

**МИНИСТЕРСТВО ВЫСШЕГО И СРЕДНЕГО
СПЕЦИАЛЬНОГО ОБРАЗОВАНИЯ
РЕСПУБЛИКИ УЗБЕКИСТАН**

Н.Г. ВАЛЕЕВА

ХИМИЯ

**Министерство высшего и среднего
специального образования
Республики Узбекистан
рекомендовано в качестве УЧЕБНИКА**



ТАШКЕНТ 2019

УДК 546.79
ЛБЛ 540 Г54

Рецензенты:

Кадирова Ш.А. – декан химического факультета, УзНУ, д.х.н., проф.;
Исмаилов Р.И. – каф. «Общая химия» Ташкентского государственного технического университета, д.х.н., проф.;

Валеева Н.Г. Химия. Учебник. - Ташкент.: _____ 2020. С. 376.

Печатается по решению научно – методического совета Ташкентского государственного технического университета имени Ислама Каримова.

АННОТАЦИЯ

Учебник составлен в соответствии с программой курса «Химия» для технических ВУЗов. Целью курса химии является предоставление студентам всех доступных материалов в этой области и научить их, как решать конкретные практические задачи на основе теоретических знаний. В сборнике приведены основные понятия и законы химии, формулы, уравнения реакций по классам неорганических соединений, термодинамические и электрохимические характеристики химических процессов, окислительно-восстановительные реакции, свойства металлов.

АННОТАЦИЯ

Darsliktexnikuniversitetlaruchun "Kimyo" kursdasturigamuvofiq tuzilgan. Kimyoni o'qitishdan maqsad – shu sohaga oid mavjud barcha materiallarni talabalarga yetkazish va ularni o'zlari olgan nazariy bilimlari asosida aniq amaliy muammolarni yechishga o'rgatishdir. To'plamda kimyoning asosiy tushunchalari va qonuniyatlari, formulalar, noorganik birikmalar sinflari uchun reaksiya tenglamalari, kimyoviy jarayonlarning termodinamik va elektrokimyoviy xususiyatlari, redoks reaksiyalari va metall xususiyatlari mavjud.

ANNOTATION

The textbook is compiled in accordance with the program of the course "Chemistry" for technical universities. The goal of a chemistry course is to provide students with all the available materials in this field and teach them how to solve specific practical problems based on theoretical knowledge. The collection contains basic concepts and laws of chemistry, formulas, reaction equations for classes of inorganic compounds, thermodynamic and electrochemical characteristics of chemical processes, redox reactions, and metal properties.

ВВЕДЕНИЕ

В настоящее время большая часть проводимых в стране реформ направлена на обучение и подготовку потенциальных кадров. Чтобы соответствовать требованиям, изложенным в этих реформах, преподавателям необходима литература нового поколения. Одной из ключевых задач является обеспечение учителей новой литературой, основанной на анализе и обобщении их опыта, с учетом перспектив социально-экономического развития страны. Поскольку система образования страны кардинально развивается, что, в свою очередь, будет способствовать дальнейшему укреплению ресурсной, кадровой и информационной базы образовательных заведений, потребуется полная поддержка учебного процесса новыми учебниками, учебно-методическими комплексами и передовыми педагогическими технологиями.

Химия является одной из естественных наук и играет важную роль в подготовке инженеров области техники и технологии. В этой области существует логическая система обучения. Цель курса химии - предоставить студентам все доступные материалы в этой области и научить их, как решать конкретные практические задачи на основе полученных теоретических знаний.

Учебник полностью соответствует требованиям Государственных образовательных стандартов, отражающих современные требования по подготовке высококвалифицированных специалистов и позволяет студентам выполнять самостоятельную работу, потому что он написан просто и четко, поможет студентам освоить все темы лекций, которые им необходимы для изучения химии.

ГЛАВА I. АТОМНО – МОЛЕКУЛЯРНОЕ УЧЕНИЕ. СТРОЕНИЕ АТОМА

1.1. Химия и история её развития. Цели и задачи дисциплины

Наука химия стоит на переднем крае перемен 21-го века. Создание "зеленых" источников энергии для общества и поддержания окружающей среды, использования знаний о генетике человека, чтобы изучить болезни и производство лекарственных средств, и так же исследования о происхождении жизни, ... исследования нашей и близлежащих солнечных систем - решение этих и бесчисленное множество других проблем и возможности в области биологии, техники и науки об окружающей среде зависит от понимания понятий, которые будут изучены в курсе «Химия».

В повседневной жизни мы наблюдаем, что вещества подвергаются различным изменениям: стальной предмет во влажном воздухе покрывается ржавчиной; дрова в печи сгорают, оставляя лишь небольшую кучку золы; бензин в двигателе автомобиля сгорает, при этом в окружающую среду поступает около двухсот различных веществ, в том числе токсичных и канцерогенных; опавшие листья деревьев постепенно истлевают, превращаясь в перегной, и т.д.

Влияние химии на нашу повседневную жизнь ошеломляют. Рассмотрим вначале типичное использование повседневных вещей с химической точки зрения. Например, компьютеры, мобиль-



ные телефоны, косметические средства, медицинские лекарства и техника, синтетическая обувь, ювелирные изделия, используемые нами каждый день.

Природа даёт нам исходное сырьё: дерево, руду, нефть, газ и др.

Подвергая природные материалы химической переработке, человек получает разнообразные вещества, необходимые для сельского хозяйства, промышленности, домашнего обихода: удобрения, металлы, пластические массы, краски, лекарственные вещества, мыло, соду и т.д.



Химия нужна человечеству для того, чтобы получить из природных веществ, всё необходимое – металлы, цемент и бетон, керамику, фарфор и стекло, каучук, пластмассы, искусственные волокна, фармацевтические средства и др.



Даже наша еда, фрукты и овощи выращены с использованием химических удобрений, обработаны пестицидом и т.д. Все, что нас окружает в быту

или на работе – это все химические вещества или продукты производства химической промышленности. Значение химии в существовании и развитии человечества огромно и значимо. Достаточно сказать, что ни одна отрасль производства не обходится без химии.



Известный английский химик и физик, открывший совершенно новую группу элементов, ни один из представителей которой не был точно известен ранее, несколько благородных газов, лауреат Нобелевской премии Рамзай Уильям (1852-1916) сказал: «Та нация, та страна, которая превзойдет другие в развитии химии, превзойдет их в общем материальном благосостоянии».

Наука химия имеет дело со всей физической вселенной. Познание свойств вещества, строения, химической природы его частиц, механизмов их взаимодействия, возможных путей превращения одного вещества в другое, - эти проблемы составляют предмет химии.

Химия, как одна из отраслей естествознания, тесно связана с другими естественными науками. Химические изменения всегда сопровождаются из-

менениями физическими. Широкое применение физических методов исследования и математического аппарата в химии сблизило её с физикой и математикой. Химия также связана и с биологией, поскольку биологические процессы сопровождаются непрерывными химическими превращениями. Химические методы используют для решения проблем геологии. Дифференциация и интеграция научных знаний выделила целый ряд химических наук и учебных дисциплин: общая, неорганическая, органическая, аналитическая, физическая – с одной стороны; биохимия, экология, ядерная химия, геохимия, космохимия и т.д. – с другой стороны.

Химия это одна из наук о природе, а если мыслить философскими категориями – это наука о материи. Известны две основные формы существования материи – вещество и поле. Химия изучает вещество, химическую форму движения материи – превращение одних веществ в другие.

Можно дать такое определение **Химия - наука о веществах, их составе, строении и свойствах, их взаимных превращениях и тех явлениях, которыми сопровождаются превращение одних веществ в другие.**

Современное определение химии: система химических наук (органическая, неорганическая, аналитическая, физическая химия и т.д.), главной задачей которых является изучение химических процессов (реакций) образования и разрушения молекул (химическая связь), а также взаимосвязей и переходов между этими процессами и другими формами движения материи (электромагнитные поля и излучения и т.д.).

Известно, что запасы многих природных ресурсов ограничены и не восстанавливаются, нагрузка на окружающую среду со стороны человека очень велика, а способность природы к самоочищению, восстановлению ограничена. Возникают новые проблемы, решение которых невозможно без химических знаний.

Основные прикладные задачи химии:

- 1) химия обеспечивает сырьевой базой развитие различных отраслей производства. Дальнейший технический прогресс связан с новейшими материалами и технологиями;
- 2) современные технологии требуют использования особо чистых, а полупроводниковая техника – сверхчистых материалов. Разработкой методов получения веществ высокой степени очистки также занимается химия;
- 3) задачей химии является создание новых химических источников тока, оснащение ими электромобилей;
- 4) проблемы экологической защиты человечества и планеты Земля также стоят перед химиками. Это разработка достоверных методов контроля за выбросами в окружающую среду, создание безотходных технологий, замена токсичных веществ и т.д.

Указанные выше задачи по силам решить всесторонне грамотным инженерам, способным наряду с другими задачами разбираться и самостоятельно ориентироваться в химических вопросах. Это в первую очередь - вопросы охраны окружающей среды и соблюдение экологических требований в новых технологических процессах, создание замкнутых производственных циклов и безотходных технологий, теоретическое обоснование и разработка энерго- и ресурсосберегающих технологий. Реализация требований к высокому качеству продукции и её долговечности немыслима без понимания того, что контроль за химическим составом является важнейшим этапом технологического цикла. Изучение химическими методами ряда технических проблем связывает химию с инженерно – техническими и специальными дисциплинами, необходимыми для практической деятельности инженера. Так, производство стали и других сплавов, чистых металлов и полупроводников, выработка из них изделий и их дальнейшее использование, эксплуатация различных механизмов в соответствующих газовых и жидких средах – всё это требует конкретных химических знаний и умения применить их на практике. Борьба с коррозией материалов, изделий из них, новые методы обра-

ботки поверхностей требуют от инженера глубокого понимания сущности химических процессов.

1.2.Основные понятия химии. Атом. Молекула.

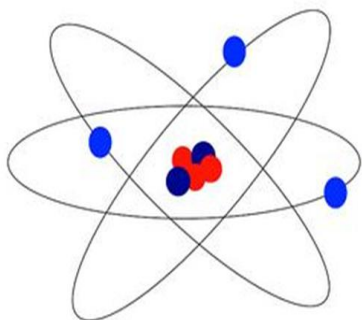
Валентность. Аллотропия. Агрегатные состояния вещества

Химия - это наука об особой форме движения материи, характерной особенностью которой является качественное превращение веществ в процессе химической реакции, одни вещества как бы исчезают, а вместо них появляются новые вещества с новыми свойствами.

Материя - философская категория, обозначающая объективную реальность, существующую независимо от человеческого сознания. Материя существует в виде двух форм: вещество и поле.

Вещество, одна из форм существования материи, состоящая из частиц – молекул, атомов, ионов, характеризующихся собственной массой покоя, определенным внутренним строением. То есть, всякое вещество не является чем-то сплошным, а состоит из отдельных очень малых частиц, в основе атомно-молекулярного учения лежит принцип дискретности (прерывности строения) вещества. Свойства веществ являются функцией их состава и строения образующих его частиц. Для большинства веществ эти частицы представляют собой молекулы.

Молекула – наименьшая частица вещества, обладающая его химическими свойствами. Молекулы в свою очередь состоят из атомов.



Атом – наименьшая частица элемента, обладающая его химическими свойствами, входящая в состав простых и сложных веществ.

Атом (совр.) – электронейтральная частица, состоящая из положительно заряженного ядра и компенсирующих его заряд электронов.

Атомное ядро - центральная часть атома, состоящая из **нуклонов**: N_p протонов и N_n нейтронов, в которой сосредоточена основная масса атомов.

Заряд ядра - положительный, по величине равен количеству протонов в ядре или электронов в нейтральном атоме и совпадает с порядковым номером элемента в периодической системе.

Протоны – ${}^1_1p$. Число протонов N_p , входящих в состав ядра атома каждого элемента, определяет его порядковый номер в Периодической системе.

${}^{14}_{14}\text{Si}$; ${}^{47}_{47}\text{Ag}$; ${}^{92}_{92}\text{U}$

Нейтроны - ${}^1_0n$. Общее число протонов N_p и нейтронов N_n определяют **массовое число атома**: $A = N_p + N_n$

${}^{23}_{11}\text{Na}$ $N_p = 11$ $N_n = 23 - 11 = 12$

Каждый отдельный вид атомов, характеризующийся определенным положительным зарядом ядра и строением электронных оболочек называют **химическим элементом**.

Массовое								
число $\square$	A		${}^{63}_{29}\text{Cu}$	и	${}^{65}_{29}\text{Cu}$;	${}^{35}_{17}\text{Cl}$	и	${}^{37}_{17}\text{Cl}$
Заряд $\square$	Z							
ядра								

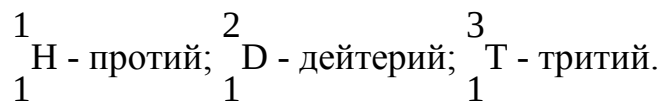
Изотопы - разновидности атомов определенного химического элемента, имеющие одинаковый атомный номер, но разные массовые числа. Обладают ядрами с одинаковым числом протонов и различным числом нейтронов, имеют одинаковое строение электронных оболочек и занимают одно и то же место в периодической системе химических элементов.

В Солнечной системе найдены 350 изотопов, которые образованы 90 элементами. Наибольшее число изотопов имеет олово – десять.

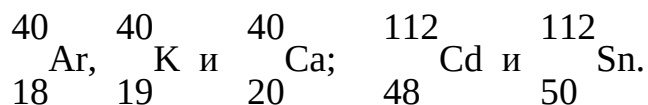
Состав природных смесей изотопов одинаков повсюду на Земле.

Относительные атомные массы элементов, приводимые в периодической системе - есть средние массовые числа природных смесей изотопов. По-

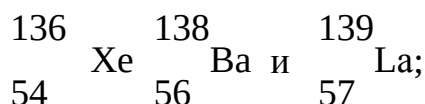
этому они и отличаются от целочисленных значений. Изотопы водорода имеют специальные символы и названия



Химические свойства изотопов одного элемента одинаковы. Атомы различных элементов, обладающих одинаковыми атомными весами, т.е. с разным числом протонов и нейтронов (различные заряды ядер), называются **изобарами**.



Атомы различных элементов, обладающих одинаковым количеством нейтронов, но различающиеся по числу протонов в ядре, называются **изотонами**.



В настоящее время изучено 110 элементов: 89 из них найдены в природе (на Земле), остальные получены искусственным путем. Атомы существуют в свободном состоянии, в соединениях с атомами того же или других элементов, образуя молекулы. Способность атомов вступать во взаимодействие с другими атомами и образовывать химические соединения определяется его строением.

При соединении друг с другом атомов одного и того же элемента образуются **простые вещества** (рис.1.1.1,2,3,4), сочетание же атомов различных элементов дает или смесь простых веществ, или **сложное вещество** (рис.1.2.5,6,7).

Каждое простое вещество характеризуется определенными физическими и химическими свойствами. Простое вещество вступает в химическую реакцию и образует новое вещество, при этом оно утрачивает большинство своих свойств. Например, железо, соединяясь с серой, теряет металлический блеск, ковкость, магнитные свойства и др.

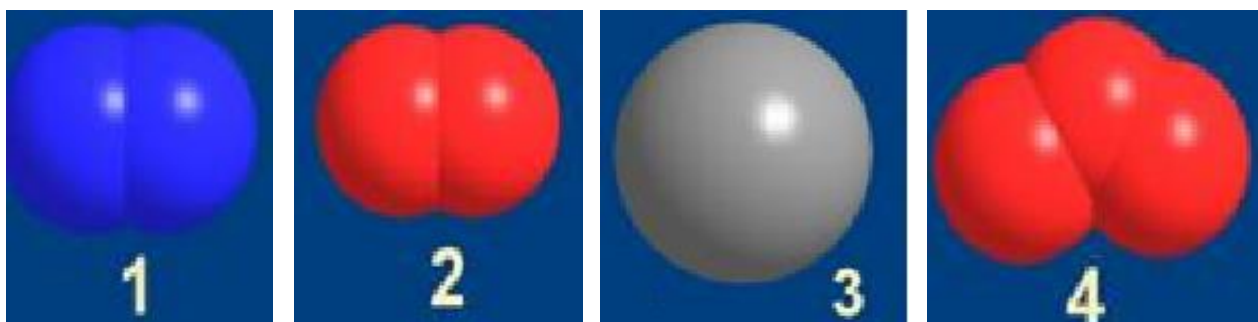


Рис.1.1. Простые вещества.



Рис.1.2. Сложные вещества.

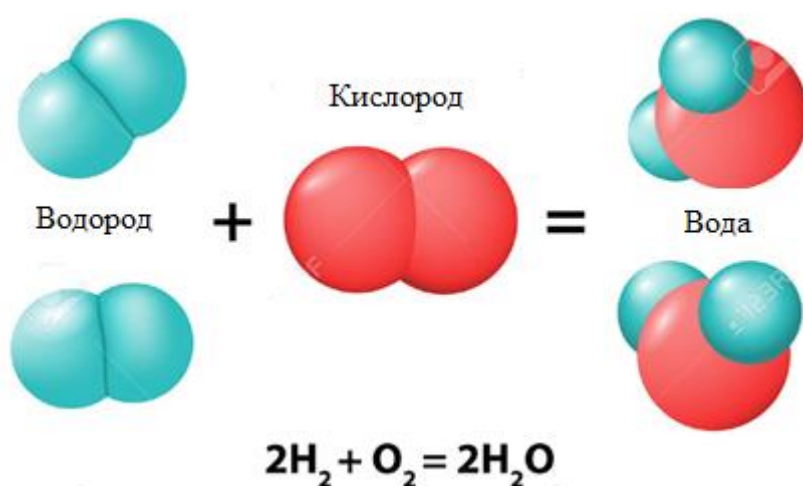


Рис.1.3. Образование сложного вещества из простых.

Точно так же водород и кислород, входящие в состав воды, содержатся в воде не в виде газообразных водорода и кислорода с их характерными свойствами, а в виде элементов – водорода и кислорода (рис.1.3).

Явление, при котором один и тот же элемент может образовать несколько простых веществ, называется **аллотропией**, а образуемые при этом простые вещества - **аллотропными модификациями**. Различают аллотропию состава и аллотропию формы. Атомы одного и того же элемента, расположенные в разном геометрическом порядке (аллотропия формы) или соединяющиеся в молекулы различного состава (аллотропия состава), образуют простые вещества с различными физическими свойствами при похожих хи-

мических свойствах. Пример: кислород и озон; элемент углерод образует несколько простых веществ: графит, алмаз, карбин и фуллерен; сера - ромбическая, моноклинная, пластическая; фосфор - белый, красный, чёрный.

Химики особенно заинтересованы в составе вещества, их классификации и количестве. Вещество представляет собой тип материи, который имеет определенный, фиксированный состав. Мы узнаем о материи, наблюдая его свойства, характеристики, которую дает каждому веществу свою уникальную идентичность. Для того, чтобы идентифицировать человека, мы наблюдаем такие свойства, как рост, вес, цвет глаз, раса, отпечатки пальцев, и, теперь, даже ДНК отпечатков пальцев, пока мы не придем к уникальной идентификации. Для того, чтобы определить вещество, химики наблюдать два типа свойств, физических и химических, которые тесно связаны с двумя типами явлений, которые имеют значение.

При изменении физических свойств вещество само по себе не изменяется при взаимодействии с другим веществом. К физическим свойствам относится цвет, температура плавления, электрическая проводимость, плотность и др.

Физические явления - вещество изменяет свою физическую форму, а не его состав (рис. 1.4).

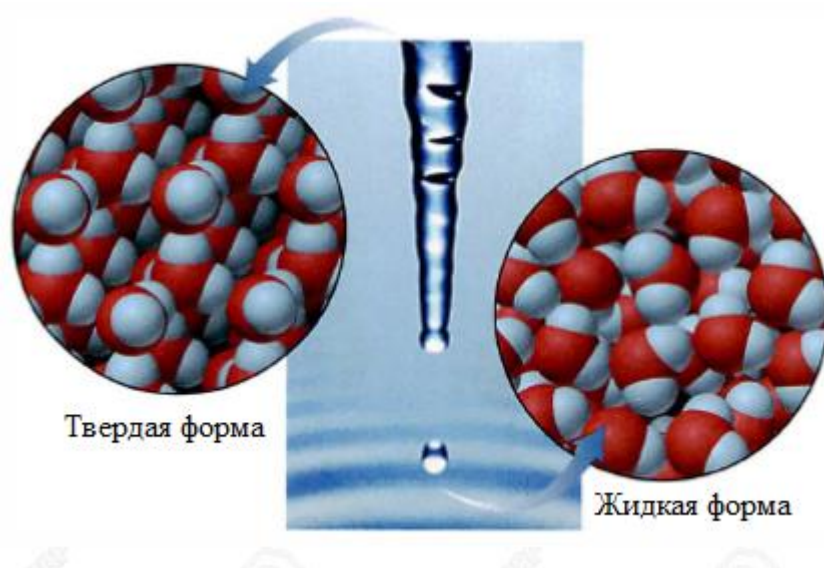


Рис. 1.4. Физические явления

Таким образом, физические явления приводят к изменению различных физических свойств. Например, когда лед тает, несколько физических свойств изменяются, такие как твердость, плотность и способность течь. Но образец не изменил свой состав: как была вода, так и осталось водой. На рисунке 1 показано, что эти физические явления (то же самое вещество до и после) изменениямы видим в повседневной жизни. Например: вода (твердая форма) - $\rightarrow$ вода (жидкая форма).

Химические свойства—это такие свойства, когда вещество превращается в / или взаимодействует с другим веществом (или веществами).

Примеры химических свойств: горючесть, коррозионная активность и взаимодействие с кислотами.

Химические явления, называемые также химической реакцией, наблюдаются, когда вещество (или вещества) превращают в другое вещество (или вещества).

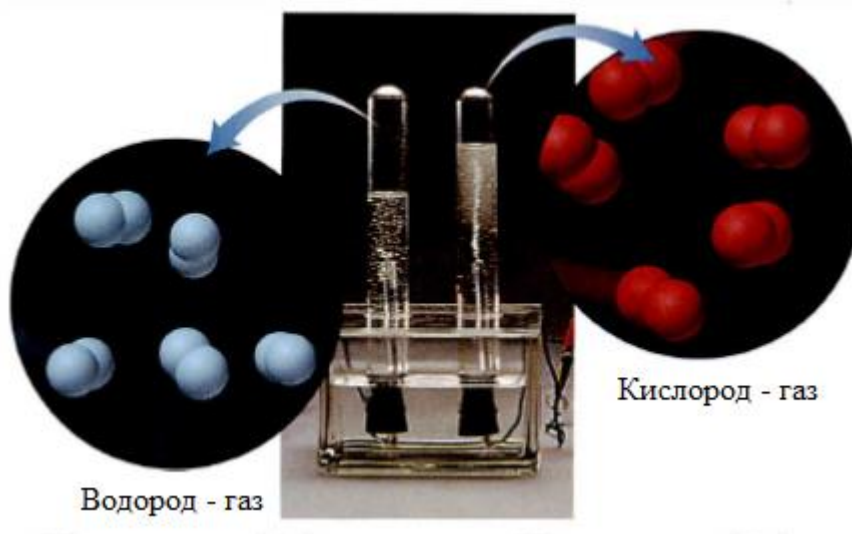


Рис. 1.5. Химические явления (различные вещества до и после):

электрический ток $\rightarrow$ воды = газообразный водород + кислород газа.

На рис. 1.5 показаны **химические явления** (реакции), которые происходят, когда вы пропускаете электрический ток через воду: вода разлагается (распадается) на два других вещества, водород и кислород, каждый из которых со своими физическими и химическими свойствами, отличаются друг от

друга и от воды. Образец изменил свой состав: это уже не вода, как можно увидеть различные частицы.

