в растворе при постепенном прибавлении к раствору Na_2CrO_4 ?
5. Как пользоваться правилом ПР при решении вопроса об образовании осадка? В каких случаях осадок образуется при смешивании растворов двух электролитов, в каких случаях осадок не образуется?
6. Как влияет введение одноименного иона на растворимость осадка? Объясните с точки зрения гетерогенного равновесия, почему введение избытка осадителя понижает растворимость осадка?
7. Каковы условия растворения осадка? Объясните с точки зрения гетерогенного равновесия: а) почему гидроксид магния растворяется в кислотах и в хлориде аммония? б) почему карбонат бария легко растворяется в соляной кислоте, а сульфат бария – не растворяется?
8. Образуется ли осадок сульфата серебра, если к 0,02М раствору нитрита серебра добавить равный объем 1н раствора серной кислоты?

7.4. Жесткость воды. Контроль качества воды

Вода, используемая в технике и быту, должна удовлетворять определенным требованиям. Большую роль играет химический состав воды и в первую очередь её жесткость. Природные воды содержат растворимые и нерастворимые примеси, попадающие в

воду в процессе её естественного круговорота, которые делают воду непригодной для многих технологических процессов с её участием.

Большое влияние на качество воды оказывают содержащиеся в ней соли кальция, магния и железа (II), определяющие жесткость воды. Различают жесткость двух видов: *временную (карбонатную)* (J_K), обусловленную содержанием в воде гидрокарбонатов $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$, $\text{Mg}(\text{HCO}_3)_2$, $\text{Fe}(\text{HCO}_3)_2$, и *постоянную (некарбонатную)* жесткость (J_H), которая определяется присутствием в природной воде сульфатов, хлоридов и нитратов: CaSO_4 , MgSO_4 , CaCl_2 , MgCl_2 , $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$, $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$. Общая жесткость воды (J) равна сумме карбонатной и некарбонатной жесткости.

Жесткость воды определяется молярной концентрацией эквивалентов ионов Ca^{2+} и Mg^{2+} в миллимолях эквивалентов на литр (ммоль·эquiv/л) воды:

$$J = n(\text{Ca}^{2+}/2) + n(\text{Mg}^{2+}/2) \text{ или}$$
$$\frac{m(\text{Ca}^{2+})}{M(\frac{1}{2}\text{Ca}^{2+})} + \frac{m(\text{Mg}^{2+})}{M(\frac{1}{2}\text{Mg}^{2+})} = \frac{(\text{Ca}^{2+})}{20} + \frac{(\text{Mg}^{2+})}{12},$$

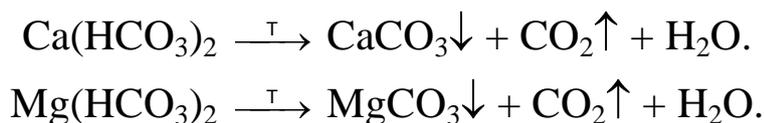
где $m(\text{Ca}^{2+})$ – масса ионов Ca^{2+} , $m(\text{Mg}^{2+})$ – масса ионов Mg^{2+} , мг, содержащихся в 1 л воды.

На практике установилась следующая классификация природных вод по величине их общей жесткости:

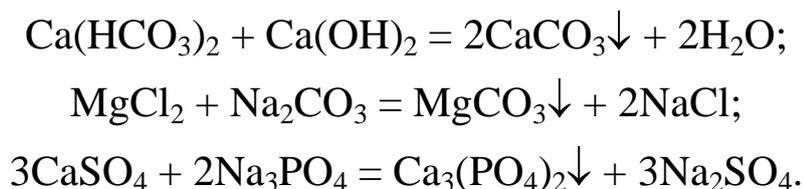
- а) до 4 ммоль · эквив/л – мягкая вода;
- б) 4–8 ммоль · эквив/л – умеренно-жесткая вода;
- в) 8–12 ммоль · эквив/л – жесткая вода;
- г) свыше 12 ммоль · эквив/л – очень жесткая вода.

Процесс, приводящий к снижению жесткости воды, называется ее *умягчением*. Существующие способы умягчения воды можно разделить на три группы: 1) реагентные методы, 2) метод обмена ионов, 3) термический метод.

Временную жесткость, обусловленную присутствием в воде гидрокарбонатов $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$ и $\text{Mg}(\text{HCO}_3)_2$, устраняют термическим методом. При кипячении происходит превращение гидрокарбоната в карбонат, который выпадает в осадок, и вода умягчается:

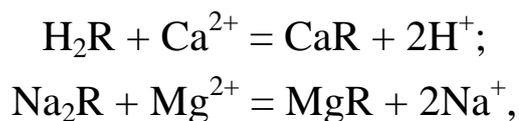


При реагентных методах воды в жесткую воду вносят вещества, которые образуют с ионами Ca^{2+} и Mg^{2+} труднорастворимые соли. Это может быть гашеная известь $\text{Ca}(\text{OH})_2$, сода Na_2CO_3 и др. Умягчение воды идет по уравнениям:



В последнее время для умягчения воды широко применяется метод катионирования, основанный на процессе обмена ионов Ca^{2+} и Mg^{2+} специальными смолами (катионитами), которые бывают природными или искусственными. К природным катионитам относятся цеолит и глауконит, некоторые глины и алюмосиликаты, бурые гумусовые угли, торф и другие соединения. Искусственные катиониты (КУ-1, КУ-2, СТ-1 и др.) имеют обменную способность большую, чем природные, поэтому они чаще применяются для умягчения воды. Химическая реакция обмена катионов в гранулах катионита протекает очень быстро и подчиняется закону эквивалентного обмена ионов.

Катиониты в воде практически нерастворимы, однако могут обменивать свои катионы на катионы растворенных в воде солей:



где R – углеводородный радикал; H^+ , Na^+ – ионы катионита.

Отработанный катионит подвергают регенерации путем обработки его 5–10 %-м раствором хлорида натрия или 1 %-м раствором серной кислоты. При этом восстанавливается исходный состав катионита и его вновь можно использовать для очистки воды.

Количественно жесткость воды можно определить титрованием определенного объема воды раствором соляной кислоты или трилона Б известной концентрации в присутствии индикатора. Применяются и весовые методы определения жесткости.

Контрольные вопросы и задачи

1. Что такое карбонатная и некарбонатная жесткость воды?
2. Из чего складывается общая жесткость воды?
3. Какие методы применяются для умягчения воды?
4. Какая реакция будет протекать при кипячении воды, содержащей гидрокарбонат магния?
5. В чем состоит сущность реагентного метода?
6. Можно ли добавлением к воде гидроксида кальция устранить жесткость: а) карбонатную; б) некарбонатную?

8. ДИСПЕРСНЫЕ СИСТЕМЫ

8.1. Классификация дисперсных систем

Вещества в диспергированном состоянии можно представить в виде совокупности большого числа мелких частиц. В дисперсной системе выделяют две фазы: непрерывную (*дисперсионную среду*) и прерывистую (*дисперсную фазу*). Дисперсные системы классифицируются по различным признакам.

По кинетическим свойствам дисперсной фазы различают *свободнодисперсные* системы, имеющие подвижную дисперсную фазу и *связнодисперсные* системы, дисперсная фаза которых неподвижна.

К свободнодисперсным системам относятся бесструктурные системы, в которых частицы дисперсной фазы не связаны друг с другом в одну сплошную сетку и способны независимо перемещаться в дисперсионной среде под влиянием броуновского движения или силы тяжести. Это приводит к тому, что такие системы не оказывают сопротивления сдвиговому усилию, обладают текучестью и всеми остальными свойствами, характерными для обычных жидкостей. К подобным системам относятся лиозоли, достаточно разбавленные суспензии и эмульсии, аэрозоли.

К связнодисперсным системам относятся системы, в которых частицы связаны друг с другом за счет межмолекулярных сил, образуя в дисперсионной среде своеобразные пространственные сетки или каркасы (структуры). Частицы такой структуры могут совершать только колебательные движения. Сюда относятся капиллярно-пористые тела, мембраны, *гели* – образовавшиеся из золь в результате потери ими устойчивости, студни, твердые растворы.

По дисперсности (размеру частиц дисперсной фазы l) системы подразделяются на следующие группы: 1 – грубодисперсные (суспензии, эмульсии) $l > 1000$; 2 – промежуточные (тонкие взвеси, дымы, пористые тела) $l = 100 \dots 1000$ нм; 3 – коллоидные $l = 1 \dots 100$ нм.

Таблица 8.1 – Классификация дисперсных систем по размеру частиц

Название системы	Характер и размеры частиц, м	Гетерогенность и устойчивость
Грубодисперсные системы (суспензии, эмульсии, аэрозоли)	Крупные частицы, $10^{-5} - 10^{-7}$	Гетерогенны, неустойчивы
Коллоидно-дисперсные системы (золи)	Коллоидные частицы, $10^{-7} - 10^{-9}$	Микрогетерогенны, довольно устойчивы
Истинные растворы	Молекулы, ионы, 10^{-10}	Гомогенны, устойчивы

При уменьшении размера частиц характерная для любой гетерогенной системы удельная поверхность ($S_{уд}$), т.е. поверхность (S), приходящаяся на единицу массы (m) или объема диспергируемого вещества (V), определяется по формулам $S_{уд} = S/m$; $S_{уд} = S/V$. Степень раздробленности дисперсной системы может быть охарактеризована или поперечным размером частиц a , или обратной величиной $1/a$, называемой *дисперсностью*. Чем меньше размеры частицы, тем больше дисперсность и больше удельная поверхность системы. С ростом удельной поверхности увеличивается доля молекул или атомов, находящихся на поверхности раздела фаз и обладающих избыточной энергией, которую они приобрели в процессе диспергирования, следовательно, в дисперсных системах велика роль поверхностных явлений.

По агрегатному состоянию. Наиболее общая классификация дисперсных систем основана на различии в агрегатном состоянии дисперсной фазы и дисперсионной среды и позволяет выделить девять типов систем. Сокращенно тип записывается в виде дроби, числитель которой указывает на агрегатное состояние дисперсной фазы, а знаменатель – дисперсионной среды (табл. 8.2).

Таблица 8.2 – Типы дисперсных систем

Дисперсная фаза	Дисперсионная среда	Условное обозначение системы	Название системы и примеры
Твердая	Жидкая	Т/Ж	Золи, суспензии. Пульпы, пасты, илы, бактерии, золи металлов в воде, взвеси
Жидкая	Жидкая	Ж/Ж	Эмульсии. Молоко, природная нефть, кремы, смазки
Газообразная	Жидкая	Г/Ж	Пены, газовые эмульсии. Флотационные, противопожарные, мыльные пены
Твердая	Твердая	Т/Т	Твердые коллоидные растворы. Минералы, бетон, сплавы, ситаллы, композитные материалы, самоцветы
Жидкая	Твердая	Ж/Т	Пористые тела, капиллярные системы, гели. Адсорбенты, почвы, грунты, некоторые минералы
Газообразная	Твердая	Г/Т	Пористые и капиллярные системы, ксерогели. Пемза, силикагель, активные угли, катализаторы в газах
Твердая	Газообразная	Т/Г	Аэрозоли (пыли, дымы). Порошки, табачный дым, угольная, космическая пыль
Жидкая	Газообразная	Ж/Г	Аэрозоли (туманы). Туман, тучи, кучевые облака
Газообразная	Газообразная	Г/Г	Системы с флуктуациями плотности. Атмосфера Земли. Коллоидные системы отсутствуют

В общем случае все системы, отвечающие коллоидной степени дисперсности, принято называть *золями*. Поэтому системы Ж/Г и Т/Г имеют общее название *аэрозоли*, Г/Ж, Ж/Ж, Т/Ж – *лио-золи*. В зависимости от природы дисперсной среды лиозоли называют гидрозолями, алкозолями, бензозолями и др.

По межфазному взаимодействию. По степени взаимодействия между веществами дисперсной фазы и дисперсионной среды системы могут быть *лиофильными* (в воде *гидрофильными*) и *лиофобными* (в воде *гидрофобными*). В лиофильных системах характерно сильное межмолекулярное взаимодействие. Это взаимодействие приводит к образованию сольватных (в случае воды – гидратных) оболочек из молекул дисперсионной среды вокруг частиц дисперсной фазы – сольватация (гидратация). Лиофильные системы термодинамически устойчивы и характеризуются самопроизвольным диспергированием. Так мыла, многие глины самопроизвольно "распускаются" в воде.

В лиофобных системах межмолекулярное взаимодействие слабое, диспергирование происходит за счет внешней работы. Образующиеся дисперсии термодинамически неустойчивы, хотя могут быть вполне устойчивы кинетически, существуя длительное время в метастабильном состоянии.

8.2. Получение дисперсных систем

Коллоидными растворами называются высокодисперсные гетерогенные системы, в которых хотя бы одно вещество находится в коллоидном состоянии.

Коллоидное состояние – это высокодисперсное состояние, когда вещество раздроблено до частиц размерами $10^{-9} - 10^{-7}$ м, невидимых в оптический микроскоп, но представляющих собой агрегаты, состоящие из множества молекул или ионов, такого множества, что этим частицам присущи свойства отдельной термодинамической фазы, называемой *дисперсной фазой*. Среда, в которой распределены частицы дисперсной фазы, называется *дисперсионной средой*;

Как видно, коллоидные растворы по размеру частиц ($10^{-9} - 10^{-7}$ м) занимают промежуточное положение между истинными растворами (10^{-10} м) и грубодисперсными системами (более 10^{-7} м), поэтому они могут быть получены либо соединением отдельных частиц растворенного вещества в более крупные агрегаты, либо диспергированием крупных частиц в более мелкие. В соответствии с этим методы получения коллоидных систем делятся на *конденсационные* и *диспергационные*. Отдельно стоит метод *пептизации*, заключающийся в переводе в коллоидный раствор

осадков, первичные частицы которых уже имеют коллоидные размеры. Наконец, в некоторых случаях коллоидные системы могут образоваться путем *самопроизвольного диспергирования* дисперсной фазы в дисперсионной среде.

Общими условиями получения коллоидных систем, независимо от метода синтеза являются:

- нерастворимость или достаточно малая растворимость дисперсной фазы в дисперсионной среде;
- наличие в системе, в которой образуются частицы, веществ, способных стабилизировать эти частицы, а в случае конденсационных методов и замедлять (приостанавливать) их рост. Такими веществами могут быть как чужеродные вещества, специально вводимые в систему, так и вещества, образующиеся при взаимодействии дисперсной фазы с дисперсионной средой (стабилизаторы).

Любое вещество можно получить в коллоидном состоянии, если подобрать для него соответствующую среду. Например, хлорид натрия можно получить в коллоидном состоянии при диспергировании его в бензоле, в котором он не растворяется и не дает истинные растворы. Сера хорошо растворяется в этиловом спирте, образуя истинный раствор, в воде же она может давать только коллоидный раствор, так как в ней она не растворяется. Разнообразие типов и форм дисперсных систем основывается на многочисленности методов их получения.

Диспергационные методы – это способы получения лиофобных зольей путем дробления крупных кусков до агрегатов коллоидных размеров.

Особенности диспергационных методов:

1. Измельчение производится в инертной среде.
2. Диспергирование является самопроизвольным процессом. Образование дополнительной межфазной поверхности связано с накоплением дополнительной, свободной, поверхностной энергии и происходит за счет совершения внешней работы.

В зависимости от вида внешней работы, которая совершается над грубодисперсной системой, диспергационные методы можно подразделить на механические, ультразвуковые, электрические.

Механическое дробление в зависимости от внешнего воздействия делится на способы: резание, раскалывание, удар, раздавливание, истирание. При механическом дроблении или растирании даже в присутствии стабилизатора образуются обычно порошки, размер частиц которых не меньше нескольких микрометров (мкм). Поэтому методы диспергирования значительно уступают методам конденсации по дисперсности полученных систем.

Измельчение до размеров нескольких десятков микрон осуществляется в шаровых, коллоидных мельницах и краскотерах.

Наибольшую степень дисперсности (0,1 – 1,0 микрона) можно получить в коллоидных мельницах с узким зазором между вращающимся ротором (10–20 тыс. об/мин) и неподвижным корпусом, частицы разрываются или истираются в зазоре.

Диспергирование с помощью *ультразвуковых* колебаний (более 20000 Гц в секунду) происходит за счет разрывающих усилий и эффективно для веществ с малой прочностью (смола, серы, графита, гипса). Под влиянием ультразвуковых колебаний возникают местные, быстро чередующиеся сжатия и расширения вещества, приводящие к образованию мельчайших полостей – кавитаций, что разрушает твердую фазу.

К *электрическому* диспергированию можно отнести получение зольей электрораспылением в вольтовой дуге металлических электродов, погруженных в дисперсионную среду. При прохождении тока через электроды возникает вольтова дуга и образуется облачко высокодисперсного металла. Переменный ток проходит по слою металлического порошка и вызывает в точках неполного касания электрический разряд.

Конденсационные методы – это способы получения коллоидных растворов путем объединения молекул и ионов в агрегаты коллоидных размеров и превращения системы из гомогенной в гетерогенную (конденсация, кристаллизация, десублимация).

Необходимым условием конденсации и кристаллизации является *пересыщение и неравномерное* распределение вещества в дисперсионной среде (флуктуация концентрации), а также образование *центров конденсации* или *зародышей*.

Конденсационные методы классифицируются по природе сил, вызывающих конденсацию – физическая и химическая.

Физическая конденсация:

- 1) прямая конденсация из паров путем их охлаждения;
- 2) замена растворителя.

Наиболее наглядный пример конденсации из паров – образование тумана (дыма). При понижении температуры пар становится пересыщенным и частично конденсируется, образуя дисперсную фазу. Таким путем получают маскировочный дым при охлаждении паров P_2O_5 , ZnO .

В методе замены растворителя изменяют состав и свойства дисперсионной среды, при этом химический потенциал компонента в дисперсионной среде становится выше равновесного, что приводит к образованию новой фазы. Изменение состава среды достигается тем, что к истинному раствору какого-либо вещества добавляют в большом объеме другую жидкость, являющуюся для этого вещества плохим растворителем, но хорошо смешивающуюся с исходным растворителем. Например, если к исходному раствору серы в этиловом спирте добавить воду, то молекулы серы будут соединяться в частицы дисперсной фазы золя серы, так как сера плохо растворяется в водно-спиртовой смеси. Образование зелей объясняется помутнение одеколona и духов при попадании в них воды.

Химические методы конденсации. Вещество, образующее дисперсную фазу, получается в результате химической реакции. Чтобы получился коллоидный, а не истинный раствор или осадок, необходимо соблюдение условий:

- вещество дисперсной фазы должно быть нерастворимо в дисперсионной среде;
- скорость образования зародышей кристаллов дисперсной фазы была гораздо больше, чем скорость роста кристаллов; это условие выполняется обычно тогда, когда концентрированный раствор одного компонента вливается в сильно разбавленный раствор другого компонента при интенсивном перемешивании;
- одно из исходных веществ берется в избытке, именно оно является стабилизатором.

Коллоидные системы можно получить в результате реакций почти всех типов: окисления, восстановления, обмена, гидролиза,

разложения и др. О процессе коллоидообразования можно судить по окраске, электропроводности и другим физико-химическим свойствам растворов.

Особняком стоит метод *пептизации*. Измельченный материал (сажа, графит, глина) или осадок вещества промывают небольшим количеством раствора пептизатора, в результате образуется высокодисперсная система. В отличие от других методов получения золь при пептизации не происходит изменение степени дисперсности частиц, а наблюдается только их разрыхление.

При пептизации из осадка удаляются коагулирующие ионы или пептизатор адсорбируется коллоидными частицами осадка, что ведет к образованию двойных электрических слоев (ДЭС) или сольватных оболочек вокруг коллоидных частиц и преобладанию благодаря им сил сцепления между частицами. Затем частицы равномерно распределяются во всем объеме жидкости. Таким образом, пептизация является процессом, обратным коагуляции.

Пептизировать осадок можно далеко не всегда, этому препятствуют явления рекристаллизации и старения, приводящие к сращиванию частиц друг с другом. Трудно осуществить пептизацию осадка, полученного коагуляцией золь поливалентными ионами, очень прочно удерживающимися на поверхности адсорбированных их частиц.

Различают следующие виды пептизации: пептизация промыванием осадка; пептизация осадка электролитом; пептизация поверхностно-активными веществами; химическая пептизация.

8.3. Строение мицелл

Строение мицелл в золях интересовало ученых уже давно. Рассмотрим для примера строение мицеллы золь AgI в разбавленном растворе KJ (рис. 8.1). Внутри мицеллы находится кристалл из молекул AgI . Эту часть мицеллы, согласно терминологии, предложенной Н. Р. Песковым, называют агрегатом. На поверхности кристалла находятся достраивающие его ионы, которые придают электрический заряд. Эти ионы являются потенциалопределяющими. Агрегат вместе с потенциалопределяющими ионами называется ядром мицеллы. В непосредственной близости от ядра в адсорбционном слое находится часть противоионов K^+ , прочно связанных электростатическими и адсорбционными

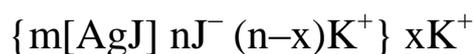
силами, и в электрическом поле они совместно с ядром движутся к аноду. Эти противоионы K^+ вместе с эквивалентным числом потенциалопределяющих ионов J^- формально можно рассматривать как недиссоциированные молекулы.

Ядро вместе с частью прочно связанных с ним противоионов называют коллоидной частицей, которая в отличие от электронейтральной мицеллы всегда имеет заряд (в данном случае отрицательный).

Остальные противоионы, находящиеся ближе к периферической части мицеллы, образуют диффузный слой, они относительно свободны и в электрическом поле движутся к катоду. Граница между диффузным слоем и коллоидной частицей называется плоскостью или границей скольжения.

Строение мицеллы можно представить в виде формулы:

мицелла



$m[AgJ]$ – агрегат;

$m[AgJ] nJ^-$ – ядро;

$\{m[AgJ] nJ^- (n-x)K^+\}$ – коллоидная частица.

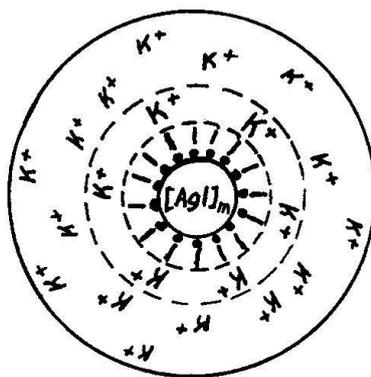


Рис. 8.1. Строение мицеллы

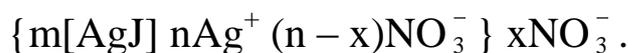
В этой формуле:

$m[AgJ]$ – соответствует числу молекул AgJ , содержащихся в агрегате мицеллы;

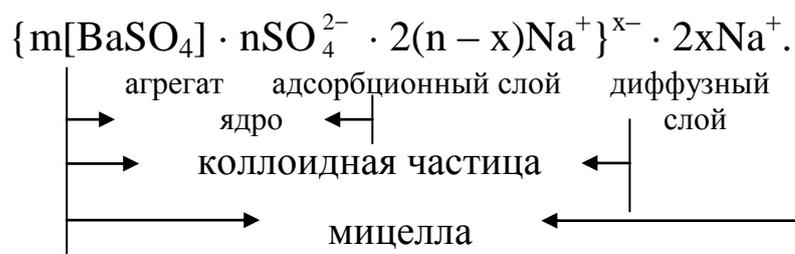
nJ^- – число потенциалопределяющих ионов;

$(n-x)K^+$ – число противоионов, находящихся в диффузном слое.

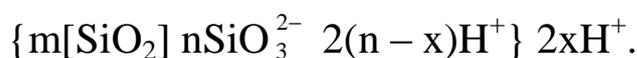
Как правило, $m \gg n$. Таким же способом можно записывать и мицеллу золя с положительно заряженной частицей, например, мицеллу золя AgJ в слабом растворе AgNO_3 :



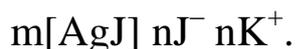
Строение мицеллы золя BaSO_4 можно представить следующей схемой:



Выше рассмотрена мицелла, у которой ионогенная часть образуется в результате адсорбции стабилизирующего электролита. Иногда ионогенная часть мицеллы образуется из самого агрегата мицеллы. Примером такой коллоидной системы служит постаревший гидрозоль диоксида кремния. Поверхность агрегата, взаимодействуя с окружающей его водой, образует метакремниевую кислоту H_2SiO_3 , которая и является стабилизатором. Строение мицеллы:



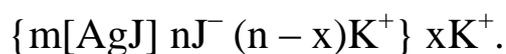
Пользуясь схемами и формулами строения мицелл, следует знать, что мицелла лиозоля не является раз и навсегда сформированной и может претерпевать различные изменения. Так, при введении в золь индифферентного электролита происходит сжатие диффузной части двойного электрического слоя и радиус мицеллы уменьшается. Противоионы диффузного слоя проникают за плоскость скольжения и $(n-x)$ возрастает, а x уменьшается, и, например, мицелла золя AgJ , для которой стабилизатором является KJ , будет иметь вид



Если вводимый электролит имеет противоионы, отличные от противоионов мицеллы, идет обмен противоионами.

При введении в золь электролита, один из ионов которого способен достраивать кристаллическую решетку, может измениться число потенциалопределяющих ионов и потенциалопре-

деляющий электролит может смениться, что ведет к перезарядке коллоидной частицы, например, при введении избытка AgNO_3 к золю AgJ , стабилизированному KJ :



8.4. Устойчивость дисперсных систем

Обычные коллоидные системы в отличие от молекулярных растворов обладают большим запасом свободной энергии вследствие наличия поверхности раздела частиц, а поэтому термодинамически неравновесны и агрегативно неустойчивы. Огромная удельная поверхность дисперсной фазы создает избыток поверхностной энергии, которая, согласно второму закону термодинамики, стремится к наименьшему значению, что связано с уменьшением поверхности раздела между частицами и средой. Это вызывает переход системы в такое состояние, когда частицы начинают объединяться в агрегаты – коагулировать.

Для выяснения причин относительной устойчивости подобных систем следует определить, прежде всего, о каком виде устойчивости идет речь. Песков еще в 1922 году ввел понятие о различных видах устойчивости – седиментационной (кинетической) и агрегативной.

Седиментационной называется устойчивость дисперсной фазы по отношению к силе тяжести и связана с диффузией и броуновским движением. Нарушение ее и, как следствие, разрушение системы (разделение фаз) может быть вызвано:

а) седиментацией частиц, характерной для грубодисперсных систем, приводящей к оседанию (или всплыванию) дисперсной фазы. Высокодисперсные системы кинетически устойчивы, для них характерно установление диффузионно-седиментационного равновесия;

б) изотермической перегонкой частиц вещества дисперсной фазы в более крупные с последующей седиментацией. В замкнутом пространстве крупные капли или кристаллы растут за счет мелких вследствие большего давления насыщенного пара малых капель или кристалликов. Такая неустойчивость зольей, выражающаяся в появлении более крупных частиц, проявляется тем

быстрее, чем больше нерастворимость дисперсной фазы. Регулируя растворимость дисперсной фазы путем изменения состава дисперсионной среды или температуры, можно влиять на скорость процесса в жидкой среде;

в) потерей агрегативной устойчивости в результате объединения частиц, приводящего к коагуляции дисперсной фазы. Такое объединение частиц силами межмолекулярного притяжения может привести к образованию сплошной структурированной системы, обладающей фазовой устойчивостью.

Коагуляция – процесс слипания частиц под действием сил межмолекулярного притяжения, образование более крупных агрегатов с потерей седиментационной и фазовой устойчивости и последующим разделением фаз – разрушением дисперсной системы.

Агрегативная устойчивость может быть определена как способность системы к сохранению дисперсности и индивидуальности частиц дисперсной фазы. Возникающие в результате агрегативной устойчивости коагуляты представляют собой осадки (или всплывающие образования) различной структуры – плотные, творожистые, хлопьевидные, волокнистые, кристаллоподобные.

Агрегативная устойчивость дисперсных систем в очень сильной степени зависит от состава дисперсионной среды и может быть резко изменена введением в нее даже очень малых количеств чужеродных электролитов. По влиянию добавок электролитов на устойчивость, коллоидные системы можно разделить на два класса: лиофобные и лиофильные системы.

В лиофобных системах при добавлении электролитов резко увеличивается скорость коагуляции. После перехода через некоторый предел – критическую концентрацию – скорость коагуляции достигает максимального значения, характеризующего быструю коагуляцию.

Леофильные коллоидные системы коагулируют, если концентрация прибавляемого электролита велика (порядка молей на литр). Критические концентрации электролитов для лиофобных систем (в отличие от лиофильных) резко уменьшаются с ростом заряда противоионов, эта особенность говорит о том, что устойчивость лиофобных золь обусловлена электрическим зарядом их частиц. В лиофильных системах коагуляция вызывается десоль-

ватирующими агентами и дисперсные системы оказываются тем более устойчивыми, чем сильнее развиты сольватные оболочки. Ясно, что механизм устойчивости и природа лиофобных дисперсных систем иная, чем у лиофильных. Наиболее полно изучены лиофобные системы, на устойчивости и коагуляции которых мы и остановимся.

Кинетика коагуляции. Различают быструю коагуляцию, при которой все сближения частиц, находящихся в броуновском движении, завершаются их слипанием и скорость не зависит от концентрации электролита. При медленной коагуляции вследствие того, что на поверхности коллоидных частиц частично сохраняются двойной электрический слой, сольватная оболочка и т.д., слипание частиц происходит лишь в результате особо удачных сближений и скорость зависит от концентрации коагулирующего электролита.

Коагуляция электролитами. Коагуляция коллоидных систем может происходить под влиянием ряда факторов – старения системы, изменения концентрации дисперсной фазы, изменения температуры, механических воздействий, света и т.д. Но наиболее важное теоретическое и практическое значение имеет коагуляция при добавлении электролитов.

Коагуляцию способны вызвать все электролиты, существенно лишь, чтобы концентрация этих электролитов в системе была достаточно велика для того, чтобы сжать двойной электрический слой и этим понизить энергетический барьер, препятствующий слипанию частиц при их столкновении. Коагулирующим действием в электролите обладают не все ионы, а только те, которые имеют заряд, одинаковый с зарядом противоиона мицеллы (или, что то же, заряд, противоположный по знаку заряду коллоидной частицы). Таким образом, для зольей с отрицательно заряженными частицами коагулирующими ионами являются катионы, а для зольей с положительными частицами – анионы.

Для начала коагуляции необходимо превысить некоторую минимальную концентрацию электролита в золе. Эта величина (γ), получившая название *порога коагуляции* и обычно выражаемая в моль/л или моль-экв/л, очевидно, отвечает сжатию двойного электрического слоя до той степени, когда он перестает слу-

жить энергетическим барьером, предохраняющим частицы от слипания.

Начало коагуляции может быть определено по разным признакам: по изменению окраски золя, появлению мути, началу выделения дисперсной фазы в осадок и т.п. Порог коагуляции зависит от концентрации золя. Величина эта является относительной характеристикой и всегда необходимо точно указывать условия, в которых проводилось определение порога коагуляции.

В 1882 году Шульце установил, что коагулирующая сила иона тем больше, чем выше его валентность. Эта зависимость была подтверждена Гарди и получила название правило Шульце-Гарди, или правило значимости. Это правило не дает прямой пропорциональности между валентностью иона и его коагулирующим действием, коагулирующая сила возрастает гораздо быстрее валентности. Так, для золя As_2S_3 Шульце нашел следующие соотношения коагулирующей силы одно-, двух- и трехвалентных катионов: 1 : 20 : 350; Фрейндлих для того же золя и тех же катионов вывел ряд: 1 : 7 : 531; Пиктон и Линдер – ряд: 1 : 20 : 1500. Эти несовпадения связаны с трудностью получения одинаковых по характеристикам золь и соблюдением полностью одинаковых условий определения порогов коагуляции.

Далее было установлено, что коагулирующая сила ионов одной и той же валентности возрастает с увеличением радиуса иона.

Разрабатывались различные теории коагуляции электролитами, в настоящее время общепризнанной является физическая теория коагуляции, базирующаяся на общих принципах статистической физики, теории растворов и теории действия молекулярных сил. Первые количественные расчеты были произведены Б.В. Дерягиным и Л.Д. Ландау в конце 30-х начале 40-х годов. Аналогичный подход к изучению устойчивости коллоидных систем был развит в работах голландских исследователей Фервея и Овербека. По начальным буквам основных авторов физической теории коагуляции ее часто называют теорией ДЛФО.

При рассмотрении коагуляции коллоидных систем различают два предельных случая:

1) *нейтрализационную* коагуляцию, когда потеря устойчивости происходит в результате разрядки коллоидных частиц и уменьшения их поверхностный (φ_0) потенциала;

2) *концентрационную* коагуляцию, при которой потеря устойчивости связана не с падением φ_0 -потенциала, а вызвана сжатием диффузного двойного электрического слоя.

8.5. Коагуляция под действием физических факторов

Коагуляция под действием электролитов является наиболее типичным случаем и обычно применяется в технике, когда необходимо разрушить коллоидную систему. Однако часто коагуляция обусловлена чисто физическими факторами – механическим воздействием, нагреванием, замораживанием, разбавлением или концентрированием, влиянием света, рентгеновских лучей, радиоактивного излучения, электрического разряда, ультразвука и т.п. Наконец, разрушение коллоидной системы может наступить спонтанно при длительном хранении.

Спонтанная коагуляция. Самопроизвольная коагуляция при длительном хранении коллоидных систем может происходить в результате медленно протекающих химических изменений в золе либо вследствие того, что всегда имеется некоторая доля эффективных столкновений частиц, приводящих к разрушению системы.

Коагуляция в результате механического воздействия. Наблюдается при интенсивном перемешивании коллоидных систем, при перекачке их по трубопроводам и т.п.