Агрегатные состояния вещества

Обычно говорят о трех физических формах, называемых состояниях: твердом, жидком и газообразном. Как показано на рис.1.6. для вещества, каждое положение определяется, тем как оно заполняет контейнер. Твердое тело имеет фиксированную форму, которая не соответствует форме контейнера. Жидкость соответствует форме контейнера, но заливает контейнер только в том объеме жидкости, таким образом, что жидкость формирует поверхность. Газ соответствует форме контейнера также, как он заполняет весь контейнер и таким образом, не образует поверхность.

Частицы в твердом состоянии лежат рядом друг с другом в регулярном, трехмерном виде с определенным рисунком. Частицы жидкости также лежат вместе, но перемешаны и могут беспорядочно перемещаться во-
круг друг друга.

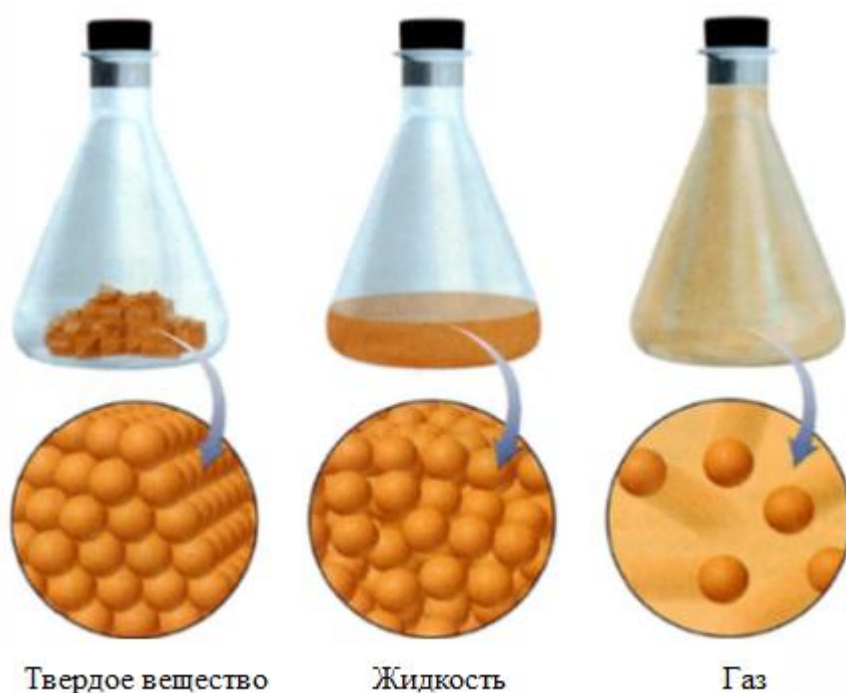


Рис. 1.6. Агрегатные состояния веществ

Частиц газа, как правило, имеют большие расстояния между ними, так как они перемещаются случайным образом по всему объему контейнера.

В зависимости от температуры и давления окружающей среды, многие вещества может существовать в каждом из трех физических состояний и претерпевать изменения.

Например, при повышении температуры, твердая вода (лёд) плавится в жидкость, которая кипит, превращаясь в газообразную воду (так называемый водяной пар). Аналогичным образом, с понижением температуры, водяной пар конденсируется в воду, и при дальнейшем охлаждении жидкость замерзает в лед. Бензол, железо, азот, и многие другие вещества, ведут себя аналогичным образом.

Таким образом, физическое изменение, вызванное нагревом в общем случае может быть отменено путем охлаждения, и наоборот. Это как правило, не верно для химических изменений. Например, нагрев железа во влажном воздухе вызывает химическую реакцию, которая дает коричневый цвет, рассыпчатое вещество, известное как ржавчина.

Суммируя основные отличия: физическое изменение приводит к иной форме того же вещества (того же состава), в то время как химическое изменение приводит к образованию другого вещества (с отличным составом)

1.3.Атомно-молекулярное учение

Основой современного естествознания является атомно-молекулярное учение, которое получило начало своего развития вместе с химической наукой в 18-19 веке. А последующее развитие науки, расширившие наши представления о строении вещества, в целом подтвердило правильность атомно-молекулярного учения.

Основные положения, разработанные М.В. Ломоносовым в последствии дополнены и доработаны:

- 1) все вещества состоят из молекул, атомов или ионов. Атомы представляют собой мельчайшие частицы вещества, которые невозможно разделить на составные части (химическими способами) или превратить друг в друга, или уничтожить;
- 2) атомы и молекулы находятся в непрерывном движении, с увеличением температуры скорость их движения возрастает;

3) атомы и молекулы имеют массу и размеры. Все атомы одного элемента одинаковы и имеют одинаковую массу (если не учитывать существования изотопов). Атомы различных элементов имеют различные массы;

4) между молекулами действуют как силы притяжения, так и силы отталкивания. В результате химической реакции между двумя или большим числом элементов их атомы соединяются друг с другом в небольших целочисленных отношениях;

5) простые вещества состоят из одинаковых атомов, а сложные из разных. Относительные массы элементов, которые соединяются друг с другом, непосредственно связаны с массами самих атомов, т.е. если 1 г серы соединяется с 2 г меди, то это значит, что каждый атом меди весит вдвое больше, чем атом серы.

Одним словом химией «управляют» целые числа, поэтому все законы химии называют стехиометрическими. В этом – торжество атомно-молекулярного учения.

Лишь в 19 веке, а именно в сентябре 1860 года на международном конгрессе химиков, проходившем в Германии в г. Карлсруэ, в результате острых дискуссий были приняты основные положения химической науки, формулировки основных понятий химии, обозначений химических элементов, стехиометрических законов. В работе конгресса принимали участие 150 светил науки того времени: ученые химики Д.И. Менделеев, А.П. Бородин, Н.Н. Зинин, Шишков, Натансон, Савич, Лесинский.

Т.о. каждый элемент имеет наименование, например, кремний, кислород или медь. Образец кремния содержит только атомы кремния. Ключевым моментом служит то, что макроскопические свойства куска кремния, такие как цвет, плотность и горючесть, отличаются от свойств такого же куска меди, потому что атомы кремния отличаются от атомов меди; Другими словами, каждый элемент является уникальным, так как свойства его атомов являются уникальными. Большинство элементов существуют в природе в виде популяций атомов.

На рисунке 1.7. а показаны атомы газообразного элемента, такие как неон.

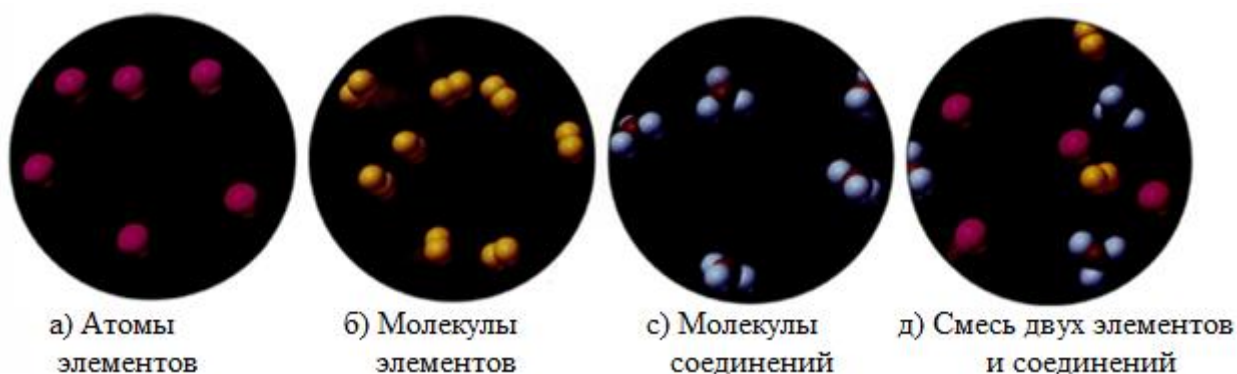


Рис. 1.7. Виды атомов, молекул, соединений, смесей: а) атомы элементов; б) молекулы элементов; в) молекулы соединений; г) смесь двух элементов и соединений.

Некоторые элементы встречаются в природе, как молекулы: молекула является самостоятельным структурным подразделением, состоящий из двух или более атомов, химически связанных друг с другом (рис 1.7.б). Элементарный кислород, например, в составе воздуха существует в виде двухатомных молекул. Соединение представляет собой тип материи, состоящий из двух или более различных элементов, которые химически связаны друг с другом (рис 1.7.в). Рисунок 1.7.г внизу отображает смесь, группы из двух или более веществ (элементов и / или соединений), которые физически перемешаны. В отличие от соединения, компоненты смеси могут варьироваться в их части по массе. Поскольку его состав не фиксирован, смесь не является веществом. Смесь двух соединений хлорида натрия и воды, например, может иметь много различных частей по массе соли в воде. Таким образом, смесь сохраняет многие из свойств ее компонентов. Раствор пищевой соли, например, бесцветен, как вода и имеет соленый вкус, также как хлорид натрия. В отличие от соединений, смеси могут быть разделены на их компоненты с помощью физических изменений; химические изменения не требуется. Например, воду в соленой воде можно выпарить, это физический процесс, который оставляет осадок хлорида натрия. Аммиак, вода и двуокись углерода несколько схожие соединения. Характерным признаком соединения является то, что элементы присутствуют в основной части по массе (отношение фикс-

сированной массы). Из-за этого неизменного состава, соединение также считается веществом. Любая молекула соединения имеет те же фиксированные части по массе, так как она состоит из фиксированных числа атомов составных элементов.



Например, молекула аммиака состоит 14 частей по массе азота и плюс 3 части по массе водорода (рис. 1.8).

Другая отличительная особенность соединений является то, что их свойства отличаются от свойств их составных элементов. Таблица 1.1 показывает яркий пример.

Таблица 1.1

Сравнение свойств элементов и их соединений.

Свойства	Натрий	+	Хлор	=	Хлорид натрия
Тплав.	97,8°C		-101°C		801°C
Ткип.	881,4°C		-34°C		1431°C
Цвет	Серый		Желто-зеленый		Бесцветный(бел)
Плотность	0,97 г/см ³		0,0032 г/см ³		2,16 г/см ³
Растворимость в воде	Бурно		Легко растворяется		Хорошо растворимое

Мягкий, серебристый металл натрий и желто-зеленый, ядовитый газ хлора очень отличаются от свойств соединения, которое они образуют - белого кристаллического хлорида натрия или поваренной соли! В отличие от элемента, соединение может быть разбито на более простые вещества - составляющие его элементы. Например, электрический ток разрушает расплавленный хлорид натрия в металлический натрий и газообразный хлор. Это случай относится к химическим явлениям, а не физическим.

Массы атомов, молекул очень малы. Например, массы отдельных атомов составляют 10^{-24} - 10^{-22} г. Массы атомов, молекул выражают или в относительных единицах (через массу какого-либо одного определенного вида атома), или в атомных единицах массы (а.е.м.).

Масса атома :	Абсолютная (m)	Относительная (Ar)
	[кг], [г]	[-]
Абсолютная масса атома :	$m(\text{H}) = 1,67 \cdot 10^{-27} \text{ кг} = 1,67 \cdot 10^{-24} \text{ г}$ $m(\text{C}) = 1,99 \cdot 10^{-26} \text{ кг} = 1,99 \cdot 10^{-23} \text{ г}$	

Атомная единица массы (а.е.м.)-это 1/12 часть массы атома изотопа углерода $^{12}_6\text{C}$. $\text{а.е.м.} = 1/12 m(^{12}\text{C}) = 1/12 \cdot 1,99 \cdot 10^{-23} \text{ г}$

$$1 \text{ а.е.м.} = 1,66053 \cdot 10^{-24} \text{ г.}$$

Относительная атомная масса показывает, во сколько раз масса атома данного элемента больше атомной единицы массы ($1/12$ части массы атома изотопа углерода).

Относительная атомная масса обозначается A_r - отношение абсолютной массы одной молекулы вещества к атомной единице массы. Величина безразмерная. **Относительная атомная масса**

$$A_r(\text{H}) = \frac{m(\text{H})}{1/12 \cdot m(\text{C})} = \frac{1,67 \cdot 10^{-24}}{1/12 \cdot 1,99 \cdot 10^{-23}} \approx 1$$

Масса молекулы	Абсолютная	Относительная
	$m [\text{кг}] , [\text{г}]$	$M_r [-]$

Масса молекулы равна сумме масс атомов, входящих в ее состав.

Молекулярная масса равна сумме атомных масс:

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

Количество вещества (n; ν) – это число структурных единиц (атомов, молекул, ионов, эквивалентов, электронов и т.д.) в системе. **Моль** - единица количества вещества в системе СИ.

Моль – это такое количество вещества, которое содержит столько структурных единиц данного вещества (молекул, атомов, ионов и др.), сколько атомов углерода содержится в 0,012 кг (12 г) изотопа углерода ^{12}C .

Число структурных единиц, содержащихся в 1 моле любого вещества в любом агрегатном состоянии, есть **постоянная Авогадро**:

$$N_A = 6,02 \cdot 10^{23} \text{ моль}^{-1}, \quad \nu = N / N_A$$

Молярная масса (M) – это масса 1 моль вещества, равная отношению массы вещества (m) к его количеству (ν): $\nu = m / M$

Молярная масса численно совпадает со значением относительной атомной или относительной молекулярной масс.

Например, $A_r(S) = 32$ $M_r(H_2SO_4) = 98$

$$M(S) = 32 \text{ г/моль} \quad M(H_2SO_4) = 98 \text{ г/моль}$$

Связь между массой вещества и количеством вещества: $m = \nu \cdot M$,
где: m - масса [г], [кг], ν - количество вещества [моль], M - молярная масса [г/моль]

Основной единицей измерения молярной массы является г/моль (кг/моль). Молярная масса вещества, выраженная в граммах, численно равна относительной молекулярной массе этого вещества.

Молярный объем (V_M) – это объем, занимаемый 1 моль газообразного вещества, равный отношению объема газообразного вещества (V) к его количеству (ν): $V_M = V / \nu$

При нормальных условиях (н.у.) (273,15 К и 101,325 кПа) для любого вещества в газообразном состоянии $V_M = 22,4 \text{ л/моль}$.

Одна из важнейших характеристик атома – это **валентность**. Связь между валентностью элемента и его положением в периодической системе была установлена Менделеевым. С развитием теории строения атомов и молекул понятие валентности получило физическое обоснование. **Валентность** – способность атомов соединяться с другими атомами в определенных соотношениях, т.е. образовывать химические связи. Число связей равно валентности. За единицу валентности принята валентность атома водорода: он во всех соединениях одновалентен. Если атом элемента присоединяет 1 атом водорода – элемент в этом соединении одновалентен (HCl), если 2 атома водорода –

двухвалентен (H_2S) и т.д. Валентность элемента можно определять и по другим элементам, валентность которых известна.

Эквивалент (Э) – это реальная или условная частица вещества, которая может замещать, присоединять, высвобождать или быть каким-либо другим образом эквивалентна (равноценна) одному иону водорода в кислотно-основных или ионно-обменных реакциях или одному электрону в окислительно-восстановительных реакциях (ОВР). Эквивалент безразмерен, его состав выражают с помощью знаков и формул так же, как в случае молекул, атомов или ионов.

1.4. Типы химических реакций

Химическая реакция — превращение одного или нескольких исходных веществ в отличающиеся от них по химическому составу или строению вещества (продукты реакции) (табл. 1.2).

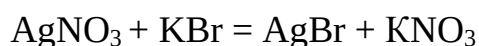
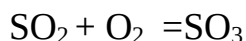
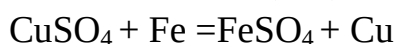
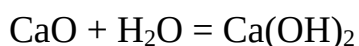


Таблица 1.2.

Примеры химических реакций по классификации

По числу исходных и образующихся веществ	По изменению степени окисления	
	без изменения степени окисления	с изменением степени окисления
Реакции соединения $A + B \rightarrow C + D$	$\text{CaO} + \text{CO}_2 \rightarrow \text{CaCO}_3$ $\text{NH}_3 + \text{HCl} \rightarrow \text{NH}_4\text{Cl}$	$\text{H}_2 + \text{Br}_2 \rightarrow 2\text{HBr}$ $\text{H}_2 + 0,5\text{O}_2 \rightarrow \text{H}_2\text{O}$
Реакции разложения $A \rightarrow B + C + D$	$\text{Cu(OH)}_2 \rightarrow \text{CuO} + \text{H}_2\text{O}$ $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3 \rightarrow 2\text{NH}_3 + \text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O}$	$2\text{KClO}_3 \rightarrow 2\text{KCl} + 3\text{O}_2$ $\text{NH}_4\text{NO}_3 \rightarrow \text{N}_2\text{O} + 2\text{H}_2\text{O}$
Реакции замещения $A + \text{BC} \rightarrow \text{AC} + \text{B}$		$\text{CuSO}_4 + \text{Zn} \rightarrow \text{ZnSO}_4 + \text{Cu}$ $2\text{KI} + \text{Cl}_2 \rightarrow 2\text{KCl} + \text{I}_2$
Реакции обмена $\text{AB} + \text{CD} \rightarrow \text{AD} + \text{CB}$	$\text{NaOH} + \text{HCl} \rightarrow \text{NaCl} + \text{H}_2\text{O}$ $\text{KCN} + \text{HOH} \rightarrow \text{KOH} + \text{HCN}$	

Химические реакции происходят:

- при смешении или физическом контакте реагентов самопроизвольно;
- при нагревании;
- при участии катализаторов;
- действии света;
- электрического тока;
- механического воздействия и т. п.

Все реакции сопровождаются тепловыми эффектами.

При разрыве химических связей в реагентах выделяется энергия, которая, в основном, идет на образование новых химических связей.



Химические реакции делят:

По числу и составу реагирующих и образующихся веществ:

Реакции, идущие с изменением состава вещества

1. **Реакции соединения** – химические реакции, в которых из двух или нескольких менее сложных по элементному составу веществ получается одно новое более сложное вещество.

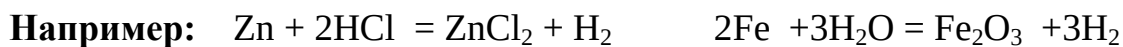
Например: $\text{NH}_3 + \text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O} = \text{NH}_4\text{HCO}_3$ $\text{S} + \text{O}_2 = \text{SO}_2$

2. **Реакции разложения** – реакции образования нескольких новых веществ разложением одного сложного вещества $2\text{H}_2\text{O} = 2\text{H}_2 + \text{O}_2$

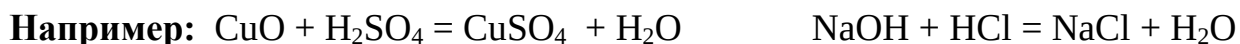
Например: Получение кислорода из перманганата калия:



3. **Реакции замещения** - реакции, протекающие между простыми и сложными веществами, при которой атомы простого вещества замещают атомы одного из элементов в составе сложного вещества.



4. **Реакция обмена** - реакция, протекающая между двумя сложными веществами, при которой атомы или группы атомов одного вещества замещают атомы или группы атомов другого вещества

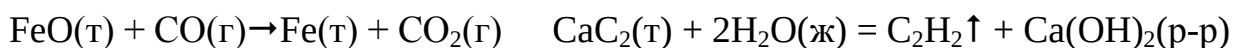
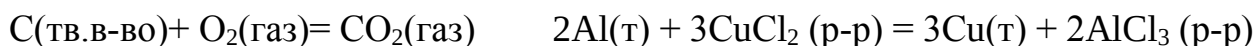


По агрегатному состоянию веществ

Гомогенные – реакции, в которых реагирующие вещества и продукты реакции находятся в одном агрегатном состоянии (в одной фазе), нет поверхности раздела фаз:

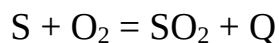
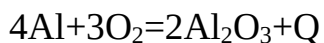


Гетерогенные – реакции, в которых реагирующие вещества и продукты реакции находятся в разных агрегатных состояниях (в разных фазах), реакция идет на поверхности раздела фаз (т-г, т-ж, ж-г, т-т):



По тепловому эффекту

1.Экзотермические (+Q) - реакции, протекающие с выделением теплоты



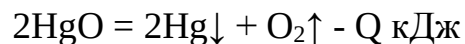
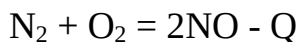
Реакции, протекающие с выделением

теплоты и света называются –

реакциями горения

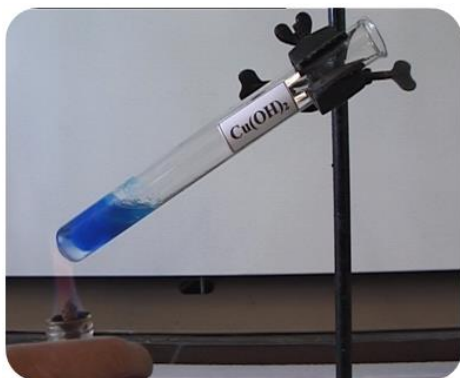


2.Эндотермические (-Q) – реакции, протекающие с поглощением теплоты



По обратимости

- **Необратимые** - идут только в одном направлении, реакции обмена, сопровождающиеся образованием осадка, выделение газа или малодиссоциирующего вещества (воды) и все реакции горения, выделение большого количества теплоты.

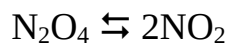


Например: $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 + 2\text{KOH} \rightarrow \text{Cu}(\text{OH})_2 \downarrow + 2\text{KNO}_3$



- **Обратимые реакции** - химические реакции, протекающие одновременно в двух противоположных направлениях (прямом и обратном).

Например: $3\text{H}_2 + \text{N}_2 \rightleftharpoons 2\text{NH}_3$

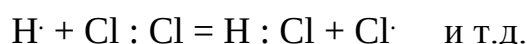
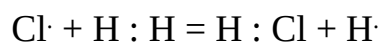
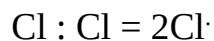


По механизму

Ионные - идут между уже имеющимися или образующимися в ходе реакции ионами: $\text{NaOH} + \text{HCl} = \text{NaCl} + \text{H}_2\text{O}$



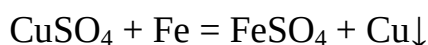
Свободно-радикальные - идут между образующимися в ходе реакции радикалами и молекулами $\text{H}_2 + \text{Cl}_2 = 2\text{HCl}$



По изменению степени окисления

1. **Реакции ионного обмена** идут без изменения степени окисления элементов $\text{CaCO}_3 = \text{CaO} + \text{CO}_2$; $\text{Na}_2\text{CO}_3 + 2\text{HCl} = 2\text{NaCl} + \text{H}_2\text{CO}_3$.

2. **Окислительно – восстановительные реакции** — реакции, идущие с изменением степеней окисления элементов (все реакции замещения, а также реакции соединения и разложения, в которых участвует хотя бы одно простое вещество): $2\text{Na} + \text{Cl}_2 = 2\text{NaCl}$; $\text{Zn} + 2\text{HCl} = \text{ZnCl}_2 + \text{H}_2\uparrow$



По виду энергии, инициирующей реакцию

1. **Фотохимические реакции** инициируются световой энергией.
2. **Радиационные реакции** инициируются излучениями большой энергии – рентгеновскими лучами, ядерными излучениями.
3. **Электрохимические реакции** инициируются электрическим током (электролиз).
4. **Термохимические реакции** инициируются тепловой энергией (все эндотермические реакции и множество экзотермических).

Контрольные вопросы:

1. Перечислить основные положения атомно-молекулярного учения
2. Дайте определение понятиям: атом, молекула, моль, валентность.
3. Что такое молярная масса вещества, в каких единицах измеряется?

4. Чем отличается простое вещество от химического элемента?
5. Что выражает химическая формула, химическое уравнение?
6. Как по относительной плотности определить молекулярную массу газа?
7. Что такое молярный объём?

2. ОСНОВНЫЕ ЗАКОНЫ ХИМИИ

... В далёком прошлом философы Древней Греции предполагали, что вся материя едина, но приобретает те или иные свойства в зависимости от её «сущности». А сейчас, в наше время, благодаря великим учёным, мы точно знаем, из чего на самом деле она состоит.