Коагуляция коллоидных систем может происходить и в результате вибрационных воздействий, и влияния ультразвукового поля. Этот вид коагуляции наблюдается при виброобработке бетонной смеси. В начале обработки идет разрушение коагуляционной структуры и растет текучесть смеси, что облегчает заполнение формы.

Коагуляция под влиянием электрического поля. Под действием переменного электрического поля в золях и суспензиях наблюдается как разрушение структур, так и образование цепочек частиц. Особенно важно воздействие электрического поля на эмульсии, поскольку оно применяется для обезвоживания нефтяных эмульсий.

Коагуляция при разбавлении или концентрировании коллоидной системы. Наблюдающуюся в некоторых случаях коагуляцию при разбавлении гидрозольа водой можно объяснить адсорбцией стабилизирующего электролита с поверхности частиц в дисперсионную среду, что обуславливает падение заряда частицы. В практике при разбавлении коллоидной системы технической водой, содержащей электролиты, коагуляцию можно объяснить их действием.

Контрольные вопросы и задачи

1. Дайте определение понятий «дисперсная фаза», «дисперсионная среда».
2. Назовите основные признаки и свойства, по которым проводят классификацию дисперсных систем.
3. В чем отличие лиофильных и лиофобных дисперсных систем?
4. Назовите основные методы получения дисперсных систем.
5. Что такое пептизация? Виды пептизации.
6. Что такое химическая и физическая конденсация?
7. Каково строение мицелл?
9. Что такое коагуляция, порог коагуляции?
10. Какие существуют виды устойчивости дисперсных систем?
11. Охарактеризуйте основные закономерности коагуляции электролитами.
12. Дайте определение концентрационной и нейтрализационной коагуляции.

9. ОКИСЛИТЕЛЬНО-ВОССТАНОВИТЕЛЬНЫЕ ПРОЦЕССЫ. ОСНОВЫ ЭЛЕКТРОХИМИИ

9.1. Окислительно-восстановительные реакции

Окислительно-восстановительными называются такие реакции, которые протекают с изменением степени окисления элементов, входящих в состав реагирующих веществ. Окисление-восстановление – важнейший природный процесс и принадлежит к числу наиболее распространенных химических реакций.

Состояние каждого элемента в химическом соединении характеризуется степенью окисления. В химических соединениях степень окисления элементов описывается положительными или отрицательными величинами в зависимости от природы соответствующего соединения.

Химические связи между атомами различных элементов несимметричны, поэтому происходит перераспределение электронной плотности и электроны смещаются от менее электроотрицательного атома к более электроотрицательному. *Окисленность – это неравномерное распределение электронов между атомами, а степень окисления – это число электронов, смещенных от одного атома к другому.*

Степень окисления элемента является формальной характеристикой, поскольку она не соответствует ни одной реальной характеристике атомов элемента в том или ином его химическом соединении. Степень окисления не отражает распределение валентных электронов, образующих химические связи, по атомам в молекулярной структуре и не совпадает с эффективными электростатическими зарядами атомов. В относительно редких случаях степень окисления численно совпадает или близка с эффективными зарядами атомов или их валентностью. Классическими примерами в этом отношении являются хлорид натрия и диоксид углерода.

Для определения степени окисления атома в химическом соединении используют следующие правила:

1. Степень окисления атомов в простых веществах равна нулю, например, Cl_2^0 , S^0 , Fe^0 .

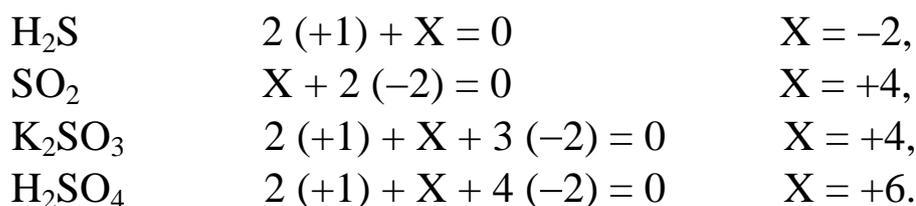
2. В ионных соединениях степень окисления равна заряду иона. Например, для ионов K^+ , NH_4^+ , Ca^{2+} , SO_4^{2-} их степень окисления равна соответственно +1, +2 и -2.

3. Сумма степеней окисления всех атомов или ионов в молекуле равна нулю, так как молекула электронейтральна.

4. Сумма степеней окисления всех атомов в ионе равна заряду иона.

5. Некоторые элементы почти во всех своих соединениях имеют одну и ту же степень окисления: водород +1 (кроме гидридов металлов $NaNH_2$, CaH_2); фтор - 1; кислород - 2 (за исключением пероксидов, гипероксидов, фторидов); хлор - 1 (за исключением соединений с кислородом и фтором); металлы в соединениях проявляют только положительную степень окисления, причем щелочные всегда +1, щелочноземельные +2, алюминий +3.

Определим в качестве примера степень окисления серы в соединениях:



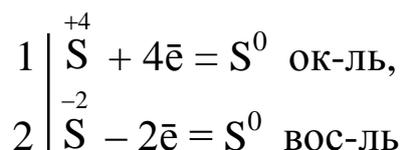
Окислители и восстановители.

Вещества, атомы или ионы которых принимают электроны, называются окислителями. К ним относятся некоторые элементы, расположенные в пятой, шестой и седьмой группах в главных подгруппах периодической системы элементов (галогены, кислород, фтор). Атомам этих элементов не хватает во внешнем электронном слое одного, двух или трех электронов до устойчивой восьмиэлектронной структуры. К окислителям относятся также азотная кислота и ее соли, концентрированная серная кислота, хлорная и бромная вода, кислородные кислоты хлора и брома и их соли, бихромат и хромат калия и другие вещества, содержащие в своем составе атомы, находящиеся в высшей степени окисления и поэтому способные только понижать свою степень окисления за счет присоединения электронов.

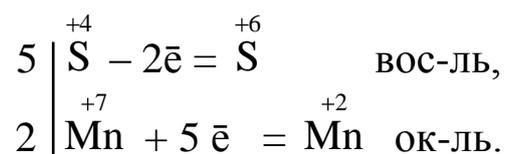
Вещества, атомы или ионы которых отдают электроны, являются восстановителями. К ним относятся элементы, расположенные в главных подгруппах первой и второй групп периоди-

ческой системы (калий, натрий, барий, кальций и др.). Восстановителями являются также водород, сероводород, аммиак, йодистоводородная кислота и ее соли, ион хлора, соли двухвалентного олова и другие вещества, содержащие в своем составе атомы, находящиеся в низшей степени окисления и, следовательно, способные только повышать свою степень окисления за счет отдачи электронов.

Вещества, которые содержат в своем составе атомы, находящиеся в промежуточной степени окисления и, следовательно, способные как повышать, так и понижать свою степень окисления, могут быть и окислителями и восстановителями в зависимости от другого компонента реакции. Например, при взаимодействии сернистой кислоты с сероводородом первая выступает в роли окислителя:



В реакции с перманганатом калия сернистая кислота играет роль восстановителя:

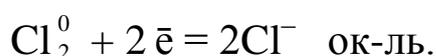


Типы окислительно-восстановительных реакций. Окислительно-восстановительные реакции можно разделить на три группы в зависимости от того, где находятся атомы элемента окислителя и восстановителя.

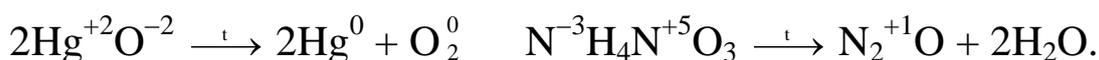
1. Реакции межатомного и межмолекулярного окисления-восстановления представляют собой реакции, в которых окислитель и восстановитель являются разными веществами. Сюда относятся, например, простейшие реакции соединения и замещения:



2. Реакции диспропорционирования (самоокисления-самовосстановления) представляют собой реакции, в которых восстановителями являются атомы элементов с промежуточной степенью окисления у одного и того же вещества. В данном случае они реагируют друг с другом как восстановитель и окислитель и способны отдавать и принимать электроны, переходя один в низшую, другой в высшую степени окисления.



3. Реакции внутримолекулярного окисления-восстановления, в которых степень окисления разных атомов изменяется внутри одной и той же молекулы. Чаще всего это происходит из-за термического разложения вещества. Например:



Составление уравнений окислительно-восстановительных реакций методом электронного баланса. Окислительно-восстановительные реакции протекают по сложному и не во всех случаях детально изученному механизму, часто уравнения отражают не реальное их течение, а конечный результат. Однако составление уравнений окислительно-восстановительных реакций дает возможность определить количественные соотношения реагирующих веществ, а в ряде случаев указывает и на условия проведения реакции.

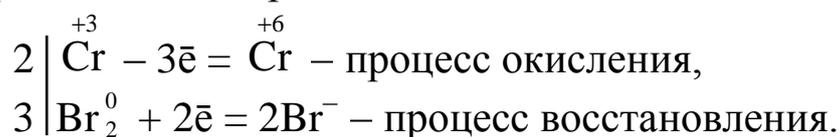
При составлении уравнений окислительно-восстановительных реакций, помимо общего положения равенства атомов, вступивших в реакцию и получившихся в продуктах, необходимо учитывать и то, что число электронов, отдаваемых восстановителем, должно быть равно числу электронов, принимаемых окислителем. При написании уравнений окислительно-восстановительных реакций применяют метод электронного баланса.

1. Записывают схему реакции:



2. Определяют атомы элементов, которые изменяют свою степень окисления (в данной реакции это $\text{Cr}^{+3} \rightarrow \text{Cr}^{+6}$ и $\text{Br}^0 \rightarrow 2\text{Br}^-$) и устанавливают окислитель и восстановитель.

3. Записывают отдельно в две строчки процессы окисления и восстановления. Определяют число присоединенных окислителем и отданных восстановителем электронов и записывают в виде уравнения электронного баланса:



Определяют коэффициенты перед окислителем и восстановителем, исходя из того, что число присоединенных электронов окислителем равно числу отданных электронов восстановителем. В нашем примере это коэффициент 2 для процесса окисления и 3 для процесса восстановления.

4. Коэффициенты перед другими молекулами уравнения определяют обычным способом: сначала уравнивают металлы, затем кислотные остатки, потом уравнивают число атомов водорода и, наконец, подсчитывают число атомов кислорода слева и справа от знака равенства. Если правильно составлено уравнение и коэффициенты подобраны верно, то число атомов слева и справа от знака равенства одинаково:



Контрольные вопросы и задачи

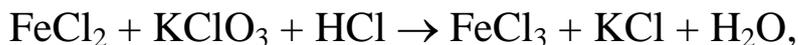
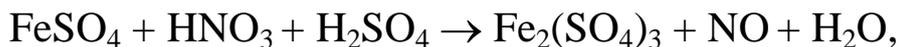
1. Какие реакции называются окислительно-восстановительными и чем они отличаются от других химических реакций?
2. Что называется степенью окисления, процессами окисления и восстановления, окислителем, восстановителем? Приведите примеры.
3. Какие вещества могут быть только окислителями и восстановителями, выполнять функцию окислителя и восстановителя? Почему? Приведите примеры.
4. Почему все металлы проявляют только восстановительные свойства, а многие неметаллы могут быть и окислителями, и восстановителями?

5. Укажите, какие из ионов и атомов могут являться только восстановителями, только окислителями и какие обладают окислительно-восстановительной двойственностью: S^{2-} , S^{4+} , C^{2+} , Zn^{2+} , F_2^0 , N^{3+} , Mn^{7+} , Cl^- , Sb^{3+} .

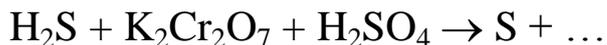
6. Укажите, какие из приведенных процессов представляют собой окисление и какие восстановление: $S^0 \rightarrow S^{6+}$; $Br_2^0 \rightarrow 2Br^-$; $2H^+ \rightarrow H_2$; $Cl^- \rightarrow Cl^{5+}$; $Mn^{7+} \rightarrow Mn^{2+}$.

7. Определите степень окисления серы и марганца в следующих соединениях: MnO_2 , K_2MnO_4 , $Mn(OH)_3$, MnO , $KMnO_4$, K_2S , S , H_2SO_4 , SO_2 , H_2SO_3 .

8. Найдите окислитель и восстановитель и поставьте коэффициенты в окислительно-восстановительных реакциях, используя метод электронного баланса:



9. Допишите уравнения окислительно-восстановительных реакций, учитывая, что Cr^{6+} в кислой среде восстанавливается до Cr^{3+} :



10. Можно ли восстановить сульфат железа (III) в сульфат железа (II): а) раствором H_2SO_3 , б) железными опилками?

11. При взаимодействии цинка с разбавленной азотной кислотой образуются нитраты цинка и аммония. Напишите уравнение реакции.

9.2. Элементы электрохимии

Электрохимия – область химии, изучающая процессы, которые либо сопровождаются возникновением электрического тока, либо вызваны электрическим током.

Электрохимические процессы представляют собой очень большую область явлений, из которых наиболее интересным и важным является возникновение разности потенциалов и получение

ние электрической энергии за счет химических реакций, осуществляемых в устройствах, называемых химическими источниками тока или гальваническими элементами; и протекание химических реакций за счет затраты внешней электрической энергии, происходящее в электролитических ваннах или электролизерах.

Эти два процесса, имеющие общую природу, нашли широкое применение в современной технике. Использование гальванических элементов обеспечивает автономным и малогабаритным источником энергии транспортные двигатели, машины, радиотехнические устройства и приборы управления. При помощи электролиза получают металлы и многие другие вещества, полируют и обрабатывают поверхности, создают изделия нужной конфигурации и др.

Электродные потенциалы металлов.

Электрохимические процессы относятся к окислительно-восстановительным. В окислительно-восстановительных реакциях электроны непосредственно переходят от восстановителя к окислителю. Если же процессы окисления и восстановления пространственно разделить, а электроны направить по внешнему металлическому проводнику, то такая система будет представлять собой гальванический элемент. Причиной возникновения электрического тока в гальваническом элементе является разность электродных потенциалов.

Что такое электродный потенциал? Представим, что пластинка металла опущена в воду. Металлы являются кристаллами и в них существует подвижное равновесие между атомами и ионами металлов и свободными электронами, которое можно выразить уравнением



При погружении металла в воду или в раствор электролита ионы его поверхностного слоя под действием полярных молекул воды отрываются и гидратированными переходят в раствор:



В результате такого перехода поверхностный слой жидкости заряжается положительно, а металл – отрицательно, поскольку на нем появляется избыток электронов. С течением времени по мере

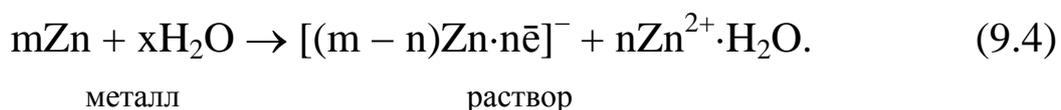
перехода ионов металла в водную среду и их накопление, дальнейшее растворение металла начинает замедляться и устанавливается подвижное равновесие:



Состояние равновесия уравнения (9.3) зависит от природы металла и от концентрации его ионов в растворе. Если концентрация ионов металла в растворе меньше равновесной, то при погружении металла в раствор равновесие смещается вправо (по принципу Ле Шателье), т.е. ионы металла переходят в раствор. Электроны остаются на поверхности металла, заряжая его отрицательно. Этот процесс является окислением. Электростатическое притяжение между катионами металла в растворе и избыточными электронами на поверхности металла образует двойной электрический слой (ДЭС), что приводит к возникновению на границе соприкосновения металла и жидкости разности потенциалов, или скачка потенциала. Двойной электрический слой можно уподобить плоскому конденсатору с определенной разностью потенциалов.

Разность потенциалов, возникающая на границе раздела металл – раствор, называют электродным потенциалом металла.

Способность посылать ионы металла в раствор у разных металлов неодинакова и зависит от энергии ионизации, сублимации и гидратации. Чем меньше энергия ионизации, тем больше способность металла посылать ионы в раствор и тем ниже его равновесный потенциал. По такой схеме идет образование двойного электрического слоя у активных металлов. Этот процесс можно выразить уравнением; например, для цинка:

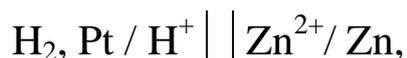


Неактивные металлы имеют большую энергию ионизации и практически не посылают ионы в раствор, поэтому равновесная концентрация их в растворе очень мала. Если поместить такой металл в раствор его соли с концентрацией больше равновесной, то в данном случае возникает двойной электрический слой за счет адсорбции ионов металла из раствора на металлическую пла-

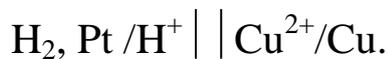
род, взаимодействуя с молекулами электролита, переходит в раствор в виде ионов, оставляя платине свои электроны: $2\text{H} \rightleftharpoons 2\text{H}^+ + 2\text{e}^-$. При этом платина заряжается отрицательно, а раствор – положительно. Возникает разность потенциала между платиной и раствором.

Абсолютное значение потенциала стандартного водородного электрода неизвестно, но условно его принимают равным нулю. Схематически водородный электрод обозначают $2\text{H}^+/\text{H}_2, \text{Pt}$.

Для определения величины электродного потенциала собирают гальванический элемент, одним из электродов которого является измеряемый, а вторым – стандартный водородный электрод. Схему такого элемента записывают следующим образом: слева – водородный электрод, справа – измеряемый электрод. Например, схема гальванического элемента для измерения электродного потенциала цинка имеет вид



а схема элемента для измерения потенциала меди –



ЭДС элемента равна разности потенциалов электродов. Так как потенциал стандартного водородного электрода условно принимается равным нулю, то ЭДС измеряемого элемента будет равна электродному потенциалу металла. Потенциалы записываются с индексами исходных веществ и продуктов реакции:

$$E_{\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}}, \quad E_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}}.$$

Располагая металлы в порядке возрастания их стандартных электродных потенциалов, получают электрохимический ряд напряжений металлов, или, точнее, ряд стандартных электродных потенциалов (табл.1 П).

В таблице электродные потенциалы расположены в порядке возрастания их величин, что соответствует уменьшению восстановительной и повышению окислительной активности металлов. Если составить электрохимическую цепь из двух электродов этого ряда, то на одном из них, потенциал которого ниже по сравнению с другим, будет идти процесс окисления, а на другом – процесс восстановления.

Ряд напряжений характеризует химические свойства металлов:

1. Чем выше в таблице ряда напряжений находится металл, т.е. чем меньше у него значение стандартного электродного потенциала, тем он химически активнее, легче окисляется и труднее восстанавливается из своих ионов.

2. Каждый металл ряда восстанавливает все следующие за ним металлы, т.е. более активный металл вытесняет из растворов солей менее активные металлы.

3. Все металлы, стоящие в ряду напряжений левее водорода, вытесняют (восстанавливают) его из кислот, окислителем в которых является ион водорода.

4. Чем дальше расположены друг от друга в ряду напряжений два металла, тем большую ЭДС будет иметь построенный из них гальванический элемент.

Для стандартных электродных потенциалов действительно выражение

$$\Delta G^0 = nE^0F = \Delta H^0 - T\Delta S^0, \quad (9.6)$$

где ΔG^0 – изменение энергии Гиббса электродной реакции; n – число электронов; F – число Фарадея; ΔH^0 и ΔS^0 – изменения стандартной энтальпии и энтропии; E^0 – стандартный электродный потенциал металла.

Величина электродного потенциала металла зависит от свойств металла, активности его ионов в растворе и температуры. Эта зависимость выражается уравнением Нернста

$$E_{\text{Me}^{n+}/\text{Me}} = E_{\text{Me}^{n+}/\text{Me}}^0 + \frac{RT}{nF} \ln a_{\text{Me}^{n+}} \cdot m\text{H}_2\text{O}, \quad (9.7)$$

где $E_{\text{Me}^{n+}/\text{Me}}$ – потенциал металла в вольтах при данной активности ионов; $E_{\text{Me}^{n+}/\text{Me}}^0$ – стандартный электродный потенциал металла; R – универсальная газовая постоянная, равная 8,314 Дж/град·моль; T – температура, К; n – заряд катиона металла; F – число Фарадея, равное 96494 или ≈ 96500 Кл; $a_{\text{Me}^{n+}}$ – активность ионов металла в растворе, моль/л.

Переходя от натуральных логарифмов к десятичным и подставляя в уравнение (9.7) значения соответствующих постоянных

величин, а также учитывая, что для разбавленных растворов активности мало отличаются от концентраций ($a \sim c$), получаем

$$E_{\text{Me}^{n+}/\text{Me}} = E_{\text{Me}^{n+}/\text{Me}}^0 + \frac{0,059}{n} \lg C_{\text{Me}^{n+}}. \quad (9.8)$$

Гальванические элементы.

Гальванические элементы – приборы, в которых происходит превращение энергии химической (окислительно-восстановительной реакции) в электрическую энергию. Два металла, погруженные в растворы их солей, соединенные между собой электролитическим ключом, образуют гальванический элемент.

Примером может служить гальванический элемент Даниэля-Якоби (рис. 9.1). Он состоит из медной пластины, погруженной в раствор сульфата меди 1, и цинковой пластины, погруженной в раствор сульфата цинка 1. Для предотвращения прямого взаимодействия окислителя и восстановителя электроды отделены друг от друга электролитическим ключом 2. На поверхности цинковой пластинки возникает двойной электрический слой и устанавливается равновесие

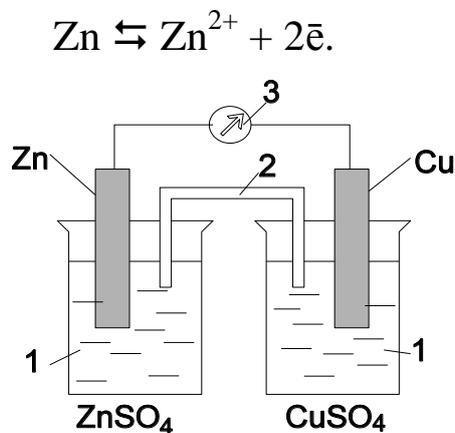


Рис. 9.1. Гальванический элемент Даниэля-Якоби

В результате протекания этого процесса возникает электродный потенциал цинка. На поверхности медной пластины также возникает двойной электрический слой, устанавливается равновесие и возникает электродный потенциал меди $\text{Cu} \rightleftharpoons \text{Cu}^{2+} + 2\bar{e}$. Потенциал цинкового электрода имеет более отрицательное значение, чем потенциал медного электрода, поэтому при замыкании внешней цепи, т. е. при соединении цинка с медью металлическим проводником 3, электроны будут переходить

дуть от цинка к меди. В результате перехода электронов от цинка к меди равновесие на цинковом электроде сместится вправо, поэтому в раствор перейдет дополнительное количество ионов цинка. В то же время равновесие на медном электроде сместится влево и произойдет разрядка ионов меди на медном электроде.

Таким образом, при замыкании внешней цепи возникают самопроизвольные процессы растворения цинка на цинковом электроде и выделения меди на медном электроде.

Итак, при работе элемента Даниэля-Якоби протекают следующие процессы:

1. Реакция окисления цинка $Zn^0 - 2\bar{e} \rightarrow Zn^{2+}$ (анодный процесс).

Процессы окисления в электрохимии получили название анодных процессов, а электроды, на которых идут процессы окисления, называют анодами.

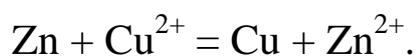
2. Реакция восстановления ионов меди $Cu^{2+} + 2\bar{e} \rightarrow Cu^0$ (катодный процесс).

Процессы восстановления получили название катодных процессов, а электроды, на которых идут процессы восстановления, называют катодами.

3. Движение электронов во внешней цепи от цинка к меди.

4. Движение ионов в растворе: сульфат-анионов к аноду, катионов цинка и меди к катоду.

Движение ионов в растворе замыкает электрическую цепь гальванического элемента. Суммируя электродные реакции, получаем

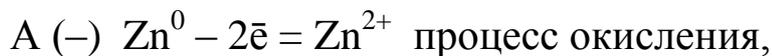


Вследствие этой химической реакции в гальваническом элементе возникает движение электронов во внешней цепи и ионов внутри элемента, т.е. электрический ток, поэтому суммарная химическая реакция, протекающая в гальваническом элементе, называется токообразующей.

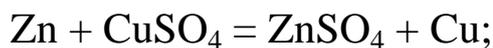
При схематической записи, заменяющей рисунок гальванического элемента, границу раздела между проводником 1-го рода и проводником 2-го рода обозначают одной вертикальной чертой, а границу раздела между проводниками 2-го рода – двумя чертами. Например, схема элемента Даниэля-Якоби записывается в виде



Процессы, протекающие на электродах:



Как видно, в гальваническом элементе идет химическая реакция



во внешней цепи элемента протекает электрический ток, т.е. в гальваническом элементе происходит превращение химической энергии в электрическую.

Необходимое условие работы гальванического элемента – разность потенциалов его электродов, она называется электродвижущей силой и обозначается ЭДС. Электродвижущая сила всякого работающего элемента есть величина положительная и для любого биметаллического элемента может быть вычислена по разности между стандартными электродными потенциалами катода и анода $\text{ЭДС} = E_{\text{катода}} - E_{\text{анода}}$. Так, ЭДС медно-цинкового элемента равна разности между стандартными потенциалами меди (катода) и цинка (анода):

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

Если на электродах испытывает превращение 1 моль вещества, то через систему протекает количество электричества, равное nF , где n – число молей эквивалентов в одном моле вещества (по закону Фарадея). Таким образом, максимальная электрическая работа $W_{\text{м, г. э}}$ гальванического элемента при превращении 1 моля вещества

$$W_{\text{м, г. э}} = n F \text{ ЭДС.} \quad (9.9)$$

В то же время максимальная полезная работа $W_{\text{м, п}}$, которую может совершить система, равна энергии Гиббса реакции

$$W_{\text{м, п}} = -\Delta G. \quad (9.10)$$

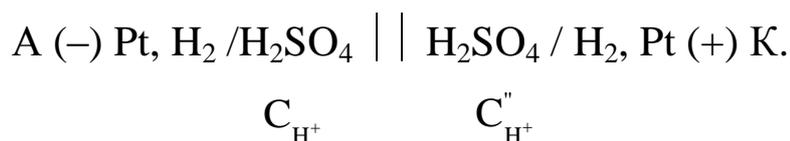
Так как $W_{\text{м, г. э}} = W_{\text{м, п}}$, то, приравнивая правые части, получаем

$$-\Delta G = n \cdot F \cdot \text{ЭДС}; \quad \text{ЭДС} = \frac{-\Delta G}{nF}. \quad (9.11)$$

Таким образом, при известных значениях энергии Гиббса по реакции можно рассчитать электродвижущую силу ЭДС и наоборот. Уравнение (9.11) показывает связь между химической и электрической энергиями, что для медно-цинкового гальванического элемента имеет значение:

$$-\Delta G^0 = n \cdot F \cdot \text{ЭДС} = 2 \cdot 96500 \cdot 1,1 = 212300 \text{ Дж.}$$

Концентрационный гальванический элемент. Необходимую для работы гальванического элемента разность потенциалов можно создать, используя один и тот же раствор разной концентрации и электроды из одного металла. В этом случае элемент называется концентрационным и работает за счет выравнивания концентрации растворов. Примером концентрационного элемента может служить элемент, составленный из двух водородных электродов:

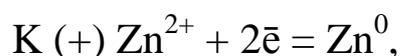
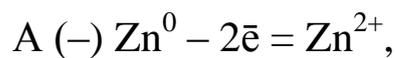
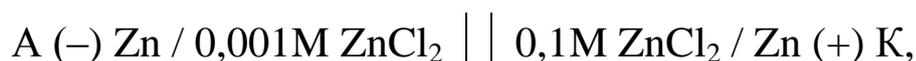


Если $C_{\text{H}^+} < C''_{\text{H}^+}$, то по уравнению Нернста (9.8) можно вычислить ЭДС этого гальванического элемента. Так как $E_{\text{H}^+}^0 = 0$, то $\text{ЭДС} = 0,059 \lg C''_{\text{H}^+} / C_{\text{H}^+}$.

При $C_{\text{H}^+} = 1$ моль/л электродвижущая сила элемента будет определяться концентрацией водородных ионов во втором растворе, т.е

$$\text{ЭДС} = 0,059 \lg C''_{\text{H}^+} = -0,059 \text{ рН.}$$

Другой пример концентрационного гальванического элемента:



$$\text{ЭДС} = \frac{0,059}{2} \lg \frac{0,1}{0,0001} = 0,059 \text{ В.}$$

Поляризационные явления в гальванических элементах. Равновесные потенциалы электродов могут быть определены при отсутствии в цепи тока. При прохождении электрического тока потенциалы электродов изменяются. Изменение потенциала электрода при прохождении тока называется поляризацией. Различают катодную и анодную поляризации. Изменение потенциала при прохождении тока называют перенапряжением. Этот термин относят к некоторым конкретным процессам, например, к катодному выделению водорода (водородное перенапряжение).

Смещение величины потенциала электрода от исходного равновесного значения, вызванное изменением концентрации потенциалопределяющих ионов в растворе, называется концентрационной поляризацией.

В случае, когда поляризация вызывается изменением химической природы электрода, ее называют химической. Так, медный электрод в элементе Вольта инертный и на границе с раствором серной кислоты, насыщаясь водородом, образует “водородный” электрод, потенциал которого ниже потенциала медного электрода. Поэтому электродвижущая сила элемента Вольта непрерывно падает.

Процесс устранения поляризации называется деполяризацией. Концентрационную поляризацию в значительной мере можно уменьшить перемешиванием раствора. Химическую поляризацию можно снизить введением специальных веществ (деполяризаторов), вступающих в реакцию с продуктами, обуславливающими поляризацию.

Электролиз. Электролизом называется окислительно-восстановительный процесс, происходящий на электродах под действием электрического тока, подаваемого от внешнего источника. При электролизе происходит превращение электрической энергии в химическую. Электролиз проводится в электролизерах, в которых находятся два электрода, через которые осуществляется подача постоянного электрического тока в содержащийся там электролит (раствор или расплав).

Электрод, на котором идет реакция восстановления (катод), у электролизера подключен к отрицательному полюсу внешнего источника тока. Электрод, на котором протекает реакция окисления (анод), подключен к положительному полюсу.

На характер и течение электродных процессов большое влияние оказывают состав электролита, растворитель, материал электродов и режим электролиза (напряжение, плотность тока, температура и др.)

Явления перенапряжения. Процессы электролиза обратны процессам работы соответствующих гальванических элементов и при обратимом процессе термодинамические характеристики их должны совпадать. Однако на практике процесс электролиза сопровождается побочными явлениями, делающими его не вполне обратимым.

Общее напряжение, которое необходимо приложить к электродам, чтобы начался процесс электролиза, называют напряжением разложения – $E_{\text{разл.}}(\text{В})$. При обратимом процессе напряжение разложения равно электродвижущей силе ЭДС гальванического элемента, но на практике оно оказывается большим. Так, при электролизе водных растворов серной, азотной, фосфорной кислот и гидроксидов натрия и калия происходит разложение воды и напряжение разложения всех этих электролитов близко к 1,7 В. Казалось бы, оно должно соответствовать ЭДС цепи Pt, (кислота) O_2 , Pt, но для этой цепи $E_0 = 1,07 \text{ В}$. Это явление называется перенапряжением при электролизе η .

$$E_{\text{разл}} = \text{ЭДС} + \eta.$$

Катодное перенапряжение – это дополнительное напряжение, подаваемое на катод, чтобы сместить его потенциал в отрицательную сторону, а анодное – к аноду, чтобы сместить потенциал в положительную сторону.

Увеличение напряжения по сравнению с ЭДС приводит к перерасходу электрической энергии. Напряжение может быть снижено уменьшением сопротивления электродов и электролита, а также поляризации электродов. Внутреннее сопротивление электролизера можно снизить применением электролита с высокой удельной электрической проводимостью, повышением температуры и уменьшением расстояния между электродами. Поляризация может быть понижена увеличением поверхности электродов, температуры, концентрации реагента, перемешиванием, а также уменьшением тока и силы применением электродов-катализаторов.

Иногда поляризация при электролизе играет положительную роль. Так, вследствие поляризации (перенапряжения) водорода удается осадить на катоде из водных растворов металлы, которые стоят в ряду напряжений после алюминия и до водорода и имеют отрицательный электродный потенциал.

Последовательность электродных процессов. При электролизе расплавов электролитов в электролите находятся лишь один вид катионов и один вид анионов, поэтому схема электролиза проста. Однако часто в электролите присутствуют несколько видов катионов и анионов и недиссоциированных молекул, поэтому возможно протекание нескольких электродных реакций.

Катодные процессы. Так как на катоде идет реакция восстановления, т.е. присоединение электронов окислителем, то в первую очередь должны восстанавливаться и выделяться менее активные металлы. Для катодного восстановления при электролизе водного раствора электролита все катионы металлов (окислители) можно разделить на три группы.

1. Катионы металлов, потенциал которых отрицательнее, чем потенциал водородного электрода. К ним относятся ионы металлов, стоящих в ряду напряжений до алюминия включительно. В водных растворах разрядка этих ионов на катоде практически не происходит, вместо них выделяется водород из воды: $2\text{H}_2\text{O} + 2\bar{e} = \text{H}_2 + 2\text{OH}^-$ ($2\text{H}^+ + 2e = \text{H}_2$). Эти металлы могут быть получены электролизом из расплавленных солей, в которых конкурирующие ионы H^+ отсутствуют.

2. Катионы металлов, потенциал которых положительнее, чем потенциал водородного электрода. Они находятся в ряду напряжений после водорода и при электролизе практически полностью восстанавливаются на катоде: $\text{Me}^{n+} + n\bar{e} = \text{Me}^0$.