2.1. Закон сохранения массы вещества

М. В. Ломоносов впервые сформулировал закон сохранения массы



М.В. Ломоносов
(1711-1765)

вещества в 1748 г., а экспериментально подтвердил его на примере обжига металлов в запаянных сосудах в 1756 г. Независимо от Ломоносова это закон был установлен в 1789 г.



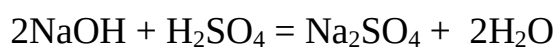
А. Лавуазье
(1743-1794)

французским химиком Лавуазье, который показал, что при химических реакциях сохраняется не только общая масса веществ, но и масса каждого из элементов, входящих в состав взаимодействующих веществ. Современная формулировка закона такова: ***Масса веществ, вступивших в химическую реакцию, равна массе веществ, образующихся в результате реакции.***

Атомно-молекулярное учение этот закон объясняет следующим образом: в результате химических реакций атомы не исчезают и не возникают, а происходит их перегруппировка (рис.1.8.) (т.е. химическое превращение - это процесс разрыва одних связей между атомами и образование других, в результате чего из молекул исходных веществ получаются молекулы продуктов реакции).

Поскольку число атомов до и после реакции остается неизменным, то их общая масса также изменяться не должна (рис.1.9). Под массой понимали величину, характеризующую количество материи.

Объясним это на примере:



$$\underline{2 \cdot 40 \text{ г} \quad 98 \text{ г} \quad 142 \text{ г} \quad 2 \cdot 18 \text{ г}}$$

178 г

178 г

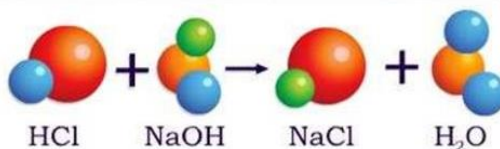
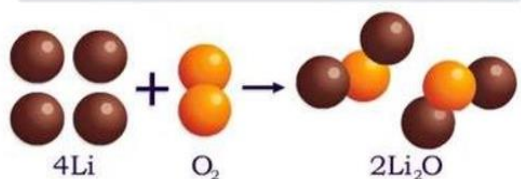
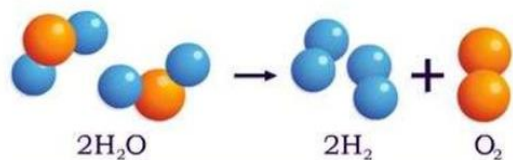
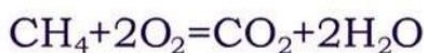
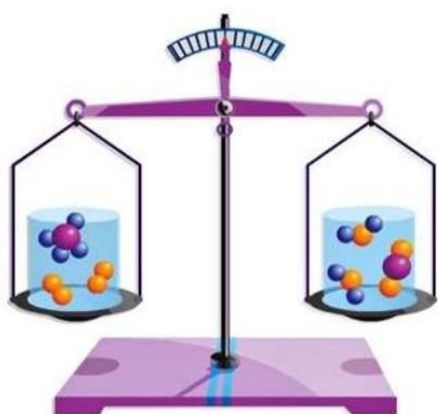


Рис.1.8. Примеры закона сохранения массы

Исходя из закона сохранения массы, можно составлять уравнения химических реакций и по ним производить расчеты. Он является основой количественного химического анализа. Закон сохранения массы веществ М. В. Ломоносов связывал с законом сохранения энергии (количества движения). Он рассматривал эти законы в единстве как всеобщий закон природы. Ломоносов писал: «Все перемены в натуре случающиеся такого суть состояния, что, сколько чего у одного тела отнимается, столько присовокупится к дру-

тому. Так, ежели где убудет несколько материи, то умножится в другом месте. Сей всеобщий естественный закон простирается и в самые правила

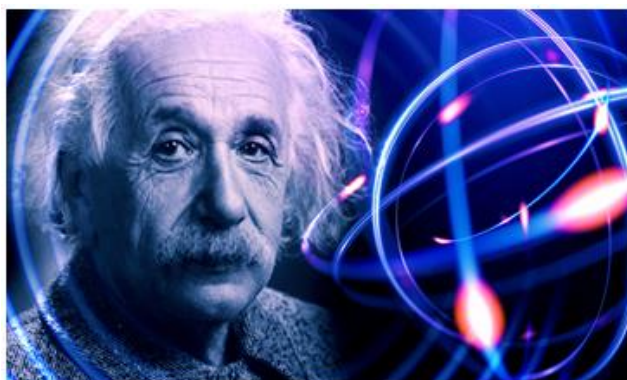


движения: ибо тело, движущее своей силою другое, столько же оные у себя теряет, сколько сообщает другому, которое от него движение получает».

Рис.1.9. Пример закона сохранения массы

2.2. Закон сохранения энергии

В начале 20 века формулировка закона сохранения массы подверглась пересмотру в связи с появлением теории относительности, согласно которой масса тела зависит от его скорости и, следовательно, характеризует не только количество материи, но и ее движение. Взгляды Ломоносова были подтверждены современной наукой.



Альберт Эйнштейн
(1879-1955)

В 1905 г. А. Эйнштейн показал, что полученная телом энергия (ΔE) связана с увеличением его массы (Δm) соотношением, выраженное уравнением: $\Delta E = \Delta m \cdot c^2$, где c – скорость света в вакууме.

Закон сохранения массы дает материальную основу для составления уравнений химических реакций. Эта формула показывает, что данной массе соответствует эквивалентная энергия и обратно, т.е. является выражением связи массы и энергии, их прямой пропорциональности, но не в коем случае нельзя понимать как тождественность или взаимопревращение массы

и энергии. Это соотношение не используется в химических реакциях, т.к. 1 кДж энергии соответствует изменению массы на $\sim 10^{-11}$ г и Δm практически не может быть измерено. Закон иллюстрируется и справедлив для ядерных реакций, в которых выделяется огромное количество энергии при небольших изменениях масс (атомный взрыв). В ядерных реакциях, где ΔE в $\sim 10^6$ раз больше, чем в химических реакциях, Δm следует учитывать.

2.3. Закон постоянства состава вещества

Закон постоянства состава вещества вытекает из атомно-молекулярного учения. Впервые сформулирован 1808 г. Ж. Прустом, также Ж. Дальтоном, А. Лавуазье. Вещества с молекулярной структурой состоят из одинаковых молекул, потому и состав таких веществ постоянен.



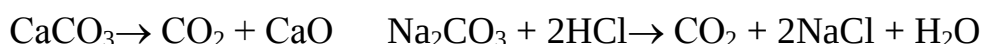
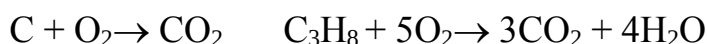
Жозеф Луи Пруст
(1754-1826)

Современная формулировка закона такова:

Всякое чистое вещество независимо от способа его получения имеет постоянный качественный и количественный состав.

Из закона постоянства состава следует, что при образовании сложного вещества элементы соединяются друг с другом в определенных массовых соотношениях.

Например, оксид углерода (IV) – углекислый газ – можно получить различными способами:



И во всех случаях углекислый газ будет иметь один и тот же состав:
27,29 % C и 72,71 % O.

При образовании из двух элементов нескольких соединений атомы этих элементов соединяются друг с другом в молекулы различного, но определенного состава. Например, азот с кислородом образует шесть соединений.

В начале XX века выяснилось, что соединения переменного состава встречаются не только среди соединений металлов друг с другом, но и среди других твердых тел, например оксидов, сульфидов, нитридов, карбидов и других неорганических веществ, имеющих кристаллическую структуру.

Для многих соединений переменного состава установлены пределы, в которых может изменяться их состав. Например, оксид урана (IV) имеет состав $\text{UO}_{2.5}$ до UO_3 , оксид ванадия (II) – от $\text{VO}_{0.9}$ до $\text{VO}_{1.3}$

Таким образом, в формулировку закона постоянства состава вносится уточнение: Состав молекулярной структуры, т. е. состоящих из молекул является постоянным независимо от способа получения. Состав соединений с молекулярной структурой (с атомной, ионной и металлической решеткой) не является постоянным и зависит от условий получения. Этот закон Пруста оспаривался Бертолле, который считал, что в зависимости от способа получения данного вещества состав его может изменяться в тех или иных пределах.

В 1912-1913 гг. академик Курнаков показал справедливые взгляды Пруста и Бертолле. Курнаков доказал, что существуют два вида химических соединений. Соединения, которые характеризуются постоянным составом и отвечающие целочисленным стехиометрическим отношениям компонентов называются **дальтонидами**. Например: к дальтонидам относятся соединения, HCl , H_2O , CH_4 , C_6H_6 , PCl_3 и т.д.

Соединения, обладающие переменным составом, не отвечающим стехиометрическим соотношениям компонентам называются **бертоллидами**. К ним относятся соединения некоторых металлов друг с другом, отдельные оксиды, сульфиды, нитриды. соединения металлов друг с другом, т.е. интерметаллические соединения и составы. Например: соединения Си с Mg, Si_2Mg , Mg_2Si и т.е., эти соединения не отвечают валентности элементов Си и Mg. Следовательно, этот закон применим лишь для таких веществ, которые независимо от агрегатного состояния имеют молекулярную структуру. В соединениях переменного состава этот закон имеет границы применимости, в особенности для веществ, находящихся в твердом состоянии, так как носителем

свойств в данном состоянии является не молекула, а некая совокупность ионов разных знаков, называемая фазой (однородная часть неоднородной системы, ограниченная поверхностью раздела), или иными словами кристаллические решетки твердых тел имеют дефекты (вакансии и включения узлов)

2.4. Закон кратных отношений



Джон Дальтон
(1766-1844)

Если два химических элемента дают несколько соединений, то весовые доли одного и того же элемента в этих соединениях, приходящиеся на одну и ту же весовую долю второго элемента, относятся между собой как небольшие целые числа (1803 г).

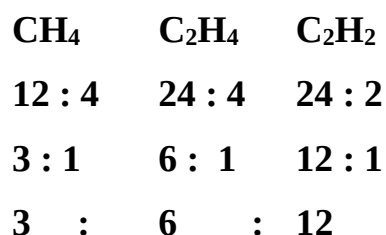
Этот закон справедлив только для соединений молекулярного состава. Хорошей иллюстрацией его являются оксиды азота (табл.1.3.).

Таблица 1.3.

Состав оксидов азота

Оксид	Состав оксида, %		Части О на 1 часть N	Относительное содержание О
	азот	кислород		
Оксид азота (I) N_2O	63,7	36,3	0,57	1
Оксид азота (II) NO	46,7	53,3	1,14	2
Оксид азота (III) N_2O_3	36,8	63,2	1,71	3
Оксид азота (IV) NO_2	30,4	69,6	2,28	4
Оксид азота (V) N_2O_5	25,9	74,1	2,85	5

Пример: Углерод с водородом образует три вещества с отношением



2.5. Закон объемных отношений

Первые количественные исследования реакций между газами принадлежат французскому ученому Ж. Г. Гей-Люссаку (1808 г.). Изучая взаимодействие газообразных веществ, он вывел закон простых объемных отношений :

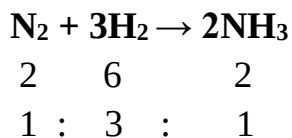


Жозеф Гей-Люссак
(1778-1850)

При одинаковых условиях (при неизменной температуре и давлении) объемы газов, вступающих, в реакцию, относятся друг к другу, а так же к объемам газообразных продуктов, как небольшие целые числа.

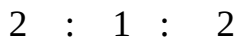
Следствие. Стехиометрические коэффициенты в уравнениях химических реакций для молекул газообразных веществ показывают, в каких объемных отношениях реагируют или получаются газообразные вещества

Пример 1: При синтезе аммиака из простых веществ:



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

Пример 2: 2 объема угарного газа и 1 объем кислорода – 2 объема углекислого газа $2\text{CO} + \text{O}_2 = 2\text{CO}_2$



При окислении двух объемов оксида углерода(II) одним объемом кислорода образуется 2 объема углекислого газа, т.е. объем исходной реакционной смеси уменьшается на 1 объем.

Одним из первых признал закон кратных отношений Гей-Люссака шведский химик Й. Я. Берцелиус (1779-1848), предположивший, что основ-

ное свойство газов заключается в том, что равные объемы газов при одинаковых условиях содержат одинаковое число атомов.

Закономерность, установленную Гей-Люссаком, невозможно было объяснить, руководствуясь учением Дальтона о том, что простые вещества состоят из атомов. В самом деле, если в равных объемах газов, например водорода и хлора, содержится одинаковое число атомов, то при их взаимодействии должен получиться один объем хлористого водорода, а не два, как показывал опыт. Закон Гей-Люссака был объяснен итальянским физиком А. Авогадро (1776-1856).

2.6. Закон Авогадро

Авогадро ди Кваренья в 1811 г. выдвинул гипотезу, которая в дальнейшем была подтверждена опытными данными и потому стала называться законом Авогадро.

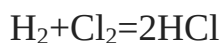


Амедео Авогадро
(1776-1856)

Одинаковые объемы различных газов при одинаковых условиях (температуре и давлении) содержат одинаковое число молекул.

Таким образом, Авогадро указал, что противоречие между законом объемных отношений Гей-Люссака и учением Дальтона легко устраняется, если ввести представление о молекуле и атоме как о различных формах материи.

Закон Гей-Люссака есть закон о числе молекул, а не атомов, находящихся в объеме газа. Авогадро предположил, что молекулы простых газов состоят из двух одинаковых атомов. Таким образом, из одной молекулы водорода и одной молекулы хлора образуются две молекулы хлористого водорода:



Из закона Авогадро вытекает важное следствие: **1 моль любого вещества содержит одинаковое число частиц - молекул, атомов, ионов и др. и равно $6,02 \cdot 10^{23}$** (Постоянная Авогадро имеет размерность - моль⁻¹).

Одно и то же число молекул различных газов при одинаковых условиях занимает одинаковые объемы. **При нормальных условиях 1 моль любого газа занимает объем, равный 22,4 л. Этот объем называется молярным объемом газа.** Этот объем легко вычислить, если известна масса 1л газа. Нормальные условия $t_0 = 0^\circ\text{C}$; $T_0 = 273 \text{ K}$; $p_0 = 1 \text{ ат} = 760 \text{ мм рт.ст.} = 101,3 \text{ кПа} = 10^5 \text{ Па} = 0,1 \text{ МПа}$

Экспериментально установлено, что масса 1л кислорода при нормальных условиях (при температуре 273 °К (0 °С) и давлении 101,3 кПа (1 атм.)) равна 1,429 г. Следовательно, объем, занимаемый 1 молем при этих услови-

ях, равен:
$$\frac{32 \text{ г/моль}}{1.429 \text{ г/л}} = 22.4 \text{ г/моль}$$

Молярный объем газа – это отношение объема вещества к количеству

этого вещества: $V_m = \frac{V}{n}$, где **V_m** – молярный объем газа (м³/моль или л/моль);

V – объем вещества, **n** – количество вещества системы.

Точное значение молярного объема газа $22,4135 \pm 0.0006 \text{ л/моль}$.

На основе закона Авогадро определяют молекулярные массы газообразных веществ по их плотности. **Массы двух различных газов, занимающих одинаковые объемы при одинаковых условиях, относятся между собой, как их молярные массы.**

Отношение массы определенного объема одного газа к массе такого же другого газа, взятого при тех же условиях (объем, температура, давление), называется плотностью первого газа по второму.

По закону Авогадро массы m_1 и m_2 л каждого из двух разных газов равняются произведению молярной массы M_1 и M_2 на число N_A .

N_A - постоянная (число) Авогадро: число частиц (атомов, молекул или ионов) в моле вещества $N_A = 6.22 \cdot 10^{23} \text{ моль}^{-1}$

$m_1 = M_1 \times N_A = M_2 \times N_A$ или $\frac{m_1}{m_2} = \frac{M_1}{M_2} = D$, где D-относительная плотность газа. Обычно плотности газов определяют по отношению к самому легкому газу – водороду (обозначают D_{H_2}). Молярная масса водорода равна 2,016 г/моль или приближенно 2 г/моль, следовательно: $M = 2 \times D_{H_2}$

Молекулярная масса вещества в газообразном состоянии равна удвоенной плотности по водороду.

Если плотность определяют по воздуху, то исходят из средней молярной массы, равной 29 г/моль)

$$M_B = \frac{4 \times 28 + 1 \times 32}{4 + 1} = 28.8 \approx 29 \text{ г/моль}$$

Молярную массу газа можно определить, исходя из его молярного объема при нормальных условиях в соответствии с формулами $n = m/M$, $n = V/V_m$. Если в этих формулах n для одного и того же газа имеет одинаковое значение, то $\frac{m}{M} = \frac{V}{V_m}$ и $M = \frac{m V_m}{V}$. При нормальных условиях $V_m = 22.4$ л/моль, тогда $M = \frac{m \times 22.4}{V}$.

В условиях, отличных от нормальных, для приведения объема газа к нормальным условиям пользуются газовыми законами.

2.7. Закон эквивалентов



Иеремия Вениамин
Рихтер
(1762-1807)

Химическим эквивалентом называется весовое количество элемента, которое соединяется с 1 в.ч. водорода или 8 в.ч. кислорода или замещает их в этих же количествах. 1 в.ч. H_2 и 8 в.ч. O_2 это есть эквивалент H_2 и O_2 .

Простые вещества реагируют между собой или замещают друг друга в химических соединениях пропорционально их химическим эквивалентам.

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

где m_1 , $\mathcal{E}_1$ – масса и эквивалент первого вещества; m_2 , $\mathcal{E}_2$ – масса и эквивалент второго вещества.

Определение эквивалента простых и сложных веществ.

1. **Эквивалент простых веществ** = (атомная масса) / (валентность).
Эквивалент простого вещества определяется отношением атомной массы на валентность.
2. **Эквивалент окисла** = (молекулярная масса) / (кол-во атомов × валентность элемента). Эквивалент окисла определяется отношением молекулярной массы окисла на произведение количества атомов и валентности элемента.
3. **Эквивалент основания** = (молекулярная масса) / (кислотность основания). Эквивалент основания определяется отношением молекулярной массы на кислотность основания. Кислотность основания определяется по количеству гидроксильных групп.
4. **Эквивалент кислоты** = (молекулярная масса) / (основность кислоты). Эквивалент кислоты определяется отношением молекулярной массы на основность кислоты. Основность кислоты определяется по количеству ионов водорода, которые могут замещаться на металл.
5. **Эквивалент соли** = (молекулярная масса) / (основность металла × кол-во металла). Эквивалент соли определяется отношением молекулярной массы на произведение валентности на количество ионов остатка основания или кислоты.

2.8. Закон Гей-Люссака

При постоянном давлении изменение объема газа прямо пропорционально температуре (при $P = \text{const}$ $P_1 = P_2$) можно получить

$$V_1 / T_1 = V_2 / T_2.$$

2.9. Закон Шарля

При $V = \text{const}$ $P_1 / T_1 = P_2 / T_2$. $\frac{V}{T} = \text{const}$, где T – абсолютная температура (К)

2.10. Закон Бойля-Мариотта

При постоянной температуре объем данного количества газа обратно пропорционально давлению, под которым он находится

($T = \text{const}$ $T_1 = T_2$): $pV = \text{const}$, где p -давление; V -объем газа. $P_1 V_1 = P_2 V_2$.

Закон Бойля-Мариотта выполняется при очень малых давлениях.



Жак Александр
Сезар Шарль
(1746-1823)



Роберт Бойль
(1627-1691)



Эдм Мариотт
(1620-1684)

Закон Бойля—Мариотта (изотермический процесс)	Закон Гей-Люссака (изобарный процесс)	Закон Шарля (изохорный процесс)
$m = \text{const}, T = \text{const}$	$m = \text{const}, p = \text{const}$	$m = \text{const}, V = \text{const}$
$pV = \text{const}$	$\frac{V}{T} = \text{const}$	$\frac{p}{T} = \text{const}$

2.11. Объединенный газовый закон

Объединенный газовый закон - объединение трех независимых частных газовых законов: Гей-Люссака, Шарля, Бойля-Мариотта, уравнение, которое можно записать так:

$$P_1 V_1 / T_1 = P_2 V_2 / T_2$$

2.12. Уравнение Клайперона-Менделеева

Если записать объединенный газовый закон для любой массы любого газа, то получается уравнение Клайперона-Менделеева:

$$pV = (m / M) RT,$$

где m - масса газа; M - молекулярная масса; p - давление; V - объем; T - абсолютная температура ($^{\circ}\text{K}$); R - универсальная газовая постоянная (8,314 Дж/(моль $\cdot$ К) или 0,082 л атм/(моль $\cdot$ К)).

Для данной массы конкретного газа отношение m / M постоянно, поэтому из уравнения



Бенуа Поль
Эмиль Клайперон
(1799-1864)

Клайперона-Менделеева получается объединенный газовый закон. С помощью этого уравнения и второго следствия из закона Авогадро, используя простые измерительные приборы: термометр, барометр, весы в конце XIX в. были определены молекулярные массы многих летучих простых и сложных органических и неорганических веществ. В 1860 г. на I международном конгрессе химиков (Карлсруэ, Германия) были приняты классические определения основных понятий: атома, молекулы, элемента и т.д., проведена систематика, классификация основных типов реакций и основных классов химических соединений

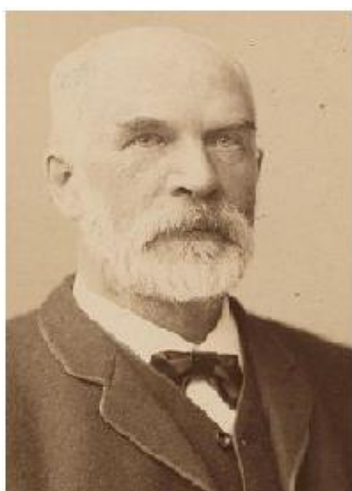
Пример. Какой объем займет при температуре 17 $^{\circ}\text{C}$ и давлении 250 кПа оксид углерода (II) массой 84 г? **Решение.** Количество моль CO равно: $n_{(\text{CO})} = m_{(\text{CO})} / M_{(\text{CO})} = 84 / 28 = 3$ моль. Объем CO при н.у. составляет $3 \cdot 22,4 \text{ л} = 67,2$

л. Из объединенного газового закона Бойля-Мариотта и Гей-Люссака: $(P \cdot V) / T = (P_0 \cdot V_0) / T_2$ следует
 $V_{(CO)} = (P_0 \cdot T \cdot V_0) / (P \cdot T_0) = (101,3 \cdot (273 + 17) \cdot 67,2) / (250 \cdot 273) = 28,93 \text{ л.}$

2.13. Закон парциальных давлений (закон Дальтона):

Давление смеси газов, химически не взаимодействующих друг с другом, равно сумме парциальных давлений газов, составляющих смесь.

2.14. Закон действующих масс



Като Максимилян
Гульдберг
(1836-1902)

Закон Гульдберга и Вааге сформулирован в 1867 г. *Скорость химической реакции прямопропорциональна произведению концентрации регулирующих веществ, в степенях равных стехиометрическим коэффициентам*



Петер Вааге
(1833-1900)

Для реакции $A + B = C + D$ Закон действующих масс запишется следующим образом: $v = k \cdot C_A \cdot C_B$, где C_A и C_B - концентрации вещества А и В (моль/л), k - коэффициент пропорциональности, **константа скорости реакции**, зависящая от природы реагирующих веществ и от температуры.

$k = v$, когда концентрации каждого их реагирующих равны 1 моль/л или их произведение равно единице.

Данное уравнение носит название **кинетического уравнения реакции**

Концентрация твердого вещества в процессе химического превращения не меняется), процесс идет на поверхности), поэтому скорость в реакциях с

участием твердого тела определяется только концентрацией газов или растворенных веществ.