3. Ионы металлов, потенциал которых относительно мало отличается от потенциала водородного электрода. К ним относятся ионы металлов, находящихся в ряду напряжений после алюминия и до водорода. При электролизе на катоде они восстанавливаются одновременно с молекулами воды, т.е. выделяется и металл и водород.

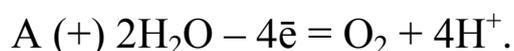
Анодные процессы. На аноде протекают реакции окисления восстановителей, т.е. отдача электронов. Поэтому на аноде в пер-

вую очередь окисляются вещества, имеющие наиболее отрицательный потенциал.

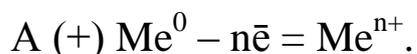
Характер реакций на аноде зависит также и от материала электрода. Различают нерастворимые и растворимые аноды.

Нерастворимые аноды изготавливают из угля, графита, платины. При электролизе нерастворимые аноды сами не посылают электроны во внешнюю цепь, электроны посылаются в результате окисления анионов и молекул воды. При этом аноны бескислородных кислот при их достаточной концентрации окисляются довольно легко: $A (+) 2Cl^- - 2e^- = Cl_2 \uparrow$.

Если же раствор содержит анионы кислородных кислот (например, SO_4^{2-} , NO_3^- , PO_4^{3-} и др.), то на аноде окисляются не эти ионы, а молекулы воды и выделяется кислород:



Растворимые аноды. Растворимые аноды изготавливаются из меди, серебра, цинка, никеля и др. металлов. При электролизе с растворимым анодом идет растворение металла анода по уравнению



Некоторые металлы практически не растворяются из-за высокой анодной поляризации, например, никель и железо в щелочном растворителе, свинец в серной кислоте. Явление торможения анодного растворения металла из-за образования защитных слоев происходит в результате пассивирования поверхности металла.

Законы электролиза Фарадея. В 1833 г. английский ученый М. Фарадей открыл законы, определяющие зависимость между количеством прошедшего электричества и количеством вещества, испытавшего химическое превращение на электроде.

1-й закон Фарадея. *Количество вещества, испытавшего электрохимические превращения на электроде, прямо пропорционально количеству электричества, прошедшего через электролит.*

2-й закон Фарадея. *Массы прореагировавших на электродах веществ при постоянном количестве электричества относятся друг к другу как молярные массы эквивалентов.*

При превращении 1 моля эквивалентов вещества на электроде через него проходит 96484 или, округленно, 96500 Кл электричества. Эта величина называется постоянной Фарадея (F). Из законов Фарадея вытекает уравнение

$$m = \frac{M_{\text{э}} \cdot Q}{F} = \frac{M_{\text{э}} \cdot I \cdot \tau}{96500},$$

где m – масса выделившегося на электроде вещества, г; $M_{\text{э}}$ – моль эквивалента вещества; Q – количество кулонов электричества, прошедшего через электролит ($Q = I \cdot \tau$, где I – сила тока в амперах, τ – продолжительность электролиза, с).

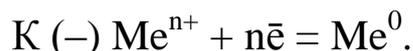
Отношение $M_{\text{э}}/96500 = E$ называется электрохимическим эквивалентом вещества и характеризует массу вещества, выделившегося на электродах при прохождении через электролит 1 Кл электричества.

При практическом проведении электролиза действительный расход электричества вследствие протекания побочных процессов обычно превышает количество его, рассчитанное по закону Фарадея. Закон был уточнен добавлением коэффициента выхода по току (η). Коэффициент выхода по току всегда меньше 100% или единицы. Формула уточненного закона Фарадея

$$\eta = \frac{m_{\text{факт}}}{m_{\text{теор}}} = \frac{m_{\text{факт}} \cdot F}{M_{\text{э}} \cdot I \cdot \tau}.$$

Практическое применение электролиза. Электролиз широко используется в различных отраслях промышленности. Остановимся на некоторых наиболее распространенных.

Электролиз в металлургии. Электролизом растворов солей получают медь, цинк, кадмий, кобальт, марганец и другие металлы. На катоде происходит восстановление металла из раствора:



В этих процессах используют нерастворимые аноды, на которых выделяется водород.

Метод электролиза используется также для рафинирования (очистки) металлов от примесей – меди, серебра, олова, свинца и др. Электролиз ведут с растворимым анодом. Изготавливают

анод из черного, неочищенного металла, он растворяется, а на катоде восстанавливаются ионы этого металла в чистом виде.

Электролизом расплавов соединений получают активные металлы, такие, как алюминий, магний, натрий, литий, бериллий, кальций.

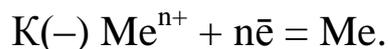
Электролиз в химической промышленности. К наиболее крупному электролитическому процессу в промышленности относится электролиз раствора хлорида натрия с получением газообразных хлора на аноде, водорода на катоде и раствора щелочи в катодном пространстве. Кроме того, электролизом получают фтор из расплава смеси HF и NaF , водород и кислород из воды, диоксид марганца из раствора сульфата марганца, окислители: пероксид водорода, перманганат калия, гипохлорид, хлораты, хроматы и т.п., некоторые органические вещества, например, анилин из нитробензола.

Получение гальванопокрытий. Гальваническими называются металлические покрытия, наносимые на поверхность какого-либо изделия методом электролиза. Гальваническим способом можно получить покрытия всеми металлами и сплавами, которые могут выделяться на катоде. Толщина покрытия в зависимости от назначения составляет 1–100 мкм.

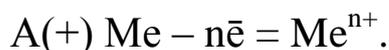
Гальванические покрытия широко применяются во многих областях техники и имеют различные назначения: а) защита от коррозии – цинкование, кадмирование, лужение и др.; б) защита от коррозии и придание красивого внешнего вида – никелирование, хромирование, серебрение, золочение; в) повышение электрической проводимости – меднение, серебрение, золочение; г) повышение твердости и износостойкости – хромирование, родирование, палладирование; д) получение магнитных пленок – осаждение сплавов никель-кобальт и железо-никель; е) улучшение отражательной способности поверхности – серебрение, родирование, палладирование, хромирование; ж) улучшение способности к пайке – лужение, осаждение сплава олово-свинец; з) уменьшение коэффициента трения – свинцевание, хромирование, осаждение сплава олово-свинец, индий-свинец и др.

Нанесение гальванических покрытий проводится в гальванической ванне. Катодом служит изделие, на которое наносится

покрытие. На катоде идет восстановление ионов металла – электроосаждение металла:



Анодом обычно служит такой же металл, что и металл покрытия и на нем идет окисление:

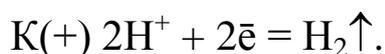


Содержание ионов металла в растворе остается постоянным, так как расход ионов на катоде компенсируется поступлением их с растворимого анода.

Электрохимическая обработка металлов и сплавов. Для изменения размеров и формы, а также состояния поверхности металлических изделий используют электрохимические методы обработки, при которых производится электроокисление металлических изделий: электрохимическая размерная обработка, анодирование и др.

Анодная обработка изделий для придания им требуемой формы получила название электрохимической обработки металлов (ЭХОМ). Этот способ обработки металлов позволяет обрабатывать детали сложной конфигурации и металлы, которые механически не могут быть обработаны или обрабатываются с большим трудом. Кроме того, инструмент при этом не изнашивается, а обработка не влечет изменения структуры металла.

Как при обычном электролизе с растворимым анодом, при ЭХОМ происходит анодное растворение металла, а на катоде, который при электрохимической обработке называют инструментом, обычно выделяется водород:



Анодное окисление (анодирование) широко применяется для обработки металлов – алюминия, магния, меди, титана и др. На катоде выделяется водород, а на аноде происходит образование оксида металла.

Электрохимическое восстановление. При электролизе на катоде образуется атомарный водород, который служит для гидрирования находящихся в растворе органических и неорганических

веществ, являющихся в таких процессах катодными деполяризаторами.

Контрольные вопросы и задачи

1. Что называется электродным потенциалом? Как он возникает?
2. От каких факторов зависит электродный потенциал?
3. Что называется стандартным электродным потенциалом?
4. Как измеряют электродные потенциалы? Что такое водородный электрод?
5. Какие процессы протекают у катода и у анода при электролизе?
6. В чем отличия процессов электролиза с растворимым и нерастворимым анодами?
7. Какова последовательность разряда ионов на катоде и на аноде? Чем она определяется?
8. Написать уравнения электродных реакций, указать катод, анод и вычислить ЭДС следующих гальванических элементов:
 - а) $\text{Ni} / 0,1\text{M Ni}(\text{NO}_3)_2 // 0,01\text{M AgNO}_3 / \text{Ag}$;
 - б) $\text{Pb} / 0,1\text{M Pb}(\text{NO}_3)_2 // 0,0001\text{M H}_2\text{SO}_4 / \text{H}_2, \text{Pt}$;
 - в) $\text{Mg} / 1\text{n. MgSO}_4 // 1\text{n. FeSO}_4 / \text{Fe}$.

Ответ: а) 0,96 В, б) 0,056 В, в) 1,94 В.

9. Проходя через раствор электролита, ток силой 2А за 44 мин выделяет 2,3 г металла. Определить молярную массу эквивалента металла.
10. При электролизе водного раствора нитрата висмута на катоде выделилось в течение 1 ч 14 г висмута. Вычислить силу тока.

10. ХИМИЯ МЕТАЛЛОВ

Все ученые применяют термин – металлы. Это простые вещества, обладающие характерным металлическим блеском, прекрасной тепло- и электропроводностью, ковкостью и др. Наиболее характерным свойством металлов является способность их отдавать свои валентные электроны и превращаться в положительно заряженные ионы (катионы), т.е. в реакциях металлы проявляют восстановительные свойства.

В периодической системе Д.И. Менделеева на долю металлов приходится около 80% всех элементов: все s-элементы, d- и f-элементы и часть p-элементов.

Резкой границы между металлами и неметаллами провести нельзя. Рассмотрим это на элементах IV периода. Начинается он с калия ($4s^1$) – активного металла, легко отдающего свой единственный валентный электрон. Кальций ($4s^2$) имеет на внешнем слое два валентных электрона, тоже активный металл. Далее по периоду слева направо растет число валентных электронов на внешнем энергетическом уровне d-элементов. Способность элементов к их отдаче уменьшается, соответственно уменьшаются и восстановительные свойства металлов.

Однако один и тот же элемент в разных степенях окисления может проявлять как свойства основные, так и кислотные. Например, хром ($4s^1 3d^5$) имеет степень окисления +2, +3, +6, образуя соответствующие соединения:

Cr^{+2}O	$\text{Cr}^{+3}_2\text{O}_3$	Cr^{+6}O_3
Основные свойства	Амфотерные свойства	Кислотные свойства
$\text{Cr}(\text{OH})_2$	$\text{Cr}(\text{OH})_3$ или	H_2CrO_4
Восстановительные свойства	H_2CrO_3	Окислительные свойства

Следовательно, один и тот же элемент может проявлять свойства основные (в низшей степени окисления) и кислотные (в высшей степени окисления), т.е. резкой грани между металлами и неметаллами провести нельзя.

После d-элементов в IV периоде начинаются p-элементы (Ga, Ge, As), обладающие полупроводниковыми свойствами. Заканчивается период типичными неметаллами бромом и криптоном.

10.1. Классификация металлов

Единой классификации металлов нет. Чаще всего их классифицируют по какому-либо характерному признаку:

1. По плотности металлы подразделяются на легкие (плотность менее 5 г/см^3) и тяжелые (плотность более 5 г/см^3). Примером самого легкого металла может служить литий, его плотность равна $0,53 \text{ г/см}^3$, самого тяжелого – осмий, его плотность равна $22,48 \text{ г/см}^3$.

2. По температурам плавления металлы делят на легкоплавкие, имеющие температуру плавления менее 800°C (например, температура плавления калия – $63,6^\circ\text{C}$, цинка – 419°C), и тугоплавкие, которые имеют температуру плавления выше 800°C (например, температура плавления хрома 1850°C , марганца – 1247°C).

Это деление условное, зависит от степени чистоты металла. Чем он более чист, чем меньше содержит примесей, тем выше у него температура плавления.

Принято классифицировать металлы по положению их в периодической таблице Д.И. Менделеева:

1. Щелочные металлы (s-элементы I группы).
2. Щелочноземельные металлы (s-элементы II группы).
3. Благородные металлы (d-элементы VIII группы Ru, Rh, Pd, Pt, Ir, Os, а также золото и серебро).
4. Редкоземельные металлы (лантаноиды, актиноиды, ванадий, молибден).
5. Цветные металлы, т.е. металлы, которые сами или их соединения имеют характерную окраску (медь, висмут и др.).
6. Черные металлы – железо и его сплавы.

10.2. Нахождение металлов в природе

В природе металлы находятся, как правило, в виде различных соединений (солей, оксидов, гидроксидов), но встречаются и в самородном состоянии (золото, платина). Встречаются руды сульфидные, карбонатные, оксидные и др., содержащие соответ-

ствующее соединение металла или, чаще, их смесь. Такие руды называют полиметаллическими.

Например, встречаются следующие минералы:

Оксиды: TiO_2 – рутил, $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ – железняк, $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ – бокситы.

Сульфиды: Fe_2S – железный колчедан, ZnS – сфалерит, PbS – галенит.

Сульфаты: $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ – гипс (строительный материал).

Карбонаты: $\text{CaCO}_3 \cdot \text{MgCO}_3$ – доломит.

10.3. Физические свойства металлов

Все металлы, за исключением ртути, – твердые кристаллические вещества с характерным металлическим блеском. Металлы обладают различной твердостью: одни металлы мягкие и легко режутся ножом (натрий, калий), другие – очень твердые и приближаются по твердости к алмазу (хром).

Металлы хорошо проводят тепло, электричество, они упруги, пластичны. Все эти свойства металлов объясняются наличием определенного строения их кристаллических решеток, наличием обобществленных валентных электронов, осуществляющих прочную металлическую связь (табл. 10.1).

Таблица 10.1 – Физические свойства некоторых металлов

Металл	Валентность	Координационное число в кристаллической решетке	$T_{\text{пл}}, ^\circ\text{C}$	Плотность, г/см^3	Твердость по Моосу
K	1	8	63,5	0,862	0,5
Ca	2	8	849,0	1,55	1,5
Sc	3	12	1539,0	2,99	Хрупкий
Ni	4	12	1677,0	4,49	4,0

Наличие свободных электронов во всех металлических структурах обуславливает существование общих свойств металлов и объясняет их.

1. Электропроводность. Поскольку обобществленные валентные электроны не связаны с определенными катионами, то под действием даже небольшой разности потенциалов электроны начинают перемещаться от (+) к (-), поэтому возникает электрический ток.

С увеличением температуры электропроводность уменьшается, так как с повышением температуры возрастает амплитуда колебаний катионов, что затрудняет перемещение электронов между ними. С уменьшением температуры электропроводность резко возрастает (сверхпроводимость при абсолютном нуле).

2. Теплопроводность металлов высокая, что объясняется наличием свободных электронов или электронного газа (аналогично электропроводности).

3. Прекрасная ковкость (пластичность) металлов объясняется легкостью скольжения одних слоев катионов относительно других. Вместе с ними перераспределяются и связывающие их электроны, поэтому разрыва металлической связи не происходит. Если взять неметалл, например, серу кристаллическую, ударить ее молотком, то кристалл будет крошиться на мелкие кусочки, так как в сере электроны закреплены за конкретными атомами и если произойдет их сдвиг, то получается разрыв связи (ковалентной).

4. На пластичность металлов большое влияние оказывают примеси, которые уменьшают свободу перемещения электронов и уменьшают пластичность.

5. Температура кипения и температура плавления зависят от структуры металла. Чем прочнее металлическая решетка (металлическая связь), тем прочнее металл, выше температура кипения и плавления.

10.4. Химические свойства металлов

Восстановительные свойства металлов. В химических реакциях металлы в большинстве случаев являются восстановителями, т.е. отдают свои валентные электроны. Но по своей восстановительной способности металлы различны.

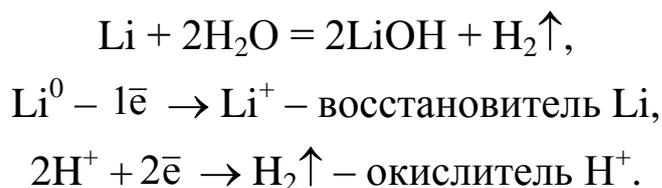
А. Щелочные металлы являются самыми сильными восстановителями, они легко отдают свой единственный валентный электрон.

Б. благородные металлы очень трудно отдают свои электроны, их восстановительная способность мала и очень низка химическая активность. Их ионы легко присоединяют к себе электроны от более активных металлов, т.е. являются окислителями.

В. Остальные металлы по восстановительной способности лежат между вышеуказанными группами металлов.

Взаимодействие металлов с водой

Щелочные металлы легко взаимодействуют с водой при обычных условиях, вытесняя водород из H_2O :



Щелочноземельные металлы химически менее активны и взаимодействуют с водой при нагревании, при повышенном давлении. Остальные металлы с водой практически не взаимодействуют.

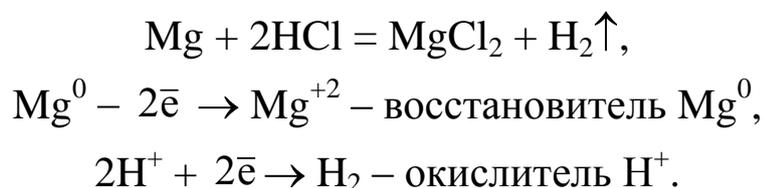
Взаимодействие металлов с кислотами

Характер взаимодействия металлов с кислотами зависит от следующих факторов:

- 1) типа кислоты;
- 2) концентрации кислоты;
- 3) активности металла.

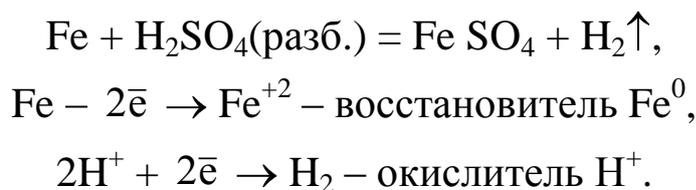
Взаимодействие металлов с бескислородными кислотами

При действии бескислородных кислот (HCl , HF , H_2S , HBr), независимо от концентрации, происходит образование соли данного металла и выделение водорода. Ионы водорода выступают в качестве окислителя:

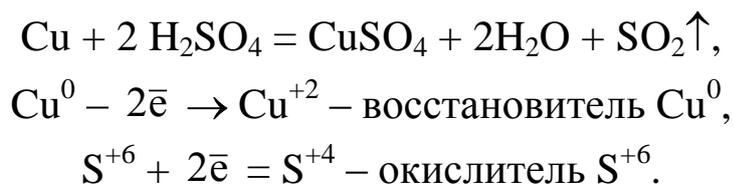


Взаимодействие металлов с серной кислотой

А. Разбавленная серная кислота. Происходит образование соли металла и выделяется водород. В качестве окислителя в разбавленной серной кислоте выступают ионы водорода:

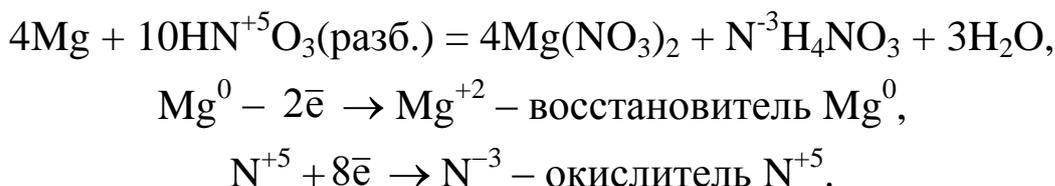


Б. Концентрированная серная кислота. Происходит образование соли данного металла, воды и выделяется газообразный диоксид серы SO_2 . В качестве окислителя выступают ионы кислотного остатка SO_4^{2-} (S^{+6}):

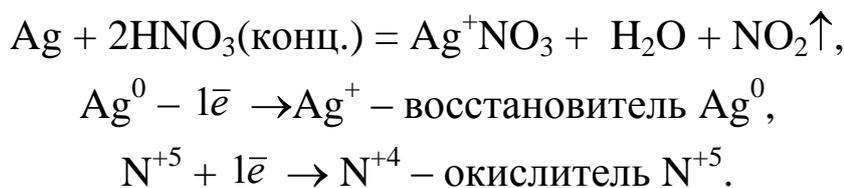


Взаимодействие металлов с азотной кислотой

Происходит образование соли данного металла, воды, а также одного из соединений: NH_3 , NH_4NO_3 , N_2O , NO , N_2O , N_2 . Это зависит от концентрации кислоты и активности металла:



При взаимодействии с концентрированной азотной кислотой происходит образование соли данного металла, воды и выделяется газообразный диоксид азота NO_2 :

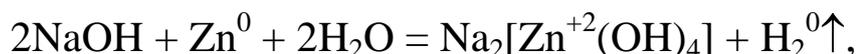


Концентрированная азотная кислота и концентрированная серная кислота пассивируют при комнатной температуре железо, хром, алюминий и другие малоактивные металлы (за исключением меди). При этом на поверхности металла образуется защитная пленка, препятствующая его дальнейшему разрушению.

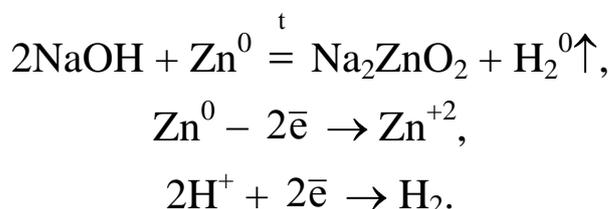
Взаимодействие металлов со щелочами

Со щелочами взаимодействуют только те металлы, оксиды и гидроксиды которых обладают амфотерными свойствами. Про-

исходит образование комплексной соли металла и выделяется газообразный водород из щелочи:



или



Взаимодействие металлов с неметаллами

В результате возможно образование следующих типов соединений:

Me_xO_y – оксиды. Все металлы, за исключением благородных, непосредственно соединяются с кислородом (при различных температурах).

Me_xC_y – карбиды. Их получают нагреванием порошкообразных металлов с углеродом или парами углеводородов. Карбиды имеют очень высокую температуру плавления и большую твердость (8–9 ед.). Самую высокую твердость, равную 10 ед., имеет алмаз.

Me_xN_y – нитриды. Образуются при нагревании металлов с азотом или аммиаком, обладают высокой твердостью (7–8 ед.), высокими температурами плавления, проявляют огнеупорные свойства.

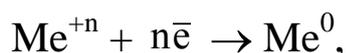
Me_xH_y – гидриды. Получаются при нагревании металлов с водородом. Гидриды металлов III группы имеют полимерную структуру. Гидриды d-металлов имеют нестехиометрический состав (гидриды внедрения).

Возможно образование и других соединений металлов с другими неметаллами.

10.5. Способы получения металлов из руд

Различные виды встречающегося в природе минерального сырья, пригодного для получения металлов в промышленном масштабе, называются рудами.

В основе всех методов выделения металлов из руд лежит восстановление их по схеме



где n – валентность металла.

В качестве восстановителей применяют графит, оксид углерода $\text{CO}\uparrow$, водород, активные металлы, электрический ток и другие.

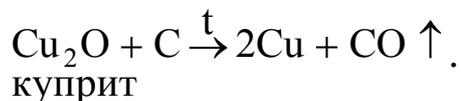
Способы получения металлов

Существуют следующие способы получения металлов из руд.

1. Пирометаллургические:
 - а) карботермический;
 - б) металлотермический.
2. Электрометаллургические.
3. Гидрометаллургические.

Пирометаллургический способ заключается в применении высоких температур в процессе восстановления металла.

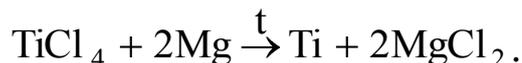
Карботермический способ – восстановление оксидов металлов углеродом или оксидом углерода CO при высоких температурах:



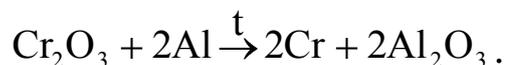
В доменных печах в качестве восстановителя применяют оксид углерода (II) CO :



В металлотермическом методе в качестве восстановителей применяют более активные металлы при высоких температурах (Al , Mg , Ca и др.). Этим методом получают титан, уран, ванадий:



Если в качестве восстановителя применяют алюминий, то этот метод получил название *алюмотермии*:



Электрометаллургия – технология, основанная на применении электрической энергии для восстановления металлов.

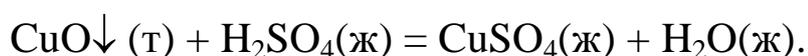
Такие активные металлы, как К, Na, Ca, Mg, Al и др., получают электролизом расплавов их соединений. Например, при электролизе расплава хлорида натрия получают металлический натрий и газообразный хлор.

Расплав соли NaCl, анод С (графит):

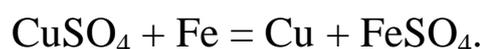


Гидрометаллургия – технология, осуществляющая получение металлов из руд с помощью водных растворов специальных реагентов (кислот, щелочей, солей), которые переводят металлы из нерастворимого в руде состояния в водорастворимое. Далее металл из водных растворов выделяют либо восстановлением его более активным металлом, либо электролизом (если металл неактивный), либо экстракцией органическими соединениями.

Например, рассмотрим получение меди:



Из полученного раствора медь можно выделить восстановлением железом:



Получение металлов высокой степени чистоты

С повышением чистоты металлов значительно улучшаются их характеристики. Они становятся более пластичными, тепло- и электропроводными, труднее подвергаются коррозии и т.д.

Получение металлов высокой чистоты представляет собой очень сложную задачу, решенную далеко не для всех металлов. Существует ряд методов очистки, рассмотрим некоторые из них.

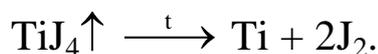
1. Вакуумная плавка – металл расплавляют в вакууме, что позволяет избавиться от ряда легколетучих и легкоплавких примесей различных металлов, неметаллов, газов.

Этот метод дает не очень большую степень чистоты металлов.

2. Термическое разложение йодидов металлов.

Метод применяют для очистки очень тугоплавких металлов, образующих летучие соединения с йодом, таких, как цирконий,

титан, хром и др. Очищаемый металл помещают в тигель и добавляют йод. При нагревании происходит взаимодействие металла с йодом. При этом образуется летучий йодид металла (например, $TiJ_4\uparrow$). Под действием высокой температуры он разлагается по уравнению



В результате получается чистый металл, а йод улавливается и снова возвращается в процесс.

Данный метод позволяет селективно выделять отдельные металлы из их смесей, получать металлы достаточно высокой степени чистоты.

3. Зонная плавка. Метод позволяет получать металлы очень высокой степени чистоты.

Слиток металла в виде стержня, помещенного в тигель, передвигают с малой скоростью (5–10 мм/ч) через электропечь. При этом расплавляется очень небольшой участок слитка, находящийся в зоне нагрева в данный момент. По мере передвижения тигля со слитком расплавленная зона перемещается от одного конца слитка к другому.

Процесс очистки основан на том, что растворимость примесей в жидкой фазе значительно выше, чем в твердой. При медленном перемещении слитка, а следовательно, зоны расплава вдоль слитка, примеси извлекаются расплавленной зоной и перемещаются в конец слитка.

При многократном повторении описанного процесса получают металл высокой степени чистоты. Примеси, собравшиеся в одном конце слитка, отрезают и подвергают дальнейшей очистке с целью более полного выделения из них чистого металла.

Контрольные вопросы и задачи

1. Каковы особенности электронного строения атомов металлических элементов? Чем объясняется относительно слабая связь валентных электронов атомов металлов с ядром?
2. Каково положение металлов в периодической системе элементов? Как изменяются их свойства по периоду, по группе?
3. Чем обусловлены характерные физические свойства металлов? От чего они зависят?

4. Что представляет собой металлическая связь?
5. Какие металлы нельзя хранить на воздухе? Почему? Напишите уравнения реакций этих металлов с кислородом. Как называются получающиеся соединения?
6. Какие металлы устойчивы к окислению кислородом воздуха? Почему?
7. Каков характер оксидов металлов? Как он меняется в периоде с увеличением порядкового номера элемента?
8. Как зависит характер оксидов металлов от степени окисления элемента, образующего эти оксиды?

11. КОРРОЗИЯ МЕТАЛЛОВ

Коррозией называют самопроизвольное разрушение металлов вследствие их химического или электрохимического взаимодействия с окружающей средой.

Потери от коррозии металлов составляют ежегодно до 20% и складываются из стоимости изготовления металлических конструкций, пришедших в негодность вследствие коррозии, потери металлов и косвенных убытков – ремонта, простоя оборудования, порчи продукции и т. д.

11.1. Виды коррозии

Существует около 15 различных видов коррозии, но наиболее часто встречаются химическая и электрохимическая коррозия.

Химическая коррозия – взаимодействие металла с окружающей средой без возникновения в системе электрического тока. Примерами химической коррозии является окисление металлов кислородом воздуха или продуктами горения топлива, обычно при высокой температуре; под действием агрессивных газов – хлора, диоксида серы и др., а также под действием жидких неэлектролитов – нефти, бензина и др. Химической коррозии обычно подвергаются химически чистые металлы, без примесей других металлов.



Причиной химической коррозии металлов является их термодинамическая неустойчивость в различных средах при данных внешних условиях, т.е. возможность самопроизвольного перехода металлов в более устойчивое окисленное (ионное) состояние с соответствующим уменьшением энергии Гиббса системы ($\Delta G < 0$).

Наиболее распространенный вид химической коррозии – взаимодействие металла с кислородом с образованием слоя оксидов по реакции



Образующиеся оксидные пленки, если они плотные и прочные, хорошо защищают металл от дальнейшего разрушения (например, на алюминии Al_2O_3). Если же пленка рыхлая и гигроско-

пичная, например, оксидная пленка на железе, она не только не защищает металл от дальнейшего разрушения, а наоборот, способствует увеличению скорости его коррозии.

По условиям протекания коррозии различают:

Газовую коррозию – коррозию металлов в газах при высоких температурах, например, окисление и обезуглероживание стали при нагревании (сварке).

Скорость газовой коррозии зависит от природы металла, состава сплава, свойств продуктов коррозии, температуры и др. факторов. При взаимодействии металла с кислородом, продуктами коррозии появляются оксидные пленки разной толщины, от свойств которых зависит дальнейший процесс коррозии.

Тормозить коррозию могут только пленки, обладающие защитными свойствами – сплошные, непористые, твердые, с высокой адгезией (прилипанием) к металлу, с коэффициентом термического расширения, близким к коэффициенту для металла, обладающие твердостью, износостойкостью. В обычных условиях покрыты защитной пленкой алюминий, титан, хром, тантал, никель, свинец, олово, бериллий, цинк.

Скорость газовой коррозии резко повышается с возрастанием температуры. Так, при нагревании железа, стали и чугуна они окисляются с образованием окалина, имеющей сложное строение. Оксид железа (III) Fe_2O_3 образуется при $t = 100\text{ }^{\circ}C$, а Fe_3O_4 при $t = 400 - 575\text{ }^{\circ}C$. Эти оксиды имеют кристаллические решетки сложного строения, и диффузия кислорода в них затруднена. При более высокой температуре образуется оксид железа (II) FeO , имеющий неоднородную структуру и не обладающий защитными свойствами. Поэтому применять углеродистые стали можно только до $575\text{ }^{\circ}C$.

Атмосферную коррозию – коррозию металлов в атмосфере влажного газа, например, ржавление конструкций на воздухе.

Жидкостную коррозию – коррозию металлов в жидкой среде – электролите (кислотная, солевая, морская коррозия и др.) или неэлектролите (бром, органический растворитель, жидкое топливо).

Подземную коррозию – ржавление подземных трубопроводов.

Коррозию при одновременном воздействии внешнего тока, механических напряжений, кавитации, трения и т.д.

По характеру коррозионного разрушения различают:

Сплошную коррозию – если коррозия охватывает всю поверхность металла. Такая коррозия может быть равномерной и неравномерной. Примером равномерной коррозии является растворение металлов в кислотах или щелочах.

При структурно-избирательной коррозии происходит преимущественное разрушение одной из структур сплава, например, в стали или чугуне.

При местной, или локальной, коррозии на поверхности металла обнаруживают поражения в виде пятен, не сильно углубленных в толщу металла (коррозия латуни в морской воде), язв – поражений, сильно углубленных в толщу металла (коррозия стали в грунте), точек (питтингов), иногда почти незаметных, но глубоко проникающих в металл (коррозия стали в морской воде). Коррозия в виде язв и точек очень опасна, так как при небольших потерях металла изделие может выйти из строя. Это особенно опасно для конструкций, где важно поддерживать герметичность (трубопроводы, реакторы и аппараты химических заводов, обшивка судов).

Коррозия металлов в растворах неэлектролитов.

Коррозия металлов в растворах неэлектролитов протекает с меньшей скоростью, чем в растворах электролитов, но при этом происходит значительное разрушение металлических конструкций, особенно при нагревании. При коррозии нефтью процесс ускоряется содержащимися в нефти соединениями серы – сероводородом, меркаптанами с образованием сульфидов и меркаптидов. Сталь может корродировать при соприкосновении с бензинами, так как углеводороды бензинов под действием кислорода воздуха окисляются с образованием органических кислот. Жидкий бром и расплавленная сера весьма активны и разрушают многие металлы. Попадание в неэлектролиты воды часто значительно активизирует коррозию в неэлектролитах вследствие протекания электрохимической коррозии металла.

Электрохимическая коррозия

Электрохимическая коррозия – разрушение металла в среде электролита с возникновением за счет образования микрогальванопар электрического тока. Электрохимической коррозии подвергаются так называемые технические металлы, в состав которых входит несколько разных металлов. Этот тип коррозии наиболее распространен и имеет место при контакте металлов с жидкими электролитами – водой, растворами солей, кислот, щелочей, расплавами солей и щелочей.