2.15. Атомистика Дальтона

В начале XIX в. Дж. Дальтон, опираясь на открытые к тому времени законы химии—кратных отношений, эквивалентов, постоянства состава, возродил атомистическую теорию. Главное отличие новых положений теории от представлений древнегреческих философов заключалось в том, что они опирались на строгие экспериментальные данные о строении вещества. Дальтон установил, что атомы одного и того же химического элемента имеют одинаковые свойства, а разным элементам соответствуют разные атомы. Была введена важнейшая характеристика атома —атомная масса, относительные значения которой были установлены для ряда элементов. Однако атом по-прежнему считался неделимой частицей.

1808г. Джон Дальтон (1766-1844) представил свою атомную теорию материи в новой системе химической философии. **Теория Дальтона объясняет массовые законы: Закон сохранения массы.** Атомы не могут быть созданы или уничтожены (постулата 1) или преобразованы в другие типы атомов (постулат 4). Так как каждый тип атома имеет фиксированную массу (постулата 3), химическая реакция, в которой атомы объединены по-разному друг с другом, не может, привести к изменению массы (постулат 4).

Закон постоянства состава. Соединение представляет собой комбинацию определенного соотношения различных атомов (постулат 5, 6), каждый из которых имеет определенную массу (постулата 3). Таким образом, каждый элемент в соединении составляет фиксированную долю от общей массы.

Закон кратных отношений. Атомы элемента имеют одинаковую массу (постулата 2) и являются неделимыми (постулатом 1). Массы элемента В, объединяющие с фиксированной массой элемента А дают небольшое, отно-

шение целых чисел, так как различное число атомов В сочетании с каждым атомом в различных соединениях.

Расчеты по химическим уравнениям (стехиометрические расчеты)

основаны на законе сохранения массы веществ

В реальных химических процессах из-за неполного протекания реакций и потерь масса продуктов обычно меньше теоретически рассчитанной.

Выходом реакции (η) называют отношение реальной массы продукта (m_p) к теоретически возможной (m_t), выраженное в долях единицы или в процентах. $\eta = (m_p / m_t) \cdot 100\%$

Если в условиях задач выход продуктов реакции не указан, его в расчетах принимают за 100% (количественный выход).

Вещества немолекулярного строения не обладают строго постоянным составом. Их состав зависит от условий получения.

Массовая доля элемента $\omega_{(Э)}$ показывает, какую часть составляет масса данного элемента от всей массы вещества: где n - число атомов; $A_{r(Э)}$ - относительная атомная масса элемента; M_r - относительная молекулярная масса вещества $\omega_{(Э)} = (n \cdot A_{r(Э)}) / M_r$

Зная количественный элементный состав соединения можно установить его простейшую молекулярную формулу.

Контрольные вопросы:

1. Дайте определение закона постоянства состава и объясните на примере.
2. Кем и когда был сформулирован закон сохранения массы вещества? Ответ подтвердите на примере
3. Дать определение понятия "эквивалент". Что такое эквивалент элемента?
4. Эквивалент простого и сложного вещества. Объясните на примерах.
5. Привести формулу математического выражения закона эквивалентов.
6. Как формулируется закон Авогадро, его следствия?

3. ОСНОВНЫЕ КЛАССЫ НЕОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

Все вещества делятся на простые (элементарные) и сложные. Простые вещества состоят из одного элемента, сложные – из двух и более элементов. Классификация простых и сложных химических веществ основана на рассмотрении реагентов и продуктов одной из основных химических реакций – реакции нейтрализации.

Основы этой классификации были заложены Берцелиусом в 1818 г., в дальнейшем она была существенно уточнена и дополнена. Еще алхимики объединили ряд простых веществ, обладающих похожими физическими и химическими свойствами, под названием *металлы*.

ПРОСТЫЕ ВЕЩЕСТВА					
МЕТАЛЛЫ					
					
МЕДЬ	ЗОЛОТО	ОЛОВО	ЖЕЛЕЗО	СЕРЕБРО	РТУТЬ
Cu	Au	Sn	Fe	Ag	Hg
НЕМЕТАЛЛЫ					
					
ВОДОРОД	УГЛЕРОД	СЕРА	БРОМ	ЙОД	ФОСФОР
H ₂	C	S	Br ₂	I ₂	P

Типичные металлы имеют характерный «металлический» блеск, обладают ковкостью, тягучестью, могут прокатываться в листы или вытягиваться в проволоку, обладают хорошей теплопроводностью и электрической проводимостью, по химическим свойствам металлы являются восстановителями. При комнатной температуре все металлы (кроме ртути) находятся в твердом состоянии.

Остальные простые вещества были объединены в класс **неметаллов (металлоидов)**. Неметаллы не обладают характерным для металлов блеском, хрупки, очень плохо проводят теплоту и электричество. Некоторые из них при обычных условиях газообразны.

Сложные вещества делят на органические и неорганические (минеральные). Органическими принято называть соединения углерода, за исключением простейших соединений углерода (CO , CO_2 , H_2CO_3 , HCN и их солей и др.); все остальные вещества называются неорганическими.

Сложные неорганические соединения классифицируются как по составу, так и по химическим свойствам (функциональным признакам).

По составу они, прежде всего, подразделяются на двухэлементные, или бинарные, соединения (оксиды, сульфиды, галогениды, нитриды, карбиды, гидриды) и многоэлементные соединения; кислородсодержащие, азотсодержащие и т. п.

Таблица 1.4.

Классификация неорганических соединений

Неорганические вещества	
Простые	Металлы
	Неметаллы
Сложные	Оксиды
	Основания
	Кислоты
	Соли

По химическим свойствам неорганические соединения подразделяются на четыре основных класса: оксиды, кислоты, основания, соли.

3.1. Оксиды, номенклатура, способы получения и свойства

Оксидами называются сложные вещества, состоящие из двух элементов, один из которых кислород (Cr_2O_3 , K_2O , CO_2 и т. д.). Кислород в оксидах всегда двухвалентен и имеет степень окисления, равную -2. В обычных условиях большинство оксидов являются твердыми веществами (оксиды метал-

Таблица 1.5.

Химические свойства основных классов неорганических соединений

	Металл	Основной оксид	Основание	Соль
Неметалл	$\text{Fe} + \text{S} = \text{FeS}$	—	$2\text{NaOH} + \text{Cl}_2 = \text{NaCl} + \text{NaClO} + \text{H}_2\text{O}$	$2\text{NaBr} + \text{Cl}_2 = 2\text{NaCl} + \text{Br}_2$
Кислотный оксид	—	$\text{CaO} + \text{CO}_2 = \text{CaCO}_3$	$2\text{NaOH} + \text{CO}_2 = \text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{H}_2\text{O}$	—
Кислота	$\text{Fe} + 2\text{HCl} = \text{FeCl}_2 + \text{H}_2$	$\text{CaO} + \text{H}_2\text{SO}_4 = \text{CaSO}_4 + \text{H}_2\text{O}$	$\text{NaOH} + \text{HCl} = \text{NaCl} + \text{H}_2\text{O}$	$\text{BaCl}_2 + \text{H}_2\text{SO}_4 = \text{BaSO}_4\downarrow + 2\text{HCl}$
Соль	$\text{Zn} + \text{CuSO}_4 = \text{Cu} + \text{ZnSO}_4$	—	$\text{CuSO}_4 + 2\text{NaOH} = \text{Cu(OH)}_2\downarrow + \text{Na}_2\text{SO}_4$	$\text{AgNO}_3 + \text{NaCl} = \text{AgCl}\downarrow + \text{NaNO}_3$

лов: MgO , CaO , CuO ...), некоторые газообразные (оксиды неметаллов: CO_2 , SO_2 , NO_2 , ...) и жидкие (N_2O).

Номенклатура оксидов. Названия оксидов строятся из слова “оксид” и названия элемента в родительном падеже, который соединен с атомами кислорода. Если элемент образует несколько оксидов, то в скобках римскими цифрами указывается его степень окисления (с.о.), при этом знак с. о. не указывается. Например, MnO_2 — оксид марганца (IV), MnO — оксид марганца (II). Если элемент образует один оксид, то его с. о. не приводится: Na_2O — оксид натрия.

Иногда в названиях оксидов встречаются приставки ди-, три-, тетра- и т.д. Они обозначают, что в молекуле этого оксида на один атом элемента приходится 2,3,4 и т.д. атома кислорода, например, CO_2 — диоксид углерода и т.д.

По химическим свойствам оксиды подразделяются на **солеобразующие и несолеобразующие** (безразличные: CO , NO , N_2O).

Солеобразующие оксиды подразделяются на основные, кислотные и амфотерные.

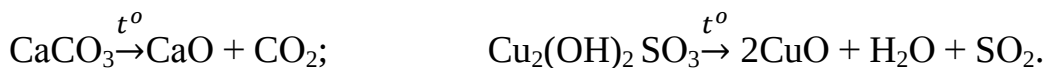
Основными называются оксиды, взаимодействующие с кислотами или кислотными оксидами, с образованием солей. В основном это оксиды, образованные при взаимодействии металлов с кислородом. Например: Na_2O , NiO , BaO , им соответствуют гидроксиды NaOH , Ni(OH)_2 , Ba(OH)_2 - основания. Образование основных оксидов характерно для металлов с невысокой степенью окисления (+1, +2).

Получение:

1. Взаимодействием металлов с кислородом:



2. Термическое разложение солей:



3. Термическое разложение нерастворимых оснований (гидрооксидов):

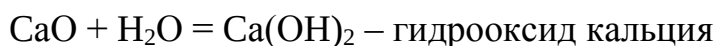
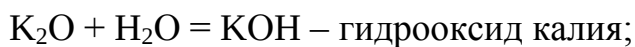


Номенклатура. По международной номенклатуре название оксида образуют из слова оксид и русского названия металла, образующего оксид, в родительном падеже. Например: Na_2O – оксид натрия, BaO – оксид бария.

Если элемент образует несколько оксидов, то в их названиях указывается степень окисления металла римской цифрой в скобках сразу после названия. Например, H_2O - оксид водорода, FeO - оксид железа(II), Fe_2O_3 - оксид железа(III), Cu_2O – оксид меди(I), CuO – оксид меди(II).

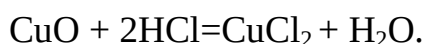
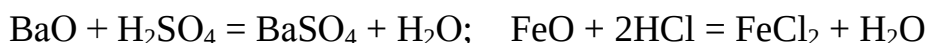
Химические свойства (табл. 1.5.):

1. Оксиды щелочных (Li, Na, K, Rb, Cs) и щелочноземельных металлов (Ca, Sr, Ba, Ra) в обычных условиях взаимодействуют с водой, образуя водорастворимые основания. Следует подчеркнуть, что с водой непосредственно реагируют только те основные оксиды, которые образуют растворимые в воде основания – **щелочи**:



Большая часть основных оксидов с водой не взаимодействует.

1. При взаимодействии с кислотами образуют соль и воду:



2. При взаимодействии с кислотными оксидами образуют соль :



Кислотными называются оксиды, взаимодействующие с основаниями или с основными оксидами с образованием солей. В основном это оксиды, образованные при взаимодействии неметаллов с кислородом. К кислотным оксидам относятся оксиды типичных неметаллов - SO_2 , N_2O_5 , SiO_2 , CO_2 и др., а также оксиды металлов с высокой степенью окисления (+5, +6, +7, +8) V_2O_5 оксид ванадия (V), CrO_3 оксид хрома(VI), Mn_2O_7 оксид марганца (VII) и др. Им соответствует кислоты, например CO_2 - H_2CO_3 (угольная кислота) SO_2 - H_2SO_3 (сернистая кислота).

Получение:

1. Взаимодействием неметаллов с кислородом:



2. Горением простых и сложных веществ:



3. Термическое разложение кислородсодержащих кислот - отнятие воды от соответствующих кислот: $\text{H}_2\text{CO}_3 \xrightarrow{t^\circ} \text{H}_2\text{O} + \text{CO}_2 \uparrow$ $\text{H}_2\text{SiO}_3 \xrightarrow{t^\circ} \text{SiO}_2 \downarrow + \text{H}_2\text{O}.$

4. Термическое разложение солей:

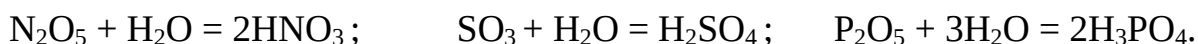


Номенклатура. По международной номенклатуре название оксида образуют из слова оксид и русского названия неметалла, образующего оксид, в родительном падеже. Например: CO_2 – оксид углерода(II), N_2O_3 – оксид азота (III), SO_3 – оксид серы (VI), P_2O_5 – оксид фосфора(V). Их также называют ангидридами соответствующих кислот. Иногда в названиях оксидов встречаются приставки ди-, три-, тетра- и т.д. Они обозначают, что в молекуле этого

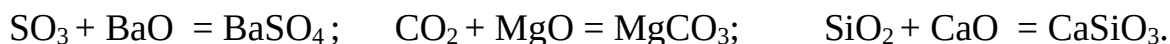
оксида на один атом элемента приходится 2,3,4 и т.д. атома кислорода, например, CO_2 — диоксид углерода и т.д.

Химические свойства (табл. 1.5.):

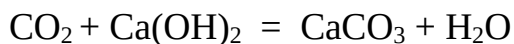
1. Некоторые кислотные оксиды (SO_3 , SO_2 , N_2O_3 , N_2O_5 , CO_2 и др.) способны в обычных условиях взаимодействовать с водой, образуя кислоты:



2. При взаимодействии с основными оксидами образуют соль:



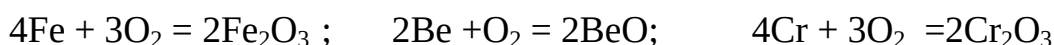
3. При взаимодействии с основаниями образуют соль и воду:



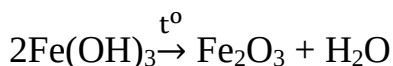
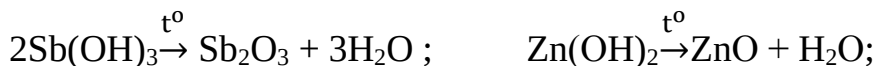
Амфотерными называют оксиды, образующие соли при взаимодействии, как с кислотами, так и с основаниями, т. е. обладающие двойственными свойствами – свойствами основных и кислотных оксидов. К числу амфотерных оксидов относятся: ZnO , BeO , SnO , PbO , Al_2O_3 , Cr_2O_3 , Fe_2O_3 , Sb_2O_3 , MnO_2 , SnO_2 , PbO_2 и др.

Получение:

1. Взаимодействие простых веществ с кислородом (окисление):

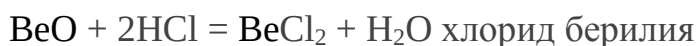
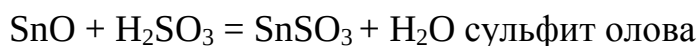
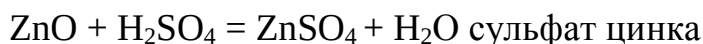


2. Термическое разложение нерастворимых оснований:



Химические свойства: Амфотерные оксиды с водой непосредственно не соединяются, они реагируют с кислотами, и с основаниями.

Например: как основной оксид с кислотой:



$\text{Fe}_2\text{O}_3 + 6\text{HBr} = 2\text{FeBr}_3 + 3\text{H}_2\text{O}$ бромид железа (III)

$\text{Al}_2\text{O}_3 + 3\text{H}_2\text{SO}_4 = \text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 + 3\text{H}_2\text{O}$ сульфат алюминия

Как кислотный оксид с основанием:

$\text{ZnO} + 2\text{NaOH} = \text{Na}_2\text{ZnO}_2 + \text{H}_2\text{O}$ цинкат натрия;

$\text{Al}_2\text{O}_3 + 2\text{NaOH} = 2\text{NaAlO}_2 + \text{H}_2\text{O}$ метаалюминат натрия (сплавление тв.вещ-в)

$\text{BeO} + 2\text{KOH} + \text{H}_2\text{O} = \text{K}_2[\text{Be}(\text{OH})_4]$ тетрагидроксобериллат калия

$\text{ZnO} + 2\text{KOH} + \text{H}_2\text{O} = \text{K}_2[\text{Zn}(\text{OH})_4]$ тетрагидроксо цинкат калия

Некоторые металлы, имеющие переменные степени окисления образуют оксиды с разными свойствами. Например:

CrO – оксид хрома (II) –проявляет основные свойства,

Cr_2O_3 – оксид хрома (III) –амфотерные свойства,

CrO_3 – оксид хрома (VI) – проявляет кислотные свойства,

Металл марганец способен с кислородом образовывать 5 простых и смешанных оксидов. Их химические формулы:

MnO – оксид марганца (II) – проявляет основные свойства,

Mn_2O_3 – оксид марганца (III) – основные свойства,

Mn_3O_4 – смешанный оксид,

MnO_2 – оксид марганца (IV) – амфотерные свойства,

MnO_3 – оксид марганца (VI) – кислотные свойства,

Mn_2O_7 – оксид марганца (VII) – кислотные свойства.

Некоторым оксидам невозможно сопоставить соответствующие им кислоту или основание. Такие оксиды являются с химической точки не активными, поэтому их называются *несолеобразующими*, например, оксид углерода (II) CO , оксид азота (I) N_2O . Они не участвуют в кислотно-основных взаимодействиях, но могут вступать в другие реакции. Так, N_2O – сильный окислитель, CO – хороший восстановитель.

Следует отметить, что в соответствии с изменением химической природы элементов в периодической системе элементов (от металлов к неметаллам) закономерно изменяются и химические свойства соединений, в частности, кислотно-основная активность их оксидов. Так, в случае высших окси-

дов элементов 3 периода в ряду: Na_2O , MgO , Al_2O_3 , SiO_2 , P_2O_5 , SO_3 , Cl_2O_7 ; (по мере уменьшения степени полярности связи Э-О уменьшается отрицательный эффективный заряд атома кислорода) ослабляются основные и нарастают кислотные свойства оксидов: Na_2O , MgO - основные оксиды; Al_2O_3 – амфотерный; SiO_2 , P_2O_5 , SO_3 , Cl_2O_7 - кислотные оксиды (слева направо кислотный характер оксидов усиливается).

Существуют соединения элементов с кислородом, которые по составу относятся к классу оксидов, но по своему строению и свойствам принадлежат к классу солей. Это так называемые **пероксиды, или перекиси**. Пероксидами называются соли пероксида водорода H_2O_2 , например, Na_2O_2 , CaO_2 . Характерной особенностью строения этих соединений является наличие в их структуре двух связанных между собой атомов кислорода («кислородный мостик»): $-\text{O}-\text{O}-$.

3.2. Гидроксиды

Среди многоэлементных соединений важную группу составляют **гидроксиды** – сложные вещества, содержащие гидроксогруппы OH . Некоторые из них (основные гидроксиды) проявляют свойства **оснований** - NaOH , $\text{Ba}(\text{OH})_2$ и т.п.; другие (кислотные гидроксиды) проявляют свойства **кислот** – HNO_3 , H_3PO_4 , и др.; существуют и амфотерные гидроксиды, способные в зависимости от условий проявлять как основные, так и кислотные свойства - $\text{Zn}(\text{OH})_2$, $\text{Al}(\text{OH})_3$ и др.

В соответствии с изменением химической природы элементов в периодической системе элементов закономерно изменяется кислотно-основная активность их гидроксидов: от основных гидроксидов через амфотерные к кислотным. Например, для высших гидроксидов элементов 3 периода: NaOH , $\text{Mg}(\text{OH})_2$ – основания (слева направо основные свойства ослабевают); $\text{Al}(\text{OH})_3$ – амфотерный гидроксид; H_2SiO_3 , H_3PO_4 , H_2SO_4 , HClO_4 – кислоты (слева направо сила кислот увеличивается). **Гидроксиды металлов относятся к основаниям.** Чем ярче выражены металлические свойства элемента, тем сильнее выражены основные свойства соответствующего гидроксида металла

в высшей с.о. **Гидроксиды неметаллов проявляют кислотные свойства.** Чем ярче выражены неметаллические свойства элемента, тем сильнее кислотные свойства соответствующего гидроксида.

3.2.1. Основания, номенклатура, способы получения и свойства

Соединения имеющие в своем составе отрицательно заряженный анион гидроксильной группы – OH^- называют **основаниями**. Они состоят из катиона металла и одной или несколько гидроксильных групп – OH^- (в зависимости от валентности металла). **Общая формула:** $\text{Me}(\text{OH})_n$, Me – радикал металла (или радикал проявляющий свойства металла, например, NH_4^+), n – число гидроксильных групп.

Номенклатура. Название основания по международной номенклатуре составляется из слова гидроксид и названия металла. Например: гидроксид натрия NaOH , гидроксид кальция $\text{Ca}(\text{OH})_2$. Если элемент образует несколько оснований, то в названиях указывают степень его окисления римской цифрой в скобках: $\text{Fe}(\text{OH})_2$ - гидроксид железа(II), $\text{Fe}(\text{OH})_3$ - гидроксид железа(III), $\text{Mn}(\text{OH})_2$ - гидроксид марганца(II), $\text{Mn}(\text{OH})_3$ - гидроксид марганца(III).

Часто для наиболее известных оснований используют традиционные технические названия, например, NaOH - едкий натр, $\text{Ca}(\text{OH})_2$ - гашеная известь, NH_4OH - нашатырный спирт и т. д. Основания делятся на растворимые, нерастворимые (рис.1.10), амфотерные. Также в зависимости от числа протонов, которые могут присоединяться к основанию, различают основания однокислотные (например, LiOH , KOH , NH_4OH), двухкислотные ($\text{Ca}(\text{OH})_2$, $\text{Fe}(\text{OH})_2$) и т.д. Растворимые в воде основания называют щелочами (их образуют элементы I – II основных подгрупп периодической системы Д.И.Менделеева). С точки зрения протолитической (протонной) теории основаниями считают вещества, которые могут быть акцепторами протонов, т.е. способны присоединять ион водорода. С этих позиций к основаниям следует относить не только основные гидроксиды, но и некоторые другие вещества,

например аммиак, молекула которого может присоединять протон, образуя ион аммония: $\text{NH}_3 + \text{H}^+ = \text{NH}_4^+$

Действительно, аммиак, подобно основным гидроксидам, способен реагировать с кислотами с образованием солей: $\text{NH}_3 + \text{HCl} = \text{NH}_4\text{Cl}$



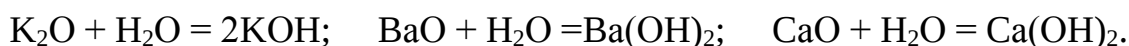
Рис. 1.10. Нерастворимое основание гидроксид меди (II)

Получение. Для получения оснований в основном используются следующие практические способы:

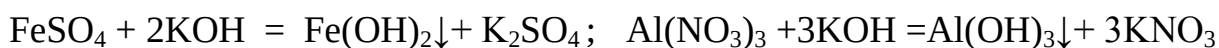
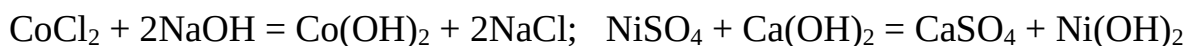
1. Взаимодействие активных металлов с водой. Щелочные и щелочно-земельные металлы с водой образуют гидроксиды и выделяется водород:



2. Большинство основных оксидов при взаимодействии с водой, образуют водорастворимые основания (щелочи): $\text{Na}_2\text{O} + \text{H}_2\text{O} = 2\text{NaOH}$;

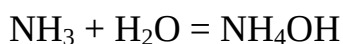


3. Взаимодействие солей со щелочами. Нерастворимые основания образуются при взаимодействии соответствующих растворимых солей металлов со щелочами:



4. Электролиз водных растворов солей. Этот способ используется наиболее часто. Например, электролизом раствора поваренной соли можно получить в растворе гидроксид натрия.