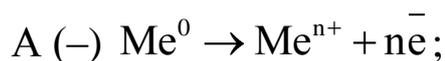
Примерами электрохимической коррозии являются ржавление металлических изделий и конструкций во влажной атмосфере (станков, мостов, каркасов, транспортных средств, коррозия обшивки судов в морской воде, трубопроводов в земляном грунте, коррозия аппаратов на химических заводах и т.д.).

Электрохимическая коррозия металла напоминает работу гальванического элемента, в котором отрицательный электрод (более активный металл – анод), например, цинк, растворяется, когда он соединен со вторым электродом (менее активный металл – катод), на котором восстанавливаются ионы водорода или кислород в зависимости от среды (кислой, щелочной или нейтральной), в которой находится металлическая конструкция. Поэтому электрохимическую коррозию можно рассматривать как результат работы большого числа микрогальванических элементов на корродирующей поверхности металла, соприкасающегося с электролитом.

Причины возникновения катодных и анодных участков разнообразны и связаны с микро- и макровключениями, наличием примесей на поверхности металла, микро- и макропорами, неоднородностью сплавов, неоднородностью поверхности металла, наличием продуктов коррозии, различием в концентрации солей, ионов и растворенного кислорода на разных участках поверхности и т.д.

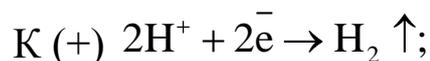
Электрохимическая коррозия металлов состоит из двух основных процессов:

1) Анодный процесс – растворение, т.е. разрушение более активного металла, и образование гидратированных ионов этого металла в электролите и некомпенсированных электронов на анодных участках:

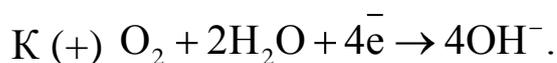


2) Катодный процесс – восстановление ионов и молекул среды в которой находится металл:

а) в кислой среде – происходит восстановление ионов водорода и коррозия с водородной деполяризацией:



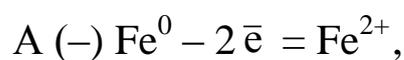
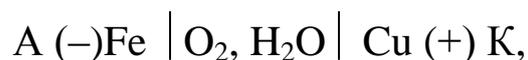
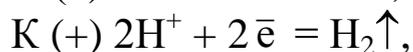
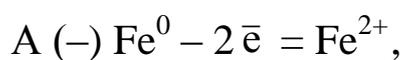
б) в щелочной и нейтральной средах – на катоде восстанавливается кислорода, растворенный в воде, и идет коррозия с кислородной деполяризацией. Металл катода при этом не разрушается



Рассмотрим коррозию металлической конструкции, состоящей из двух металлов – железа и меди в разных средах.

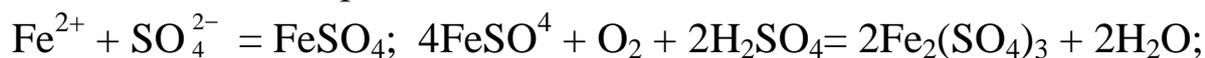


Если сравнить величины стандартных электродных потенциалов этих металлов $E_{Fe^{2+}/Fe}^0 = -0,44$ В, $E_{Cu^{2+}/Cu}^0 = +0,34$ В, то видно, что железо более активно, чем медь и поэтому в данной металлической конструкции железо является анодом (–) А и будет разрушаться (корродировать), а медь катодом (+) К. Медь разрушаться не будет и на ней произойдет восстановление окислителя окружающей среды, а именно:



Процессы, протекающие в растворах:

а) в кислой среде:



б) в щелочной или нейтральной среде:



11.2. Факторы, определяющие интенсивность электрохимической коррозии

1. Химический состав металлического сплава. Нержавеющие стали – сплав железа с металлами, стоящими в ряду напряжений близко от железа, небольшая разность между их электродными потенциалами приводит к уменьшению скорости коррозии.

2. Структура металла в сплаве. Сплавы с однородной структурой устойчивее, чем с неоднородной. Сплав, содержащий две твердые среды, менее устойчив, чем одна твердая фаза.

3. Состояние поверхности металла. Под микроскопом видно, что поверхность металла шероховата; ионы Me^{n+} легко отрываются от поверхности металла; т.к. не все электроны на поверхности металла компенсируются и это приводит к усилению коррозии. Поэтому производят металлические изделия с гладкой поверхностью.

4. Механическая обработка металла. При механической обработке нарушается кристаллическая структура металла, и коррозия протекает быстрее.

5. Химический состав, свойства среды, наличие окислителей. Чем агрессивнее окружающая среда, тем интенсивнее протекает коррозия.

6. Температура. Чем выше температура, тем больше скорость коррозии.

7. Аэрация. Участок, хуже снабжаемый кислородом, становится анодом и корродирует.

11.3. Защита металлов от коррозии

В зависимости от условий и возможностей в практике защиты металлов используются методы, основанные на одном из следующих принципов:

1) увеличение химической стойкости самого конструкционного материала;

2) снижение агрессивности технологической среды;

3) предотвращение прямого контакта с агрессивной средой путем нанесения изолирующего покрытия;

4) регулирование величины электродного потенциала защищаемого изделия – электрохимическая защита.

Наиболее надежный способ борьбы с коррозией – изготовление изделий из *коррозионно-стойких материалов*. Однако высокая стоимость благородных металлов практически исключает использование их, в известной мере это относится также к титану и хрому. Обычно применяют легирование для создания коррозионно-устойчивых сплавов. На практике большинство изделий готовят из дешевых и доступных материалов с последующей защитой от коррозии.

Снижение агрессивности коррозионной среды достигается, либо снижением концентрации агрессивного компонента (например, применение инертной атмосферы при сварке, деаэрация водных растворов для удаления растворенного кислорода, удаление хлоридов, снижение влажности воздуха), либо введением в коррозионную среду веществ, снижающих скорость коррозии – ингибиторов.

Ингибиторы, адсорбируясь на поверхности металлов, тормозят анодный или катодный процесс, или оба вместе. Они подразделяются на анодные, образующие на поверхности пленку – хроматы, нитриты, фосфаты, и катодные ингибиторы (сульфаты цинка и магния, сульфит и бикарбонат натрия), которые тормозят отдельные стадии катодной реакции. Так, сульфит натрия снижает концентрацию кислорода в растворе, действуя как восстановитель. Сульфат цинка в щелочной среде снижает поверхность катодных участков за счет образования нерастворимого гидроксида цинка и т.д. Катодно-анодные ингибиторы (КВг, КИ) тормозят оба электродных процесса. Часто применяются синергетические ингибирующие составы, содержащие одновременно катодные и анодные ингибиторы.

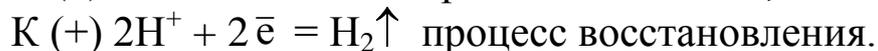
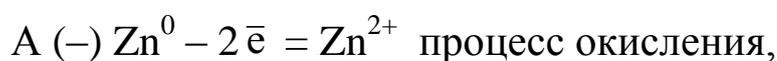
Для защиты металлов и сплавов на воздухе применяются ингибиторы – контактные и летучие. Контактные ингибиторы – нитрит и бензоат натрия – используются при хранении, их наносят на металлы, погружая детали в растворы, или вводят в масла и смазки. Летучими ингибиторами, например, производными

циклогексиламина, пропитывают упаковочный материал; они при медленном испарении образуют тонкую адсорбционную пленку. К особому классу относятся ингибиторы-пассиваторы, приводящие к пассивации металлов. Органические ингибиторы в основном применяются при кислотном травлении металлов.

Защитные покрытия подразделяются на металлические и неметаллические. Защитное покрытие должно быть сплошным, непроницаемым, равномерным, прочным, твердым и износостойким. Металлические покрытия бывают анодными и катодными.

Анодным называется такое покрытие, когда металл покрытия более активен и становится анодом (-) А, а защищаемый металл – катодом (+) К.

Zn	Fe	Цинк ($E_{\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}}^0 = -0,76 \text{ В}$) активнее железа ($E_{\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}}^0 = -0,44 \text{ В}$). При нарушении целостности покрытия в кислой среде образуются микрогальванопары



Катодным называется такое покрытие, когда металл покрытия менее активен и является катодом (+) К, а защищаемый металл более активен и становится анодом (-) А.

Ni	Fe	$E_{\text{Ni}^{2+}/\text{Ni}}^0 = -0,25 \text{ В}, E_{\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}}^0 = -0,44 \text{ В.}$

При нарушении целостности покрытия в щелочной или нейтральной среде происходит образование большого количества микрогальванопар и начинает разрушаться сам защищаемый металл:



Из двух видов покрытия наиболее эффективно защищает металл анодное покрытие, так как до тех пор, пока металл покрытия (более активный) полностью не разрушится, защищаемый металл будет цел.

Наиболее распространены неметаллические покрытия. Это органические покрытия – эмали, лаки, краски, покрытия резиной, пластмассами, смазкой битумом и др. Среди неорганических покрытий распространены стекловидные эмали и дешевые покрытия из цемента. Особый класс неорганических покрытий составляют конверсионные покрытия, наносимые путем химической или электрохимической обработки металла – фосфатные и хроматные покрытия. На алюминий и его сплавы защитное покрытие наносят методом анодирования в электролите, в результате чего образуется защитная оксидная пленка.

Электрохимическая защита подразделяется на катодную и анодную. *Катодную защиту* применяют для изделий, находящихся в почве и морской воде, аппаратуры химических заводов. Она осуществляется или присоединением конструкции к отрицательному полюсу внешнего источника постоянного тока (рис. 11.1,а), или за счет контакта изделия с массивными электродами из более активного металла – *протекторная защита* (рис. 11.1,б). При *протекторной защите* эти электроды становятся анодами и, растворяясь, сами обеспечивают протекание катодного тока к защищаемой конструкции.

Схема катодной защиты внешним электрическим током (а): 1 – труба с покрытием; 2 – соединительные провода; 3 – источник постоянного тока; 4 – анод. Схема протекторной защиты (б): 1 – стальная конструкция; 2 – протектор; 3 – наполнитель; 4 – электрический контакт с конструкцией.

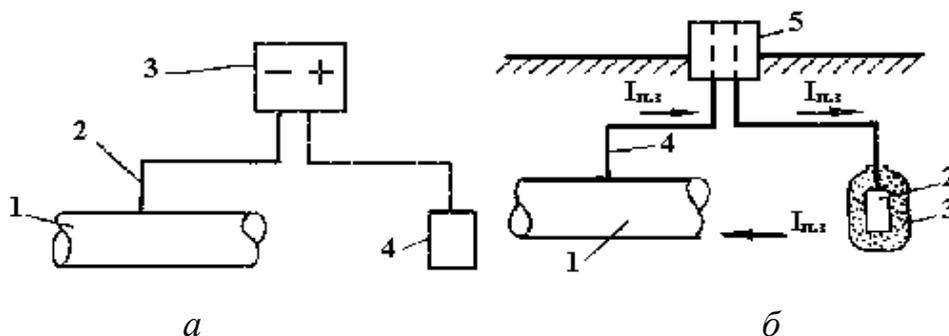


Рис. 11.1. Схема электрозащиты от коррозии

Протекторная защита применяется для защиты от коррозии очень крупных металлических конструкций (подъемных кранов, арок железнодорожных мостов и т.д.). При использовании этого метода можно достичь полной защиты от коррозии, но применение его в кислых средах экономически невыгодно, так как требует затраты большего количества электричества.

Контрольные вопросы и задачи

1. Что такое коррозия металлов? Почему этот процесс самопроизвольный?
2. Какие виды коррозии вы знаете? Приведите примеры.
3. Химическая коррозия, ее сущность. Факторы, влияющие на скорость химической коррозии.
4. Чем обусловлена электрохимическая коррозия? Отличие ее от химической коррозии.
5. Какие процессы протекают на аноде и катоде при электрохимической коррозии в различных средах?
6. Какие существуют методы защиты металлов от коррозии?
7. Какие гальванические покрытия называют анодными?
8. Какие гальванические покрытия называют катодными?
9. В чем заключается метод электрозащиты?
10. Какую роль выполняют ингибиторы коррозии?
11. Можно ли ставить цинковые заклепки при изготовлении днища корабля из железных листов?

12. ИЗБРАННЫЕ ВОПРОСЫ ХИМИИ

12.1. Щелочные металлы

Металлы главной подгруппы первой группы – *литий, натрий, калий, рубидий, цезий и франций* – называются *щелочными элементами*. Это название связано с тем, что гидроксиды двух главных представителей этой группы – натрия и калия – издавна были известны под названием щелочей. Из этих щелочей, подвергая их в расплавленном состоянии электролизу, Г.Деви в 1807 году впервые получил свободные калий и натрий.

На внешней электронной оболочке атомы щелочных элементов имеют по одному электрону. На второй снаружи электронной оболочке у атома лития содержится два электрона, а у атомов остальных щелочных элементов – по восемь электронов. Имея во внешнем электронном слое только по одному электрону, находящемуся на сравнительно большом удалении от ядра, атомы довольно легко отдают этот электрон, т.е. характеризуются низкой энергией ионизации. Образующиеся при этом однозарядные положительные ионы имеют устойчивую электронную структуру соответствующего благородного газа (ион лития – структуру атома гелия, ион натрия – атома неона и т.д.). Лёгкость отдачи внешних электронов характеризует рассматриваемые элементы как наиболее типичные представители металлов: металлические свойства выражены у щелочных элементов особенно резко.

Одинаковое строение не только внешней, но и предпоследней электронной оболочки атомов всех щелочных элементов. В то же время увеличение заряда ядра и общего числа электронов в атоме при переходе сверху вниз по подгруппе создаёт некоторые различия в их свойствах. Как и в других группах, эти различия проявляются главным образом в увеличении лёгкости отдачи валентных и усилении металлических свойств с возрастанием порядкового номера. Щелочные металлы относятся к S-элементам.

Щелочные металлы в природе. Получение и свойства щелочных металлов. Вследствие очень лёгкой окисляемости щелочные элементы встречаются в природе исключительно в виде соединений. Натрий и калий принадлежат к распространённым элементам: содержание каждого из них в земной коре равно приблизительно 2 % (масс.). Оба металла входят в состав различных

минералов и горных пород силикатного типа. Хлорид натрия содержится в морской воде, а также образует мощные отложения каменной соли во многих местах земного шара. В верхних слоях этих отложений иногда содержится довольно значительное количество калия, преимущественно в виде хлорида или двойных солей с натрием и магнием.

Однако большие скопления солей калия, имеющие промышленное значение, встречаются редко. Наиболее важными из них являются Соликамское месторождение в России, Страсбургские в Германии и Эльзасские – во Франции. Залежи натриевой селитры находятся в Чили. В воде многих озёр содержится сода. Наконец, огромное количество сульфата натрия находится в Туркменском солёном озере бывшего залива-лагуны Кара-Богаз-Гол Каспийского моря.

Значительно меньше, чем натрий и калий, распространены литий ($6,5 \cdot 10^{-3}$), рубидий ($1,5 \cdot 10^{-2}$) и цезий ($6,5 \cdot 10^{-4}$). Чаще других встречается литий, но содержащие его минералы редко образуют большие скопления. Рубидий и цезий содержатся в небольших количествах в некоторых литиевых минералах.

Все известные изотопы франция радиоактивны и быстро распадаются.

Натрий и литий получают электролизом расплавов их соединений, калий – восстановлением из расплавов КОН или КСІ натрием, рубидий и цезий – восстановлением из их хлоридов кальцием.

Все щелочные элементы кристаллизуются в кубической объёмно-центрированной решётке с образованием простых веществ – металлов. Поэтому, желая подчеркнуть металлическую природу простого вещества, щелочные элементы часто называют щелочными *металлами*. Они обладают металлическим блеском, который можно наблюдать на свежем разрезе металла. На воздухе блестящая поверхность металла сейчас же тускнеет вследствие окисления.

Щелочные металлы характеризуются незначительной твёрдостью, малой плотностью и низкими температурами плавления и кипения. Наименьшую плотность имеет литий, самую низкую температуру плавления – франций.

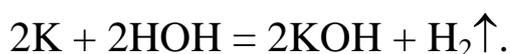
В большинстве случаев свойства щелочных металлов закономерно изменяется при переходе от лития к цезию. В основе наблюдающихся закономерностей лежит возрастание массы и радиуса атома в подгруппе сверху вниз. Рост массы приводит к возрастанию плотности. Увеличение радиуса обуславливает ослабление сил притяжения между атомами, что объясняет снижение температур плавления и кипения и уменьшение энергии атомизации металлов, а также уменьшение энергии ионизации атомов при переходе от лития к цезию. Однако стандартные электродные потенциалы щелочных металлов изменяются в ряду Li – Cs не монотонно. Причина этого заключается в том, что величины электродных потенциалов связаны с несколькими факторами, различно изменяющимися при переходе от одного элемента подгруппы к другому.

Щелочные металлы принадлежат к числу наиболее активных в химическом отношении элементов. Их высокая химическая активность обусловлена в первую очередь низкими значениями энергии ионизации их атомов – лёгкостью отдачи ими валентных электронов. При этом энергия ионизации уменьшается при переходе от лития к цезию. Ясно, что восстановительная активность при этом возрастает.

Все щелочные металлы энергично соединяются с кислородом. Рубидий и цезий самовоспламеняются на воздухе; литий, натрий и калий загораются при небольшом нагревании. Характерно, что только литий, сгорая, образует нормальный оксид Li_2O , остальные же щелочные элементы превращаются в пероксид (Na_2O_2) и супероксиды (KO_2 , RbO_2 , CsO_2).

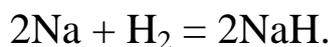
Не менее энергично, чем с кислородом, взаимодействуют щелочные металлы с галогенами, особенно с хлором и фтором.

В ряду напряжений щелочные металлы стоят далеко впереди водорода и вытесняют водород из воды; при этом образуются сильные основания, например:



Легко отдавая при химических реакциях свои валентные электроны, щелочные металлы являются самыми энергичными восстановителями. Их восстановительная способность настолько велика, что они могут восстанавливать даже атомы водорода,

превращая их в отрицательно заряженные ионы H^- . Так, при нагревании щелочных металлов в струе водорода получают их гидриды, например:



Гидриды щелочных металлов имеют ионное строение. Металл входит в их состав в виде катиона, а водород – в виде аниона.

Большинство солей щелочных металлов хорошо растворимы в воде. Мало растворимы LiF , Li_2CO_3 , Li_3PO_4 , $\text{Na}[\text{Sb}(\text{OH})_6]$, KClO_4 , $\text{K}_2[\text{PtCl}_6]$, $\text{Rb}_2[\text{PtCl}_6]$, RbClO_4 , и CsClO_4 .

Щелочные металлы и их соединения широко используются в технике. Литий применяется в ядерной энергетике. В частности, изотоп ${}^6_3\text{Li}$ служит промышленным источником для производства трития, а изотоп ${}^7_3\text{Li}$ используется как теплоноситель в урановых реакторах. Благодаря способности лития легко соединяться с водородом, азотом, кислородом, серой, он применяется в металлургии для удаления следов этих элементов из металлов и сплавов. LiF и LiCl входят в состав флюсов, используемых при плавке металлов и сварке магния и алюминия.

Используется литий и его соединения и в качестве топлива для ракет. Смазки, содержащие соединения лития, сохраняют свои свойства при температурах от минус 60 до плюс 150°C . Гидроксид лития входит в состав электролита щелочных аккумуляторов, благодаря чему в 2–3 раза возрастает срок их службы. Применяется литий также в керамической, стекольной и других отраслях химической промышленности.

Цезий и рубидий применяются для изготовления фотоэлементов. В этих приборах, преобразующих лучистую энергию в энергию электрического тока и основанных на явлении фотоэлектрического эффекта, используется способность атомов цезия и рубидия отщеплять валентные электроны при действии на металл лучистой энергии.

Однако наибольшее практическое значение имеют натрий, калий и их соединения.

Натрий (Natrium). Металлический натрий получают электролизом расплава хлорида натрия, к которому для снижения температуры плавления добавляют хлорид кальция.

В расплавленном состоянии хлориды натрия и кальция смешиваются неограниченно, а в твёрдом – нерастворимы друг в друге.

Натрий представляет собой серебристо-белый металл. Он настолько мягок, что легко режется ножом. Вследствие лёгкой окисляемости на воздухе натрий хранят под слоем керосина.

Важнейшие области применения натрия – это атомная энергетика, металлургия, промышленность органического синтеза. В атомной энергетике натрий и его сплав с калием применяются в качестве жидкометаллических теплоносителей. Сплав натрия с калием, содержащий 77,2% (масс.) калия, находится в жидком состоянии в широком интервале температур ($T_{пл} -12,8^{\circ}\text{C}$), имеет высокий коэффициент теплопередачи и не взаимодействует с большинством конструкционных материалов ни при обычных, ни при повышенных температурах.

В металлургии натрий термическим методом получают ряд тугоплавких металлов, а, восстанавливая натрием KOH, выделяют калий. Кроме того, натрий используется как добавка, упрочняющая свинцовые сплавы. В промышленности органического синтеза натрий используется при получении многих веществ, служит также катализатором при получении некоторых органических полимеров.

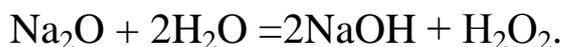
С ртутью натрий образует твёрдый сплав – *амальгаму натрия*, которая иногда используется как более мягкий восстановитель вместо чистого металла.

Важнейшие соединения натрия с кислородом – это оксид натрия Na_2O и пероксид натрия Na_2O_2 .

Оксид натрия Na_2O может быть получен путём пропускания над натрием, нагретым не выше 180°C , умеренного количества кислорода или нагреванием пероксида натрия с металлическим натрием:



Оксид натрия бурно реагирует с водой с образованием гидроксида натрия и выделением большого количества теплоты:



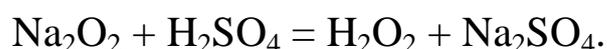
Пероксид натрия Na_2O_2 образуется при сжигании натрия на воздухе или в кислороде.

Пероксид натрия – очень сильный окислитель. Многие органические вещества при соприкосновении с ним воспламеняются.

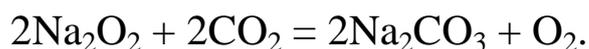
При осторожном растворении пероксида натрия в холодной воде получается раствор, содержащий гидроксид натрия и пероксид водорода



При действии на пероксид натрия разбавленных кислот также получается пероксид водорода, например:



Пероксид натрия применяется для отбеливания тканей, шерсти, шёлка и т.п. Важное значение имеет реакция взаимодействия пероксида натрия с диоксидом углерода:



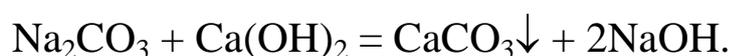
На этой реакции основано применение пероксида натрия для регенерации воздуха в изолированных помещениях.

Гидроксид натрия NaOH образует твёрдые белые, очень гигроскопичные кристаллы, плавящиеся при 322°C . Ввиду сильного разъедающего действия на ткани, кожу, бумагу и другие органические вещества он называется также *едким натром* («натр» – старое название пероксида натрия).

В воде гидроксид натрия растворяется с выделением большого количества теплоты вследствие образования различных гидратов.

Гидроксид натрия следует хранить в хорошо закупоренных сосудах, так как он легко поглощает из воздуха диоксид углерода, постепенно превращаясь в карбонат натрия.

Основным способом получения гидроксида натрия является электролиз водного раствора хлорида натрия. Кроме электролитического способа получения гидроксида натрия, иногда ещё применяют более старый способ – кипячение раствора соды с гашёной известью:



По окончании реакции раствор сливают с осадка карбоната кальция и, выпарив воду, сплавляют полученный гидроксид натрия. Полученный таким образом гидроксид натрия называют каустической содой.

Гидроксид натрия – один из важнейших продуктов основной химической промышленности. В больших количествах он потребляется для очистки продуктов переработки нефти; гидроксид натрия широко применяется в мыловаренной промышленности, бумажной, текстильной и других отраслях промышленности, а также при производстве искусственного волокна.

Натрий образует соли со всеми известными кислотами. Многие соли натрия образуют кристаллогидраты с довольно большим содержанием кристаллизационной воды (например, $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$, $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$).

В организме человека натрий в виде его растворимых солей, главным образом хлорида, фосфата и гидрокарбоната, содержится в основном во внеклеточных жидкостях – плазме крови, лимфе, пищеварительных соках. Осмотическое давление плазмы крови поддерживается на необходимом уровне прежде всего за счёт хлорида натрия.

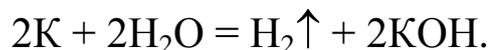
Калий (Kalium). Подобно натрию, калий широко распространён в природе и не встречается в свободном состоянии из-за высокой активности. А.Е. Ферсман установил, что из 1000 K^+ – ионов только два доходят до морских бассейнов, а 998 поглощается почвенным покровом. Соединения же натрия легко вымываются из почв и концентрируются в морях и океанах. Но в то же время, как показал К.К. Гедройц, K^+ – ионы удерживаются почвой столь слабо, что могут поглощаться растительными клетками.

Соли калия редко образуют крупные месторождения. В Европе известны Соликамское, Западноукраинское, Стассфуртское, Эльзасское месторождения. Наиболее распространены минералы сильвинит $\text{KCl} \cdot \text{NaCl}$, карналлит $\text{KCl} \cdot \text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ и каинит $\text{KCl} \cdot \text{MgSO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$.

Калий – серебристо-белый металл, активнее натрия, хранят его также под слоем керосина.

Металлический калий окисляется и горит на воздухе, непосредственно соединяется с галогенами, серой, фосфором. С водородом при 350°C он образует гидрид KH , разлагаемый водой, как

и гидрид натрия. Калий вытесняет водород из воды легче, чем натрий:



Гидроксид калия KOH в технике получают электролизом водного раствора хлорида калия; это твёрдое кристаллическое вещество, похожее на гидроксид натрия, оно гигроскопично, разрушает животные и растительные ткани.

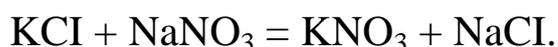
Главные потребители гидроксида калия – мыловарение, производство карбоната калия K_2CO_3 и хлората калия KClO_3 .

Почти все соли калия хорошо растворимы в воде, но в отличие от солей натрия не содержит кристаллизационной воды. Вместе с азотом и фосфором калий – один из основных элементов питания растений; при отсутствии его они погибают. Калий участвует в процессе фотосинтеза, недостаток его в почве понижает интенсивность фотосинтеза, приводит к снижению содержания сахаров в корнеплодах свёклы и крахмала в зерне, отмиранию листьев растений, повышению восприимчивости к грибным и бактериальным заболеваниям, снижению всхожести семян.

Различают доступный для растений обменный калий почвы и недоступный – необменный, входящий в состав силикатов и алюмосиликатов. Обычно доступного для растений калия в почвах недостаточно: поэтому для получения высоких урожаев сельскохозяйственных культур (особенно сахарной свёклы и картофеля) вносят калийные удобрения.

Хлорид калия KCl – наиболее концентрированное калийное удобрение. Добывают его из природных руд – сильвинита и карналлита.

Нитрат калия (калийная селитра) KNO_3 содержит два элемента питания растений – калий и азот. Такие удобрения называют *сложными*. Получают нитрат калия в результате обменной реакции:



Отделяют нитрат калия от хлорида натрия, пользуясь их различной растворимостью.

Нитрат калия используют также в производстве тугоплавкого стекла и чёрного пороха.

Метафосфат калия KPO_3 также представляет собой сложное удобрение, содержащее два элемента питания растений – калий и фосфор.

Сульфат калия K_2SO_4 получают из природных калийных солей и применяют как удобрение.

Карбонат калия (или поташ) K_2CO_3 раньше выделяли из золы растений (например, подсолнечника); сейчас в промышленности его получают, пропуская оксид углерода (IV) через раствор гидроксида калия. Содержащийся в золе карбонат калия используют как калийное удобрение. Он необходим также в мыловарении и стекольном производстве, в фотографии и при крашении тканей.

Характеризуя калийные удобрения, содержание калия в них пересчитывают на оксид K_2O . Например, говорят, что сильвинит $KCl \cdot NaCl$ может содержать от 12 до 25 % (масс.) K_2O , хотя в сильвините оксида калия нет.

12.2. Пятая группа периодической системы

Общая характеристика группы. К главной подгруппе пятой группы периодической системы принадлежат азот, фосфор, мышьяк, сурьма, висмут.

Эти элементы, имея пять электронов в наружном слое атома, характеризуются в целом как неметаллы. На s-подуровне электроны спарены, а на p-подуровне все три электрона непарные. При возбуждении атомов происходит распаривание s электронов и переход одного из них в d-подуровень (за исключением атома азота, внешние электроны которого не имеют d – подуровня). Однако способность к присоединению электронов у них выражена слабее, чем у соответствующих элементов VI и VII групп.

Благодаря наличию пяти наружных электронов, высшая положительная окисленность элементов этой подгруппы +5, а отрицательная –3. Вследствие относительно меньшей электроотрицательности связь рассматриваемых элементов с водородом менее полярна, чем связь с водородом элементов VI–VII групп. Поэтому водородные соединения этих элементов не отщепляют в водном растворе ионы водорода и таким образом не обладают кислотными свойствами.

Физические и химические свойства элементов подгруппы азота изменяются с увеличением порядкового номера в той же последовательности, которая наблюдалась в ранее рассмотренных группах. Но так как неметаллические свойства выражены у азота слабее, чем у O_2 и тем более F_2 , то ослабление этих свойств при переходе к следующим элементам, влечёт за собой появление и нарастание металлических свойств.

Азот и фосфор типичные неметаллы, т.е. кислотообразователи. У мышьяка сильнее выражены неметаллические свойства. У сурьмы неметаллические и металлические свойства проявляются приблизительно в одинаковой степени. Для висмута характерно преобладание металлических (основных) свойств.

Азот в природе, его получение, свойства, применение. Азот – элемент необыкновенный. Обозначает по Лавуазье «безжизненный» «начало и конец всех начал».

Большая часть азота N_2 находится в природе в свободном состоянии. Свободный азот является главной составной частью воздуха, который содержит 78,2% N_2 . Общее же содержание азота в поверхностных оболочках земли около 0,04% (масс.). Неорганические соединения азота не встречаются в природе в больших количествах, если не считать натриевую селитру $NaNO_3$, образующую мощные пласты на побережье Тихого океана в Чили.

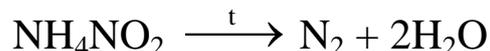
Содержание связанного азота в почве незначительно (до 1кг на 1т), к тому же большая его часть входит в состав органических соединений и он непосредственно не доступен для растений. Однако, постепенно, в результате деятельности бактерий, органические соединения азота превращаются в минеральные – аммонийные соли и нитраты, которые усваиваются растениями, азот входит в состав растительных белков.

Животные получают готовые белковые вещества от растений; в организмах животных содержится от 1 до 10% азота, в шерсти и в рогах его около 15%.

Все важнейшие части клеток (например, протоплазма и ядро) построены из белковых веществ. Превращения, которым подвергаются белки в клетках растений и животных, составляют основу всех жизненных процессов. *Без белка нет жизни, а без азота нет белка.*

В промышленности азот получают сжижением воздуха, который затем испаряется в специальных установках, причём азот испаряется первым и таким образом отделяется от других компонентов воздуха.

В лабораториях азот получают разложением нитрита аммония при нагревании



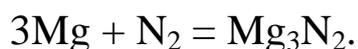
или пропусканием аммиака над раскалённым оксидом меди (II)



Азот – бесцветный газ, не имеющий запаха и весьма мало растворимый в воде. Он немного легче воздуха. В 100 объёмах H_2O при 20°C растворяется 1,54 объёма азота. Кипит жидкий азот при минус $195,8^\circ\text{C}$, а затвердевает в снегообразную массу при минус 210°C .

Молекулярный азот – химически малоактивное вещество. Но если бы азот не был бы так инертен, в атмосфере произошли бы реакции азота и кислорода, и жизнь на нашей планете в тех формах, в которых она существует, стала бы невозможной. Растения и животные захлёбывались бы в потоках оксидов и кислот.

Малая активность азота объясняется большой прочностью его молекул, имеющих тройную связь и обуславливающей высокую энергию активации реакций, протекающих с участием азота. Однако при нагревании он начинает реагировать со многими металлами – Mg, Ca, Ti, образуя нитриды.



С водородом N_2 вступает во взаимодействие при высоких температурах ($500\text{--}550^\circ\text{C}$) и давлении (800 атм) в присутствии кислорода. Реакция азота с кислородом начинается при $3000\text{--}4000^\circ\text{C}$.

В лабораториях азот иногда применяют для защиты легко окисляющихся веществ от окисления кислородом воздуха. Основное же применение азот находит в качестве исходного продукта для получения (синтеза) аммиака и азотной кислоты в производстве удобрений. Кроме того, он применяется для заполнения электрических ламп, для создания инертной среды при промышленном проведении некоторых химических реакций, при перекачке горючих жидкостей.

Аммиак (NH_3) – бесцветный газ с едким запахом и жгучим вкусом. Он значительно легче воздуха. Масса одного литра аммиака равна 0,7713 г. При давлении 8,46 атм и 20°C аммиак сжижается, образуя легкоподвижную бесцветную, обладающую сильным светопреломлением жидкость, кипящую при $-33,4^\circ\text{C}$. Температура плавления $-77,7^\circ\text{C}$. Холодная вода чрезвычайно жадно поглощает аммиак; 1мл H_2O при 0°C растворяет 1176 мл, а при 20°C – 702 мл аммиака. Однако при кипячении аммиака из водных растворов полностью улетучивается.