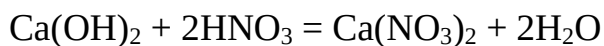
5. Гидроксид аммония получают растворением в воде газа аммиака (NH_3):



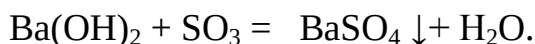
Химические свойства (табл. 1.5.):

1. При взаимодействии кислот с основаниями образуются соль и вода. Реакция называется реакцией **нейтрализации**:





2. При взаимодействии оснований с кислотными оксидами образуются соль и вода: $\text{KOH} + \text{CO}_2 = \text{K}_2\text{CO}_3 + \text{H}_2\text{O}$; $\text{Ca(OH)}_2 + \text{SO}_3 = \text{CaSO}_4 + \text{H}_2\text{O}$.



3. При взаимодействии оснований с солями образуются новая соль и новое основание: $\text{Li}_2\text{SO}_4 + \text{Ba(OH)}_2 = 2\text{LiOH} + \text{BaSO}_4 \downarrow$

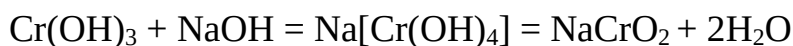
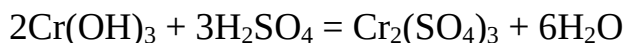


4. Щелочи NaOH и KOH очень устойчивы к нагреванию. Но нерастворимые основания при нагревании разлагаются:



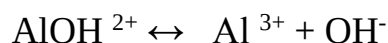
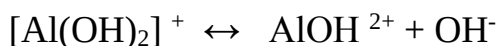
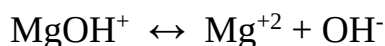
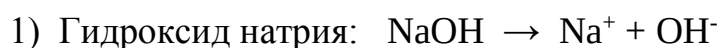
Некоторые основания реагируют с кислотами, и с щелочами, образуя соль и воду. Это амфотерные гидроксиды. Например: Be(OH)_2 , Zn(OH)_2 , Al(OH)_3 , Sn(OH)_2 , Pb(OH)_2 , Cr(OH)_3 , Mn(OH)_4 .

Они реагируют и с кислотами, и с щелочами, образуя соль и воду:



Амфотерные гидроксиды способны диссоциировать в водных растворах как по типу кислот (с образованием катионов водорода), так и по типу оснований (с образованием гидроксильных анионов); они могут быть как донорами, так и акцепторами протонов. Амфотерные гидроксиды в воде не растворяются.

Основания диссоциируют :



3.2.2. Кислоты, номенклатура, способы получения и свойства

Кислоты – сложные вещества, состоящие только из положительно заряженного катиона водорода и отрицательно заряженного аниона кислотного остатка. **Кислоты** – это вещества, диссоциирующие в растворах с образованием катионов водорода и анионов кислотного остатка (с позиций теории электролитической диссоциации).

К ним относятся гидраты кислотных оксидов и водные растворы водородных соединений некоторых неметаллов. Кислоты классифицируют по их силе (по способности к электролитической диссоциации – на сильные и слабые), по наличию или отсутствию кислорода в составе кислоты (на кислородсодержащие и бескислородные), по основности (по числу атомов водорода в молекуле кислоты, способных замещаться атомами металла с образованием соли – на одноосновные (например, хлороводород HCl , азотистая кислота HNO_2), двухосновные (сернистая H_2SO_3 , угольная H_2CO_3), трехосновные (ортофосфорная H_3PO_4) и многоосновные).

Номенклатура. Названия кислот производят от элемента, образующего кислоту. В случае бескислородных кислот к названию элемента (или группы элементов, например, CN – циан), образующего кислоту, добавляют суффикс «о» и слово «водородная», затем слово кислота: H_2S – сероводородная кислота или сероводород; HCN – циановодород, циановодородная кислота; HF – фтороводородная кислота, HCl – соляная, хлороводород, хлороводородная кислота; HBr – бромоводород, бромоводородная кислота.

HNO_2 – азотистая кислота

HMnO_4 – марганцовая кислота

HNO_3 – азотная кислота

H_2MnO_4 – марганцовистая кислота

H_3BO_3 – борная кислота

H_3AsO_3 – ортомышьяковистая кислота

H_2SiO_3 – кремниевая кислота

HClO_4 – хлорная кислота

H_2SO_4 – серная кислота

$\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_3$ – тиосерная кислота

H_3PO_4 – ортофосфорная кислота

$\text{H}_4\text{P}_2\text{O}_7$ – пиррофосфорная кислота

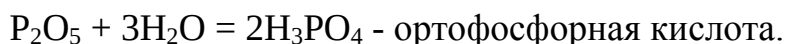
HClO – хлорноватистая кислота

HClO_3 – хлорноватая кислота

H₂SO₃ - сернистая кислота

H₃AsO₄ - ортомышьяковая кислота

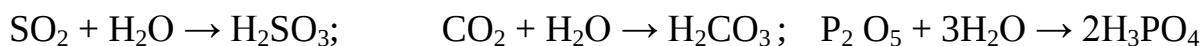
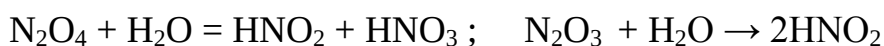
В некоторых случаях к одной молекуле оксида может присоединиться различное количество молекул воды (т.е. элемент в одной и той же степени окисления образует несколько кислот, содержащих по одному атому данного элемента). Тогда кислоту с большим содержанием воды обозначают приставкой *орто-*, а кислоту с меньшим числом молекул воды обозначают приставкой *мета-*. Например: P₂O₅ + H₂O = 2HPO₃ - метафосфорная кислота;



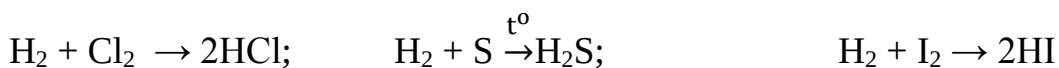
Кислоты, содержащие в своем составе группировку атомов -O-O-, можно рассматривать как производные пероксида водорода. Их называют пероксокислотами (или надкислотами). В случае необходимости после приставки «пероксо» в названии кислоты помещают числительную приставку, указывающую число атомов кислотообразующего элемента, входящих в состав молекулы, например: H₂SO₅, H₂S₂O₈.

Получение:

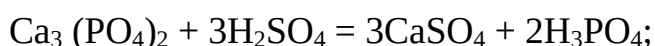
1. Растворением кислотных оксидов (ангидридов) в воде:



2. Непосредственное взаимодействие неметаллов с водородом:



3. Взаимодействием кислот с солями :



4. Соответствующие кислоты других кислотных оксидов (SiO₂, TeO₂, TeO₃, MoO₃, WO₃, и др.) получают косвенным путем. Например:



5. Окислением неметаллов сильными кислотами:



Химические свойства (табл. 1.5.):

1. При взаимодействии кислот с основными и амфотерными оксидами образуются соль и вода: $2\text{HCl} + \text{CaO} = \text{CaCl}_2 + \text{H}_2\text{O}$
 $3\text{H}_2\text{SO}_4 + \text{Fe}_2\text{O}_3 = \text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 + 3\text{H}_2\text{O}; \quad \text{ZnO} + 2\text{HNO}_3 = \text{Zn}(\text{NO}_3)_2 + \text{H}_2\text{O}.$
2. При взаимодействии кислот с основаниями образуются соль и вода. Реакция называется реакцией нейтрализации:
 $\text{HCl} + \text{KOH} = \text{KCl} + \text{H}_2\text{O}; \quad 2\text{HNO}_3 + \text{Ca}(\text{OH})_2 = \text{Ca}(\text{NO}_3)_2 + 2\text{H}_2\text{O}$
 $3\text{H}_2\text{SO}_4 + 2\text{Al}(\text{OH})_3\downarrow = \text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 + 6\text{H}_2\text{O}$
 $3\text{HNO}_3 + \text{Fe}(\text{OH})_3\downarrow = \text{Fe}(\text{NO}_3)_3 + 3\text{H}_2\text{O}.$
3. Под воздействием температуры разлагаются на соответствующий оксид и воду: $\text{H}_2\text{CO}_3 \xrightarrow{t^\circ} \text{H}_2\text{O} + \text{CO}_2\uparrow; \quad \text{H}_3\text{PO}_4 \xrightarrow{t^\circ} \text{H}_2\text{O} + \text{P}_2\text{O}_5; \quad \text{H}_2\text{SiO}_3 \xrightarrow{t^\circ} \text{H}_2\text{O} + \text{SiO}_2.$
4. Непосредственное взаимодействие кислот с металлами (с учетом положения металла в ряду активности): $\text{H}_2\text{SO}_4 + \text{Zn} = \text{ZnSO}_4 + \text{H}_2\uparrow$
 $2\text{HCl} + \text{Fe} = \text{FeCl}_2 + \text{H}_2\uparrow$

3.3. Соли, номенклатура, способы получения и свойства

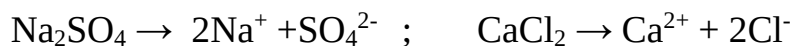
Сложные вещества состоящие из катиона металла и аниона кислотного остатка называются **солями** (рис.1.11.). **Соли** при электролитической диссоциации образуют в водном растворе катион K^+ и анион A^- . Их можно рассматривать как продукты полного или частного замещения атомов водорода в молекуле кислоты атомами металла или как продукты полного или частичного замещения гидроксогрупп в молекуле основного гидроксида кислотными остатками.

В зависимости от состава различают следующие типы солей:

- 1) средние (нормальные) соли;
- 2) кислые соли;
- 3) основные соли;
- 4) двойные (смешанные) соли;
- 5) комплексные соли;

1.Средние (нормальные) соли – состоят из атома металла и кислотного остатка.Общая формула M_xE_u или $M_xE_u O_z$. Например : $NaCl$, KF , LiI , $BaSO_4$, $CaCO_3$, $Ca_3(PO_4)_2$, $FeSO_4$, NH_4Cl , NH_4NO_3 и др.

При диссоциации дают только катионы металла (или NH_4^+).



2.Кислые соли – состоят из атома металла, водорода и кислотного остатка.

Например: $NaHCO_3$, $Mg(HCO_3)_2$, $Ca(HCO_3)_2$, K_2HPO_4 , $LiHS$, $Mg(HS)_2$, $KHSO_3$, NaH_2PO_4 . При диссоциации дают катионы металла (NH_4^+), ионы водорода и анионы кислотного остатка. $NaHCO_3 \rightarrow Na^+ + HCO_3^- \rightarrow Na^+ + H^+ + CO_3^{2-}$

Продукты неполного замещения атомов водорода многоосновной кислоты на атомы металла.



Рис.1.11. Образцы солей

3.Основные соли – состоят из атома металла, гидроксильной группы и кислотного остатка. Например: $Mg(OH)Cl$, $(Cu\ OH)_2CO_3$, $Al(OH)SO_4$, $Fe(OH)_2NO_3$, $Fe(OH)(CH_3COO)_2$, $Al(OH)_2Cl$.

При диссоциации дают катионы металла, анионы гидроксила и кислотного остатка. $Zn(OH)Cl \rightarrow [Zn(OH)]^+ + Cl^- \rightarrow Zn^{2+} + OH^- + Cl^-$

Продукты неполного замещения $-OH$ групп соответствующего основания на кислотные остатки.

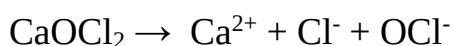
4.Двойные соли- состоят из 2 разных атомов металла и кислотного остатка.

Например: $KAl(SO_4)_2 \cdot 12 H_2O$; $(NH_4)_2Fe(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$; $KCr(SO_4)_2 \cdot 6H_2O$.

При диссоциации дают два катиона и один анион

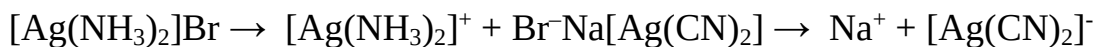


5.Смешанные. Образованы одним катионом и двумя анионами



6.Комплексные соли. Состоят из комплексных и простых ионов:
 $K_4[Fe(CN)_6]$; $K_3[Fe(CN)_6]$; $Na_3[Co(NO_2)_6]$; $Na_2[Zn(OH)_4]$.

Содержат сложные катионы или анионы



Номенклатура. Название средней соли состоит из двух слов: названия аниона в именительном падеже и катиона в родительном. Na_2SO_4 – сульфат натрия ; $FeCl_2$ хлорид железа(II); $FeCl_3$ – хлорид железа(III); $Cr_2(SO_4)_3$ – сульфат хрома(III).

Название кислой соли состоит из названия аниона в именительном падеже с приставкой гидро- и катиона металла в родительном. Если 1 атом водорода – «гидро», 2 атома – «дигидро» $KHCO_3$ – гидрокарбонат калия; $BaHPO_4$ – гидрофосфат бария, $NH_4H_2PO_4$ – дигидрофосфат аммония , NaH_2BO_3 – дигидроборрат натрия.

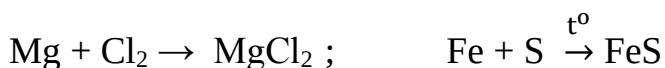
Название основной соли состоит из названия аниона в именительном падеже с приставкой гидроксо- и катиона металла в родительном. Если 1 гидроксогруппа – «гидроксо», 2 гидроксогруппы – «дигидроксо» : $Ca(OH)NO_3$ – гидроксонитрат кальция, $Mg(OH)Cl$ – гидроксохлорид магния; $Fe(OH)_2Cl$ – дигидроксохлорид железа (III), $Al(OH)_2CH_3COO$ – дигидроксоацетат алюминия.

Название средней соли состоит из: названия аниона в именительном падеже и катионов сначала с большей валентностью металла, затем с меньшей в родительном падеже: $KAl(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$ – сульфат алюминия калия.

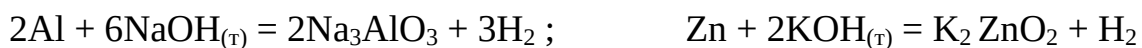
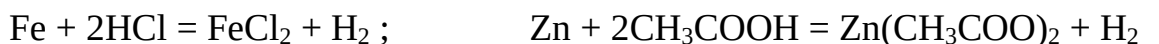
В комплексных солях сначала латинское число кислотного остатка, его название, название металла(валентность) и название металла(или кислотного остатка) : $K_3[Fe(CN)_6]$ –гексацианоферрат калия (III); $K_2[PtCl_4]$ – тетрахлороплатинат калия (II).

Получение:

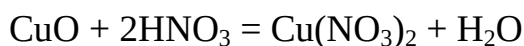
1. Взаимодействие металлов с неметаллами: $2Al + 3I_2 \rightarrow 2AlI_3$



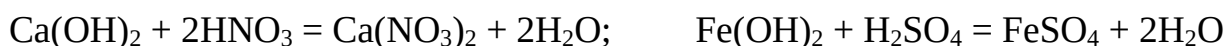
2. Взаимодействие металлов с кислотами, щелочами, солями:



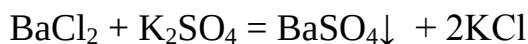
3. Взаимодействие оксидов с кислотами, щелочами, солями:



4. Взаимодействие кислот и гидроксидов:



5. Взаимодействие солей между собой: $\text{AgNO}_3 + \text{NaCl} = \text{AgCl} \downarrow + \text{NaNO}_3$



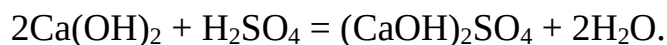
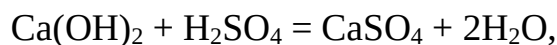
6. Взаимодействие солей с кислотами, щелочами:



7. Взаимодействие солей с неметаллами:



Реакция нейтрализации может протекать не до конца. В этом случае при избытке кислоты образуются **кислые** соли, при избытке основания – **основные** (соли, образующиеся при эквивалентном соотношении, называются **средними**). Понятно, что кислые соли могут быть образованы только многоосновными кислотами, основные соли – только многокислотными основаниями: $\text{Ca}(\text{OH})_2 + 2\text{H}_2\text{SO}_4 = \text{Ca}(\text{HSO}_4)_2 + 2\text{H}_2\text{O}$,

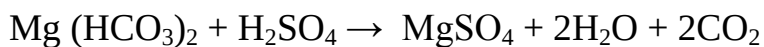
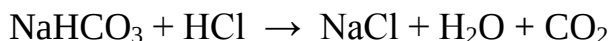


Химические свойства (табл. 1.5.):

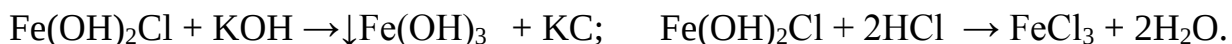
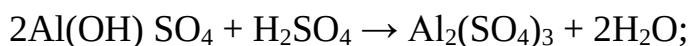
1. Под воздействием температуры все соли разлагаются:



2. Кислые соли взаимодействуют с щелочами и кислотами, образуя среднюю соль и воду: $\text{NaHCO}_3 + \text{NaOH} \rightarrow \text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{H}_2\text{O}$.



3. Основные соли взаимодействуют с щелочами и кислотами, образуя новую соль и основание: $\text{Al}(\text{OH})\text{SO}_4 + 2\text{NaOH} \rightarrow \downarrow \text{Al}(\text{OH})_3 + \text{Na}_2\text{SO}_4$



4. Средние соли взаимодействуют с щелочами и кислотами, образуя следующие соединения:



5. При взаимодействии металлов на раствор соли, образуется новая соль и выделяется металл (учитывая положение металла в ряду активности):

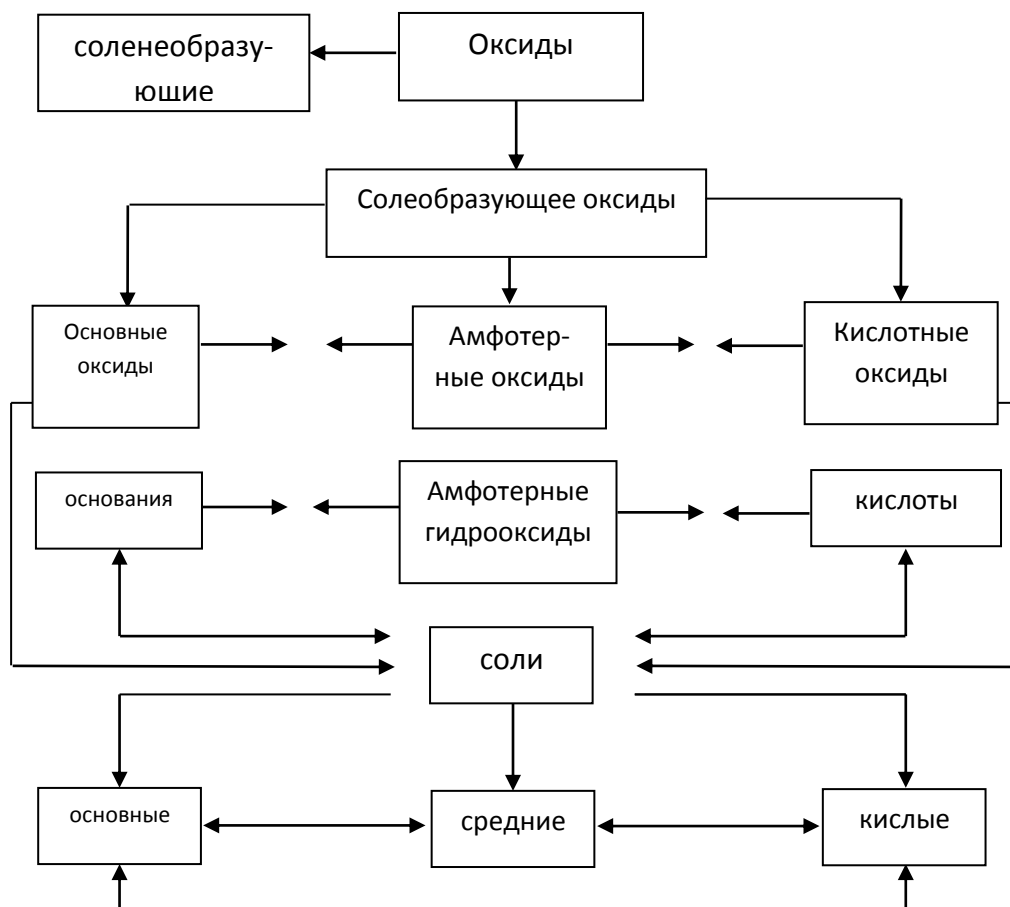
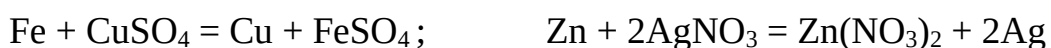


Рис.1.12. Генетическая взаимосвязь между классами неорганических соединений

Структурные формулы

При составлении структурных формул обращаем внимание на формулу соответствующей кислоты или основания (рис.1.13)

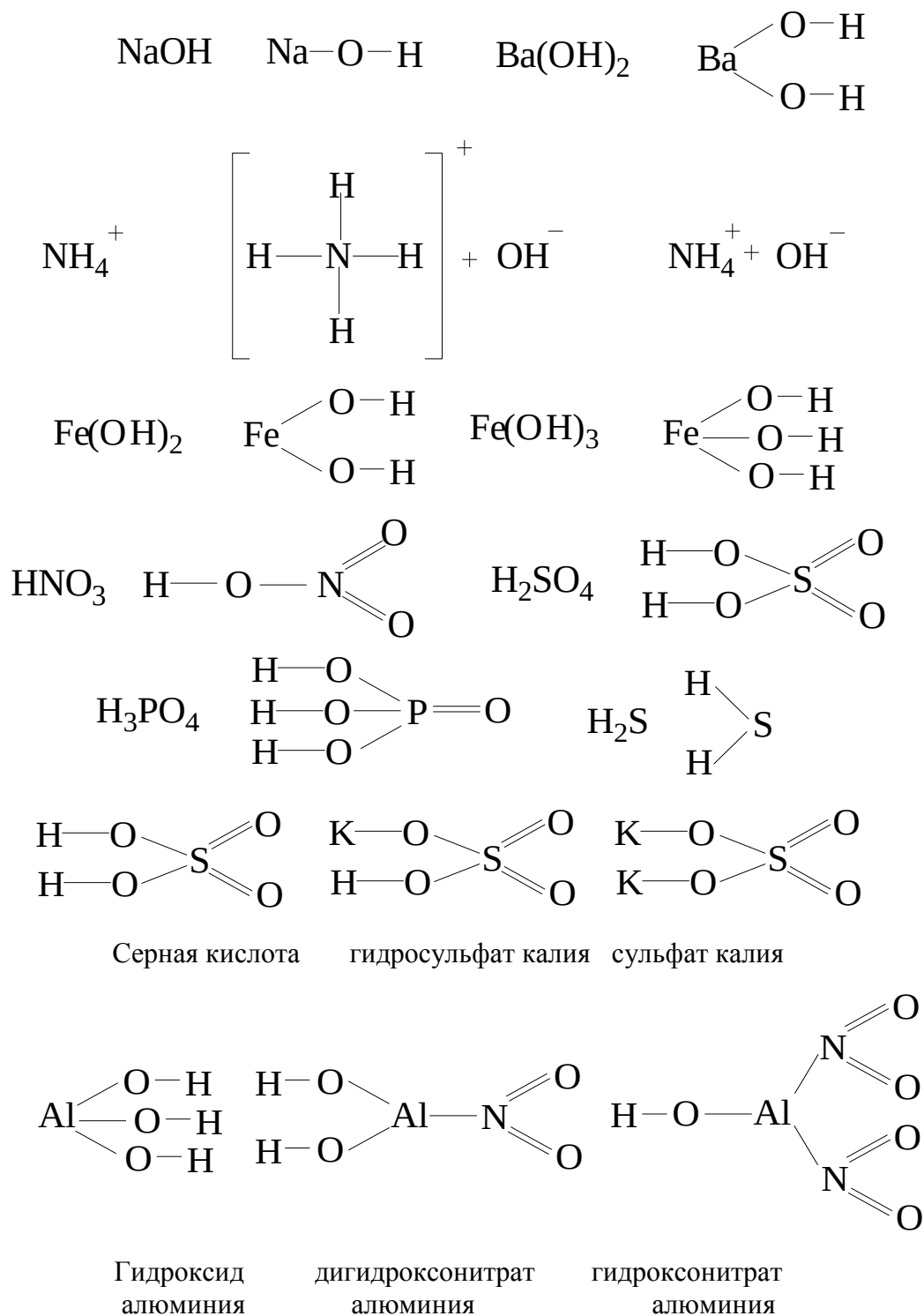
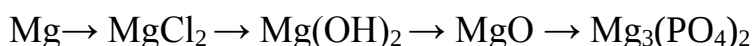


Рис.1.13. Структурные формулы некоторых неорганических соединений

Контрольные вопросы:

1. Какие вещества называются оксидами, кислотами, основаниями, солями, приведите примеры?
2. Указать различные способы получения солей и составить соответствующие уравнения реакций.
3. Напишите уравнения реакций, при помощи которых можно осуществить следующие превращения:



4. СТРОЕНИЕ АТОМА. КВАНТОВЫЕ ЧИСЛА

4.1. Общие положения. Развитие представлений о строении атома

В далеком прошлом философы Древней Греции предполагали, что вся материя едина, но приобретает те или иные свойства в зависимости от ее «сущности». Различие между живой и неживой природой наблюдается лишь до молекулярного уровня организации материи. Стоит лишь «разобрать» органические и неорганические вещества на «составные части», как различия между ними исчезают, и мы получаем набор атомов химических элементов. Научные основы атомно-молекулярного учения были заложены в работах русского ученого М.В.Ломоносова, французских химиков Л.Лавуазье и Ж.Пруста, итальянского физика А.Авогадро и других исследователей.