Концентрированный водный раствор аммиака содержит 25 процентов аммиака, имеет плотность $0,91 \text{ г/см}^3$, в технике называется аммиаком, а в домашнем обиходе – нашатырным спиртом (аптечный нашатырный спирт содержит 10% аммиак). При охлаждении водных растворов аммиака ниже $-77,8^\circ\text{C}$ выпадает кристаллогидрат $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$.

Водные растворы аммиака имеют щелочную реакцию. Установлено, что основная масса аммиака находится в водном растворе в виде гидратированных молекул $\text{NH}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ и приблизительно 0,1% растворённого аммиака химически взаимодействующего с водой

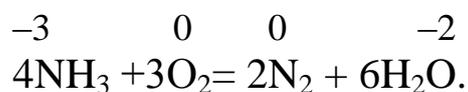


Наличием гидроксид – ионов в растворе и объясняется щелочная реакция водных растворов аммиака.

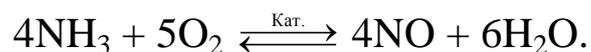
По традиции водный раствор аммиака обозначают NH_4OH , называют гидроксидом аммония, а щёлочность раствора объясняют диссоциацией гидроксида аммония.

Водный раствор аммиака считают слабым основанием ($K = 1,79 \cdot 10^{-5}$).

В химическом отношении аммиак довольно активен, взаимодействует со многими веществами и проявляет только восстановительные свойства, так как азот в нём имеет степень окисления только 3 и не может приобретать электроны. Аммиак горит в струе кислорода жёлто-зелёным пламенем, окисляясь до свободного азота:



Но в присутствии катализатора (платина) окисление аммиака идёт дальше до оксида азота:



Последняя реакция используется в современном техническом способе получения азотной кислоты. Вообще большая часть синтезируемого аммиака расходуется на производство азотной кислоты и азотных удобрений.

Испаряясь при $-33,4^\circ\text{C}$, жидкий аммиак поглощает из окружающей среды много тепла, вызывая охлаждение. Это свойство его используют в холодильных установках для получения искусственного льда. Кроме того, жидким аммиаком замораживают грунт при строительстве подземных сооружений. Водные растворы аммиака находят применение в химической промышленности, лабораторной практике, в медицине, в домашнем обиходе.

Жидкий аммиак и нитраты аммония – как удобрение в сельском хозяйстве. Преимущество жидкого аммиака перед другими удобрениями – высокое содержание азота (82,2%).

В настоящее время аммиак получают синтезом



Равновесие смещено вправо действием высокого давления (≈ 800 атм). Промышленный синтез аммиака ведут в присутствии катализатора и при $500\text{--}550^\circ\text{C}$.

Кислородные соединения азота. Азот образует несколько оксидов отличающихся по свойствам: N_2O , NO , NO_2 , N_2O_4 , N_2O_5 . Оксиды N_2O , NO – несолеобразующие, остальные солеобразующие.

Оксид азота N_2O (I) получают при нагревании нитрата аммония:



Это бесцветный газ со слабым приятным запахом и сладковатым вкусом, в 1 объёме воды при 20°C растворяется 0,63 объёма N_2O , но без химического взаимодействия. Оксид азота (I) N_2O устойчив только при комнатной температуре, при повышенных температурах разлагается на азот и кислород. Поэтому многие вещества (лучинка, сера, фосфор) горят в атмосфере N_2O ярче, чем на воздухе.

Строение молекулы N_2O можно изобразить схемой: $O: :N: :N$ из которой видно, что валентность центрального атома азота равна 4, а крайнего 2, однако степень окисления равна +1. При этом центральный атом азота выделяет неподелённую электронную пару на образование одной ковалентной связи по донорно-акцепторному механизму. Если обозначить её, как обычно стрелкой, то формула строения N_2O приобретает следующий вид: $O = N \rightarrow N$. Ни с водой, ни с кислотами N_2O не реагирует.

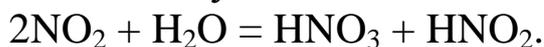
Вдыхание небольших количеств N_2O приводит к притуплению болевой чувствительности, вследствие чего этот газ применяют в смеси с кислородом для наркоза. Большие количества N_2O действуют на нервную систему возбуждающе, поэтому раньше его называли «веселящий газ».

Диоксид азота NO_2 – бурый ядовитый газ, обладающий характерным запахом. Он легко сгущается в красноватую жидкость (тем. кип $2^{\circ}C$), которая при охлаждении интенсивно светлеет и при минус $11,2^{\circ}C$ замерзает, образуя бесцветную кристаллическую массу. При нагревании NO_2 его окраска наоборот усиливается, а при $140^{\circ}C$ становится почти чёрной, изменение окраски NO_2 при повышении температуры сопровождается изменением его молекулярной массы. При низкой температуре плотность газа приблизительно отвечает удвоенной формуле N_2O_4 .

NO_2 – очень сильный окислитель. Многие вещества могут гореть в атмосфере NO_2 , отнимая у него кислород. Диоксид серы окисляется им в триоксид, на чём основан нитрозный метод получения серной кислоты.



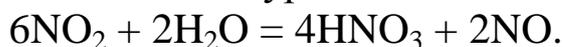
При растворении в воде NO_2 вступает в реакцию с водой, образуя азотную и азотистую кислоты.



Поэтому диоксид азота можно считать смешанным ангидридом этих кислот.



Практически взаимодействие диоксида азота с водой, особенно горячей идёт согласно уравнению



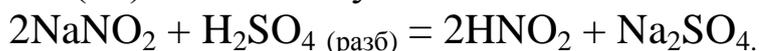
Если растворить диоксид азота в щелочах, то образуется смесь солей азотной и азотистых кислот.



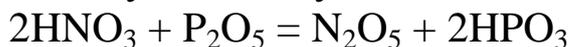
Оксид азота (III) или азотистый ангидрид N_2O_3 представляет собой тёмно-синюю жидкость, уже при низких температурах разлагающуюся на NO и NO_2 . Смесь равных объёмов NO и NO_2 при охлаждении вновь образует N_2O_3 .



Оксиду азота (III) соответствует азотистая кислота HNO_2 .



Оксид азота (V) или азотный ангидрид N_2O_5 – белые кристаллы, уже при комнатной температуре постепенно разлагающиеся на NO_2 и O_2 . Он может быть получен действием фосфорного ангидрида на азотную кислоту.

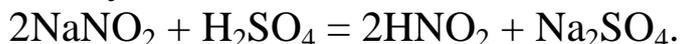


Оксид азота (V) – очень сильный окислитель. Многие органические вещества при соприкосновении с ним воспламеняются. В воде оксид азота (V) хорошо растворяется с образованием HNO_3 .

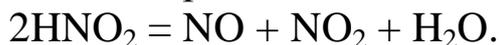
Азотистая кислота. Если нагреть нитрат калия или нитрат натрия, то они теряют часть кислорода и переходят в соли азотистой кислоты. Разложение идёт легче в присутствии свинца.



Соли азотистой кислоты – нитриты – образуют кристаллы, хорошо растворимые в воде (за исключением нитрита серебра). При действии на раствор какого-нибудь нитрита разбавленной серной кислотой получается свободная азотистая кислота.

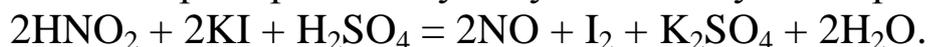


Она принадлежит к типу слабых кислот ($K=4 \cdot 10^{-4}$) и известна только в разбавленных водных растворах. При его нагревании азотистая кислота распадается:

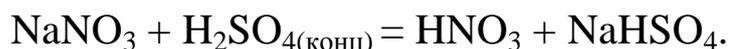


Степень окисления азота в азотистой кислоте равна +3, т.е. является промежуточной между низшими и высшими из возможных значений степени окисления азота. Поэтому азотистая кислота проявляет окислительно-восстановительную двойственность. Под действием восстановителей она восстанавливается

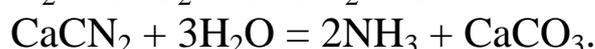
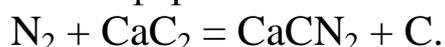
(обычно до NO), а в реакциях с окислителем – окисляется до азотной кислоты. Примерами могут служить следующие реакции:



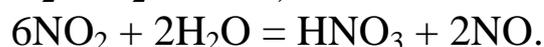
Азотная кислота. В лаборатории азотную кислоту получают, действуя на её соли концентрированной серной кислотой при нагревании:



Ранее этот единственный метод использовался и в промышленности для получения азотной кислоты из чилийской селитры NaNO_3 . Но уже в 1904 году был предложен цианоамидный способ связывания атмосферного азота с получением аммиака.

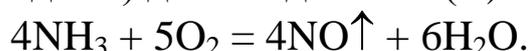


В 1905 году был предложен другой метод «сжигания воздуха», основанный на пропускании воздуха через электрическую дугу, в результате чего получается оксид азота (II), окисляющийся кислородом воздуха до оксида азота (IV), который растворяют в воде и получают азотную кислоту.



В дальнейшем эти способы уступили место методу синтеза и переработки аммиака как более экономичному и пригодному для многотоннажного производства. Промышленное получение азотной кислоты основано на каталитическом окислении синтетического аммиака.

Аммиак окисляют кислородом воздуха в присутствии катализатора (Pt с родием) до оксида азота (II)



превращающегося на воздухе в оксид азота (IV). Последний взаимодействует с водой (в присутствии кислорода воздуха) и получается азотная кислота.



Чистая азотная кислота – бесцветная жидкость плотностью $1,53 \text{ г/см}^3$, при $t = 42^\circ\text{C}$ застывающая в прозрачную кристаллическую массу, кипит при $+86^\circ\text{C}$. Она гигроскопична, «дымит» на воздухе, так как пары её образуют с влагой воздуха капли тумана.

Промышленность выпускает 68% азотную кислоту (плотность 1,4 г/см³). В продажу поступает «дымящая» азотная кислота, содержащая 96–98% азотной кислоты, окрашенной в красноватый цвет растворённой двуокисью азота.

Азотная кислота принадлежит к числу наиболее сильных кислот; в разбавленных растворах она полностью распадается на ионы:



Характерным свойством азотной кислоты является её ярко выраженная окислительная способность. Азотная кислота – одна из энергичных окислителей. Многие неметаллы легко, окисляются ею, превращаясь в соответствующие кислоты. Так, сера при кипячении в азотной кислоте постепенно окисляется в серную кислоту:



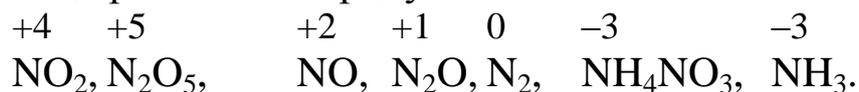
фосфор – в фосфорную кислоту:



Глеющий уголёк, погруженный в концентрированную азотную кислоту, ярко разгорается:

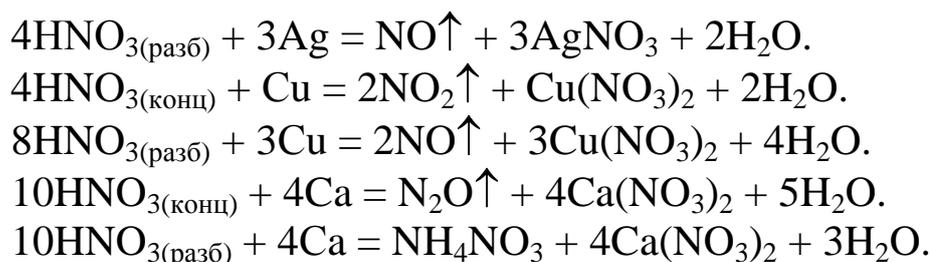


Степень окисленности азота в азотной кислоте равна пяти. Выступая в качестве окислителя, азотная кислота может восстанавливаться до различных продуктов:



Какое из этих веществ образуется, т.е. насколько глубоко восстанавливается азотная кислота в том или ином случае, зависит от природы восстановителя и от условий реакций, прежде всего от концентрации кислоты. Чем выше концентрация азотной кислоты, тем менее глубоко она восстанавливается. При реакциях с концентрированной кислотой чаще всего выделяется NO₂. При взаимодействии разбавленной азотной кислоты с малоактивными металлами, например Cu, выделяется NO. В случае более активных металлов – Fe, Zn образуется N₂O. Сильно разбавленная азотная кислота взаимодействует с активными металлами – Zn, Mg, Al – с образованием иона аммония.

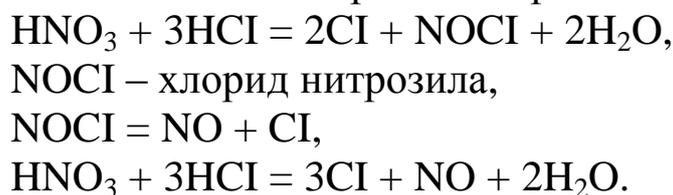




Достаточно активный металл цинк в зависимости от концентрации азотной кислоты может восстанавливать её до оксида азота (I) N_2O , свободного азота N_2 и даже до аммиака NH_3 . Как правило, при взаимодействии азотной кислоты с металлами не происходит выделения водорода.

Концентрированная азотная кислота не действует на железо, хром, алюминий (без нагревания). Более того, она «пассивирует» эти металлы.

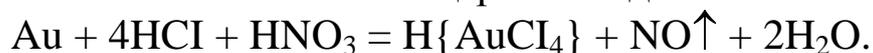
Но наиболее сильным окислительным действием отличается смесь одного объёма концентрированной азотной кислоты и трёх объёмов концентрированной соляной кислоты, называемая «царской водкой». Она растворяет «царя металлов» – золото и другие металлы, окислительное действие её обусловлено выделением при взаимодействии кислот атомарного хлора:



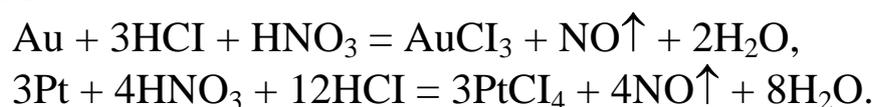
Золото растворяется с образованием золотохлористоводородной кислоты:



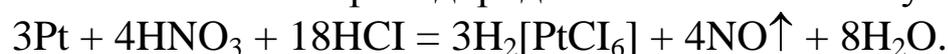
суммарное уравнение окисления золота царской водкой имеет вид



В данном уравнении дан избыток соляной кислоты с образованием комплексного соединения. Если взять по соотношению, то получим



Если взять избыток хлороводородной кислоты то получим



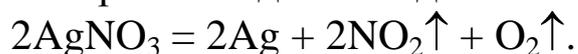
Азотную кислоту производит основная химическая промышленность. Эта кислота необходима для получения азотных

удобрений, пластических масс, искусственного волокна, органических красителей и лаков, лекарственных и взрывчатых веществ, серной кислоты по нитрозному способу.

Нитраты. Азотные удобрения. Соли азотной кислоты называются нитратами. Все они хорошо растворяются в воде, а при нагревании разлагаются с выделением кислорода. При этом нитраты наиболее активных металлов переходят в нитраты:



Нитраты наименее активных металлов (серебро, золото) разлагаются при нагревании до свободного металла.



Наибольшее значение имеют нитраты натрия, калия и кальция, которые на практике называются селитрами. Все селитры используются как удобрения. Более перспективны комплексные удобрения.

Аммонизированный суперфосфат $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4 + \text{CaHPO}_4$. Аммонизированный суперфосфат содержит до 20%_(масс) P_2O_5 и 2–3%_(масс) азота.

Аммофос $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ – содержит 44 %_(масс) P_2O_5 и 11 %_(масс) азота.

Диаммофос $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ – содержит 52 %_(масс) P_2O_5 и 20 %_(масс) азота.

Нитрофоска – тройное удобрение. Содержит три компонента (азот, фосфор, калий).

Мочевина, или карбамид $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$.

Фосфор – был открыт более трёхсот лет назад немецким алхимиком Брандом. Фосфор – аналог азота. Хотя физические и химические свойства этих элементов очень сильно различаются, есть у них и общее, в частности, то, что оба эти элемента необходимы животным и растениям. Академик Ферсман называл фосфор «элементом жизни и мысли». Фосфор обнаружен буквально во всех органах зелёных растений: в стеблях, корнях, листьях, но больше всего его в плодах и семенах. Растения накапливают фосфор и снабжают им животных.

В организме животных фосфор сосредоточен, главным образом, в скелете, мышцах и нервной ткани. Тело человека содержит в среднем 1,5 кг элемента №15. Из этого количества 1,4кг

приходится на кости, около 130 г – на мышцы и 12 г на нервы и мозг. В состав костей фосфор входит главным образом в виде фосфата кальция. Зубная эмаль – это тоже соединения фосфора, которые по составу и кристаллическому строению соответствует минералу фосфора апатиту $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3(\text{F},\text{Cl})$.

В земной коре фосфор встречается исключительно в виде соединений. Это главным образом нерастворимые соли ортофосфорной кислоты: катионом чаще всего служит ион кальция.

На долю фосфора приходится 0,08% всей земной коры. По распространённости он занимает 13 место среди всех элементов. Фосфор содержится не менее чем в 190 минералах, из которых главнейшие

фторапатит $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{F}$,

гидроксиапатит $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{OH}$,

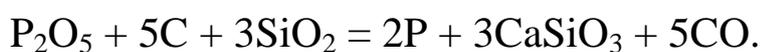
фосфорит $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ с примесями (CaF_2 или CaCl_2).

Сырьём для получения фосфора и его соединений служат фосфориты и апатиты. Восстановителем фосфора со степенью окисления +5 и его соединений служит углерод. Но, чтобы образовавшийся фосфор не взаимодействовал с кальцием, прибавляют двуокись кремния.

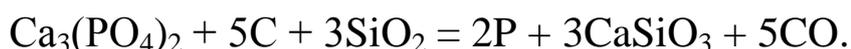
Если изобразить фосфорит $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$, в виде оксидов $3\text{CaO} \cdot \text{P}_2\text{O}_5$, то процесс получения фосфора выглядит следующим образом: сначала оксид кремния (VI) взаимодействует с оксидом кальция, образуя легкоплавкий шлак силиката кальция:



затем оксид фосфора (V) реагирует с углём и получается свободный фосфор в парообразном состоянии:



Суммарное уравнение имеет вид



Фосфор образует несколько аллотропических модификаций, из них важнейшие: белый, красный, чёрный фосфор.

Белый фосфор – в химически чистом состоянии бесцветен, прозрачен, а продажный окрашен в желтоватый цвет. Получается белый фосфор при быстром охлаждении паров, имеет плотность $1,83 \text{ г/см}^3$, плавится при 44°C , кипит при 280°C , загорается при

50⁰С, на воздухе легко окисляется, светится в темноте и даже самовоспламеняется. Хранят фосфор под водой, в которой он нерастворим; в органических растворителях (особенно в сероуглероде) растворяется хорошо. Даже ничтожные дозы (0,1 г) белого фосфора действует как сильный яд. У белого фосфора такая молекулярная кристаллическая решётка, в узлах которой расположены тетраэдрические молекулы P₄. Малая прочность связей между атомами обуславливает высокую химическую активность белого фосфора.

Красный фосфор имеет вид тёмно-малинового порошка и представляет собой смесь нескольких модификаций P, получается при нагревании белого фосфора (до 250–300⁰С) без доступа воздуха. Воспламеняется при 260⁰С, на воздухе окисляется медленно и не самовоспламеняется, не требует хранения под водой, не растворяется в сероуглероде, неядовит, плотность его 2,0–2,4 г/см³.

Чёрный фосфор получают из белого фосфора при нагревании его до 200⁰С под высоким давлением (1200 атм). По внешнему виду он напоминает графит, жирен на ощупь, тяжелее других модификаций (плотность 2,7 г/см³) является полупроводником, воспламеняется при 490⁰С. В химическом отношении очень инертен. Пластичность и инертность чёрного фосфора обусловлена тем, что он имеет атомную кристаллическую решётку слоистого строения. Кристалл состоит из параллельных плоскостей, слабо связанных силами Ван-дер-Ваальса; расстояние между слоями 3,24 Å.

Промышленное применение фосфора.

Фосфорорганические пестициды (тиофос, карбофос, хлорофос и др.) – ядохимикаты, применяемые для защиты урожая от вредителей и сорняков. Белым фосфором наполняют зажигательные снаряды и бомбы. При сгорании фосфора образуется густой белый дым – получают дымовые завесы. Основной потребитель красного фосфора – спичечное производство. Боковые поверхности коробка покрыты красным фосфором, а головка спички – серой и хлоратом калия KClO₃.

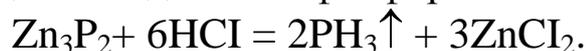
Соединения фосфора с водородом. Водородные соединения фосфора называют фосфористым водородом.

PH_3 – газообразный.

P_2H_4 – жидкий.

P_{12}H_6 – твёрдый.

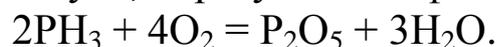
Газообразный фосфористый водород PH_3 аналогичен NH_3 и называется фосфином. Получают его, действуя сильной кислотой на фосфиды – соединения фосфора с металлами, фосфид цинка:



При гидролизе фосфидов также получается фосфин:



Фосфин – ядовитый бесцветный газ с чесночным запахом, горит на воздухе, образуя оксид фосфора (V).



Основные свойства выражены у фосфина слабее, чем у аммиака. Подобно аммиаку фосфин соединяется с галогеноводородными кислотами, образуя соли, содержащие группу фосфония PH_4^+ . Поэтому и сами соли называют солями фосфония. Например: хлорид фосфония PH_4Cl . Соли фосфония очень непрочные соединения; при взаимодействии с водой они разлагаются на галогеноводород и фосфин:



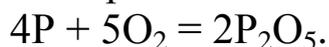
Среди соединений, в которых фосфор проявляет степень окисления -3, имеет практическое значение фосфид цинка Zn_3P_2 ; он используется как зооцид для борьбы с мышевидными грызунами.

Кислородные соединения фосфора. Важнейшие оксиды P_2O_3 , P_2O_5 . Оксид фосфора (III), или фосфористый ангидрид P_2O_3 , получается при медленном окислении фосфора или когда фосфор сгорает при недостаточном доступе кислорода. При комнатной температуре оксид фосфора (III) медленно взаимодействует с водой, образуя фосфористую кислоту H_3PO_3 в которой степень окисления фосфора +3:



Как оксид фосфора (III), так и фосфористая кислота обладают сильно выраженными восстановительными свойствами. Оксид фосфора (V), или фосфорный ангидрид P_2O_5 , образуется при

горении фосфора на воздухе или в кислороде в виде белой объёмистой снегообразной массы.



Это снегообразная масса состоит из кристаллов P_2O_5 , плавится при $536^\circ C$, жадно поглощает воду и применяется как водотнимающее средство. При растворении P_2O_5 в холодной воде получается метафосфорная кислота:



При других температурах возможно получение дигидрофосфорной кислоты:



Или ортофосфорной кислоты



Фосфорные кислоты. Оксиду фосфора (V) отвечает несколько кислот. Важнейшая из них – ортофосфорная кислота, называемая обычно просто фосфорной.

Ортофосфорная кислота H_3PO_4 .

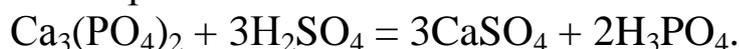
Образует бесцветные прозрачные кристаллы, плавящиеся при $42,35^\circ C$. В воде она растворяется очень хорошо.

В лаборатории H_3PO_4 получают, окисляя фосфор 32% азотной кислотой. Реакция протекает согласно уравнению



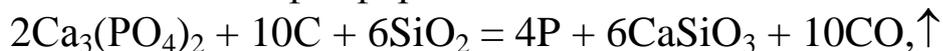
В промышленности фосфорную кислоту получают двумя методами: экстракционным или сернокислотным и термическим.

В основе *экстракционного* метода лежит обработка природных фосфатов серной кислотой:

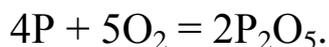


С последующим отделением на фильтрах кислоты от осадка сульфата кальция и концентрированием за счёт выпаривания. Кислота, полученная таким методом, обычно содержит много примесей и используется в производстве фосфорных удобрений.

Термический способ. Состоит в восстановлении природных фосфатов до свободного фосфора



с последующим его сжиганием:

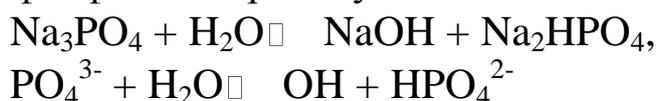


и растворением образующегося фосфорного ангидрида в воде:



Получаемая по этому методу кислота отличается более высокой чистотой и повышенной концентрацией.

Ортофосфорная кислота не принадлежит к числу сильных кислот. Она образует два ряда солей: *средние и кислые*. Средние фосфаты; кислые – гидрофосфаты. Все дигидрофосфаты растворимы в воде. Из гидрофосфатов и средних фосфатов растворяются в воде только соли щелочных металлов и аммония. В водных растворах фосфаты гидролизуются:



или



Поэтому из 1% растворов ортофосфата Na_3PO_4 и гидрофосфаты натрия Na_2HPO_4 рН соответствует 12,1 и 8,9. Однако 1% водный раствор NaH_2PO_4 имеет слабокислую реакцию рН 6,4. Объясняется это тем, что наряду с гидролизом этой соли:



в растворе происходит диссоциация дигидрофосфат-иона.



которая преобладает над процессом гидролиза.

Соли ортофосфорной кислоты используют в качестве удобрений. На основе ортофосфорной кислоты синтезированы новые фосфорорганические соединения, применяемые как пестициды в сельском хозяйстве.

Метафосфорная кислота и её соли ядовиты. Метафосфаты применяют для умягчения воды и снижения её коррозионной активности, для удаления накипи с паровых котлов, входят в состав некоторых моющих средств, а также пестицидов.

Фосфорные удобрения:

Суперфосфат – $Ca(H_2PO_4)_2 + 2CaSO_4$.

Двойной суперфосфат – $3Ca(H_2PO_4)_2$.

Преципитат – $CaHPO_4 \cdot 2H_2O$.

Аммофос – $NH_4H_2PO_4$.

Диаммофос – $(NH)_2HPO_4$.

Нитрофоска – $(NH_4)_2HPO_4$.

Фосфоритная мука – $\text{Ca}_3\text{PO}_4)_2$.

Апатитовый концентрат – $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3(\text{F},\text{Cl})$.

12.3. Общая характеристика шестой группы.

Сера, её нахождение в природе, свойства, применение

Элементы главной подгруппы шестой группы периодической системы – это кислород, сера, селен, теллур, полоний. Во внешней электронной оболочке атомы этих элементов содержат шесть электронов два на s-орбитали и четыре на p-орбитали. Атом кислорода отличается от атомов других элементов подгруппы отсутствием d-подуровня во внешнем электронном слое. Поэтому валентность кислорода равна 2. По величине электроотрицательности он уступает только фтору, поэтому только в соединении с этим элементом (OF_2) её степень окисления равна (+2). В остальных случаях равна (–2) и в пероксиде водорода (–1) и лишь за счёт неподелённых пар атом кислорода образует дополнительную связь по донорно-акцепторному механизму. У серы и у остальных элементов подгруппы число неспаренных электронов в атоме может быть увеличено путём перевода s- и p-электронов на d-подуровень внешнего слоя. В связи с этим указанные элементы проявляют ковалентность, равную не только 2, но также 4 и 6.

Все элементы этой подгруппы неметаллы, кроме полония, хотя и менее активные по сравнению с галогенами. В своих соединениях они проявляют как отрицательную, так и положительную окисленность. В соединениях с металлами и водородом их степень окисления, как правило, равна –2. В соединениях с неметаллами, например, с кислородом, она может иметь значение +4 и +6. Сверху вниз появление новых электронных слоёв влечёт за собой увеличение радиусов атомов, уменьшение электроотрицательности, понижение окислительной активности.

Сера – одно из немногих веществ, которыми уже несколько тысяч лет назад оперировали первые «химики». Она стала служить человечеству задолго до того, как заняла в таблице Д.И. Менделеева клетку под №16. В наше время сера – один из важнейших видов сырья для многих химических производств.

По распространению в природе сера занимает 15 место. Содержание серы в земной коре составляет 0,05% (массовая доля).

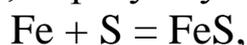
Это немало. Сера химически активна и вступает в реакции с большинством элементов. Поэтому в природе сера встречается не только в свободном виде, но и виде разнообразных неорганических соединений. Особенно распространены сульфиды (щелочных и щелочноземельных металлов) и сульфиды (FeS_2 , Cu_2S , ZnS , PbS .) Сера есть в углях, сланцах, нефти, природных газах, в организме животных и растений.

Физические свойства. Чистая сера – хрупкое кристаллическое вещество жёлтого цвета, хорошо растворимое в сероуглероде, бензоле, анилине. Сера в воде не растворяется. Сера плохо проводит теплоту и электричество.

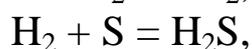
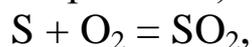
У серы несколько аллотропных модификаций: *ромбическая (или октаэдрическая), призматическая (или моноклинная) и пластическая.* Лимонно-жёлтые кристаллы чистой серы полупрозрачны. Чаще всего встречается ромбическая сера (наиболее устойчивая модификация) – кристаллы имеют вид октаэдров со срезанными углами. В эту модификацию при комнатной температуре (или близкой к комнатной температуре) превращаются все прочие модификации. Известно, что при кристаллизации из расплава (температура плавления серы $119,5^\circ\text{C}$) сначала получают игольчатые кристаллы (моноклинная форма). Но эта модификация неустойчива и при температуре $95,6^\circ\text{C}$ она переходит в ромбическую форму.

Подобный процесс происходит и с другими модификациями. Если расплавленную серу вылить в холодную воду, образуется эластичная, во многом похожая на резину масса (пластическая сера). Но проходит несколько дней и масса перекристаллизуется. Становится жёсткой и ломкой. Молекулы кристаллов серы состоят из восьми атомов (S_8), а различие в свойствах модификаций серы объясняется полиморфизмом – неодинаковым строением кристаллов. Атомы в молекуле серы построены в замкнутый цикл, образующий своеобразный венец. При плавлении связи в цикле рвутся, и циклические молекулы превращаются в линейные.

Химические свойства. В химическом отношении сера – типичный неметалл, активно взаимодействует со многими металлами, образуя сульфиды:

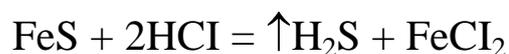


а также с некоторыми неметаллами – кислородом, водородом (при нагревании) галогенами:

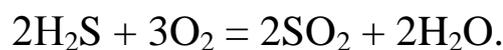


Соединения серы. Сероводород, сульфиды. H_2S – важнейшее водородное соединение серы, в котором она проявляет степень окисления -2 . Сероводород можно получить, непосредственно соединяя водород и серу $\text{H}_2 + \text{S} \rightleftharpoons \text{H}_2\text{S}$ – однако эта реакция обратима и неудобна для практических целей.

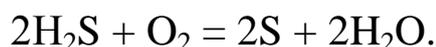
В лаборатории сероводород получают действием на сульфид железа разбавленной HCl или H_2SO_4



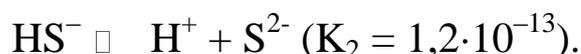
H_2S – бесцветный газ с сильным неприятным запахом. Он ядовит и вызывает отравление, так как с железом гемоглобина крови образует сульфид железа. Сероводород горит голубоватым пламенем, окисляясь до двуокиси серы:



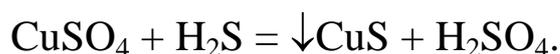
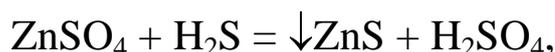
При недостатке кислорода сероводород окисляется до свободной серы



В водных растворах сероводород ведёт себя как слабая двухосновная кислота, которая диссоциирует в две ступени:

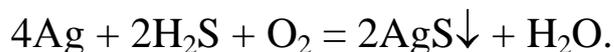


Средние соли сероводородной кислоты – сульфиды, но чаще получают их действием сероводорода на соли:



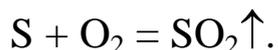
Серебряные и медные предметы чернеют в воздухе и воде, содержащих сероводород. Это происходит оттого, что они покрываются налётом соответствующего сульфида. При этом окис-

лителем служит кислород, находящийся в воздухе или растворённый в воде:



Кислородные соединения серы. У серы несколько соединений с кислородом, но важнейшие из них оксид серы (SO_2) IV и оксид серы (SO_3) V.

Оксид серы четыре получают при горении серы на воздухе:



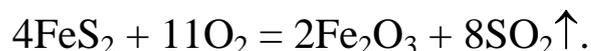
Но в лаборатории её чаще получают действием HCl на сульфиты



или взаимодействием концентрированной серной кислотой с медью:



В сернокислотном производстве оксид серы (IV) получают обжигом пирита:



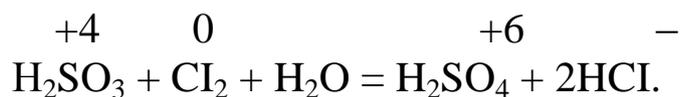
Сернистый ангидрид – бесцветный газ с резким запахом горящей серы, сжижается при -10°C , затвердевает при -70°C . Он ядовит, вдыхание воздуха, содержащего более 0,2% оксида серы (IV) вызывает заболевание. При испарении жидкого SO_2 происходит сильное понижение температуры до -50°C . SO_2 хорошо растворяется в воде (около 40 объёмов в одном объёме воды при 20°C).

При этом частично происходит взаимодействие с водой и образуется сернистая кислота:

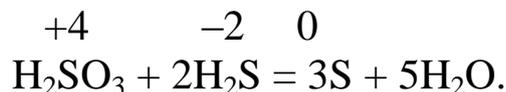


Сернистая кислота нестойкая, существует только в растворах, при нагревании её раствора равновесие смещается влево и выделяется оксид серы (IV).