Вплоть до 19 в., в науке господствовало мнение, что **атом** - мельчайшая неделимая частица (от греч. atomos – неделимый). Считалось, что атомы данного элемента остаются неизменными при любых процессах и явлениях, и следовательно, не могут состоять из более мелких частиц. Существование закономерной связи между всеми химическими элементами, выраженное в периодической системе наталкивает на мысль о том, что в основе всех атомов лежит нечто общее, что все они находятся в близком род-

стве друг с другом. Мысль о сложности структуры атома была высказана в начале 19 в. основателем московской научной школы – проф. Московского Университета **А. П. Павловым**. Павлов высказал предположение, что в состав атома входят положительные и отрицательные электроны.

Однако строение атома стало развиваться только после открытия периодического закона и периодической системы **Менделеева**. Менделеев сделал вывод об атоме вытекающий из периодического закона. Что атомы простых тел суть, сложные вещества, образованные сложением еще мельчайших частиц, называемые нами неделимыми - неделимы только обычными химическими силами.

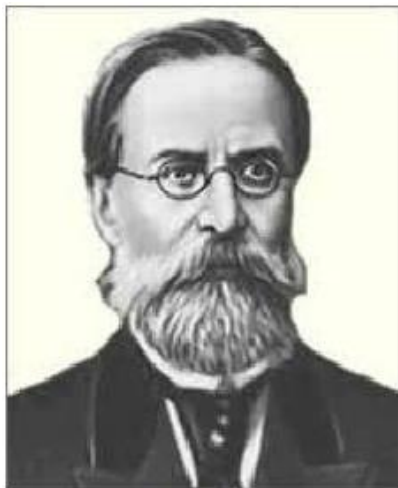
Такое же предположение высказал в 1886 г русский химик А.М. **Бутлеров** "Так называемые ныне "атомы" некоторых элементов в сущности может быть способны подвергаться химическому делению, т.е. они не неделимы по своей природе, а неделимы только доступными ныне средствами и сохраняются лишь в тех химических процессах, которые известны теперь, но могут быть разделены в новых процессах, которые будут открыты впоследствии". В конце XIX в. - начале 20 века на основании изучения природы катодных лучей, процессов фото и термоэмиссий, электролиза, радиоактивности и другими работами Резерфорда, работами Мозли были доказаны сложность, дискретность строения атома и возможности превращения одних атомов в другие, при известных условиях.



Майкл Фарадей
(1791-1867)

Так, например: **М. Фарадей 30-е годы XIX в.** изучая процессы прохождения электрического тока через жидкости, сделал вывод о том, что электричество существует в виде отдельных единичных зарядов. Электрохимические исследования *Дэви, Фарадея* показали, что атом может нести положительный и отрицательный заряд, поскольку они выделяются на катоде или на аноде электролизера.

Отсюда вытекала корпускулярность электрического заряда. Были также открыты явления термоэмиссии и фотоэмиссии, состоящие в выбивании отрицательно заряженных частиц под влиянием температуры и квантов света, подтвердившие тот факт, что в составе атома есть отрицательно заряженные частицы.



А.Г. Столетов
(1839-1896)

Фотоэлектрический эффект, открытый немецким физиком Генрих Рудольф Герцем и изученный Ал. Григ. Столетовым в 1889 г. - представляет собой явление испускания



Генрих Рудольф Герц
(1857-1894)

электронов веществом под действием света, при этом вещества заряжаются положительно. Фотоэлектрическими свойствами обладают как металлы, так и диэлектрики, а также полупроводники и электролиты, причем необходимым условием (но недостаточным) является заметное поглощение используемого света в поверхностном слое освещаемого тела.



Вильгельм Конрад Рентген
(1845-1923)

В 1895 г. Вильгельм Конрад Рентген открыл рентгеновские лучи. Рентген исследуя свечения стекла под влиянием катодных лучей открыл новый вид излучения. Эти лучи впоследствии были названы **рентгеновскими лучами. Самым замечательным свойством рентгеновских лучей является их большая проникающая способность. Они проходят почти беспрепятственно через стекло, картон, дерево, ткани и различные другие вещества, не проницаемые для**

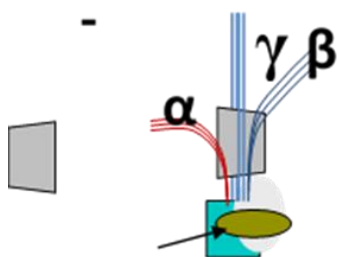
обыкновенных световых лучей. Только металлы, особенно тяжелые, сильно задерживают их. В отличие от катодных лучей, рентгеновские лучи не отклоняются ни в магнитном, ни в электрическом поле, следовательно они несут никаких электрических зарядов, имеют малые длины волн (λ), от 100 до 0,1 ангстрема.

Открытие рентгеновских лучей **Конрадом Рентгеном** показало, что атом сложен и состоит из положительных и отрицательных частиц, наименьшую из которых **Томсон** назвал электроном.

Более того, **Р.Э. Милликен** в 1909 г. измерил её заряд $e = -1,6 \times 10^{-19}$ Кл (минимально возможный, т.е. элементарный) и нашел массу электрона $m = 9,11 \times 10^{-31}$ кг.



Роберт Эндрюс Милликен
(1868-1953)



В 1896 г. французский физик **Антуан Анри Беккерель** при изучении урановых руд и солей урана открыл явление, названное **радиоактивностью** (от лат. **radius** – луч).



Антуан Анри Беккерель
(1858-1908)

Беккерель обнаружил, что соли урана и урановые руды являются источником каких-то лучей, которые действуют на фотопластинку и ионизируют воздух. Однако прямое доказательство сложного строения атома появилось с открытием первой элементарной частицы – **электрона**. Совершенствуя методы возбуждения газов для получения их спектров, англ. учёный **Уильям Крукс** в 1879 г. открыл так называемые катодные лучи (явление, реализуемое в современных телевизорах).

При прохождении электрического тока через заключенный в трубку разреженный газ от отрицательного полюса (катода) исходит поток слабого света – катодный луч. Катодный луч сообщает отрицательный заряд телам, на которые он падает, и отклоняется в сторону приближенных к трубке положительно заряженных тел. Следовательно, катодный луч представляет собой поток отрицательно заряженных частиц.



Уильям Крукс
(1832-1919)

Англ. физик **Джозеф Джон Томсон** в конце 19 века 1897 г. при изучении электрических разрядов обнаружил, что если из стеклянной трубки, в оба конца которой впаяны металлические электроды, откачать воздух до давления менее 0,01 мм.рт.ст. и подвести к электродам напряжение в несколько тысяч вольт, то стекло трубки начинает светиться слабым зеленоватым светом. Свечение трубки вызывается невидимыми для глаза лучами, исходящими в этих условиях от отрицательно заряженного электрода – катода и получившими вследствие этого названия катодных лучей. Эти лучи действуют на фотопластинку, вызывают свечение стекла и др. материалов.



Дж.Дж. Томсон
(1856-1940)

В магнитном и электрическом поле катодные лучи отклоняются от прямолинейного направления, причем в электрическом поле в сторону положительно заряженного электрода. **Д.Д. Томсон** пришел к выводу, что катодные лучи представляют собой поток отрицательно заряженных частиц, летящих со скоростью, достигающей половины скорости света. Он определил удельный заряд и массу этих

частиц, которые не зависят ни от природы газа, остающегося еще в катодной трубке, ни от вещества, из которого сделаны электроды, ни от прочих усло-

вий опыта, они не могут быть превращены в электронейтральные частицы, в последствие они получили название **электрон**.

1899г. были открыты радиоактивные излучения **Э. Резерфорд - α -, В-, П. Виллар – γ -излучения, искусственное превращение одного элемента в другой**, например азота в кислород (Э. Резерфорд, 1919 г.).

Поскольку атомы в целом электронейтральны, очевидно, что в них содержатся и положительно заряженные частицы. Их открытие связано с именем выдающегося англ. физика Э. Резерфорда.



Эрнест Резерфорд
(1871-1937)

Английский учёный физик Эрнест Резерфорд, 1911 г. определил наличие у атома положительно заряженной частицы, названной **протоном**. **Э. Резерфорд** (1910 г.) пропускал через слой вещества (фольга) поток α -лучей и измеряя отклонение отдельных частиц после прохождения через фольгу. Подавляющее большинство **α - частиц** проходило сквозь металл, не изменяя своего направления. Некоторые частицы отклонялись в разных направлениях, что могло быть связано с наличием в атомах металла фольги одноименно, т.е. положительно, заряженных образований. Более того, примерно одна **α - частица из 20000** отталкивалась от золотой фольги и летела в обратном направлении! Обобщая результаты наблюдений Резерфордом было установлено, что тонкий металлический экран отчасти прозрачен для **α - частиц**, которые, проходя через листок, либо не изменяли своего пути, либо отклонялись на малые углы. Отдельные же **α - частицы** отбрасывались назад, как мячик от стены, будто встречали на своем пути непреодолимое препятствие. Так как отбрасывалось назад весьма небольшое число проходящих через фольгу **α - частиц**, то это препятствие должно занимать в атоме объем, неизмеримо малый даже по сравнению с самим атомом, при этом оно должно обладать большой массой, так как в противном случае **α - частицы** от него не рикошетировали бы. Это могло свидетельствовать о том, что положительно

заряженные частицы в атомах объединены друг с другом в сгусток большой массы, чем α - частица. На основании данного опыта было предсказано существование положительно заряженных частиц, входящих в состав атомов – **протонов**. Таким образом, появилась гипотеза о ядре атома, в котором сосредоточена практически вся масса атома и весь положительный заряд. При этом становятся понятными отклонения пути большинства α -частиц на небольшие углы, под влиянием сил электростатического отталкивания со стороны атомного ядра. В дальнейшем было установлено, что диаметр ядра порядка 10^{-5} нм, а диаметр атома – 10^{-1} нм, т.е. объем ядра в 10^{12} раз меньше объема атома. **Опыты по рассеиванию α -частиц** позволили определить приблизительно величину заряда ядра. Отклонение α -частиц должно быть тем, сильнее, чем больше положительный заряд ядра, поэтому измеряя углы отклонения α -частиц и их число можно определить величину положительного заряда ядра атома. Чем больше заряд атомного ядра, тем сильнее будут отталкиваться от него α -частицы, тем чаще будут встречаться случаи сильных отклонений α -частиц, проходящих через слой металла, от первоначального направления движения.

Измерения показали, что величина заряда ядра численно равна $\frac{1}{2}$ атомного веса, а так как атомный вес элементов в начале периодической системы почти в два раза больше порядкового номера элемента, то возникла гипотеза, что величина заряда ядра атома равна порядковому номеру элемента в П.С.Х.Э. Д.И.Менделеева. **В 1932г. Джеймс Чедвик** проводил опыты по бомбардировке бериллия α - частицами.



Джеймс Чедвик
(1891-1974)

При этом был получен поток частиц большой проникающей способности, не отклонявшийся в электрическом поле. Следовательно, эти частицы не имели электрического заряда и поэтому были названы **нейтронами**. Чедвик измерил заряды ядер с помощью рассеивания α -частиц тонкими частицами сереб-

ра и платины и подтвердил, что положение элементов в периодической таблице определяется порядковым номером – зарядом ядра в атоме.

Таким образом, оказалось, что внутреннюю структуру атома образует ряд частиц различных по массе, размерам, заряду, а так же по продолжительности жизни. Были открыты частицы мезоны, кварки, лептоны, фотоны, глюоны и т. д. Эти частицы были названы элементарными частицами. В настоящее время этих частиц насчитывается около 200.

Сравнительная характеристика элементарных частиц приведена в таблице 1.5.

Таблица 1.5.

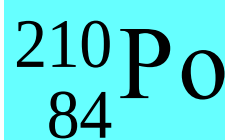
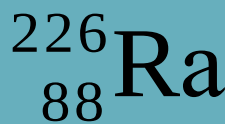
Сравнительная характеристика элементарных частиц

Частица, условное обозначение	Год открытия	Первооткрыватель	Масса		Заряд	
			г	а.е.м.	Кл	относительный
Протон, ${}^1_1p$	1919	Эрнест Резерфорд	$1,673 \cdot 10^{-24}$	1,007277	$1,6 \cdot 10^{-19}$	+1
Нейтрон, ${}^1_0n$	1932	Джеймс Чедвик	$1,675 \cdot 10^{-24}$	1,008665	0	0
Электрон, $\bar{e}$	1897	Дж. Джон Томсон	$9,108 \cdot 10^{-28}$	0,0005486	$-1,6 \cdot 10^{-19}$	-1



Мария Склодовская-Кюри (1867-1934)
Пьер Кюри (1859-1906)

Позже супруги М. Склодовская - Кюри и П. Кюри открыли в составе урановых руд два новых радиоактивных элемента – полоний и радий.



Радий (ад лучистый) Полоний

По предложению М. Склодовской-Кюри, свойство веществ самопроизвольно испускать лучи было названо **радиоактивностью**, а вещества, обладающие этим свойством называли **радиоактивными**.

Радиоактивные лучи разлагают воду, хлористый водород и др., убивают бактерии, разрушают растительные и животные ткани, а в малых дозах стимулируют рост растений. Супруги *Кюри* показали, что поток радиоактивного излучения неоднороден, и его можно разделить электрическим и магнитным полем. Общее излучение при попадании в конденсатор разделяется на три части, α , β , γ – лучи:

1. Лучи (электромагнитные волны) не изменяющие своего направления ни в электрическом, ни магнитном поле, получили название **γ -лучей**. **γ – лучи** похожи на рентгеновские, отличаются длиной волны и большей проникающей способностью, подобно видимому свету и рентгеновским лучам, являются электромагнитными волнами очень малой длины, легко проникают через различные материалы.

2. Лучи, отклоняющиеся в сторону отрицательного полюса конденсатора, представляют собой поток частиц несущих положительный заряд, равный по величине удвоенному заряду электрона, называются **α -лучами** (He^{2+}). Масса $\alpha=4$ у.а.е. Скорость движения $V_\alpha=15\text{--}30$ тыс. км/сек. В 1909 г. было доказано, что **α - частица** представляет собой положительно заряженные ионы гелия, которые двигаясь в материальной сфере, принимают электрон и превращаются в атом гелия.

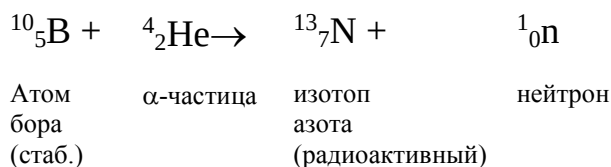
3. Лучи, отклоняющиеся к положительно заряженному полюсу конденсатора представляют собой поток электронов, называются **β -лучами**. Скорость движения $V_\beta=300000$ км/сек. **β -лучи** электроотрицательные, подобны световым лучам или рентгеновским с очень малой длиной волны от $5\cdot 10^{-3}$ до $4\cdot 10^{-17}$ А.

Наряду с α , β и γ - лучами были обнаружены элементы, образующиеся при радиоактивном распаде.

4.2. Радиоактивность. Основные виды радиоактивного распада.

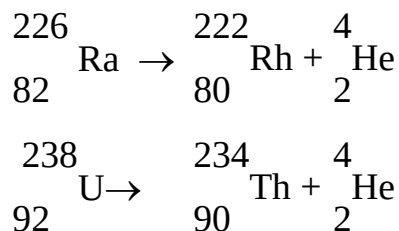
Типы ядерных реакций

Радиоактивность - самопроизвольное превращение неустойчивого изотопа одного химического элемента в изотоп другого элемента, сопровождающееся испусканием элементарных частиц или ядер (например, α - частиц). Радиоактивность, проявляемая природными изотопами элементов, называется *естественной радиоактивностью*. В 1934 году **Фредерик и Ирен Жолио-Кюри** открыли явление искусственной радиоактивности, показав, что в результате бомбардировки стабильных атомов бора, алюминия и магния α - частицами, испускаемыми полонием, получают радиоактивные изотопы:



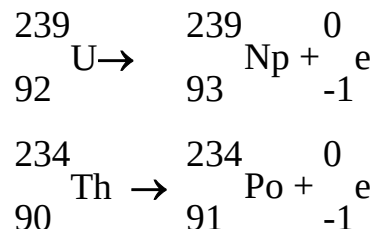
Основные виды радиоактивного распада

α - распад. Сопровождается потоком положительно заряженных ядер атома гелия ${}^4_2\text{He}$ (α - частиц) со скоростью 20000 км/с. При этом заряд Z исходного ядра уменьшается на 2 единицы (в единицах элементарного заряда), а массовое число A - на 4 единицы (в атомных единицах массы $Z' = Z-2$, $A' = A-4$, т.е. образуется атом элемента, смещенного по периодической системе на две клетки влево, от исходного радиоактивного элемента, а его массовое число на 4 единицы меньше исходного



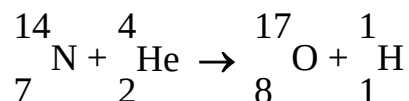
β - распад. Излучение ядром атома потока электронов со скоростью 100'000 - 300'000 км/с. (Электрон образуется при распаде нейтрона ядра. Нейтрон может распадаться на протон и электрон.) При **β -** распаде массовое

число изотопа не изменяется, поскольку общее число протонов и нейтронов сохраняется, а заряд ядра увеличивается на 1. (Химический элемент смещается в периодической системе на одну клетку вправо, а его массовое число не изменяется)



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

Ядерные реакции - превращения ядер, происходящие при их столкновении друг с другом или с элементарными частицами. Первая искусственная ядерная реакция была осуществлена Э. Резерфордом (1919 г.) при бомбардировке ядер азота α - частицами



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

Типы ядерных реакций

Наиболее устойчивыми элементами являются элементы с порядковыми номерами от 12 до 40. Из них самые устойчивые элементы имеют массовые числа приблизительно равные 60.

Легкие элементы должны быть способны к слиянию (если бы удалось преодолеть силы отталкивания между ядрами) с образованием более тяжелых устойчивых ядер, относящихся к средней части таблицы Менделеева. При

этом выделяется значительное количество энергии. Этот процесс называется **ядерным синтезом**.

Наиболее тяжелые элементы, как, например, уран, выделяют энергию, когда их ядра распадаются на меньшие осколки, при этом также образуются наиболее устойчивые ядерные структуры. Такой процесс называется **ядерным делением**. Энергия при ядерных превращениях в миллионы раз больше, чем при химических реакциях. Так, при сгорании 1 кг угля максимально выделяется 33,5 кДж тепла. А превращение всего лишь 1 г лития в ядерной реакции ${}^7_3\text{Li} + {}^1_1\text{H} \rightarrow 2 {}^4_2\text{He}$ сопровождается выделением 240 миллионов килоджоулей тепла, что эквивалентно энергии, выделяющейся при сжигании 8 т каменного угля.

Цепная реакция деления ядер

В 1938 году немецкие ученые *Отто Ган* и *Фриц Штрассман* бомбардировали уран нейтронами. Неожиданно они обнаружили, что одним из продуктов является элемент с порядковым номером 56 – барий. Австрийский физик *Лиза Мейтнер* предположила, что нейтрон при бомбардировке расщепляет атом урана на две части. Так стала известна первая реакция расщепления атома. Упрощенно этот сложный процесс можно описать следующим уравнением: ${}^{235}_{92}\text{U} + {}^1_0\text{n} \rightarrow {}^{140}_{56}\text{Ba} + {}^{93}_{36}\text{Kr} + 3 {}^1_0\text{n} + \gamma\text{-лучи}$

Вскоре ученые обнаружили, что уран-235 и некоторые другие изотопы, способные делиться, могут образовывать различные комбинации продуктов деления (рис. 1.14.). Среди природных изотопов делению подвергается только уран-235.

Многие синтетические изотопы, такие, как уран-233, плутоний-239 или калифорний-252, тоже подвергаются делению при облучении нейтронами.

Особенность реакций расщепления – образование двух или трех нейтронов при делении каждого ядра. Поскольку образовавшиеся нейтроны могут действовать как бомбардирующие ядра, расщепляя другие атомы, возникает целая цепь реакций.

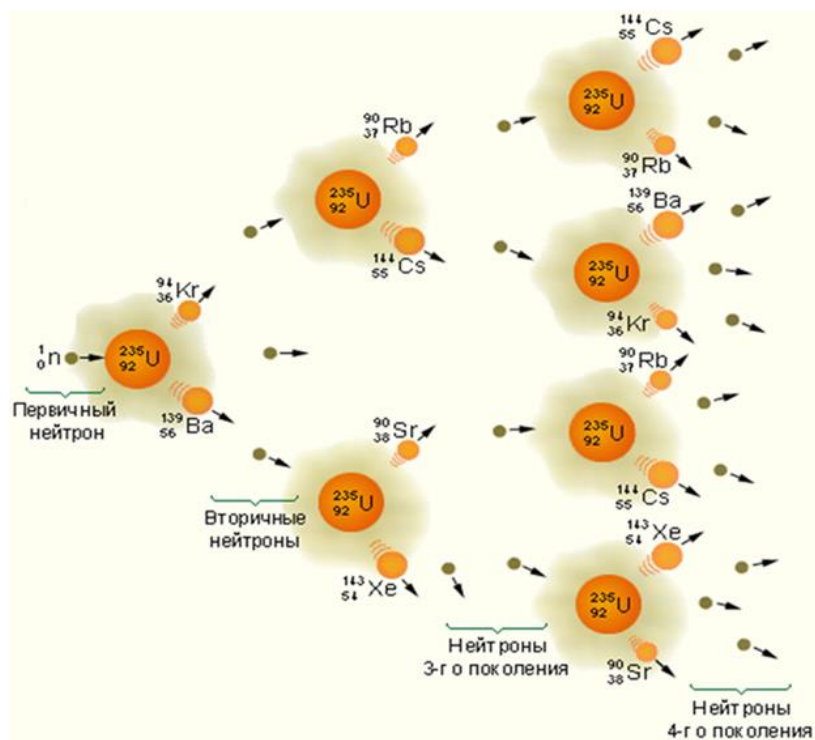


Рис. 1.14. Комбинации продуктов деления изотопа уран-235.

При делении ядра урана-235, которое вызвано столкновением с нейтроном, освобождается 2 или 3 нейтрона.

При благоприятных условиях эти нейтроны могут попасть в другие ядра урана и вызвать их деление. На этом этапе появятся уже от 4 до 9 нейтронов, способных вызвать новые распады ядер урана и т. д.