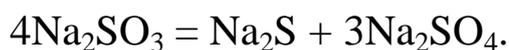
В окислительно-восстановительных реакциях сернистая кислота играет роль восстановителя и окисляется до серной кислоты



Она постепенно окисляется до серной кислоты даже кислородом воздуха. Но, взаимодействуя с более сильным восстановителем, например, с сероводородом или сернистой кислотой, ведёт себя как окислитель и восстанавливается до свободной серы:

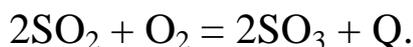


Сернистая кислота образует 2 ряда солей. Средние соли называются сульфитами, а кислые – гидросульфиты. Сульфиты и гидросульфиты – восстановители. При их окислении получают соли серной кислоты. Сульфиты наиболее активных металлов при прокаливании разлагаются с образованием сульфидов и сульфитов (реакция самоокисления – самовосстановления)



Сульфиты калия и натрия применяются для отбеливания некоторых материалов в текстильной промышленности при крашении ткани, в фотографии. Раствор $\text{Ca}(\text{HSO}_3)_2$ (эта соль существует только в растворе) применяется для переработки древесины в так называемую сульфитную целлюлозу, из которой потом получают бумагу.

Серный ангидрид. Серная кислота. Серный ангидрид SO_3 получают в технике пропуская смесь газов, образующихся при обжиге серного колчедана и других сульфидных руд над катализаторами (платина, ванадиевые соединения WO_3 , оксиды хрома и железа).



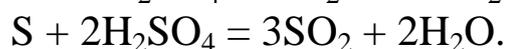
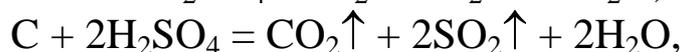
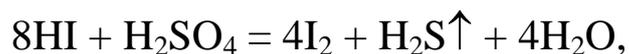
Атом серы в молекуле SO_3 связан с атомами кислорода тремя двухцентровыми σ -связями и одной четырёхцентровой π -связью.

Серный ангидрид исключительно энергично соединяется с водой, образуя серную кислоту:

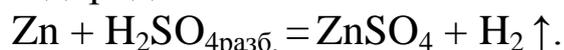


Химически чистая H_2SO_4 – тяжёлая, бесцветная, маслянистая жидкость, кристаллизующаяся при $10,4^\circ\text{C}$. Продажная чистая серная кислота имеет плотность $1,84 \text{ г/см}^3$ и содержит 96%

серной кислоты. Выпускается также 100% серная кислота – моногидрат. Раствор SO_3 в H_2SO_4 носит название «олеум». С водой серная кислота образует гидраты, жадно поглощая пары воды и отнимая воду у углеводов (сахар, клетчатка), обугливая эти органические вещества. Концентрированная серная кислота особенно горячая – энергичный окислитель. Она окисляет HI и HBr (но не HCl) до свободных галогенов, уголь до CO_2 , серу – до SO_2 :

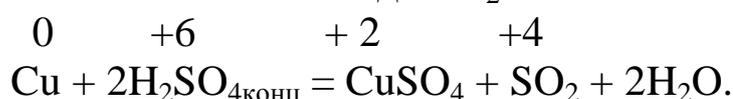


Взаимодействие серной кислоты с металлами протекает различно в зависимости от её концентрации. Разбавленная серная кислота окисляет своим ионом водорода. Поэтому она взаимодействует только с теми металлами, которые стоят в ряду напряжений до водорода.



$\text{H}_2\text{SO}_{4\text{конц}}$ является окислителем за счёт серы (VI).

Серная концентрированная кислота является окислителем за счёт серы (VI). Она окисляет металлы, стоящие в ряду напряжений до серебра включительно. Продукты её восстановления могут быть различными в зависимости от активности металла и от условий (концентрация кислоты и температура). При взаимодействии с малорастворимыми металлами, например, с медью, кислота восстанавливается до SO_2



При взаимодействии с более активными металлами, продуктами восстановления могут быть как SO_2 , так и свободная сера и сероводород:



Серная кислота образует 2 ряда солей – средние и кислые. Средние соли серной кислоты называются сульфатами, кислые – гидросульфатами.

Важнейшие соли.

1. Na_2SO_4 – кристаллизуется из водных растворов с десятью молекулами воды – $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ и в таком виде называется глауберовой солью. Сульфат натрия применяется в медицине и ветеринарии, в производстве соды и стекла.

2. K_2SO_4 – ценное калийное удобрение.

3. $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (гипс) применяют для гипсования почв (засоленных) в целях их улучшения. Нагреванием до 150°C гипс переводят в алебастр:



Находит применение в строительном деле, медицине, стоматологии, архитектуре.

4. Медный купорос ($\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$) используют для борьбы с вредителями и возбудителями грибковых заболеваний растений. Из CuSO_4 и $\text{Ca}(\text{OH})_2$ готовят бордосскую жидкость – средство защиты растений. В промышленности сульфат меди расходуется на получение медьсодержащих ядохимикатов (парижская зелень), а также некоторых красителей.

5. $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ – железный купорос (сельскохозяйственный ядохимикат), применяется также для протравливания тканей, консервирования дерева, изготовления чернил.

Значение серной кислоты.

Серная кислота – один из важнейших продуктов основной химической промышленности; к последней относится производство кислот, щелочей, солей, минеральных удобрений.

Основным потребителем серной кислоты является производство минеральных удобрений. Она служит для получения многих других кислот, применяется в большом количестве в органическом синтезе, при производстве взрывчатых веществ, для очистки керосина, нефтяных масел и продуктов коксохимической промышленности (бензола, толуола), при изготовлении красок, травлении чёрных металлов (снятие окалины).

Для чего нужна сера.

Для автомобиля – 14 кг серы, для 1 т целлюлозы – 100 кг серы, резиновой промышленности – для вулканизации каучуков. В сельском хозяйстве сера применяется как в элементарном виде, так в различных соединениях. Она входит в состав минеральных

удобрений и препаратов для борьбы с вредителями. Наряду с калием, фосфором и другими элементами сера необходима растениям. Сера помогает усваивать фосфор. Серу вводят в почву вместе с фосфоритной мукой. Имеющиеся в почве бактерии окисляют её, образуя серную и сернистую кислоты, которые реагируют с фосфоритами, и в результате получают фосфорные соединения, которые хорошо усваиваются растениями. Однако основным потребителем серы – химическая промышленность. Примерно половина добываемой в мире серы идёт на производство серной кислоты. Чтобы получить 1 т серной кислоты, нужно сжечь около 300 кг серы.

Значительное количество серы и серной кислоты используется в производстве взрывчатых веществ и спичек. Чистая сера нужна для производства красителей и светящихся составов. Соединения серы необходимы при производстве антидетонаторов, смазочных веществ, для аппаратуры сверхвысоких давлений. Сера необходима в пищевой, текстильной, горнодобывающей промышленности. Подсчитано, что в производстве 88 из 150 важнейших химических продуктов используют либо саму серу, либо её соединения.

12.4. Понятие о пестицидах. Микроэлементы и удобрения

Собирательный термин *пестициды* (от лат. *pestis* – разрушение, зараза и *cide* – убивать) объединяет вещества, токсичные для вредных организмов и применяемые для защиты растений от насекомых – вредителей, возбудителей болезней и сорняков.

Применение пестицидов весьма эффективно и не требует больших затрат труда. Подсчитано, что каждый рубль, затраченный на химическую защиту растений, сохраняет урожай на 10–12 руб. Установлено также, что применение ядов для борьбы с сорняками в посевах зерновых культур повышает урожай приблизительно на 3 центнера с 1 гектара.

К пестицидным соединениям предъявляют определённые требования. Они должны быть высокотоксичными для вредителей, возбудителей болезней и сорняков, но практически безвредными для культурных растений, сельскохозяйственных животных и человека. Это свойство пестицидов называют *избирательностью* (селективностью) действия. Необходимо также, чтобы

пестициды действовали на большое число видов вредных насекомых или возбудителей болезней. Помимо этого, они должны быть транспортабельными, дешёвыми, не корродирующими аппаратуру (опрыскиватели, опыливатели и т.п.). Пестициды, выпускаемые промышленностью, должны удовлетворять требованиям ГОСТов в отношении содержания действующего начала.

Пестициды классифицируют по объектам и способам применения, химическому составу. Например, по объектам применения различают: *инсектициды* – яды для борьбы с вредными насекомыми, *зооциды* – с грызунами, *гербициды* – с сорняками, *фунгициды* – с грибами, *бактерициды* – с бактериями, вызывающими заболевания растений. Применяют также препараты, вызывающие сбрасывание листьев (*дефолианты*) и высыхание растений (*десиканты*). Известны соединения, отпугивающие насекомых (*репелленты*) и привлекающие их (*аттрактанты*).

По способу проникновения яда в организм насекомого различают инсектициды кишечные, контактные, системного действия и фумиганты.

Инсектициды кишечного действия применяют против насекомых с грызущим ротовым аппаратом (гусениц, саранчовых, жуков). Эти яды убивают насекомых, попадая в их пищеварительный аппарат. К ним относят арсенаты и арсенаты натрия и кальция, парижскую зелень $\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 3\text{Cu}(\text{AsO}_2)_2$, хлорид бария $\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, фторид натрия NaF , гексафторосиликат натрия $\text{Na}_2[\text{SiF}_6]$ и др.

Инсектициды контактного (наружного) действия предназначены для уничтожения насекомых с колюще-сосущим ротовым аппаратом (тлей, щитовок, клопов). Действуют они лишь при контакте с поверхностью тела насекомых, через нервные окончания. Сюда относятся минеральные масла, мыла, яды растительного происхождения (инкотин, анабазин, пиретрин), некоторые синтетические хлорорганические препараты: гексахлорциклогексан и др.

Инсектициды системного действия поглощаются корнями из почвы, и растения на некоторое время (до уборки урожая) становятся токсичными для насекомых. К системным инсектицидам относятся синтетические фосфорорганические соединения (метафос, тиофос, октаметил и т.п.).

Фумиганты, или *окуриватели* – это группа инсектицидов, действующих в парообразном или газообразном состоянии через дыхательную (трахейную) систему насекомых. Из них чаще других применяют оксид серы (IV) – сернистый газ SO_2 , сероуглерод CS_2 , синильную кислоту HCN , бромистый метил CH_3Br .

Разумеется, эта классификация инсектицидов условна, так как некоторые из них (например, гексахлоран) оказывают на насекомых и контактное, и кишечное, и фумигационное действие.

Зооциды применяют против мышей, полёвок, крыс, сусликов главным образом в виде отравленных приманок, которые могут содержать фосфид цинка Zn_3P_2 , сульфат таллия (I) Tl_2SO_4 , белый мышьяк As_2O_3 .

Фунгициды и *бактерициды*, обладающие свойством убивать споры грибков и бактерий, широко применяют для защиты растений от различных заболеваний. Прежде всего к ним относятся различные протравители семян: формальдегид CH_2O , сулема HgCl_2 , гранозан (этилмеркурхлорид $\text{C}_2\text{H}_5\text{HgCl}$), меркуран и т.п. Для защиты от болезней зелёных (вегетирующих) растений используют также медный купорос $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, хлорокис меди $3\text{CuO} \cdot \text{CuCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, бордосскую жидкость, синтетические органические препараты.

Гербициды служат для так называемой «химической прополки» посевов. Производство синтетических гербицидов избирательного действия уже достигло больших масштабов. Важнейшие группы гербицидно-активных соединений – это растворимые соли хлоруксусных, хлорпропионовых, хлорбензойных и хлорфеноксиуксусных кислот, их другие производные.

Одни из них, как, например, 2,4-Д (2,4-дихлорфеноксиацетат натрия) и 2М-4Х (2-метил,4-хлорфеноксиацетат натрия), избирательно уничтожают двудольные сорные растения (марь, щирицу, ярутку, осоты), не повреждая злаковые – пшеницу, рожь, рис, кукурузу. Другие (например, трихлорацетат натрия) избирательно убивают сорняки-злаки в посевах технических, овощных и плодово-ягодных культур. Синтетические хлорсодержащие гербициды нарушают белковый и углеводный обмен, ростовые и ферментативные процессы у той или иной группы растений, вызывают их гибель.

По химическому составу синтетические пестициды подразделяют на хлорорганические (гексахлоран, гептахлор, полихлорпинен и др.), фосфорорганические (тиофос, карбофос, хлрофос, меркаптофос, и т.п.), серосодержащие, азотосодержащие. Некоторые из них могут быть отнесены к различным группам, например, хлорофос является и хлорорганическим, и фосфорорганическим препаратом.

12.5. Микроэлементы и микроудобрения

Основными химическими элементами, необходимыми для жизнедеятельности растений, считают углерод, кислород, водород, азот, фосфор, калий, кальций, магний, железо и серу. Элементы минерального питания растений: азот, фосфор, калий и некоторые другие – необходимы растениям в больших количествах. Поэтому они получили название *макроэлементов*, а удобрения, содержащие эти элементы, – *микроудобрений* или обычных удобрений.

Однако помимо перечисленных десяти макроэлементов растениям необходимы также бор, медь, марганец, цинк, кобальт, молибден и др. Поскольку в растениях эти элементы содержатся в ничтожно малых количествах (тысячные – стотысячные доли процента), они получили название *микроэлементов*. Соответственно вещества, содержащие микроэлементы и вносимые в почву для повышения урожая сельскохозяйственных культур, именуют *микроудобрениями*.

Микроэлементы повышают активность ферментов, катализирующих биохимические процессы в организмах растений, способствуют синтезу белков и нуклеиновых кислот, витаминов, сахаров и крахмала. Некоторые микроэлементы оказывают положительное действие на фотосинтез, ускоряют рост и развитие растений, созревание семян.

Едва ли не наибольшее значение среди микроэлементов имеет *бор*. Он оказывает специфическое влияние на углеводный обмен в растениях, необходим для нормального роста и деления клеток, образования семян.

Подзолистые и болотистые почвы особенно бедны бором. При борном голодании растения не образуют семян или дают их

слишком мало; у льна наблюдается повышенная поражаемость бактериозом, а у сахарной свёклы – гниль сердечка.

Под влиянием борных микроудобрений повышается урожай сахарной свёклы, бобовых и овощных культур, семян льна. Менее отзывчивы на внесение борных удобрений злаковые культуры.

Практикуется подкормка растений соединениями бора через почву или опрыскиванием листы (внекорневая подкормка), эффективна предпосевная обработка семян водными растворами борной кислоты.

Химическая промышленность выпускает следующие борсодержащие удобрения.

Осаждённые бораты магния содержат около 9% (масс) бора (растворимого в 2%-й лимонной кислоте, но не растворимого в воде) и приблизительно 32% (масс) оксида магния.

Бородатолитовое удобрение (продукт обработки датолитовой руды серной кислотой) содержит до 14,5% (масс) водорастворимой борной кислоты.

Боросуперфосфат содержит 1,6–2% (масс) борной кислоты и 1618% (масс) усвояемого оксида фосфора (V).

Бородвойной суперфосфат содержит 6–7% (масс) борной кислоты и боратов, а также 42–43% (масс) усвояемого оксида фосфора (V).

Термические бораты (продукт спекания силикатов бора с известняком и другими химикалиями) содержат 4–16% (масс) лимоннорастворимого бора (в пересчёте на H_3BO_3).

Медь входит в состав окислительных ферментов, усиливает энергию дыхания, влияет на белковый и углеводный обмен, повышает устойчивость растений к грибковым заболеваниям. Медное голодание снижает урожай зерна у хлебов.

Медные микроудобрения эффективны на осушенных торфяных, песчаных, дерново-глеевых почвах при внесении под зерновые и кормовые культуры, лён и коноплю. В качестве медных микроудобрений используют пиритные (колчеданные) огарки, содержащие 0,3–0,6% (масс) меди, следы цинка, кобальта, молибдена, а также бедные медьсодержащие руды (0,5–1,5% (масс) меди).

Марганец участвует в окислительно-восстановительных процессах живой клетки и в азотном обмене, способствует интенсивности дыхания. Недостаток марганца в доступной для растений форме характерен для нейтральных и слабощелочных почв.

Марганцовыми микроудобрениями служат: марганцовые шламы, т.е. нерастворимые отходы обогащения марганцовых руд (15–18 %_(масс) марганца); марганизированный суперфосфат (1,5–2%_(масс) марганца и 17,5–18%_(масс) оксида фосфора (V)); сульфат марганца технический (21–22%_(масс) марганца).

Цинк – составная часть дыхательного фермента карбоангидразы. При недостатке его в почве разрушаются так называемые ростовые вещества растений – ауксины. Цинковое голодание иногда наблюдается на песчаных, супесчаных, гравийных и карбонатных почвах у кукурузы, бобовых, плодовых и цитрусовых. В качестве микроудобрений применяют промышленные отходы, содержащие соли цинка.

Молибден известен как микроэлемент, влияющий на фиксацию атмосферного азота бобовыми растениями, он участвует также в окислительно-восстановительных реакциях, в углеводном, азотном и фосфорном обмене растений.

Как молибденсодержащие удобрения применяют молибденизированный суперфосфат (0,05–0,2%_(масс.) молибдена и 18–20%_(масс.) усвояемого оксида фосфора (V)), а также молибдат аммония (в виде раствора).

Кобальт особенно необходим бобовым растениям, так как играет важную роль в процессах фиксации атмосферного азота. Недостаток кобальта отрицательно сказывается при выращивании клевера, сахарной свёклы, льна на торфяно-болотных и дерново-подзолистых почвах. Обычно используют растворимые соли кобальта.

Микроэлементы необходимы не только растениям, но и животным. Недостаток кобальта в растительных кормах отрицательно сказывается на состоянии крупного рогатого скота и овец, которые заболевают сухоткой. Добавление в кормовые рационы солей кобальта (хлорида или нитрата) оказывает профилактическое действие и излечивает животных от этого заболевания. Под действием кобальта увеличивается содержание гемоглобина в крови, витамина В₁₂ в тканях.

Недостаток меди в растительных кормах вызывает болезнь крупного рогатого скота – «лизуху».

Пониженное содержание марганца в кормах – причина заболевания цыплят; однако оно проходит при добавлении на килограмм корма 6–7 мг марганца (в виде соли).

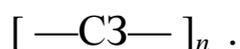
Недостаток йода в растительной пище сказывается на здоровье человека, вызывает базедову болезнь.

12.6. Полимеры и олигомеры

Вещества, состоящие из молекул больших размеров, большой молекулярной массы (порядка сотен, тысяч, миллионов и больше), называются *высокомолекулярными соединениями*. *Полимеры – высокомолекулярные соединения, которые характеризуются молекулярной массой от нескольких тысяч до многих миллионов*. Молекулы полимеров, называемые также макромолекулами, состоят из большого числа повторяющихся составных звеньев (группировок атомов). Вследствие большой молекулярной массы макромолекул полимеры приобретают некоторые специфические свойства. Они остаются практически неизменными при добавлении или удалении одного или нескольких составных звеньев.

Молекулы других веществ также могут включать определенное число составных звеньев, но при этом любое изменение числа таких звеньев приводит к изменению физических (иногда и химических) свойств вещества. Такие вещества выделены в отдельную группу химических соединений и называются *олигомерами*. Они занимают промежуточное положение между низкомолекулярными и высокомолекулярными соединениями. Обычно число составных звеньев в молекулах олигомеров не превышает 100. Исходные вещества, используемые для получения полимеров и олигомеров и образующие одно или несколько звеньев, называются *мономерами*.

Индивидуальные свойства полимера определяются размером его макромолекулы и её строением. Размер макромолекулы характеризуются числом повторения составных звеньев, называемых *степенью полимеризации*. Поэтому обобщённая формула макромолекулы полимера записывается указанием составного звена (СЗ) в скобках и степени полимеризации n :



Реакцию полимеризации можно представить как результат раскрытия двойных связей в множестве молекул непредельного соединения (в данном случае этилена) и последующего соединения этих молекул друг с другом в одну гигантскую макромолекулу.

Реакция поликонденсации – процесс образования полимера из низкомолекулярных соединений, содержащих две или несколько функциональных групп, сопровождающийся выделением за счёт этих групп таких веществ, как вода, аммиак, галогеноводород и т.п.; состав элементарного звена полимера в этом случае отличается от состава исходного мономера.

Органические полимеры. Это разнообразные материалы, обычно получаемые из доступного и дешевого сырья; на их основе получают пластические массы (*пластмассы*) – сложные композиции, в которые входят различные наполнители и добавки, придающие полимерам необходимый комплекс технических свойств, а также синтетические волокна.

К органическим полимерам относятся: полимеризационные смолы (полиэтилен, полипропилен, полистирол, поливинилхлорид, полиакрилаты, каучук), конденсационные смолы, фенолформальдегидные смолы, полиэфирные смолы (лавсан), полиамидные смолы (капрон, энант, анид).

Элементоорганические полимеры. Перечень элементоорганических полимеров непрерывно увеличивается. Широкую известность приобрели кремнийорганические полимеры: органосилоксаны (часто их называют силиконами), органосилазаны. Эти полимеры включают неорганический скелет, состоящий из силиксановых (SiOSi) и силазановых (SiNSi) группировок, обрамленных органическими группами.

Впервые полиорганосилоксаны были синтезированы К.А. Андриановым. Им были получены производные ортокремниевой кислоты $\text{Si}(\text{OH})_4$, в которой одна, две или три гидроксильные группы заменены углеводородными радикалами. При гидролизе образованных эфиров должны были получаться соответствующие гидроксилсодержащие соединения кремния, но они тотчас же конденсируются с отщеплением молекул воды и образованием поликонденсатов.

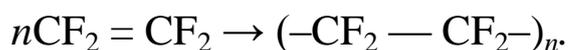
При небольшой степени конденсации (если молекулы содержат около десяти атомов кремния) получаются жидкости,

применяемые в качестве *смазочных масел*. К их ценным свойствам относятся незначительное изменение вязкости в широком интервале температур и химическая стойкость.

При более высокой степени конденсации получают *смолообразные вещества*, которые весьма стойки к нагреванию; они обладают также хорошими электроизоляционными свойствами и применяются для изоляции электропроводов там, где обычная изоляция ввиду высокой температуры может быстро разрушаться. На основе кремнийорганических смол получают каучукоподобные материалы, сохраняющие свою эластичность при температурах от -60 до $+200^{\circ}\text{C}$ и не разрушающиеся даже при 300°C .

Физиологическая инертность полиорганосилоксанов позволяет использовать их в медицине.

Политетрафторэтилен – полимер тетрафторэтилена



Политетрафторэтилен выпускается в виде пластмассы, называемой *тефлоном* или *фторопластом*. Весьма стоек по отношению к щелочам, концентрированным кислотам и другим реагентам. По химической стойкости превосходит золото и платину, негорюч, обладает высокими диэлектрическими свойствами. Применяется в химическом машиностроении, электротехнике.

Неорганические полимеры. Неорганических полимеров – множество. Отличительным и практически важным свойством многих неорганических полимеров является их термическая и химическая стойкость. Другой отличительной чертой многих неорганических полимеров является их твердость и хрупкость. Это обусловлено наличием пространственной кристаллической структуры и часто высокой долей ионной составляющей химической связи. Влияют и другие особенности природы химических связей углерода С – С и С – Н по отношению к химическим связям других элементов. Простые вещества многих элементов имеют полимерную структуру. К ним относятся металлы и часть неметаллов.

К неорганическим полимерам относятся многие представители бинарных соединений: карбиды, нитриды, бориды и др.

Самыми распространёнными сложными соединениями – неорганическими полимерами являются оксиды кремния, алюми-

ния и других металлов. Основу земной коры составляют силикаты и алюмосиликаты, на долю которых приходится в базальтовых породах около 50 и 16% (масс) соответственно.

Для элементов главной подгруппы VI группы (S, Se, Te) характерно образование линейных полимерных цепей: пластическая модификация из цепочек $\cdots - S - S - S - \cdots$, свёрнутых в спирали, что согласуется с ковалентностью атомов этих элементов. Для элементов главных подгрупп III–V групп полимеры могут быть линейными, плоской структуры и пространственными, что также согласуется с ковалентностями атомов.

Углеродные полимеры: древесный и каменный уголь, кокс, графит, алмаз.

Углеродные стёкла имеют зеркальную поверхность и отличаются химической инертностью, непроницаемостью для газов и жидкостей, повышенной твёрдостью и устойчивостью к резким скачкам температуры. Широкое распространение получили *углеродные волокна*.

В полимерных соединениях атомы могут соединяться ковалентными связями с образованием *пространственной решётки (координационные структуры), сеток (слоистые структуры) или цепей (волокнистые структуры)*.

К типичным представителям полимеров с *координационной структурой* относятся структуры алмаза (C) и цинковой обманки (ZnS). Обе структуры отличаются лишь тем, что в одной из них все позиции заняты атомами одного вида, а в другой – атомами двух видов. Для этих структур характерна тетраэдрическая координация всех атомов, что приводит к высокосимметричной и довольно плотной упаковке. По такому структурному типу кристаллизуются также карбид кремния, кремний, германий и серое олово. Трёхмерный каркас имеется также в различных модификациях диоксида кремния SiO₂ – кварце, тридимите, кристобалите. Наличие трёхмерного каркаса в структуре соединения с ковалентными связями легко объясняет их важнейшие свойства: высокую твёрдость, очень высокие температуры плавления и кипения, нерастворимость, как в неполярных, так и в полярных растворителях.

Другой важнейшей модификацией реализуется типичная *слоистая структура*. В каждом слое плоские шестиугольники из

атомов углерода объединены в плоские сетки, напоминающие соты. Между слоями относительно большое расстояние и слабая связь. Поэтому слоистые минералы легко расщепляются на чешуйки. К ним относятся слюда и тальк.

Со слоистой структурой некоторых силикатных минералов связано наличие у них ряда весьма ценных свойств. Так, способность глин к набуханию и их пластичность обусловлены тем, что между двойными слоями кремнекислородных колец могут внедряться молекулы воды. В слюдах отдельные слои связываются через катионы. Способность катионов калия (K^+) вытеснять из слюд другие катионы (Na^+, Ca^{2+}) приводит к накоплению калия, который может извлекаться растениями и использоваться при их росте, что немаловажно для сельского хозяйства.

Соединения с *цепочечной или волокнистой структурой* построены из длинных цепочек молекул, связанных между собой ван-дер-ваальсовыми силами. Появление сшивок между цепями придаёт полимерам новые свойства, в результате чего соответствующие минералы относятся к волокнистым. Эти соединения по своим свойствам в значительной степени приближаются к молекулярным веществам. К этой группе соединений относятся изополикислоты цепочечного строения и их анионы. Сходное строение имеют также асбестовидная модификация триоксида серы и шелковистые волокна сульфида кремния (неорганическое волокно).

Высокомолекулярные цепи содержатся в структурах многих органических природных и синтетических веществ, которые часто обладают весьма ценными свойствами (например, в целлюлозе, белках, каучуке, полиэтилене и перлоне).

13. ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ АНАЛИЗА

Управляемый технологический процесс невозможен без современных методов контроля, которые позволяют повысить качество продукции. В настоящее время существуют разнообразные и многочисленные методы анализа. Методы анализа делятся на химические, инструментальные (физические и физико-химические) и биологические.

Химические методы анализа основаны на химическом превращении анализируемого вещества в новое соединение, которое обладает характерными свойствами и позволяет установить наличие этого вещества или определить его количество.

Инструментальные методы анализа основаны на изучении физических свойств веществ или продуктов их реакции с помощью приборов. Эти методы анализа отличаются высокой чувствительностью и быстротой выполнения. Если химические методы анализа (например, гравиметрический) продолжаются несколько часов, а иногда и суток, то анализ вещества современными инструментальными методами обычно занимает несколько минут.

Сочетание различных инструментальных методов при анализе веществ приводит к возникновению новых «гибридных» методов. Сочетание хроматографии с фотометрией дает хроматофотометрию, существует хромато-масс-спектрометрия.

Из физико-химических методов анализа важное значение имеют: оптические (эмиссионная фотометрия пламени, атомно-абсорбционный, молекулярно-абсорбционный, люминесцентный, рефрактометрический, поляриметрический); электрохимические (потенциометрия, кондуктометрия, вольтамперометрия, амперометрическое титрование); хроматографические и радиометрические методы.

13.1. Оптические методы анализа

Эти методы анализа основаны на измерении эффектов взаимодействия электромагнитного излучения оптического диапазона с веществом, сопровождающихся излучением, поглощением или отражением лучистой энергии. К оптическому диапазону относят область электромагнитного излучения с длиной волн от 10 нм до 1000 мкм. Оптический диапазон подразделяют на ультрафиоле-

товую (10–400 нм), видимую (400–760 нм) и инфракрасную (760 нм–1000 мкм) области спектра. Деление спектра на ряд областей служит только для примерной оценки границ диапазонов.

Оптические методы анализа можно классифицировать по нескольким признакам. По типу взаимодействия электромагнитных волн с веществом делятся на *методы, основанные на измерении эффектов поляризации* – рефрактометрия, интерферометрия и поляриметрия, и *спектральные методы, основанные на поглощении, рассеянии или испускании электромагнитного излучения* – атомный и молекулярный спектральные анализы. Деление на атомный и молекулярный спектральный анализ принципиально, так как в методах атомной спектроскопии всегда имеют дело с узкими линейчатыми спектрами, в методах молекулярной спектроскопии – с широкополосными.

По типу взаимодействия электромагнитного излучения с веществом оптические методы можно классифицировать на *абсорбционные методы*, основанные на измерении поглощения веществом светового излучения. Различают *молекулярно-абсорбционные* и *атомно-абсорбционные методы анализа*, которые отличаются способами возбуждения вещества.

Методы, основанные на измерении интенсивности света, излучаемого веществом, называют *эмиссионными*. К *молекулярно-эмиссионным* относят флуориметрию, к *атомно-эмиссионным* – эмиссионный спектральный анализ, в том числе пламенную фотометрию. Деление анализа на эмиссионный и флуоресцентный объясняется различным способом возбуждения вещества. В эмиссионном анализе частицы вещества возбуждаются в источнике света (пламени, газовом разряде и т.д.), куда вводится анализируемая проба. Во флуоресцентном анализе частицы вещества возбуждаются квантами электромагнитного излучения, которое направляют на анализируемую пробу от внешнего источника.

В молекулярном анализе используют также методы, основанные на измерении эффектов поляризации (рефрактометрия, интерферометрия и поляриметрия), и методы, основанные на измерении интенсивности света, рассеянного или пропущенного суспензией вещества (фотонейлометрия, фототурбидиметрия).

По способу регистрации спектров различают оптические методы анализа *визуальные*, когда спектры наблюдают в видимой

области визуально или с помощью спектроскопов; *фотографические*, когда используют фотографическую пластинку или пленку для регистрации спектра; *фотоэлектрические*, когда используют фотоэлементы, фотоумножители и фотосопротивления.

Взаимодействие электромагнитного излучения с веществом можно рассматривать и как процесс возникновения аналитических сигналов, которые содержат информацию о свойствах исследуемого вещества. Частота сигнала отражает специфические свойства вещества, связанные с его строением, что дает возможность выполнять *качественный* анализ. Интенсивность сигнала связана с *количеством* анализируемого вещества.

Выполняя качественный атомный анализ, определяют элементы, входящие в состав анализируемой пробы. Молекулярный анализ позволяет установить природу индивидуального соединения, расшифровать структуру его молекул, определить, какие вещества входят в состав исследуемой смеси.

Концентрацию компонентов в исследуемом образце устанавливают количественным анализом. По способу выполнения количественные методы подразделяются на *прямые* и *косвенные*.

В прямых методах снимают зависимость аналитического сигнала (показателя преломления, интенсивности поглощения, пропускания, излучения и т.д.) от концентрации. В косвенных оптических методах используют титрование и измеряемый аналитический сигнал применяют для определения объема в конечной точке титрования. Прямые методы анализа подразделяют на метод градуировочного графика, сравнения (стандартов, эталонов), добавок, расчетный метод, метод ограничивающих растворов.

В косвенных оптических методах анализа в процессе титрования происходит изменение концентраций реагирующих веществ, что сопровождается изменением оптического свойства, связанного с составом раствора. На основании полученных данных строят кривую титрования, форма которой зависит от типа протекающей реакции, природы реагирующих веществ, закономерности изменения измеряемой величины.

В видимой области спектра форма кривой титрования зависит от того, когда появилась окраска раствора (до точки эквивалентности или после неё) и как изменялась её интенсивность в процессе титрования. Кривые титрования имеют вид нескольких

прямых с точкой перегиба в конце титрования каждого компонента. Объем в конечной точке титрования находят на пересечении касательных, проведенных к различным участкам кривой титрования.

Происхождение спектров. Современное учение о спектрах электромагнитного излучения базируется на квантовой теории, согласно которой атомная или молекулярная системы являются устойчивыми лишь в определенных стационарных состояниях, соответствующих некоторой дискретной или непрерывной последовательности значений энергии E . Изменение этой энергии связано со скачкообразным переходом системы из одного стационарного состояния в другое. При этом происходит либо поглощение, либо испускание кванта электромагнитного излучения. Условно энергетические состояния атомов и молекул обозначают в виде горизонтальных прямых – энергетических уровней (рис. 13.1).

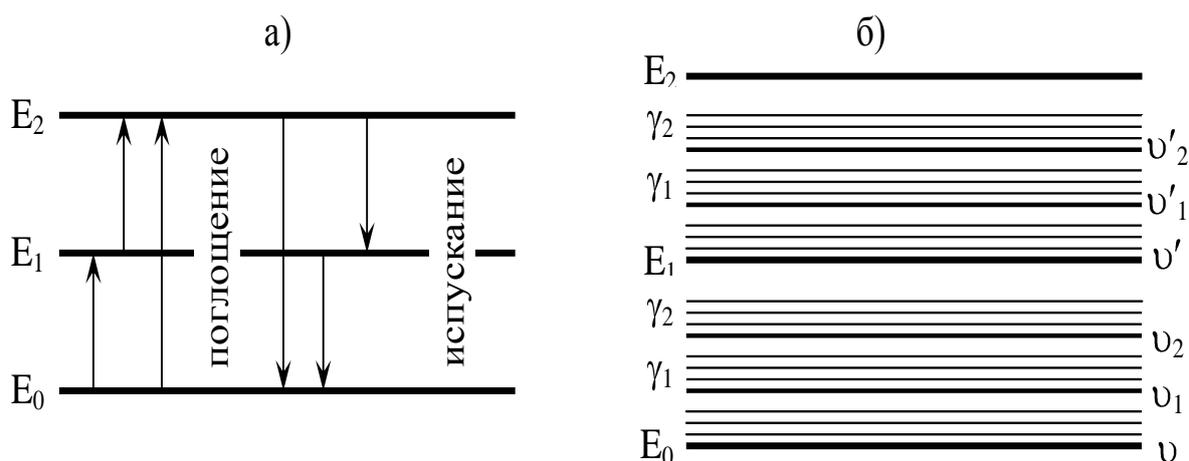


Рис. 13. 1. Схема энергетических уровней и электронных переходов в атомах (а) и молекулах (б); E – электронные уровни; ν – колебательные уровни; γ – вращательные уровни

Частицы (атомы и молекулы), обладающие минимальным запасом внутренней энергии E_0 называют *невозбужденными*, а состояние, в котором они находятся – *нормальным* или *основным*. Путем внешнего воздействия частицам можно сообщить дополнительную энергию, поглотив которую, они переходят в возбужденное состояние с большим запасом энергии E_1 , E_2 ... Процесс поглощения энергии частицами вещества обозначают стрелками вверх, а процесс испускания – вниз.

Частота испускаемого или поглощаемого излучения определяется разностью энергии между орбиталями. Вещество состоит из множества одинаковых атомов, способных переходить на разные энергетические уровни, испуская или поглощая фотоны разных частот. Совокупность всех фотонов одной и той же частоты составляет спектральную линию. Совокупность всех спектральных линий называют абсорбционным (при поглощении) или эмиссионным (при испускании) спектром.

Внутренняя энергия атомов и молекул изменяется скачкообразно (дискретно). Для атома каждого элемента, молекул каждого вещества существует свой прерывный ряд энергетических состояний, поэтому они могут испускать и поглощать энергию только строго определенными порциями и имеют свой *характеристический спектр*.

Энергетическое состояние атома определяется в основном энергией электронных уровней (рис. 13.1, а). Каждому возможному переходу электронов между уровнями энергий соответствует спектральная линия, характеризующаяся определенной частотой и длиной волны. Поскольку разность энергий электронных уровней достаточно велика, атомный спектр состоит из отдельных спектральных линий. Наиболее вероятны переходы с первого возбужденного уровня E_1 на основной E_0 ; соответствующие им спектральные линии называются *резонансными*. Эти линии обладают наибольшей интенсивностью и их чаще используют в практике количественного анализа.

Энергетическое состояние молекулы сложнее, чем у атомов. Наряду с движением электронов происходит колебание самих атомов и вращение молекул как целого. Поэтому в любом стационарном состоянии энергия молекул складывается из электронной, колебательной и вращательной энергий. Так же, как и атом, молекула может существовать только в определенных энергетических состояниях, называемых энергетическими уровнями. Каждому электронному состоянию отвечают колебательные уровни, а каждому колебательному – вращательные уровни (рис. 13.1, б).

Переход электрона с одной орбитали на другую обязательно сопровождается изменением колебательного и вращательного состояний. Число энергетических состояний молекул велико и

энергии отдельных переходов бывают настолько близки, что распределить их невозможно. Поэтому в молекулярных спектрах спектральные линии с близкими частотами смещаются в одну *полосу поглощения*. Совокупность полос поглощения и излучения данного вещества называют его спектром.

Таким образом, в отличие от атомных спектров, состоящих из отдельных линий, молекулярные спектры состоят из отдельных полос. Характер поглощения или излучения (спектра) зависит от природы вещества, на этом основан качественный анализ. Для количественных измерений используют зависимость интенсивности светопоглощения от концентрации.

Атомный спектральный анализ. Анализ основан на получении и изучении спектров излучения (эмиссии) или поглощения (абсорбции). Абсорбционные спектры проще эмиссионных, так как в них наблюдаются в основном резонансные линии. Оптические характеристические спектры наблюдаются, когда исследуемое вещество атомизировано и имеет малую плотность. Атомизацию проводят в высокотемпературных условиях; пламени горелки, электрической дуги, высоковольтной искры, высокочастотной плазмы, лазера.

Эмиссионная фотометрия пламени основана на измерении интенсивности излучения атомов, возбуждаемых нагреванием вещества в пламени. Интенсивность излучения I пропорциональна концентрации ионов в растворе: $I = k \cdot C$. Задача определения состоит в выделении характерного для данного элемента излучения и измерения его интенсивности. Осуществляется это с помощью специального прибора – пламенного фотометра, регистрирующего с помощью светофильтров излучения в определенной области спектра. Этот метод применяется для определения щелочных (калия, натрия), щелочноземельных (магния, кальция, стронция, бария) металлов, реже марганца и меди.

Атомно-абсорбционная спектроскопия основана на поглощении излучения свободными (невозбужденными) атомами. В этом методе применяют атомизаторы различных видов: пламя, электротермические атомизаторы, тлеющий разряд, лазер. В качестве источника света применяют источники, излучающие узкие полосы спектра: лампы с полым катодом, лампы с газовым раз-

рядом низкого давления, безэлектродные радиочастотные лампы. При прохождении через пламя горелки спектр лампы ослабляется на определенную величину, по которой судят о количестве определяемого элемента. Недостатком метода является трудность осуществления многоэлементного анализа, так как для каждого элемента нужен свой источник света.

Молекулярный спектральный анализ. В основе метода лежит избирательное поглощение или излучение света вещества: при некоторых длинах волн электромагнитного излучения светопоглощение происходит интенсивно, так как энергия квантов равна энергии возбуждения молекулы.

Молекулярно-абсорбционные методы анализа основаны на измерении поглощения молекулами вещества электромагнитного излучения оптического диапазона. В зависимости от способа измерений, ширины полосы измеряемого излучения различают следующие молекулярно-абсорбционные методы:

- 1). *колориметрия* – сравнение окраски анализируемого и стандартного растворов проводят визуальным способом, пропуская через исследуемый раствор полихроматический свет;
- 2). *фотоколориметрический метод* – основан на измерении поглощения анализируемым веществом не строго монохроматического видимого диапазона светопотока, интенсивность которого измеряют с помощью фотоэлемента;
- 3). *спектрофотометрия* – изучает поглощение анализируемым веществом света с определенной длиной волны, т.е. монохроматического излучения.

В зависимости от области оптического диапазона длин волн различают анализ в ультрафиолетовой, видимой и инфракрасной областях спектра. Возникновение спектров поглощения в УФ- и видимой областях спектра объясняется способностью электронов поглощать кванты света и переходить на более высокие энергетические уровни, поэтому такие спектры называют *электронными*. В ИК-области кванты света поглощают отдельные функциональные группы, атомы которых при этом изменяют энергетические уровни своих колебательных и вращательных движений, поэтому ИК-спектры называют *молекулярными*.

Люминесцентный метод анализа. Люминесценция – способность к самостоятельному свечению, возникающему под действием ультрафиолетовых лучей, рентгеновских или радиоактивных лучей (фотолюминесценция, рентгенолюминесценция, радиолюминесценция). Свечение может прекращаться сразу при исчезновении возбуждения – *флуоресценция*, или продолжаться определенное время после прекращения возбуждающего воздействия – *фосфоресценция*. В основном используют явление флуоресценции. Качественный флуоресцентный анализ заключается в изучении спектральных характеристик флуоресценции (спектров излучения), количественный анализ основан на прямой зависимости интенсивности люминесценции $I_{\text{л}}$ от концентрации при $C < 10^{-5}$ моль/дм³.

Для измерения флуоресценции используют спектрофлуориметры и флуориметры. Свет от источника возбуждения через светофильтры попадает на кювету с раствором, испускаемое излучение проходит через вторичный светофильтр, фотоэлемент, где преобразуется в фототок, величина которого тем больше, чем больше концентрация раствора.

Нефелометрия – основана на измерении интенсивности света, рассеянного суспензией частиц, находящихся в кювете. При пропускании света через кювету, часть его поглощается, часть отражается, и значительная часть рассеивается во всех направлениях. Нефелометрическое определение состоит в сравнении светорассеяния анализируемой суспензии с аналогичным показателем стандартного раствора. Интенсивность рассеянного света связана с размерами и количеством частиц или количеством вещества, находящегося в частицах. С помощью нефелометрии измеряют концентрацию веществ, не растворимых в воде, но образующих стойкие суспензии.

Турбидиметрия – основана на измерении количества света, поглощаемого неокрашенными суспензиями. При турбидиметрических определениях поглощение света суспензией измеряют подобно тому, как это делают в случае колориметрирования окрашенных растворов.

Рефрактометрический анализ основан на измерении зависимости коэффициента преломления от качественного и количе-

ственного состава исследуемой системы. Преломлением, или рефракцией, называется изменение прямолинейного распространения света при переходе из одной прозрачной среды в другую.

Согласно закону преломления для сред, оптически однородных, отношение синусов угла падения и преломления – величина постоянная и называется показателем, или коэффициентом, преломления. Коэффициент преломления определяется природой вещества, его химическим строением и зависит от длины волны, температуры, плотности, концентрации.

Показатель преломления чаще измеряют при длине волны 589,3 нм (желтая линия D в спектре натрия) и обозначается n_D^{20} . Величину показателя преломления измеряют приборами рефрактометрами. Измерив показатель преломления и плотность чистого растворителя, раствора и растворенного вещества, рассчитывают состав раствора.

Поляриметрический метод анализа основан на измерении угла вращения плоскости поляризации луча света, прошедшего через оптически активную среду. Некоторые вещества в растворе способны вращать плоскость поляризации поляризованного света и называются оптически активными. Величина угла вращения плоскости поляризации прямо пропорциональна концентрации оптически активного вещества в растворе. Эту зависимость используют для количественного анализа. Для измерения оптической активности используют поляриметры.

13.2. Электрохимические методы анализа

Электрохимические методы анализа основаны на изучении процессов, протекающих на поверхности электрода или в приэлектродном пространстве. *Аналитический сигнал* – электрический параметр (потенциал, сила тока, сопротивление), который зависит от концентрации определяемого вещества. Различают прямые и косвенные методы. В прямых – используют зависимость силы тока от концентрации определяемого компонента; в косвенных – силу тока (потенциала) измеряют для нахождения конечной точки титрования (точки эквивалентности), определяемого компонента *титрантом*.

Таблица 13.1. – Классификация электрохимических методов анализа

Метод	Измеряемый параметр	Условия измерения
Потенциометрия	Потенциал E, В	I = 0
Кондуктометрия Высокочастотная кондуктометрия	Удельная электропроводность χ , См · см ⁻¹	I ~ 1000 Гц, I ~ 5–50 МГц
Электрогравиметрия	Масса m, г	I = const или E = const
Кулонометрия	Количество электричества Q, Кл	I = const или E = const
Вольтамперометрия	Сила тока I, мкА	I = f(E _{налож})

Потенциометрия основана на определении зависимости между равновесным электродным потенциалом (E) и активностью (a) или концентрацией (C) компонентов. Зависимость равновесного потенциала электрода от активности ионов выражается уравнением Нернста:

$$E = E^{\circ} + \frac{RT}{nF} \cdot \ln \frac{a_{\text{ox}}}{a_{\text{red}}},$$

где E^o – стандартный потенциал, В; R – универсальная газовая постоянная, равная 8,313 Дж/(моль · К); T – абсолютная температура, К; F – число Фарадея, F = 96500 Кл; n – число электронов, участвующих в электродной реакции; a_{ox}, a_{red} – активности окисленной и восстановленной форм. На практике используют концентрации (C), а не активности (a), между которыми существует зависимость a = $\gamma \cdot C$, где γ – коэффициент активности.

О концентрации определяемых ионов в растворе судят по потенциалу *индикаторного электрода* (электрод, реагирующий на концентрацию определяемых ионов). Величину потенциала этого электрода определяют, сравнивая с потенциалом другого электрода – *электрода сравнения* (электрод с постоянным потенциалом, не чувствительный к ионам раствора).

Кондуктометрия. Метод основан на том, что при определенной температуре электрическая проводимость раствора пропорциональна концентрации электролита. На практике *используют метод градуировочного графика*. Для его построения изме-

ряют электропроводность раствора при нескольких концентрациях электролита. Определяют электропроводность анализируемого раствора и по градуировочному графику находят концентрацию электролита.

Электрогравиметрия. Анализ основан на использовании процесса электролиза, в результате которого определяемое вещество выделяется на одном из электродов в виде осадка, по массе которого рассчитывается исходная концентрация вещества. Электролиз при постоянной силе тока применим для определения ионов металлов с положительным значением стандартного электродного потенциала. Электролиз при постоянном потенциале катода высокоселективен для определения двух- и трехзарядных ионов металлов.

Кулонометрия – группа методов, основанных на измерении количества электричества, необходимого для электрохимического превращения определяемого вещества. Кулонометрический анализ основан на явлении электролиза. *Прямая кулонометрия* основана на поддержании постоянства потенциала рабочего электрода на протяжении всего электрохимического процесса. Прямая кулонометрия применяется для определения любых электрохимически активных веществ: катионов металлов, анионов, которые могут давать малорастворимые соединения (галогениды), органических соединений. *Кулонометрическое титрование* отличается от прямой кулонометрии тем, что титрант образуется в электрохимической ячейке из добавленных в неё веществ. Титрование проводят при постоянной силе тока. Для определения точки эквивалентности используют различные способы: визуальный, индикаторный, инструментальный (рН-метрия, амперометрия, спектрофотометрия).

Вольтамперометрия основана на изучении поляризационных или вольтамперометрических кривых (зависимостей силы тока от напряжения). Электролиз проводят с использованием легко поляризуемого электрода с небольшой поверхностью. Вольтамперометрический анализ используют для анализа неорганических и органических веществ, способных к электрохимическим превращениям.

Полярография. При анализе испытуемый раствор подвергают электролизу в ячейке прибора – полярографа. Полярограф ав-

томатически записывает вольт-амперную кривую, показывающую изменение силы диффузного тока с повышением напряжения. По характеру кривой судят о присутствии тех или иных катионов в растворе и об их количественном содержании. Полярграфию применяют также для определения конечных точек при титровании. С помощью полярграфии в технических образцах определяют примеси металлов порядка 0,001% с точностью до 1%.

13.3 Хроматографические методы анализа

Хроматографический метод – физико-химический метод разделения компонентов сложных смесей газов, паров, жидкостей или растворенных веществ, основанный на использовании сорбционных процессов в динамических условиях. В простейшем виде эти условия осуществляются при прохождении раствора, содержащего растворенные вещества, через колонку со слоем сорбента. Вследствие различной сорбируемости компонентов смеси происходит их разделение по длине колонки за счет многократного повторения сорбции, десорбции и других процессов.

Принцип

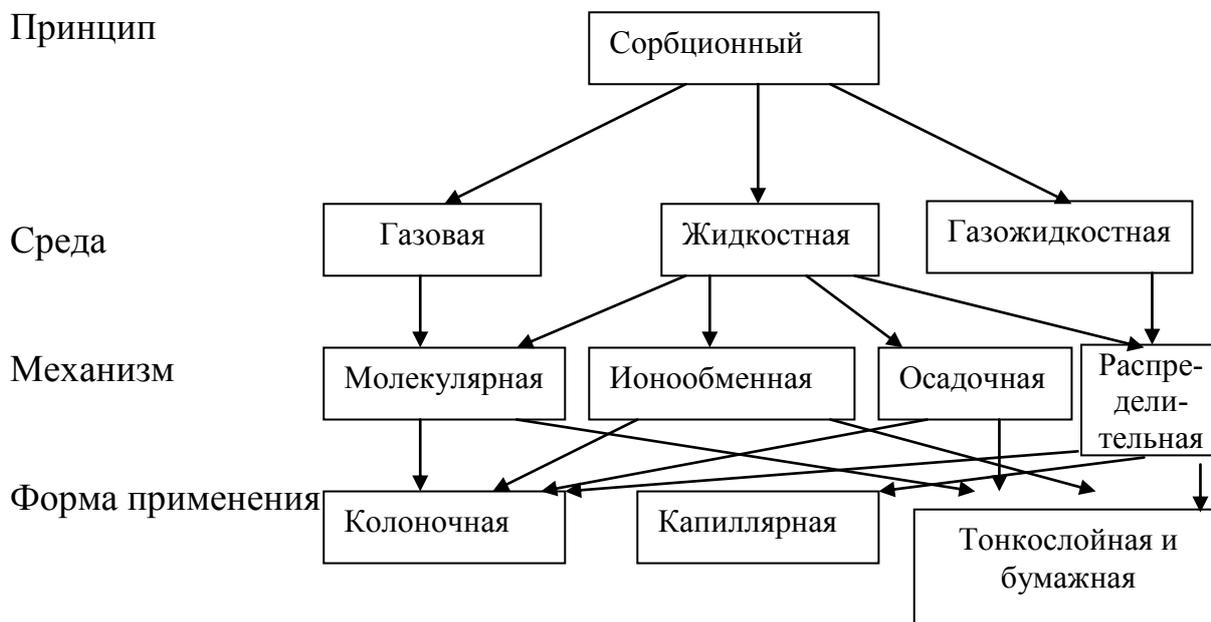


Рис. 13.2. Классификация хроматографических методов

В молекулярной хроматографии разделение осуществляется за счет молекулярных сил взаимодействия на границе твердой и жидкой фаз. Эти силы возникают между молекулами на поверхности сорбента и молекулами, растворенными в проходящей через колонку жидкости или газовой смеси. При этом на поверхно-

сти твердой фазы происходит сорбционный процесс при участии сил межмолекулярного (лондоновского) притяжения, дипольного взаимодействия и поляризационных. При наличии в смеси веществ с различными сорбционными взаимодействиями процесс будет протекать с разделением смеси на хроматографический колонке. Такая хроматография называется *адсорбционной*.

Силы взаимодействия могут возникать и при контакте двух несмешивающихся жидких фаз. В практике обычно одна из жидких фаз закрепляется на поверхности твердого носителя, то есть становится неподвижной. Вторая жидкая фаза подвижна. Распределение веществ происходит между этими фазами. Сам метод носит название *распределительной хроматографии*. Скорость перемещения разделяемых веществ вдоль колонки определяется значениями их коэффициентов распределения.

К молекулярной относится и *газовая хроматография*. Она включает все методы, в которых одна фаза твердая, другая – газообразная. Обычно стационарная фаза – твердый сорбент, а подвижная – смесь газов. В случае газожидкостной хроматографии жидкая фаза находится на твердом носителе, а в качестве подвижной фазы выступает инертный газ с малой концентрацией исследуемого вещества. Образование хроматограмм происходит вследствие различия коэффициентов распределения веществ между неподвижной жидкой и подвижной газообразной фазами.

Важнейшие сорбенты адсорбционной хроматографии: карбонат кальция, оксид алюминия, силикагель, активированный уголь, инсулин, сахароза, крахмал, целлюлоза. В качестве растворителей используются пентан, гексан, петролейный эфир, бензин, бензол, хлороформ, четыреххлористый углерод, хлорбензол, фенолы и т.д.

Распределительная хроматография на колонке основана на распределении вещества между двумя жидкими фазами, одна из которых стационарная, а другая подвижная. Анализируемая смесь вносится в виде раствора в подвижном растворителе в колонку. Затем колонка промывается чистым растворителем. При этом скорость движения компонентов по колонке тем больше, чем ниже коэффициент распределения (K_D):

$$K_D = \frac{C_H}{C_H}, \quad (13.1)$$

где C_H – молярная концентрация определяемого вещества в неподвижной фазе; C_H – молярная концентрация определяемого вещества в подвижной фазе. Коэффициент распределения зависит от природы вещества и растворителя и температуры.

Можно показать, что между коэффициентом распределения и величиной объемов подвижного (V_H) и неподвижного (V_H) растворителей, приходящихся на единицу объема колонки, существует зависимость

$$K_D = \frac{V_H}{V_H} \left(\frac{1}{R} - 1 \right), \quad (13.2)$$

где R – величина смещения зоны на единицу объема подвижного растворителя (при $R = 1$ вещество не задерживается на колонке, а движется с подвижным растворителем).

Величина смещения зоны на единицу объема подвижного растворителя определяется по формуле

$$R = \frac{A}{A_H + K_D A_H}, \quad (13.3)$$

где A – площадь поперечного сечения колонки;

$$A = A_i + A_H + A_H,$$

где A_i – площадь поперечного сечения носителя (инертного твердого вещества); A_H – площадь поперечного сечения подвижной фазы; A_H – площадь поперечного сечения неподвижной фазы.

В *бумажной хроматографии* капля исследуемого вещества наносится на бумагу и этот конец бумаги помещается в растворитель, который под действием капиллярных сил поднимается вверх. Когда растворитель подойдет к месту нанесения смеси веществ, происходит распределение отдельных компонентов между подвижной и неподвижной фазами, основанное на различии их коэффициентов распределения. При этом за счет многократного повторения акта распределения между двумя фазами образуются отдельные зоны (пятна) индивидуальных веществ. Перемещение полосы растворенного вещества описывается величиной R_f :

$$R_f = \frac{\text{Скорость движения зоны}}{\text{Скорость движения фронта растворителя}}. \quad (13.4)$$

Это уравнение преобразуется к виду

$$R_f = \frac{RA_{\Pi}}{A} = \frac{A_{\Pi}}{A_{\Pi} + K_D \cdot A_{\text{H}}}, \quad (13.5)$$

тогда

$$K_D = \frac{A_{\Pi}}{A_{\text{H}}} \left(\frac{1}{R_f} - 1 \right). \quad (13.6)$$

Это уравнение позволяет определить K_D при известных R_f и соотношении A_{Π}/A_{H} , которое принимают равным отношению объемов растворителя и водной фазы в полоске бумаги. Экспериментально его можно найти, зная вес бумажной полосы до хроматографирования с учетом содержания воды в ней и вес после хроматографирования. R_f можно определить экспериментально (рис. 13.3):

$$R_f = l/L, \quad (13.7)$$

где l – расстояние, пройденное веществом; L – расстояние, пройденное растворителем.

Разделение двух веществ с R_f и R_f'' практически возможно, если $R_f' > R_f''$ и $R_f' - R_f'' > 0,1$.

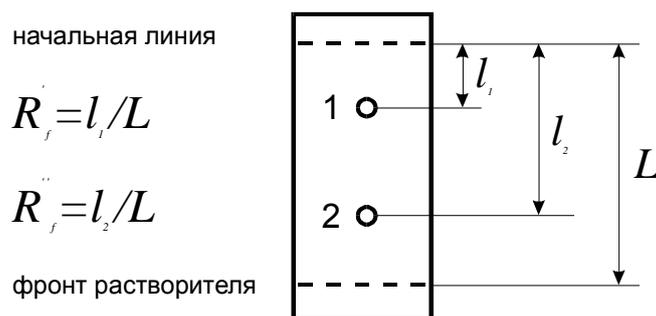


Рис. 13.3. Схема разделения двух ионов на бумаге и экспериментальное определение R_f

В любом методе бумажной хроматографии разделение проводят в герметически закрытых камерах, атмосфера которых насыщена парами используемого растворителя. Существуют разные методы получения бумажных хроматограмм.

Качественный анализ неорганических веществ проводят по характерной окраске зон. В случае если зоны невидимы, их проявляют специфическими реагентами.

Другой способ основан на измерении R_f для каждого исследуемого вещества в определенном растворителе.

В бумажной хроматографии возможно количественное определение веществ. В качестве носителя используется специальная хроматографическая бумага. Основные растворители – спирты, простые эфиры, кетоны, эфиры органических кислот, органические основания, трибутилфосфат, хлороформ. Как правило, их насыщают водой, минеральными или органическими кислотами.

Тонкослойная хроматография. Для хроматографии в тонком слое используются различные сорбенты: оксид алюминия, силикагель, ионообменные смолы. Перемещение жидкости в слоях происходит так же, как в колоночной хроматографии. Это позволяет использовать принципы адсорбционной, распределительной и ионообменной хроматографии. В методе используется величина R_f , которая определяется как в бумажной хроматографии. Она зависит от активности и качества сорбента, толщины слоя носителя, качества и природы растворителя, количества нанесенного вещества и способа работы. Для идентификации веществ определяют R_f для исследуемого вещества и свидетеля, которые наносят на эту же пластинку вместе с исследуемой смесью веществ. Положение пятен на хроматограмме выражают в виде отношения

$$R_s = \frac{R_{fu}}{R_{fe}}, \quad (13.8)$$

где R_{fu} – величина, характеризующая положение пятна исследуемого вещества; R_{fe} – величина, характеризующая положение пятна-свидетеля.

Ионообменная хроматография – разделение веществ, основанное на обратимом обмене ионов, содержащихся в растворе, на ионы, входящие в состав ионообменника. Образование хроматограмм при этом происходит за счет различной способности к обмену ионов хроматографируемого раствора.

Осадочная хроматография – распределение веществ вследствие образования малорастворимых осадков в определенном по-

рядке, который обуславливается их растворимостью. По мере фильтрации раствора через осадочно-хроматографическую колонку, содержащую осадитель, многократно повторяются элементарные процессы образования и растворения осадков, что обеспечивает разделение веществ. Растворимость осадков и произведение растворимости, как характеристика этого свойства осадков, выступают как основной закон осадочной хроматографии. Возможность повторения элементарного процесса обеспечивается закреплением осадков в месте их образования, в противном случае осадки будут сползать вниз и хроматограмма не образуется.

Контрольные вопросы и задачи

1. На каких явлениях основаны оптические методы анализа?
2. Сущность метода эмиссионной фотометрии пламени.
3. На измерении какой величины основан атомно-адсорбционный анализ?
4. Какие величины используются для качественного и количественного анализа в спектрофотометрии?
5. На измерении какой величины основан люминесцентный метод анализа?
6. На чем основан качественный анализ в флуориметрии?
7. Почему происходит преломление светового луча на границе раздела сред?
8. Какие вещества называются оптически активными и на чем основан их анализ?
9. На чем основаны потенциметрические методы анализа (прямые и косвенные)?
10. На измерении какой величины основан кондуктометрический метод анализа?
11. В чем сущность высокочастотного титрования?
12. На использовании какого электрохимического явления основан метод вольтамперометрии?
13. Чем определяется вид кривой амперометрического титрования?
14. Какие методы анализа относятся к хроматографическим и как они классифицируются?

ГЛОССАРИЙ ТЕРМИНОВ

Акцептор. Атом, предоставляющий свободную орбиталь при образовании ковалентной связи по донорно-акцепторному механизму.

Анионы. Отрицательно заряженные ионы.

Анод. Электрод, на котором происходит процесс окисления, т. е. отдачи электронов атомом или ионом в электрохимической реакции.

Атом. Сложная электронейтральная структура, состоящая из положительно заряженного ядра и отрицательно заряженных электронов, расположенных в пространстве вне ядра.

Атомная электронная орбиталь. Состояние электрона в атоме, характеризующееся определенными значениями квантовых чисел.

Атмосферная коррозия. Коррозия во влажном воздухе при комнатной температуре.

Аэрация. Омывание воздухом, кислородом.

Валентность атома. Число химических связей, которое данный атом образует с другими атомами.

Валентная схема. Комбинация двухэлектронных двухцентровых связей, отражающая электронную структуру молекулы в методе валентных схем (ковалентная связь).

Вещество. Одна из форм существования материи.

Внутренняя энергия. Это энергия, скрытая в веществах и освобождающаяся при химических реакциях или физических превращениях.

Водородный показатель. Отрицательный десятичный логарифм концентрации ионов водорода в растворе.

Водородная связь. Связь между атомом водорода одной молекулы и сильно электроотрицательным атомом (фтором, кислородом, хлором и др.) другой молекулы.

Восстановление. Процесс присоединения электронов атомом или ионом в окислительно-восстановительных реакциях.

Восстановитель. Вещество, атомы или ионы которого принимают электроны.

Газовая коррозия. Коррозия в газах и парах без конденсации влаги на поверхности металлов, обычно наблюдается при высоких температурах.

Гальванический элемент. Устройство, в котором за счет протекания окислительно-восстановительной реакции создается разность потенциалов, и энергия химической реакции превращается в электрическую.

Гидролиз соли. Ионообменное взаимодействие ионов соли с ионами молекулы воды.

Главное квантовое число (n). Определяет возможные энергетические состояния электрона в атоме, его численные значения соответствуют номеру периода, в котором находится рассматриваемый атом.

Деполаризация. Процесс устранения поляризации электродов при электрохимических реакциях.

Донор. Атом, предоставляющий пару электронов при образовании ковалентной связи по донорно-акцепторному механизму.

Жаропрочность. Свойство конструкционного материала сохранять высокую механическую прочность при заметном повышении температуры.

Жаростойкость. Стойкость по отношению к газовой коррозии при высоких температурах.

Изобарный процесс. Процесс, протекающий при постоянном давлении.

Изотопы. Атомы одного и того же элемента, имеющие одинаковый заряд ядра, но различные массы из-за разного количества нейтронов в ядре.

Изохорный процесс. Процесс, протекающий при постоянном объеме.

Ингибиторы. Вещества, замедляющие скорость коррозии (нитрит натрия, хромат и дихромат калия, фосфат натрия, высокомолекулярные соединения и др.).

Ионы. Заряженные частицы, на которые распадаются молекулы электролита при его диссоциации.

Ионная связь. Связь в молекуле, осуществляемая за счет электростатического притяжения разноименно заряженных ионов. Является крайним случаем очень полярной ковалентной связи.

Катод. Электрод, на котором протекает процесс восстановления, присоединения электронов атомом или ионом в электрохимическом процессе.

Катодная защита. Защищаемая деталь или конструкция присоединяется к отрицательному полюсу источника постоянной электрической энергии и становится катодом. В качестве анода используются куски металлолома, которые окисляются и разрушаются, защищая конструкцию.

Квант. Отдельная порция энергии, испускаемая или поглощаемая электронами при переходе с одного энергетического уровня на другой.

Квантовые числа. Величины, характеризующие состояние электрона в атоме.

Ковалентная связь. Двухэлектронная, двухцентровая связь между атомами в молекуле, образующаяся за счет общих электронных пар и перекрывания электронных облаков.

Комплексообразователь. Центральный атом или ион в комплексном соединении. Входит в состав комплексного иона.

Контактная коррозия. Коррозия при контакте двух металлов с разными электродными потенциалами в среде электролита. В этом случае на поверхности металла образуется множество микрогальванопар и возникает электрический ток.

Концентрация. Содержание растворенного вещества в единице объема.

Коррозия металлов. Самопроизвольное разрушение металлов, происходящее под химическим воздействием окружающей среды.

Легирование. Введение в состав сплава компонентов, вызывающих пассивирование металла. В качестве таких компонентов применяют хром, никель, вольфрам.

Лиганды. Молекулы или ионы, расположенные около комплексообразователя в комплексном ионе.

Магнитное квантовое число (m). Определяет ориентацию электронных облаков в пространстве. Оно принимает целочисленные значения в пределах от $(-l)$ до $(+l)$.

Материя. Объективная реальность, существующая независимо от нашего сознания.

Местная коррозия. Локализация процесса окисления, приводит к разрушению металла на отдельных участках.

Микрогальванопары. Возникают на поверхности металла или сплава в результате наличия примесей, дефектов кристаллической структуры, различной механической и термической обработки. Разрушение металла сопровождается возникновением в системе электрического тока.

Молекула. Мельчайшая частица вещества, обладающая его химическими свойствами.

Моль. Количество вещества.

Нейтрон. Элементарная частица с массой 1,00867, не имеющая электрического заряда. Нейтроны являются составной частью ядра атома.

Окисление. Процесс отдачи электронов атомом или ионом в окислительно-восстановительной реакции.

Окислитель. Вещество, атомы или ионы которого принимают электроны в окислительно-восстановительных реакциях.

Орбитальное квантовое число (l). Определяет энергию электрона на энергетическом подуровне и форму электронного облака. Для данного значения главного квантового числа n орбитальное квантовое число l принимает значения от 0 до $(n - 1)$, т.е. число подуровней на энергетическом уровне равно n , что соответствует номеру периода в периодической системе элементов.

Период полураспада. Промежуток времени, в течение которого разлагается половина первоначального количества радиоактивного элемента.

Позитрон. Элементарная частица с массой, равной массе электрона, и положительным зарядом, равным заряду электрона по абсолютной величине. Позитрон возникает в реакции превращения протона в нейтрон.

Принцип Паули. Положение, запрещающее присутствие в атоме двух электронов с одинаковыми значениями всех четырех квантовых чисел. Следствием из принципа Паули является наличие на одной орбитали не более двух электронов.

Правила Клечковского. Два положения, позволяющие определить порядок заполнения электронами энергетических уровней и подуровней в атоме.

Правило Гунда. Определяет такой порядок заполнения электронами орбиталей в пределах подуровня, при котором абсолютное значение суммарного спина атома максимально.

Протон. Элементарная частица с массой 1,00728 и положительным зарядом, равным по абсолютной величине заряду электрона. Протон является составной частью ядра атома.

Протекторная защита. Защита металла от коррозии путем присоединения к защищаемой конструкции более активного металла (металлический лом), т.е. с более отрицательным значением электродного потенциала.

Радиоактивность. Самопроизвольное превращение неустойчивого изотопа одного химического элемента в изотоп другого элемента, сопровождающееся испусканием элементарных частиц или ядер.