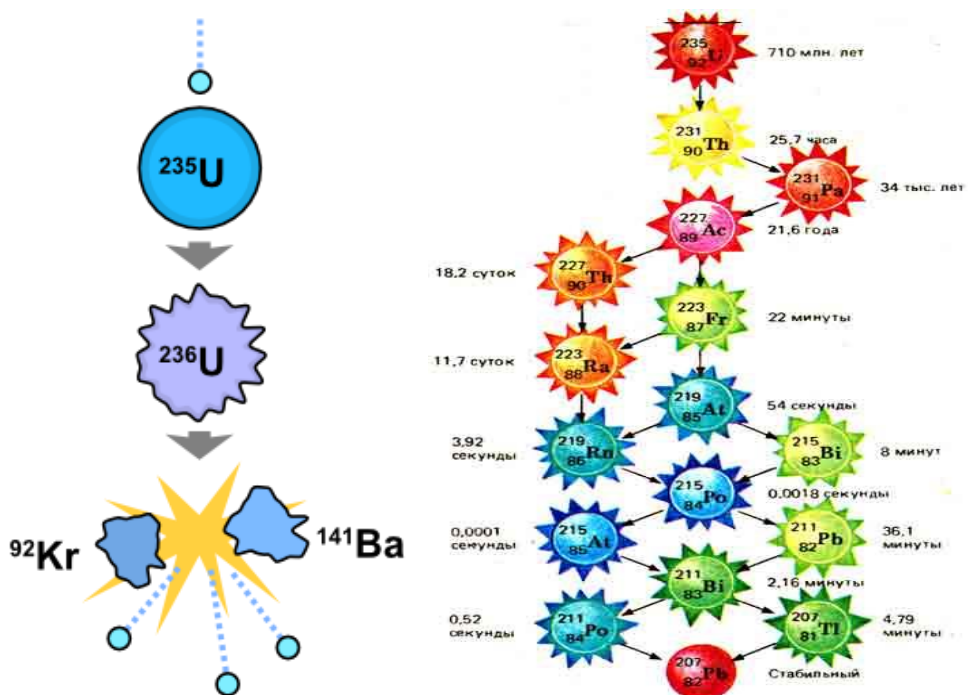


Рис.1.15. Цепная ядерная реакция

Такой лавинообразный процесс называют **цепной ядерной реакцией** (рис.1.15.).

4.3. Модель строения атома Томсона, Резерфорда

На основании вышеприведенных исследований в 1904 г. **Дж.Томсон** предложил модель атома, которая была названа **«пудинг с изюмом»** или **«сливовый пудинг»** (рис. 1.16.). Положительный заряд атома занимает весь объем атома диаметром 0,1 нм. и распределен в этом объеме с постоянной плотностью. Электроны как бы плавают в этой сфере, нейтрализуя положи-

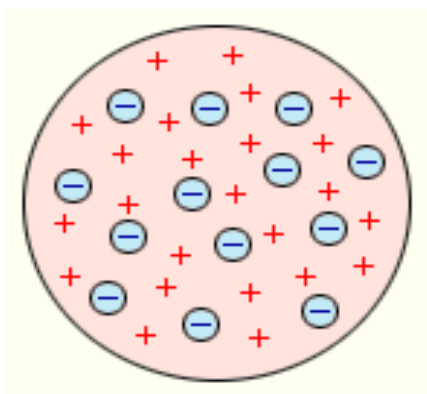


Рис. 1.16. Модель строения атома Томсона

тельный заряд. Суммарный положительный и отрицательный заряд в атоме равны по величине, поэтому атом в целом электронейтрален. Однако модель Томсона оказалась в полном противоречии с известными уже к тому времени свойствами атома, главным из которых является **устойчивость**. Модель Томсона нуждалась в экспериментальной проверке.

Важно было проверить, **действительно ли положительный заряд распределён по всему объёму атома с постоянной плотностью. Противоречие модели Томсона с экспериментом:**

1. Так как масса электронов мала, они не могут заметно изменить траекторию движения альфа-частиц.
2. Заметное рассеивание альфа-частиц может вызвать только положительная часть атома и лишь в том случае, если она сконцентрирована в очень малом объёме. Но дальнейшие исследования показали несостоятельность этой модели.

Э. Резерфорд выдвинул предположение, что в центре атома расположено положительно заряженное ядро, в котором сосредоточена большая часть массы атома в целом (рис. 1.17).

Вокруг ядра на значительном удалении вращаются по замкнутым орбитам электроны, число которых равно величине заряда ядра или порядковому номеру элемент. Число электронов равно положительным зарядам в ядре. Эта модель напоминала движение планет вокруг Солнца и была названа **планетарной**.

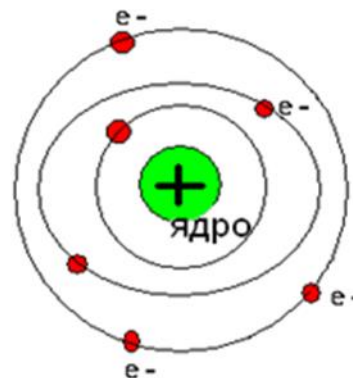


Рис.1.17. Модель строения атома Резерфорда

4.4. Теория строения атома по Н. Бору. Постулаты Н. Бора

Понятие квантования энергии Планка

Планетарная модель атома прочно вошла в научный обиход. В модели атома, предложенной Резерфордом, развитая Резерфордом ядерная модель была крупным шагом вперед в познании строения атома. Она была подтверждена большим числом экспериментов. Однако в некоторых отношениях модель противоречила твердо установленным фактам, законам классической электродинамики. Отметим два таких противоречия, она не могла объяснить:

- **устойчивость атома**, так как по законам классической электродинамики при движении вокруг ядра заряженная частица (электрон) должна была излучать электромагнитную энергию в виде световых волн, при этом, теряя часть своей энергии, должна переместиться ближе к ядру и двигаться не по окружности, а по спиралевидной кривой и, в конце концов, исчерпав всю свою энергию, электрон должен через 10^{-8} с. "упасть" на ядро и атом прекратит своё существование. В действительности атом очень устойчив и может существовать бесконечно долгое время.

- **характер атомного спектра**. Согласно модели Резерфорда, энергия атома должна уменьшаться за излучения, образующего сплошной спектр. Известно, что солнечный свет, проходя через стеклянную призму, образует спектр – цветную полосу, содержащую все цвета радуги (рис. 1.18.). Это яв-

ление объясняется тем, что солнечный свет состоит из электромагнитных волн различных частот. Волны разных частот неодинаково преломляются призмой, что приводит к образованию **сплошного спектра**.

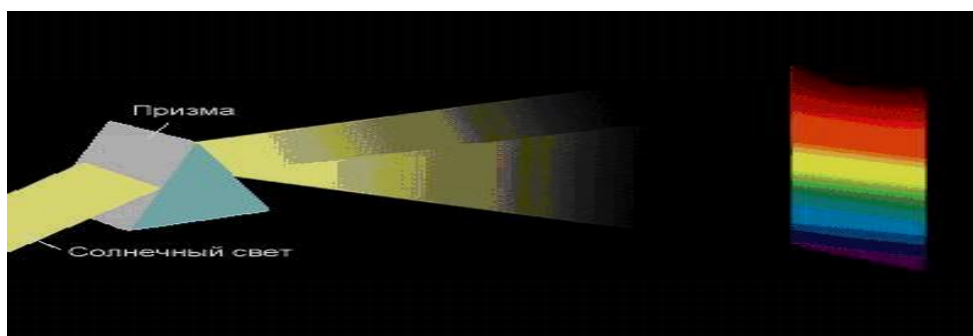


Рис.1.18. Спектр видимого излучения

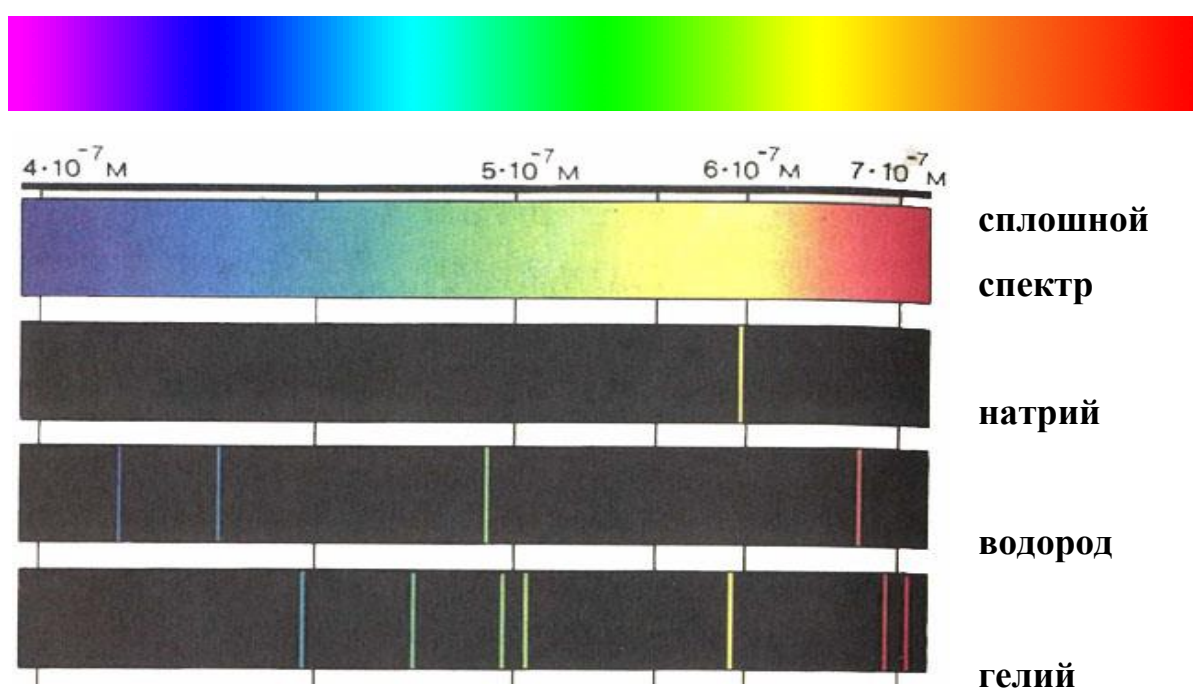


Рис. 1.19. Спектры атомов натрия, водорода, гелия.

Спектры щелочных металлов оказываются сходными со спектром атомарного водорода, и анализ их приводил к заключению о наличии в составе атомов каждого щелочного металла одного электрона, слабо связанного с ядром по сравнению с остальными электронами (рис. 1.19). Т.е. в атоме электроны размещаются на не одинаковом расстоянии от ядра, а слоями. Спектр раскаленных газов и паров представляет собой отдельные цветные линии, разделенные темными промежутками – **линейчатый спектр**. Вследствие постоянного изменения скорости вращения электрона электромагнитные излучения атома должны состоять из непрерывного ряда лучей различных длин

волн (Электрон излучая энергию должен приближаться к ядру непрерывно, характер спектра атома водорода должен быть сплошным, а на самом деле он линейчатый.)

Иначе говоря, спектр водорода и других элементов должен быть сплошным, как у видимого света. На самом деле ученые доказали, что во-первых самоуничтожения атома водорода не происходит, атомные спектры получают, пропуская излучение возбужденных атомов (в пламени с высокой температурой или другими способами) через специальное оптическое устройство (призму, систему призм или дифракционных решеток), которое разлагает сложное излучение на монохроматические составляющие с определенной длиной волны (λ) и, соответственно, с определенной частотой колебаний электромагнитного излучения: $\nu = c/\lambda$, где c – скорость света. Каждый монохроматический луч регистрируется в определенном месте принимающего устройства (фотопластинки или др.). В результате получается спектр данного излучения. Атомные спектры состоят из отдельных линий – это линейчатые спектры.

Каждый вид атомов характеризуется строго определенным расположением линий в спектре, не повторяющихся у других видов атомов. Спектр зависит от заряда ядра, заполнения электронных оболочек, взаимодействия электронов, и других факторов. Для перехода электрона с одного энергетического уровня на другой нужно передать ему или отнять у него энергию. Это происходит путем соответственно поглощения или испускания фотона.

Именно на этом основан метод спектрального анализа, с помощью которого были открыты многие элементы. Линейчатость атомных спектров противоречила законам классической электродинамики, согласно которой спектр атомов должен быть непрерывным в результате непрерывного излучения электроном энергии.

Возникшее противоречие разрешил в **1913 г. датский физик Н.Бор. Нильс Бор** (1913 г.) предложил теорию, объединяющую ядерную модель атома с квантовой теорией света (в 1900 г. **Макс Планк** - нем. физик предположил,

что лучистая энергия испускается и поглощается телами не непрерывно, а дискретно, т.е. отдельными порциями - квантами.) Принимая во внимание линейчатый характер атомных спектров и положение квантовой теории света о прерывистом характере излучения, Н.Бор в основу своей теории положил представление о дискретном, прерывном изменении энергии электрона в атоме.

Основные положения своей теории Н. Бор сформулировал в виде **постулатов**: 1.Электрон в атоме может вращаться вокруг ядра атома не по любым орбитам, а только замкнутым, по вполне определённым, дозволенным.

Эти орбиты получили название стационарные. Чем больше радиус орбиты, тем больше значение энергии находящегося на ней электрона. Радиусы орбит относятся друг к другу как квадраты целых чисел: $1^2, 2^2, 3^2, 4^2, \dots, n^2$. Величина **n** названа **главным квантовым числом**, а орбита – стационарным, квантовым или энергетическим.



Нильс Хёнрик Давид Бор
(1885-1962)

2.При движении электрона по этим дозволенным орбитам (рис. 1.20.) атом не излучает электромагнитной энергии.

3. Излучение энергии в виде отдельной порции (кванта) происходит при скачкообразном переходе электрона с одной стационарной орбиты на другую, расположенную ближе к ядру.

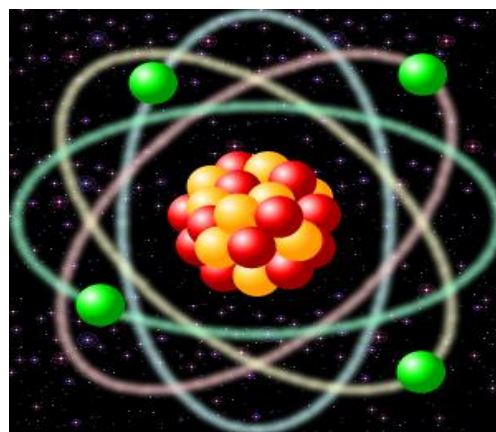


Рис.1.20. Движение электронов по орбитам

Энергия такого кванта электромагнитного излучения **равна произведению частоты колебания (ν) на постоянную Планка (h)** и в соответствии с зако-

ном сохранения энергии **равна разности начальной и конечной энергии электрона: $E = E_2 - E_1 = \nu \cdot h$**

Напротив, электрон может поглощать отдельную порцию энергии, строго равную энергии перехода с одной стационарной орбиты на другую более удаленную от ядра.

Таким образом, Н.Бор предложил соединить модель Э.Резерфорда с идеей квантов, впервые высказанной М.Планком в 1900г. Эти представления привели к созданию совершенно нового подхода к описанию частиц микромира – **квантовой механике**. Это наука о строении и свойствах элементарных частиц, ядер, атомов и молекул, об их превращениях и явлениях, сопровождающих эти превращения.

Постулаты Бора позволяют объяснить механизм образования оптического спектра водорода и количество его описаний.

1) Спектр водорода состоит из спектральных линий, которые получаются при переходе электрона из одного дальнего квантового слоя на более ближний (рис. 1.21).

2) При переходе электрона с любого дальнего квантового уровня на один и тот же ближний возникает спектральная серия.

3) Совокупность всех возможных переходов электрона в атом соответствует спектру.

Так было доказано распределение электронов в атоме на основании линейчатых спектров различных элементов и их химические свойства.

Спектр атома водорода почти полностью подтверждал теорию Бора.

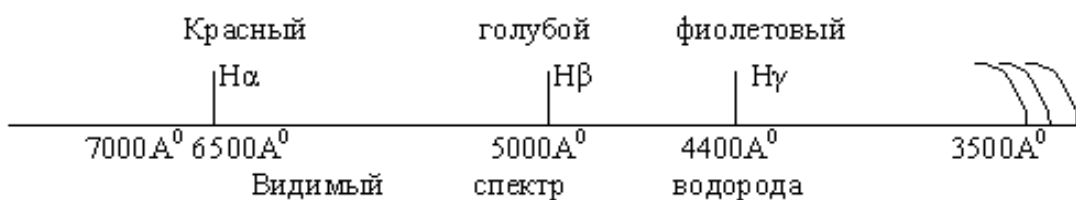


Рис.1.21. Спектр атома водорода

Но при изучении многоэлектронных атомов наблюдаемое расщепление спектральных линий и усиление расщепления в магнитном и электрических полях теория Бора объяснить не могла. Теория Бора также не могла объяснить движение электрона по дискретным орбитам. Это объяснения дала квантовая теория, она показала, что для электрона характерна двойственная природа. Электрон является частицей и волной, т.е. проявляет свойство частицы и волны. Электрон, как частица движется с большой скоростью ($\frac{1}{2}$ скорости света), а как волна он движется по всему атомному объему и может находиться в любой части ядерного пространства, образуя при этом электронное облако, неравномерной плотности. Максимальная плотность отвечает наибольшей вероятности нахождения электрона.



Генри Гвин Джефрис Мозли
(1887-1915)

Англ. физик **Генри Мозли**, исследуя рентгеновские спектры различных элементов обнаружил, что »: $\sqrt{1/\lambda} = A(Z - b)$, где A – коэффициент пропорциональности, Z – порядковый номер (число электронов в атоме), λ – длина волны, b – постоянная экранирования. Эта математическая закономерность называется **законом Мозли**. Мозли установил простую связь между длинами волн определенных линий

спектра элемента и его порядковым номером: «Корни квадратные из обратных величин длин волн (т.е. волновых чисел) находятся в линейной зависимости от порядкового номера элемента», показал взаимосвязь положительного заряда ядра и номера элемента в Периодической системе. Открытие подтвердило слоистое строение атома, позволило определить атомный номер элемента. Этот закон явился неопровержимым доказательством правильности размещения элементов в периодической системе химических элементов Д.И.Менделеева.

Основные положения волновой (квантовой) механики

Объяснение волновых (спектральных) свойств возникло одновременно с квантово-механическими представлениями в теории строения атома.

Предпосылкой являлась теория Планка излучения тел. Он показал, что изменение энергии происходит не непрерывно (согласно законам классической механики), а скачкообразно, порциями, которые были названы – квантами. Получается, что электрон обладает корпускулярными свойствами (масса, заряд) и волновыми – частота, длина волны



Макс Карл Эрнст
Людвиг Планк
(1858-1947)



Луи Де Бройль
(1892-1987)

В связи с этим *Луи де Бройль* выдвинул идею одуализме частиц и волн. Причем корпускулярно-волновой дуализм характерен для всех объектов микро- и макромира, только для макроскопических объектов преобладает один из наборов свойств, и мы говорим о них, как о частицах или волнах, а для элементарных частиц и те, и другие свойства проявляются совместно.

В 1924 г. Луи де Бройль предложил распространить корпускулярно – волновую теорию на все элементарные частица, в том числе электрон. Уравнение де Бройля показывает связь между импульсом частицы и длиной волны. Для электрона массой $9,10 \cdot 10^{-31}$ кг., движущегося со скоростью 10^6 м/с, длина волны де Бройля составляет: $\lambda = h \cdot V$,

$$E = \nu \cdot h, \quad \nu = \frac{c}{\lambda} \quad E = m \cdot c^2 \lambda = \frac{h}{m \cdot c}$$

$$\lambda = \frac{h}{m \cdot c} = \frac{6,63 \cdot 10^{-34} \text{ Дж/с}}{9,10 \cdot 10^{-31} \text{ кг} \cdot 10^6 \text{ м/с}} = 7,28 \cdot 10^{-11} \text{ м}$$

Таким образом, электрону, вращающемуся вокруг ядра, можно приписать некоторую длину волны.



Вернер Карл Гейзенберг
(1901-1976)

Принцип неопределенности Гейзенберга (1927 г). Если электрон обладает двойственной природой, то нельзя одновременно определить его координату и импульс, иными словами, для того чтобы электрон, перешел с одного энергетического уровня на другой, необходим квант энергии.

Согласно этим представлениям электрон – облачко, размазанное в объеме атома, имеющее разную плотность.

Электрон может находиться на любом расстоянии от ядра. Вероятность его нахождения в разных местах атома различна. Следовательно, для описания положения электрона в атоме требуется ввести вероятностное описание электронной плотности в атоме, учитывающее его энергию и пространственную геометрию. Согласно принципу Гейзенберга невозможно одновременно определить положение частицы в пространстве и ее импульс.

Это и было сделано **австрийским ученым Э. Шрёдингером в 1925 г.**, который объединил в едином волновом уравнении описание движения электрона как частицы с его описанием в виде волны (уравнение Де Бройля). Оценка вероятности нахождения того или иного электрона в пространстве вокруг ядра производится математическим путем с помощью **уравнения Шрёдингера**, описывающее поведение электрона в атоме волновой функцией, связывающее волновую функцию ψ с потенциальной U и полной E энергией электрона:

$$\frac{h^2}{8\pi^2 m} \Delta \psi + (E - U)\psi = 0$$

где $\Delta \psi = \frac{d^2 \psi}{dx^2} + \frac{d^2 \psi}{dy^2} + \frac{d^2 \psi}{dz^2}$ – сумма вторых производных по координатам;

m – масса электрона;

$h = 6,6256 \cdot 10^{-34}$ Дж·с – постоянная Планка.

Квадрат модуля $|\psi|^2$, вычисленный для определенного момента времени и определенной точки пространства, дает плотность вероятности обнаружения частицы в этой точке в данное время.

Различная плотность вероятности дает представление об электроне, как бы «размазанном» вокруг ядра в виде так называемого

электронного облака, или орбитали (рис. 1.22). Чем больше величина, тем больше вероятность нахождения электрона в данной области атомного пространства. Величина и форма части пространства, в которой вероятность пребывания электрона максимальна (95% или 99%), называется **орбиталью**.

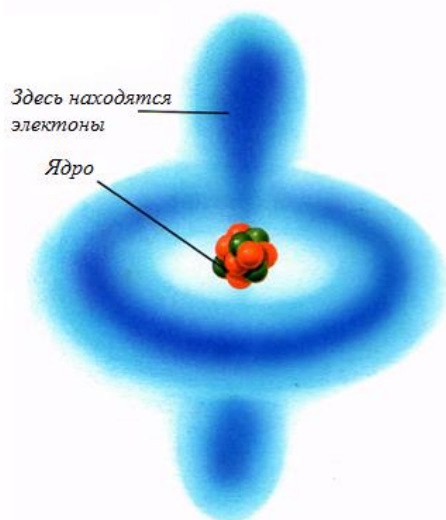


Рис.1.22. Электронные облака, или орбитали

Форму АО характеризуют линиями и поверхностями с одинаковой ψ^2 , которую также называют плотностью электронного облака.

Таким образом, АО соответствует волновая функция ψ , она характеризуется энергией, формой и направлением в пространстве. Все эти характеристики квантованы, то есть изменяются скачками, которые описываются с помощью квантовых чисел.



Эрвин Шрёдингер
(1887-1961)

Волновое уравнение Шредингера – это математическая модель атома. Решение уравнения Шредингера – набор 3-х квантовых чисел, характеризующих движение электронов в атомах.

Вводится понятия электронное облако, орбиталь, уровень, подуровень. Атомная орбиталь (АО) – область атомного пространства, в котором движется электрон.

4.5. Квантовые числа

Для объяснения электронного строения атома водорода предложены четыре квантовых числа n, l, m_l, m_s характеризующие энергетическое состояние и поведение электрона в атоме (табл. 1.5). Эти числа однозначно характеризуют состояние электрона любого атома периодической системы элементов. Для каждого электрона они в совокупности имеют различные значения.