Спин. Квантованная величина, связанная с собственным угловым моментом вращения электрона вокруг своей оси. Обозначается буквой m_s , принимает значения $+1/2$ или $-1/2$.

Сродство к электрону. Энергия, выделяющаяся при присоединении электрона к нейтральному атому.

Стандартные условия. Процессы, протекающие при постоянном давлении 101,3 кПа (1 атм) и температуре 298 К (25 °С).

Степень окисления. Условный заряд атома или иона в соединении.

Термохимия. Раздел химии, изучающий энергетические процессы реакции (выделение или поглощение тепла, выделение света, звука, электричества и др.).

Тепловой эффект реакции. Выделение или поглощение тепла в ходе химической реакции.

Химия. Наука о веществах, их строении, свойствах и взаимных превращениях.

Химический элемент. Вид атомов с одинаковым зарядом ядра.

Химическая коррозия. Коррозия в средах, не проводящих электрический ток.

Эквивалент. Количество вещества, эквивалентное 1 иону водорода в обменных реакциях и 1 электрону в окислительно-восстановительных.

Экзотермическая реакция. Реакция, которая протекает с выделением тепла.

Электрон. Элементарная частица, обладающая зарядом $1,602 \cdot 10^{-19}$ Кл, массой $9,1095 \cdot 10^{-28}$ г.

Электродный потенциал металла. Скачок потенциала, возникающий на границе раздела фаз металл – раствор.

Электрохимия. Раздел химии, изучающий процессы, которые либо сопровождаются возникновением электрического тока, либо вызваны электрическим током.

Электролиз. Совокупность процессов, происходящих при прохождении постоянного электрического тока через электрохимическую систему, состоящую из двух электродов и раствора или расплава электролита.

Электролит. Вещество, молекулы которого распадаются на ионы.

Электролитическая диссоциация. Процесс распада вещества на ионы. Этот процесс обратим.

Электрохимическая коррозия. См. контактная коррозия.

Эндотермическая реакция. Реакция, которая протекает с поглощением тепла.

Энергия ионизации. Энергия, необходимая для отрыва электрона от нейтрального атома с превращением его в ион.

Энтальпия. Величина, характеризующая теплосодержание системы.

Энтропия. Величина, характеризующая количественную меру беспорядка в системе.

Ядро атома. Часть атома, состоящая из положительно заряженных протонов, не имеющих заряда нейтронов и других микрочастиц.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Глинка, Н.Л. Общая химия / Н.Л. Глинка. – М.: ИНТЕГРАЛ-ПРЕСС, 2001. – 704с.
2. Хомченко, Г.П., Неорганическая химия: учеб. для с.-х. вузов / Г.П. Хомченко, И.К. Цитович. – М.: Высш. шк., 2002. – 320 с.
3. Ахметов, Н.С. Общая и неорганическая химия / Н.С. Ахметов. – М.: Высш. шк., 2002. – 743 с.
4. Коровин, Н.В. Общая химия / Н.В. Коровин. – М.: Высш. шк., 2000. – 558 с.
5. Пустовалова, Л. М. Общая химия / Л.М. Пустовалова, И.Е. Никанорова. – Ростов-н/Д.: Феникс, 2005. – 478 с.
6. Гельфман, М.И. Химия / М.И. Гельфман, В.П. Юстратов. – СПб.: Лань, 2000. – 480 с.
7. Теоретические основы общей химии / А.И. Горбунов [и др.]. – М.: Изд-во МГТУ им Н. Э. Баумана, 2003. – 720 с.
8. Физические методы исследования неорганических веществ / Т.Г Баличева [и др.]. – М.: Изд. центр «Академия», 2006. – 448 с.

ПРИЛОЖЕНИЕ

Таблица 1П

**Орбитальный атомный радиус, первый потенциал ионизации,
средство к электрону, относительная электроотрицательность**

Элемент	$R_{орб}$, нм	J, кДж/моль	E, кДж/моль	ОЭО, отн. ед.
H	0,053	1310	73	2,1
He	0,029	2370	-21	0
Li	0,159	520	57	1,0
Be	0,104	900	-18	1,5
B	0,078	800	29	2,0
C	0,062	1090	123	2,5
N	0,052	1400	-20	3,0
O	0,045	1310	142	3,5
F	0,040	1680	333	4,0
Ne	0,035	2080	123	0
Na	0,171	496	33	0,9
Mg	0,128	738	-21	1,2
Al	0,131	578	48	1,5
Si	0,107	768	178	1,8
P	0,092	1010	71	2,1
S	0,081	1000	200	2,5
Ar	0,066	1520	-36	0
K	0,216	419	48	0,8
Ca	0,169	590	-186	1,0
Sc	0,157	630	-70	1,3
Ti	0,148	658	38	1,5
V	0,140	650	63	1,6
Cr	0,145	653	95	1,6
Mn	0,128	717	-94	1,5
Fe	0,123	762	56	1,8
Co	0,118	759	91	1,8
Ni	0,114	737	-	1,8

Таблица 2П

Стандартные потенциалы металлических и газовых электродов

Электрод	Электродная реакция	E^0 , В
Li ⁺ /Li	Li ⁺ + e ⁻ ⇌ Li	-3,045
Rb ⁺ /Rb	Rb ⁺ + e ⁻ ⇌ Rb	-2,925
K ⁺ /K	K ⁺ + e ⁻ ⇌ K	-2,925
Ba ²⁺ /Ba	Ba ²⁺ + 2e ⁻ ⇌ Ba	-2,906
Ca ²⁺ /Ca	Ca ²⁺ + 2e ⁻ ⇌ Ca	-2,866
Na ⁺ /Na	Na ⁺ + e ⁻ ⇌ Na	-2,714
Mg ²⁺ /Mg	Mg ²⁺ + 2e ⁻ ⇌ Mg	-2,363
Be ²⁺ /Be	Be ²⁺ + 2e ⁻ ⇌ Be	-1,847
Al ³⁺ /Al	Al ³⁺ + 3e ⁻ ⇌ Al	-1,662
Mn ²⁺ /Mn	Mn ²⁺ + 2e ⁻ ⇌ Mn	-1,180
Cr ²⁺ /Cr	Cr ²⁺ + 2e ⁻ ⇌ Cr	-0,913
Zn ²⁺ /Zn	Zn ²⁺ + 2e ⁻ ⇌ Zn	-0,763
Cr ³⁺ /Cr	Cr ³⁺ + 3e ⁻ ⇌ Cr	-0,744
Fe ²⁺ /Fe	Fe ²⁺ + 2e ⁻ ⇌ Fe	-0,440
Cd ²⁺ /Cd	Cd ²⁺ + 2e ⁻ ⇌ Cd	-0,403
Co ²⁺ /Co	Co ²⁺ + 2e ⁻ ⇌ Co	-0,277
Ni ²⁺ /Ni	Ni ²⁺ + 2e ⁻ ⇌ Ni	-0,250
Sn ²⁺ /Sn	Sn ²⁺ + 2e ⁻ ⇌ Sn	-0,136
Pb ²⁺ /Pb	Pb ²⁺ + 2e ⁻ ⇌ Pb	-0,126
H ⁺ /H	H ⁺ + e ⁻ ⇌ H	+0,000
Cu ²⁺ /Cu	Cu ²⁺ + 2e ⁻ ⇌ Cu	+0,337
O ₂ /OH ⁻	½ O ₂ + H ₂ O + 2e ⁻ ⇌ 2OH ⁻	+0,401
Cu ⁺ /Cu	Cu ⁺ + e ⁻ ⇌ Cu	+0,521
Ag ⁺ /Ag	Ag ⁺ + e ⁻ ⇌ Ag	+0,799
Hg ²⁺ /Hg	Hg ²⁺ + 2e ⁻ ⇌ Hg	+0,854
Pd ²⁺ /Pd	Pd ²⁺ + 2e ⁻ ⇌ Pd	+0,987
Pt ²⁺ /Pt	Pt ²⁺ + 2e ⁻ ⇌ Pt	+1,200
O ₂ /H ₂ O	O ₂ + 4H ⁺ + 4e ⁻ ⇌ 2H ₂ O	+1,229
Cl ₂ /Cl ⁻	½ Cl ₂ + e ⁻ ⇌ Cl ⁻	+1,359
Au ³⁺ /Au	Au ³⁺ + 3e ⁻ ⇌ Au	+1,498

Таблица 3П

ПЕРИОДИЧЕСКАЯ СИСТЕМА ЭЛЕМЕНТОВ Д. И. МЕНДЕЛЕЕВА

периоды	Группы элементов																
	I	II	III	IV	V	VI	VII	VIII		IX	X	XI	XII	XIII	XIV	XV	
	R_2O	RO	R_2O_3	$RH_4 RO_2$	$RH_3 R_2O_5$	$RH_2 RO_3$	$RH R_2O_7$								RO_4		
1	H 1,00794 ВОДОРОД																He 4,0026 ГЕЛИЙ
2	Li 6,941 ЛИТИЙ	Be 9,01218 БЕРИЛЛИЙ	B 10,81 БОР	C 12,011 УГЛЕРОД	N 14,0067 АЗОТ	O 15,9994 КИСЛОРОД	F 18,998403 ФТОР										Ne 20,179 НЕОН
3	Na 22,98977 НАТРИЙ	Mg 24,305 МАГНИЙ	Al 26,98154 АЛЮМИНИЙ	Si 28,085 КРЕМНИЙ	P 30,97376 ФОСФОР	S 32,06 СЕРА	Cl 35,453 ХЛОР										Ar 39,948 АРГОН
4	K 39,098 КАЛИЙ	Ca 40,078 КАЛЬЦИЙ	Sc 44,9559 СКАНДИЙ	Ti 47,88 ТИТАН	V 50,9415 ВАНАДИЙ	Cr 51,996 ХРОМ	Mn 54,938 МАРГАНЕЦ	Fe 55,847 ЖЕЛЕЗО	Co 58,9332 КОБАЛЬТ	Ni 58,69 НИКЕЛЬ							
5	Rb 85,4678 РУБИДИЙ	Sr 87,62 СТРОНЦИЙ	Y 88,9059 ИТРИЙ	Zr 91,22 ЦИРКОНИЙ	Nb 92,9064 НИОБИЙ	Mo 95,94 МОЛИБДЕН	Tc 98,9062 ТЕХНЕЦИЙ	Ru 101,07 РУТЕНИЙ	Rh 102,9055 РОДИЙ	Pd 106,42 ПАЛЛАДИЙ							Xe 131,29 КСЕНОН
6	Cs 132,9054 ЦЕЗИЙ	Ba 137,33 БАРИЙ	La-Lu 138,9055 ЛАНТАНОИДЫ	Hf 178,49 ГАФНИЙ	Ta 180,9479 ТАНТАЛ	W 183,85 ВОЛЬФРАМ	Re 186,207 РЕНИЙ	Os 190,2 ОСМИЙ	Ir 192,22 ИРИДИЙ	Pt 195,08 ПЛАТИНА							Rn 222,0176 РАДОН
7	Fr 223,0197 ФРАНЦИЙ	Ra 226,0254 РАДИЙ	Ac-Lr 227,0367 АКТИНОИДЫ	Ku (261) КУРЧАТОВИЙ	Ns (262) НИПСЕОРИЙ	Rf (263) РЕЗЕРФОРДИЙ	Bh (264) БОРИЙ	Hn (265) ГАННИЙ	Mt (266) МЕЙТНЕРИЙ								

ЛАНТАНОИДЫ

La 138,9055 ЛАНТАН	Ce 140,12 ЦЕРИЙ	Pr 140,9077 ПРАЗЕДИЙ	Nd 144,24 НЕОДИМ	Pm (145) ПРОМЕТИЙ	Sm 150,36 САМАРИЙ	Eu 151,96 ЕВРОПИЙ	Gd 157,25 ГАДОЛИЙ	Tb 158,9254 ТЕРБИЙ	Dy 162,5 ДИСПРОЗИЙ	Ho 164,9304 ГОЛЬМИЙ	Er 167,26 ЭРБИЙ	Tm 168,9342 ТУЛИЙ	Yb 173,04 ИТТЕРБИЙ	Lu 174,967 ЛЮТЕЦИЙ
Ac 227,0278 АКТИНИЙ	Th 232,0381 ТОРИЙ	Pa 231,0359 ПРОТАКТИНИЙ	U 238,0289 УРАН	Np 237,0482 НЕПТУНИЙ	Pu 244,0642 ПУЛТОНИЙ	Am 243,0614 АМЕРИЦИЙ	Cm 247,0703 КЮРИЙ	Bk 247,0703 БЕРКЛИЙ	Cf 251,0796 КАЛИФОРНИЙ	Es 252,0828 ЭНШТЕЙН	Fm 257,0951 ФЕРМИЙ	Md 258,1097 МЕНДЕЛЕВИЙ	No 259,1009 (НОБЕЛИЙ)	Lr 260,1054 ЛОУРЕНСИЙ

Таблица 4П

**Стандартные энтальпии, энтропии и энергии Гиббса
образования некоторых веществ**

Вещество	Состояние	ΔH° , кДж/моль	S° , Дж/моль · К	ΔG° , кДж/моль
1	2	3	4	5
Al	к	0	29,42	0
Al ₂ O ₃	к	-1676	50,92	-1582
C	графит	0	5,7	0
CO	Г	-110,5	197,5	-137,1
CO ₂	г	-385,2	214,62	-394,38
CaCO ₃	к	-1207,00	88,7	-1127,7
CaCl ₂	к	-785,8	113,8	-750,2
CaF ₂	к	-2114,6	68,9	-1161,9
Ca ₃ N ₂	к	-43168	105	-36866
CaO	к	-635,5	39,7	-604,2
Ca(OH) ₂	к	-986,6	76,1	-896,8
Cl ₂	г	0	222,9	0
Cl ₂ O	г	76,6	266,2	94,2
ClO ₂	г	105,0	257,0	122,3
HCl	р	-91,8	186,8	-94,8
Cr ₂ O ₃	к	-1440,6	81,2	-1050,0
Cu	к	0	33,15	0
Cu ²⁺	р	+64,3	-996,5	+64,9
CuSO ₄	к	-770,9	109,0	-661,8
CuSO ₄ ·5H ₂ O	к	-2275,4	300	-1879,9
CuO	к	-162,0	42,6	-129,9
Cr ₂ O ₃	к	-1140	81,2	-1059,0
Fe	к	0	27,13	0
Fe ²⁺	р	-76,15	-50,2	-75,05
FeO	к	-264,8	60,8	-244,3
Fe ₂ O ₃	к	-822,2	87,4	-740,28
Fe ₃ O ₄	к	-1117,1	146,2	-1014,2
FeSO ₄	к	-970,2	110,2	- 65,2
H ₂	г	0	130,52	0
H ⁺	р	0	-	0
OH ⁻	р	-229,8	-2,52	-37,6
HBr	г	-36,3	198,6	-53,3
HCN	г	135,0	113,1	125,5

Окончание табл. 4П

1	2	3	4	5
HF	Г	-270,7	178,7	-272,8
HI	Г	26,6	206,5	1,8
H ₂ O	Ж	-285,8	70,8	-237,24
H ₂ O	Г	-241,8	188,72	-228,6
H ₂ S	Г	-21,0	205,7	-33,8
KClO ₃	К	-391,2	143,0	-289,9
MgCl ₂	К	-641,1	89,9	-591,6
Mg ₃ N ₂	К	-461,1	87,9	-400,9
MgO	К	-601,8	26,9	-569,6
N ₂	Г	0	199,9	0
NO ₂	Г	+33,92	240,22	+51,5
N ₂ O ₄	Г	+9,46	305,5	+97,39
NO	Г	90,3	210,6	86,6
N ₂ O	Г	82,0	219,9	104,1
N ₂ O ₃	Г	83,3	307,0	140,5
N ₂ O ₅	К	-42,7	1,8	114,1
NH ₃	Г	-46,2	192,6	-16,7
NH ₄ NO ₃	К	-365,4	151	-183,8
NH ₄ Cl	К	-315,39	94,56	-343,64
NaOH	К	-426,6	64,18	-377,0
NaCl	К	-410,9	72,36	-384,0
NiO ₂	К	-239,7	38,0	-211,6
O ₂	Г	0	204,82	0
F ₂	Г	0	202,7	0
OF ₂	Г	5,1	247,0	42,5
P ₂ O ₃	К	-820,0	173,5	-
P ₂ O ₅	К	-1492,0	114,5	-1348,8
PbO	К	-219,3	66,1	-189,1
PbO ₂	К	-276,6	74,9	-218,3
S	ромб.	0	31,88	0
SO ₂	Г	-296,9	248,1	-300,2
SO ₃	Г	-395,8	256,7	-371,2
H ₂ SO ₄	Р	-81,42	156,9	-690,3
SiO ₂	К	-859,3	42,9	-803,75
SnO	К	-286,0	56,5	-256,9
SnO ₂	К	-580,8	52,3	-519,3
Cr ₂ O ₃	К	-1140	81,2	-1059,0
C ₂ H ₆	Г	-85,94	229,5	-32,9
C ₂ H ₅ OH	Ж	-277,6	160,7	-174,8

Таблица 5П

Растворимость кислот, солей и оснований в воде

Катион	Анион											
	<i>Cl</i>	<i>Br⁻</i>	<i>I</i>	<i>NO₃⁻</i>	<i>CH₃COO⁻</i>	<i>S²⁻</i>	<i>SO₃²⁻</i>	<i>SO₄²⁻</i>	<i>CO₃²⁻</i>	<i>SiO₃²⁻</i>	<i>PO₄³⁻</i>	<i>OH⁻</i>
<i>Li⁺</i>	P	P	P	P	P	P	P	P	P	H	H	P
<i>Na⁺,</i>	P	P	P	P	P	P	P	P	P	P	P	P
<i>K⁺</i>	P	P	P	P	P	P	P	P	P	P	P	P
<i>NH₄⁺</i>	P	P	P	P	P	P	P	P	P	–	P	P
<i>Cu²⁺</i>	P	P	–	P	P	H	H	P	–	–	H	H
<i>Ag⁺</i>	H	H	H	P	P	H	H	M	H	–	H	–
<i>Mg²⁺</i>	P	P	P	P	P	–	H	P	H	H	H	H
<i>Ca²⁺</i>	P	P	P	P	P	P	H	M	H	H	H	M
<i>Sr⁺</i>	P	P	P	P	P	P	H	H	H	H	H	M
<i>Ba²⁺</i>	P	P	P	P	P	P	H	H	H	H	H	P
<i>Zn²⁺</i>	P	P	P	P	P	H	H	P	H	H	H	H
<i>Hg²⁺</i>	P	M	H	P	P	H	–	P	–	–	H	–
<i>Al³⁺</i>	P	P	P	P	P	–	–	P	–	H	H	H
<i>Sn²⁺</i>	P	P	P	–	–	H	–	P	–	–	H	H
<i>Pb²⁺</i>	M	M	H	P	P	H	H	H	H	H	H	H
<i>Bi³⁺</i>	–	–	–	P	–	H	H	–	H	–	H	H
<i>Cr³⁺</i>	P	P	P	P	–	–	–	P	–	–	H	H
<i>Mn²⁺</i>	P	P	H	–	P	H	H	P	H	H	H	H
<i>Fe³⁺</i>	P	P	–	P	–	H	–	P	–	H	H	H
<i>Fe²⁺</i>	P	P	P	P	P	H	H	P	H	H	H	H

(*P* – растворимое вещество; *M* – малорастворимое вещество; *H* – практически нерастворимое вещество; прочерк означает, что вещество не существует или разлагается водой).

Константы нестойкости некоторых комплексных ионов

Комплексообразователь	Уравнение диссоциации комплексных ионов	K_H
Ag^+	$[Ag(NH_3)_2]^+ \rightleftharpoons Ag^+ + 2NH_3$	$6,8 \cdot 10^{-8}$
	$[Ag(CN)_2]^- \rightleftharpoons Ag^+ + 2CN^-$	$1,0 \cdot 10^{-21}$
	$[Ag(S_2O_3)_2]^{3-} \rightleftharpoons Ag^+ + 2S_2O_3^{2-}$	$1,0 \cdot 10^{-13}$
Cd^{2+}	$[Cd(NH_3)_4]^{2+} \rightleftharpoons Cd^{2+} + 4NH_3$	$1,0 \cdot 10^{-7}$
	$[Cd(CN)_4]^{2-} \rightleftharpoons Cd^{2+} + 4CN^-$	$1,4 \cdot 10^{-17}$
Co^{2+}	$[Co(NH_3)_6]^{2+} \rightleftharpoons Co^{2+} + 6NH_3$	$1,3 \cdot 10^{-5}$
	$[Co(SCN)_4]^{2-} \rightleftharpoons Co^{2+} + 4SCN^-$	$1,0 \cdot 10^{-3}$
Cu^{2+}	$[Cu(NH_3)_4]^{2+} \rightleftharpoons Cu^{2+} + 4NH_3$	$2,0 \cdot 10^{-13}$
	$[Cu(CN)_4]^{2-} \rightleftharpoons Cu^{2+} + 4CN^-$	$5,0 \cdot 10^{-28}$
Fe^{3+}	$[Fe(CN)_6]^{3-} \rightleftharpoons Fe^{3+} + 6CN^-$	$1,0 \cdot 10^{-44}$
Fe^{2+}	$[Fe(CN)_6]^{4-} \rightleftharpoons Fe^{2+} + 6CN^-$	$1,0 \cdot 10^{-37}$
Hg^{2+}	$[Hg(NH_3)_4]^{2+} \rightleftharpoons Hg^{2+} + 4NH_3$	$5,3 \cdot 10^{-20}$
	$[Hg(Cl)_4]^{2-} \rightleftharpoons Hg^{2+} + 4Cl^-$	$8,5 \cdot 10^{-16}$
	$[Hg(CN)_4]^{2-} \rightleftharpoons Hg^{2+} + 4CN^-$	$4,0 \cdot 10^{-42}$
Ni^{2+}	$[Ni(NH_3)_4]^{2+} \rightleftharpoons Ni^{2+} + 4NH_3$	$1,1 \cdot 10^{-8}$
	$[Ni(CN)_4]^{2-} \rightleftharpoons Ni^{2+} + 4CN^-$	$1,8 \cdot 10^{-14}$
Zn^{2+}	$[Zn(NH_3)_4]^{2+} \rightleftharpoons Zn^{2+} + 4NH_3$	$3,5 \cdot 10^{-10}$
	$[Zn(OH)_4]^{2-} \rightleftharpoons Zn^{2+} + 4OH^-$	$3,6 \cdot 10^{-16}$
	$[Zn(CN)_4]^{2-} \rightleftharpoons Zn^{2+} + 4CN^-$	$1,3 \cdot 10^{-17}$

Произведение растворимости труднорастворимых в воде соединений (при 298 К)

Соединение	ПР	Соединение	ПР
AgCl	$1,6 \cdot 10^{-10}$	SrSO ₄	$3,2 \cdot 10^{-7}$
AgBr	$4,4 \cdot 10^{-13}$	PbCl ₂	$2,1 \cdot 10^{-5}$
AgI	$9,7 \cdot 10^{-17}$	PbI ₂	$9,8 \cdot 10^{-9}$
Ag ₂ SO ₄	$7,7 \cdot 10^{-5}$	PbSO ₄	$1,6 \cdot 10^{-8}$
Ag ₂ S	$1,6 \cdot 10^{-49}$	PbS	$3,6 \cdot 10^{-29}$
BaCO ₃	$8,1 \cdot 10^{-9}$	ZnS	$7,4 \cdot 10^{-27}$
BaSO ₄	$1,1 \cdot 10^{-10}$	HgS	$\sim 10^{-58}$
MgCO ₃	$1,0 \cdot 10^{-5}$	AgOH	$1,9 \cdot 10^{-28}$
CaCO ₃	$4,8 \cdot 10^{-9}$	Al(OH) ₃	$5,1 \cdot 10^{-33}$
CaSO ₄	$6,1 \cdot 10^{-5}$	Cr(OH) ₃	$6,7 \cdot 10^{-31}$
CaF ₂	$4,0 \cdot 10^{-11}$	Fe(OH) ₃	$3,8 \cdot 10^{-38}$
CdS	$1,2 \cdot 10^{-28}$	Mg(OH) ₂	$5,5 \cdot 10^{-12}$
CuS	$4,0 \cdot 10^{-38}$	Ni(OH) ₂	$1,6 \cdot 10^{-14}$
Cu ₂ S	$2,0 \cdot 10^{-48}$	Cu(OH) ₂	$5,0 \cdot 10^{-19}$
FeS	$3,7 \cdot 10^{-19}$	Pb(OH) ₂	$1,0 \cdot 10^{-15}$
MnS	$2,0 \cdot 10^{-15}$	Zn(OH) ₂	$1,3 \cdot 10^{-17}$

Способы выражения концентраций растворов

Концентрация	Обозначение	Количество, масса или объем вещества			Способ выражения концентрации, или размерность
		растворимого	раствора	растворителя	
Молярная	C_B	х, моль	$m^3, л$	до $1m^3, 1л$	моль/ m^3 , моль/л
Молярная концентрация эквивалентов (нормальная)	$C_{эkv} (B)$	х, моль экв	$m^3, л$	до $1m^3, 1л$	моль·эkv/ m^3 , моль·эkv/л
Моляльность	$C_m (B)$	х, моль	—	1 кг	моль/кг
Массовая	ρB	х, кг	$m^3, л$	до $1 m^3$; до 1 л	кг/ m^3 , кг/л
Титр	T_B	х, г	мл, cm^3	до 1 мл	г/мл, г/ cm^3
Молярная доля	x_B	х, моль	(х+у), моль	у, моль	$x/(x+y)$
Массовая доля	ω	х, кг	(х+у), кг	у, кг	$x/(x+y)$
Объемная доля	φ	х, m^3	(х+у), m^3	у, m^3	$y/(x+y)$

Таблица 9П

**Константы диссоциации некоторых слабых электролитов
в водных растворах**

Электролит	K_D	Электролит	K_D
1	2	3	4
Азотистая кислота HNO_2	$4 \cdot 10^{-4}$	Сернистая кислота H_2SO_3 , K_1	$1,6 \cdot 10^{-2}$
Бромноватистая кислота HOBr	$2,1 \cdot 10^{-9}$	Сероводород H_2S	
Гидроксид аммония NH_4OH	$1,8 \cdot 10^{-5}$	K_1	$6 \cdot 10^{-8}$
Кремниевая кислота H_2SiO_3		K_2	$1 \cdot 10^{-14}$
K_1	$2,2 \cdot 10^{-10}$	Угольная кислота H_2CO_3	
K_2	$1,6 \cdot 10^{-12}$	K_1	$4,5 \cdot 10^{-7}$
Муравьиная кислота HCOOH	$1,8 \cdot 10^{-4}$	K_2	$4,7 \cdot 10^{-11}$
Ортофосфорная кислота H_3PO_4		Уксусная кислота CH_3COOH	$1,8 \cdot 10^{-5}$
K_1	$7,5 \cdot 10^{-3}$	Хлорноватистая кислота HOCl	$5,0 \cdot 10^{-8}$
K_2	$6,3 \cdot 10^{-8}$	Фтороводород HF	$6,6 \cdot 10^{-4}$
K_3	$1,3 \cdot 10^{-12}$	Циановодород HCN	$7,9 \cdot 10^{-9}$

Окончание табл. 9П

1	2	3	4
Серная кислота H_2SO_4 , K_2	$1,2 \cdot 10^{-2}$	K_1	$5,4 \cdot 10^{-2}$
		K_2	$5,4 \cdot 10^{-5}$
Вода H_2O	$1,8 \cdot 10^{-16}$	Алюминия гидроксид K_3	$1,4 \cdot 10^{-9}$
Железа (II) гидроксид $Fe(OH)_2$, K_2	$1,3 \cdot 10^{-4}$	Меди (II) гидроксид $Cu(OH)_2$, K_2	$3,4 \cdot 10^{-7}$
Железа (III) гидроксид $Fe(OH)_3$,		Никеля гидроксид $Ni(OH)_2$, K_2	$2,5 \cdot 10^{-5}$
K_2	$1,8 \cdot 10^{-11}$	Серебра гидроксид $AgOH$	$1,1 \cdot 10^{-4}$
K_3	$1,4 \cdot 10^{-12}$	Хрома (III) гидроксид $Cr(OH)_3$, K_3	$1,0 \cdot 10^{-10}$
Цинка гидроксид $Zn(OH)_2$		Свинца гидроксид $Pb(OH)_2$	
K_1	$4,4 \cdot 10^{-5}$	K_1	$9,6 \cdot 10^{-4}$
K_2	$1,5 \cdot 10^{-9}$	K_2	$3,0 \cdot 10^{-8}$
Кадмия гидроксид $Cd(OH)_2$, K_2	$5,0 \cdot 10^{-3}$	Марганца (II) гидроксид $Mn(OH)_2$, K_2	$5,0 \cdot 10^{-4}$

ОГЛАВЛЕНИЕ

ВВЕДЕНИЕ	3
1. ОСНОВНЫЕ ПОНЯТИЯ И ЗАКОНЫ ХИМИИ.....	4
1.1. Атомно-молекулярная теория	4
1.2. Основные понятия химии	5
1.3. Закон сохранения массы и энергии.....	9
1.4. Периодический закон	10
1.5. Стехиометрические законы	11
2. СТРОЕНИЕ АТОМА И ПЕРИОДИЧЕСКАЯ СИСТЕМА ЭЛЕМЕНТОВ Д.И. МЕНДЕЛЕЕВА	18
2.1. Модели строения атома.....	18
2.2. Современное представление о состоянии электрона в атоме	20
2.3. Квантовые числа и электронные формулы атомов	22
2.4. Периодический закон и строение периодической таблицы Д.И. Менделеева	28
2.5. Периодическое изменение свойств химических элементов.....	29
2.6. Атомное ядро. Изотопы, изобары	31
3. ХИМИЧЕСКАЯ СВЯЗЬ И СТРОЕНИЕ МОЛЕКУЛ.....	33
3.1. Параметры химической связи	33
3.2. Типы химической связи	34
3.3. Ковалентная связь.....	35
3.4. Ионная связь.....	45
3.5. Водородная связь	47
3.6. Металлическая связь	48
3.7. Межмолекулярное взаимодействие. Силы Ван-дер-Ваальса.....	49
4. КОМПЛЕКСНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ	52
5. ЭНЕРГЕТИКА ХИМИЧЕСКИХ ПРОЦЕССОВ. ОСНОВНЫЕ ПОНЯТИЯ ХИМИЧЕСКОЙ ТЕРМОДИНАМИКИ	61
5.1. Внутренняя энергия и энтальпия	61
5.2. Закон Гесса и следствия из него.....	65
5.3. Энтропия – S.....	66
5.4. Свободная энергия Гиббса.....	67
6. ХИМИЧЕСКАЯ КИНЕТИКА И РАВНОВЕСИЕ	72
6.1. Скорость химических реакций.....	72
6.2. Зависимость скорости реакции от различных факторов	73
6.3. Энергия активации.....	76
6.4. Понятие о катализе и катализаторах.....	77
6.5. Колебательные реакции	80
6.6. Химическое равновесие	81
6.7. Смещение химического равновесия. Принцип Ле Шателье	83
6.8. Фазовые равновесия	85
7. РАСТВОРЫ	95
7.1. Способы выражения концентрации растворов.....	95
7.2. Свойства растворов неэлектролитов	97
7.3. Растворы электролитов	102
7.4. Жесткость воды. Контроль качества воды.....	125

8. ДИСПЕРСНЫЕ СИСТЕМЫ	129
8.1. Классификация дисперсных систем	129
8.2. Получение дисперсных систем	132
8.3. Строение мицелл.....	136
8.4. Устойчивость дисперсных систем	139
8.5. Коагуляция под действием физических факторов	143
9. ОКИСЛИТЕЛЬНО-ВОССТАНОВИТЕЛЬНЫЕ ПРОЦЕССЫ. ОСНОВЫ ЭЛЕКТРОХИМИИ	145
9.1. Окислительно-восстановительные реакции.....	145
9.2. Элементы электрохимии	150
10. ХИМИЯ МЕТАЛЛОВ.....	168
10.1. Классификация металлов	169
10.2. Нахождение металлов в природе	169
10.3. Физические свойства металлов	170
10.4. Химические свойства металлов	171
10.5. Способы получения металлов из руд	174
11. КОРРОЗИЯ МЕТАЛЛОВ	179
11.1. Виды коррозии	179
11.2. Факторы, определяющие интенсивность электрохимической коррозии.....	184
11.3. Защита металлов от коррозии.....	184
12. ИЗБРАННЫЕ ВОПРОСЫ ХИМИИ	189
12.1. Щелочные металлы	189
12.2. Пятая группа периодической системы	197
12.3. Общая характеристика шестой группы. Сера, её нахождение в природе, свойства, применение.....	213
12.4. Понятие о пестицидах. Микроэлементы и удобрения	220
12.5. Микроэлементы и микроудобрения.....	223
12.6. Полимеры и олигомеры	226
13. ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ АНАЛИЗА	232
13.1. Оптические методы анализа	232
13.2. Электрохимические методы анализа	240
13.3. Хроматографические методы анализа.....	243
ГЛОССАРИЙ ТЕРМИНОВ.....	249
БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК.	255
ПРИЛОЖЕНИЕ	256

Редактор В.А. Сорокина

Санитарно-эпидемиологическое заключение № 24.49.04.953.П. 000381.09.03 от 25.09.2003 г.
 Подписано в печать 04.03.2008. Формат 60x84/16. Бумага тип. № 1.
 Офсетная печать. Объем 16,75 п.л. Тираж 150 экз. Заказ № 1421
 Издательство Красноярского государственного аграрного университета
 660017, Красноярск, ул. Ленина, 117

*И.И. Головнёва
Е.В. Грачёва
О.В. Дёмина*

ХИМИЯ

Учебное пособие

Красноярск 2008