Главное квантовое число n – характеризует энергию и размеры электронных облаков. Оно принимает значения для основных состояний атомов 1-8 и в принципе до бесконечности $n = \{1; \infty\}$. Его физический смысл, как номера энергетического уровня – значение энергии электрона в атоме и как следствие, размер атома. При $n=1$ электрон находится на первом энергетическом уровне с полной минимальной энергией и так далее. **Энергетический уровень** – это совокупность орбиталей, имеющих одинаковое значение главного квантового числа. Например, значение главного квантового числа, равного 1 ($n=1$), отвечает уровню с самой низкой энергией (т.е. наибольшей устойчивости электрона в атоме). На этом уровне электроны связаны с ядром наиболее прочно и находятся на наименьшем расстоянии от ядра.

Электронный слой – это совокупность электронов, находящихся на одном энергетическом уровне. При увеличении n полная энергия увеличивается. Энергию каждого энергетического уровня можно оценить по формуле: $E = -1/13,6 \times n^2$. По мере отдаления электрона от ядра его энергия возрастает. На одном энергетическом уровне могут находиться атомные орбитали (электронные облака), имеющие различные геометрические формы.

Таблица 1.5.

Квантовые числа

Квантовые числа	Возможные значения	Число значений	Определяют
Главное, n	1,2,3.... ∞	∞	Среднее расстояние электрона от ядра или размер электронного облака; энергетический уровень

Орбитальное, l	0, 1, 2, 3... ($n-1$)	n	Форму электронного облака; энергетический подуровень(s, p, d, f...)
Магнитное, m_l	- l ...0...+ l	$2l + 1$	Пространственную ориентацию электронного облака
Спиновое, m_s	$\pm 1/2$	2	Собственный момент количества движения электрона

Энергетические уровни обозначают обычно буквами следующим образом:

Значение (n)	1	2	3	4	5	6	7
Обозначения	K	L	M	N	O	H	Q

Число энергетических уровней в атоме = номеру периода.

Значение главного квантового числа определяет максимальное число электронов на уровне: $N_{\max} = 2n^2$.

Побочное, орбитальное (или азимутальное) квантовое число l характеризует форму электронных орбиталей (облаков) вокруг атома и определяет изменение энергии в пределах энергетического уровня, то есть характеризует энергию *подуровня*. Каждой форме электронного облака соответствует определенное значение механического момента движения электрона, определяемого побочным квантовым числом l , которые изменяется в пределах $l = \{0; n-1\}$: $n=1, l=0$; $n=2, l=0, l=1$; $n=3, l=0, l=1, l=2$ и т.д. Электронные подуровни получили обозначения по типам соответствующих им линий в атомных спектрах, а именно:

s-подуровень назван по “резкой” (sharp) s-линии;

p-подуровень назван по “главной” (principal) p-линии;

d-подуровень назван по “диффузной” (diffuse) d-линии;

f-подуровень назван по “фундаментальной” (fundamental) f-линии.

Орбитали, для которых $l = 0$, имеют форму сферы, условно изображаются в форме окружности и называются s-орбиталями; s-орбитали имеются на всех энергетических уровнях. На первом уровне имеется только s-орбиталь.

Орбитали, для которых $l = 1$, имеют форму гантели (объемной восьмерки) их называют p-орбиталями; p-орбитали имеются на всех энергетических уровнях, кроме первого.

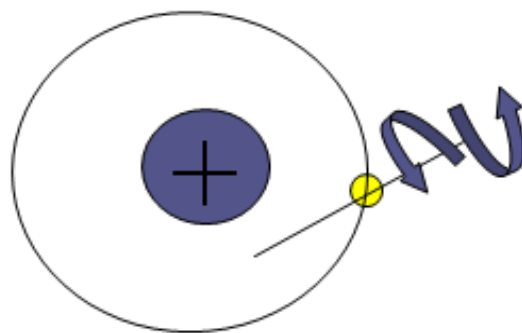
Орбитали, для которых $l = 2$, называют d-орбиталями. Их форму условно изображают в виде объемного четырехлепесткового цветка; d-орбитали имеются на всех энергетических уровнях, начиная с третьего.

Орбитали, для которых $l = 3$, называют f-орбиталями. Их форма еще более сложная; f-орбитали имеются на всех энергетических уровнях, начиная с четвертого. Внутри одного энергетического уровня энергия орбиталей (E) возрастает в ряду $E_s < E_p < E_d < E_f$.

Число атомных орбиталей на подуровне вычисляют по формуле $(2l + 1)$, на уровне – n^2 . Энергия электронов зависит от внешнего магнитного поля. Эта зависимость описывается магнитным квантовым числом. **Магнитное квантовое число m_l** указывает на ориентацию в пространстве электронной орбитали (облако). Внешнее электрическое или магнитное поле изменяет пространственную ориентацию электронных облаков, при этом происходит расщепление энергетических подуровней. Число m_l изменяется в пределах от $-l$, 0, $+l$ и может иметь $(2 \times l + 1)$ значений $m_l = \{-l, 0, +l\} = (2l + 1)$. Совокупность положений электрона в атоме, характеризующихся определёнными значениями квантовых чисел n, l и m_l : называют атомной орбиталью (АО). Она обозначается как «квадратик» – . Условно АО обозначают в виде клеточки (энергетической или квантовой ячейки) – . Соответственно, для s – подуровня одна АО – , для p – подуровня три АО – , для d – подуровня пять АО – , для f – подуровня семь АО – . Электрон, как частица, испытывает вращение вокруг собственной оси – по часовой и против часовой стрелки.

Четвертое квантовое число – спиновое $s (m_s)$, ("spin" – вращение, веретено) – характеризует собственный механический момент движения электрона, которое условно представляют как вращение вокруг собственной оси.

Оно может происходить в двух взаимно противоположных направлениях. Поэтому спиновое квантовое число имеет только два значения: $+\frac{1}{2}$ и $-\frac{1}{2}$. Наличие спина у электрона было подтверждено экспериментально.



Электроны с разными спинами обозначаются стрелками, направленными вверх и вниз $\uparrow\downarrow$. Электрон со спиновым числом $+\frac{1}{2}$ условно изображают стрелкой, направленной вверх $\uparrow$, со спином $-\frac{1}{2}$ – стрелкой, направленной вниз $\downarrow$.

Взаимосвязь между квантовыми числами n , l , m_l показана в табл. 1.6.

Таблица 1.6.

Значения главного n , побочного l , магнитного m_l квантовых чисел

Номер энергетического уровня (периода)	n	l	Орбитали	$n+l$	$N_{\max} = 2n^2$	Значение m_l
1	1	0	1s	1	2	0
2	2	0	2s	2	8	0
		1	2p	3		-1, 0, +1
3	3	0	3s	3	18	0
		1	3p	4		-1, 0, +1
		2	3d	5		-2, -1, 0, +1, +2
4	4	0	4s	4	32	0
		1	4p	5		-1, 0, +1
		2	4d	6		-2, -1, 0, +1, +2
		3	4f	7		-3, -2, -1, 0, +1, +2, +3

И так четверка наборов квантовых чисел описывает энергию электронов.

Формы, размеры и число орбиталей будут подробнее рассмотрены ниже. В общем, существуют s -, p -, d -орбитали имеющие форму соответственно сфе-

ры, гантели (объемной восьмерок) и пропеллера (объемного четырехлистника) соответственно (рис. 1.22).

Важной особенностью электронного строения атома является взаимодействие различных s-, p-, d-, f-орбиталей с близкой энергией (n) и геометрией (l), приводящих к образованию *гибридных орбиталей*. Явление гибридизации мы рассмотрим в теме «химическая связь».

Итак, система из 4 квантовых чисел полностью описывает состояние электрона в атоме. При переходе атома в возбужденное состояние меняются значения квантовых чисел и происходит перестройка электронного облака.

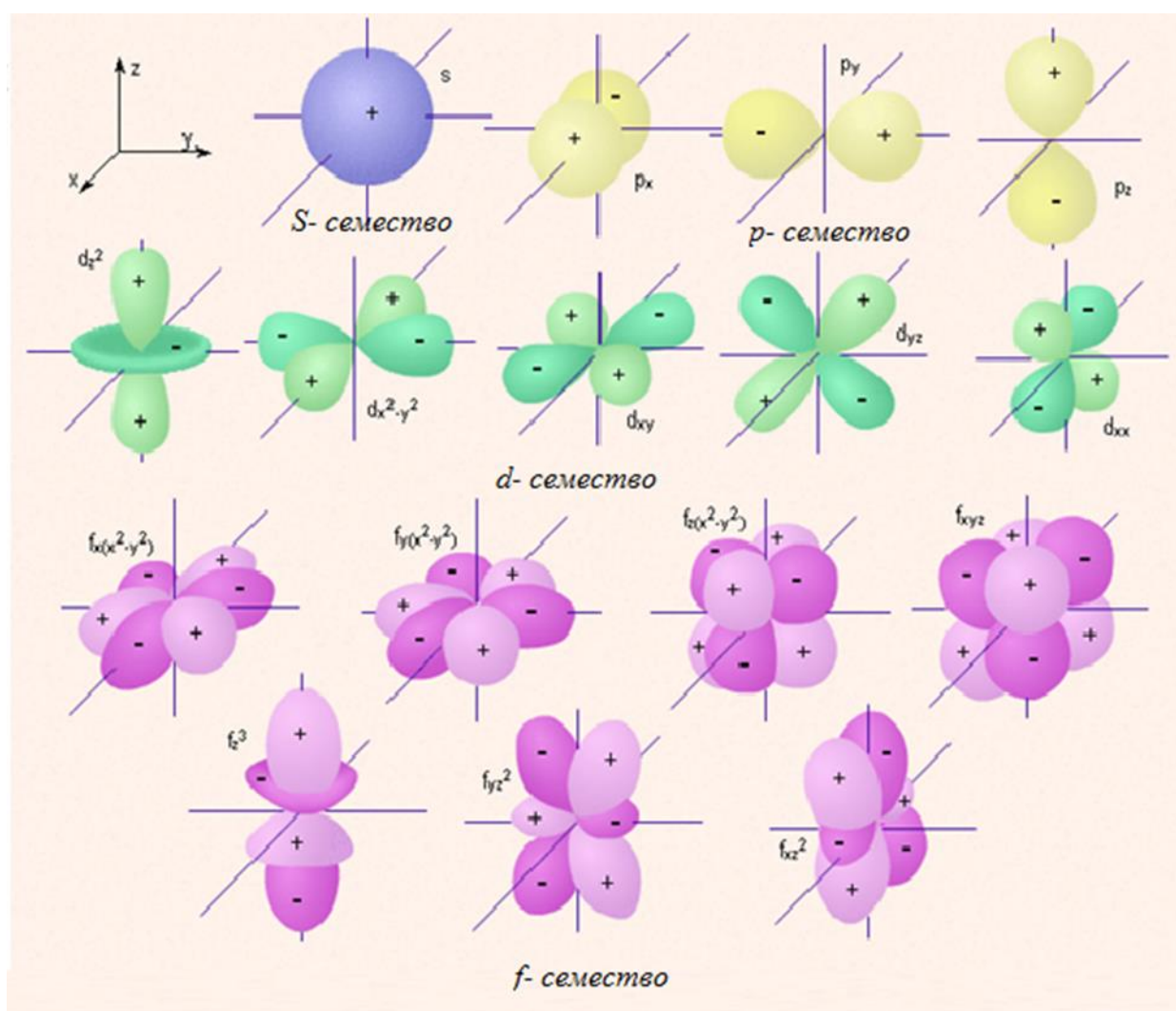


Рис. 1.22. Семейства элементов и формы s-, p-, d- и f- орбиталей.



Вольфганг Эрнст Паули
(1900-1958)



В.М. Ключковский
(1900-1072)



Фридрих Гунд
(1896-1997)

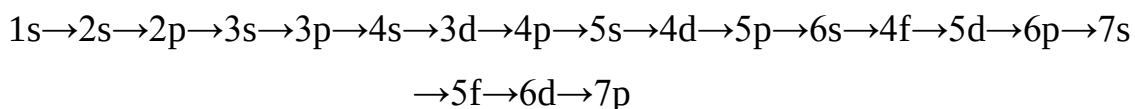
Определение числа электронов на уровнях и подуровнях. В много-электронных атомах распределение электронов по энергетическим уровням, подуровням и орбиталям изображается в виде электронных, электронно - графических формул в соответствие с набором квантовых чисел и регулируется тремя основными положениями:

1. **Принцип наименьшей энергии.** В основном состоянии каждый электрон располагается таким образом, чтобы его энергия была минимальной $E_s < E_p < E_d < E_f$.
2. **Принцип Паули (1925 г.):** в атоме не может быть двух и более электронов с одинаковым значением всех четырёх квантовых чисел. Из принципа Паули вытекает Следствие, в одной электронной ячейке орбитали может быть не более двух электронов с разнонаправленными спинами. Если на атомной орбитали находится один электрон, то он называется неспаренным. Два таких электрона на одной орбитали с противоположными спинами, называются спаренными.
3. Заполнение электронами подуровней осуществляется в соответствии с **правилом Ключковского**. Так как энергия электрона в основном определяется значениями главного квантового числа и орбитального, Заполнение энергетических уровней происходит в порядке возрастания суммы главного и побочного квантовых чисел $n+l$.

а. Электроны заполняют орбитали в порядке увеличения суммы главного и орбитального квантовых чисел ($n + \ell$) (первое правило).

б. При одинаковом значении суммы ($n + \ell$), в первую очередь заполняется орбиталь с меньшим значением главного квантового числа (второе правило).

В соответствии с принципом наименьшей энергии заполнение орбиталей происходит в следующем порядке:



Так, значению $n + \ell = 5$ соответствуют энергетические подуровни $3d$ ($n = 3, \ell = 2$), $4d$ ($n = 4, \ell = 1$) и $5s$ ($n = 5, \ell = 0$), т.е. тот порядок, в котором они располагаются на энергетической шкале.

Исключение из правила Клечковского наблюдаются для элементов d и f -подуровней - медь Cu , молибден Mo , хром Cr , серебро Ag и др.

Правило Гунда: устойчивому состоянию атома соответствует такое распределение электронов в пределах энергетического подуровня, при котором абсолютное значение суммарного спина максимально, т.е. каждый электрон располагается в отдельной квантовой ячейке в виде неспаренного электрона сначала по одному, затем орбитали занимают вторые электроны. иными словами, электроны стремятся заполнить вакантные (пустые) орбитали, а уж потом спариваться (по Паули).

Таким образом, заполнение орбиталей идет следующим образом:

1. Главное квантовое число n минимально;
2. Внутри уровня электроны сначала занимают s -орбиталь, после p - и лишь затем d - и f -(при минимальном ℓ);
3. Заполнение орбиталей происходит по **правилу Клечковского**: ($n + \ell$) минимально;
4. В пределах одного подуровня электроны располагаются согласно **правилу Гунда** так, чтобы их суммарный спин был максимален, т.е. количество неспаренных электронов должно быть максимальным. Другими словами: заполнение орбиталей одного подуровня в основном состоянии атома

начинается одиночными электронами с одинаковыми спинами. После того как одиночные электроны займут все орбитали в данном подуровне, заполняются орбитали вторыми электронами с противоположными спинами.

5. Согласно **принципу Паули**, в атоме все электроны обладают разным набором 4-х квантовых чисел и на энергетическом уровне n может находиться не более чем $2n^2$ электронов. В зависимости от того, какой подуровень последним заполняется электронами, все элементы делятся на четыре типа – электронные семейства:

1. ***s – элементы***; заполняется электронами s – подуровень внешнего уровня. К ним относятся первые два элемента каждого периода. *Валентными являются s -электроны внешнего уровня;*

2. ***p – элементы***; заполняется электронами p – подуровень внешнего уровня. Это последние шесть элементов каждого периода (кроме I и VII). *Валентными являются s - и p - электроны внешнего уровня;*

3. ***d – элементы***; заполняется электронами d – подуровень второго снаружи уровня, а на внешнем уровне – один или два электрона (у ${}_{46}\text{Pd}$ – нуль). К ним относятся элементы вставных декад больших периодов, расположенных между s – и p – элементами (их также называют переходными элементами). *Валентными являются s – электроны внешнего уровня и d – электроны предвнешнего уровня (второго снаружи);*

4. ***f – элементы***; заполняется электронами f – подуровень третьего снаружи уровня, а на внешнем уровне остается два электрона. Они расположены в 6 – м ($4f$ – элементы) и 7 – м ($5f$ – элементы) периодах периодической системы. $4f$ – элементы объединяют в семейство лантаноидов, а $5f$ – элементы – семейство актиноидов;

В периодической системе s – элементов 14, p – элементов 30, d – элементов 38, f – элементов 28.

Запись, отражающая распределение электронов в атоме химического элемента по энергетическим уровням и подуровням, называется **электронной конфигурацией** этого атома (табл. 1.7.).

Таблица 1.7.

Электронные конфигурации элементов первых двух периодов

Атомный номер	Элемент	Электронная конфигурация
1	Водород	$1s^1$
2	Гелий	$1s^2$
3	Литий	$1s^2 2s^1$
4	Бериллий	$1s^2 2s^2$
5	Бор	$1s^2 2s^2 2p^1$
6	Углерод	$1s^2 2s^2 2p^2$
7	Азот	$1s^2 2s^2 2p^3$
8	Кислород	$1s^2 2s^2 2p^4$
9	Фтор	$1s^2 2s^2 2p^5$
10	Неон	$1s^2 2s^2 2p^6$

Изображается следующим образом: каждому энергетическому уровню соответствует определённое главное квантовое число, $1s\ 2s\ 2p\ 3s\ 3p\ 4s\ 3d\ 4p\ 5s\ 4d\ 5p\ 6s\ 4f\ 5d\ 6p\ 7s\ 5f\ 6d\ 7p$ обозначаемое арабской цифрой. За каждой цифрой следует буква, соответствующая энергетическому подуровню и обозначающая орбитальное квантовое число.

Число электронов на орбиталях данного подуровня указывается в верхнем индексе справа от буквы, например, $3d^5$ - означает, что 5 электронов находится на $3d$ -подуровне.

Например, для алюминия можно записать формулу электронной конфигурации в виде $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^1$. Это означает, что на $1s$, $2s$, $2p$, $3s$, $3p$ -подуровнях находятся соответственно 2, 2, 6, 2, 1 электронов.

Какой же уровень по энергии заполняется дальше - $4s$ или $3d$? Для $3d$ $n=3$, $d=2$, сумма равна 5, для $4s$ $n=4$, $s=0$, сумма = 4, т.е. идет заполнение $4s$ и так далее. Энергия $5s \gg 4d$, сумма равна 5 и 6 соответственно, следовательно, сначала заполняется $5s$, затем $4d$. Энергия $6s \gg 5d \gg 4f$, сумма равна соответственно 6, 7 и 7. В начале заполняется $6s$. Главное квантовое число меньше у $4f$, следовательно, далее заполняется этот подуровень, а за ним $5d$.

В многоэлектронном невозбужденном атоме электроны занимают орбитали с минимальными энергиями. Они взаимодействуют друг с другом: электроны, расположенные на внутренних энергетических уровнях экранируют (заслоняют) электроны, расположенные на внешних уровнях, от действия со стороны положительного ядра. Такое влияние определяет изменение последовательности возрастания энергии орбиталей по сравнению с последовательностью возрастания энергии орбиталей в атоме водорода.

Необходимо отметить, что для элементов с полностью или наполовину заполненными d - и f -подуровнями наблюдаются отклонения от данного правила. Например, в случае атома меди Cu. Электронной конфигурации $[\text{Ar}] 3d^{10}4s^1$ соответствует меньшая энергия, чем конфигурации $[\text{Ar}] 3d^94s^2$ (символ $[\text{Ar}]$ обозначает, что строение и заполнение внутренних электронных уровней такое же, как в аргоне). Первая конфигурация соответствует основному состоянию, а вторая – возбужденному.

Контрольные вопросы:

1. Из каких частиц состоит ядро атома?
2. Какова формула определения максимального количества электронов на уровне, на подуровне?
3. Какое максимальное число электронов на подуровнях s, p, d, f ?
4. Расписать электронную конфигурацию атомов с порядковыми номерами 23, 24, 41, 43. Определить возможную валентность этих элементов
5. Какими квантовыми числами характеризуется состояние электрона в атоме?
6. Сколько подуровней на 2, 3, 4 квантовых слоях?
7. О чём говорит принцип Паули?
8. Дать формулировку правилам Клечковского
9. Расписать электронную конфигурацию атомов с порядковыми номерами 13, 44, 31, 23. Определить возможную валентность этих элементов, указать значения квантовых чисел для валентных электронов.

ГЛАВА II. ПЕРИОДИЧЕСКИЙ ЗАКОН И ПЕРИОДИЧЕСКАЯ СИСТЕМА ХИМИЧЕСКИХ ЭЛЕМЕНТОВ Д. И. МЕНДЕЛЕЕВА

5. ПЕРИОДИЧЕСКАЯ СИСТЕМА ХИМИЧЕСКИХ ЭЛЕМЕНТОВ

Периодический закон Д.И. Менделеева и периодическая система химических элементов имеет большое значение в развитии химии.

Периодическая система химических элементов (таблица Менделеева) — классификация химических элементов, устанавливающая зависимость различных свойств элементов от заряда атомного ядра. Система является графическим выражением периодического закона, установленного русским химиком Д. И. Менделеевым в 1869 году. Её первоначальный вариант был разработан Д. И. Менделеевым в 1869—1871 годах и устанавливал зависимость свойств элементов от их атомного веса (по-современному, от атомной массы), методом многочисленных проб и ошибок, пришел к выводу, что *«... свойства элементов, а потому и свойства образуемых ими простых и сложных тел, стоят в периодической зависимости от их атомного веса»*. Периодичность изменения свойств элементов возникает вследствие периодического повторения электронной конфигурации внешнего электронного слоя с увеличением заряда ядра.

5.1. История открытия Периодического закона

К середине XIX века были открыты 63 химических элемента, и попытки найти закономерности в этом наборе предпринимались неоднократно. В 1829 году Дёберейнер опубликовал найденный им «закон триад»: атомный вес многих элементов близок к среднему арифметическому двух других элементов, близких к исходному по химическим свойствам (стронций, кальций и барий; хлор, бром и йод и др.). Первую попытку расположить элементы в порядке возрастания атомных весов предпринял Александр Эмиль Шанкуртуа (1862), который разместил элементы вдоль винтовой линии и отметил ча-

стое циклическое повторение химических свойств по вертикали. Обе указанные модели не привлекли внимания научной общественности.

В 1866 году свой вариант периодической системы предложил химик и музыкант Джон Александр Ньюлендс, модель которого («закон октав») внешне немного напоминала менделеевскую, но была скомпрометирована настойчивыми попытками автора найти в таблице мистическую музыкальную гармонию. В этом же десятилетии появились ещё несколько попыток систематизации химических элементов; ближе всего к окончательному варианту подошёл Юлиус Лотар Мейер (1864). Д. И. Менделеев опубликовал свою первую схему периодической таблицы в 1869 году в статье «Соотношение свойств с атомным весом элементов» (в журнале Русского химического общества); ещё ранее (февраль 1869 г.) научное извещение об открытии было им разослано ведущим химикам мира.



Д.И. Менделеев
(1834-1907)

По легенде, мысль о системе химических элементов пришла к Менделееву во сне, однако известно, что однажды на вопрос, как он открыл периодическую систему, учёный ответил: «Я над ней, может быть, двадцать лет думал, а вы думаете: сидел и вдруг... готово». Написав на карточках основные свойства каждого элемента (их в то время было известно 63, из которых один — дидим Di — оказался в дальнейшем смесью двух вновь открытых

элементов празеодима и неодима), Менделеев начинает многократно переставлять эти карточки, составлять из них ряды сходных по свойствам элементов, сопоставлять ряды один с другим. Итогом работы стал отправленный в 1869 году в научные учреждения России и других стран первый вариант системы («Опыт системы элементов, основанной на их атомном весе и химическом сходстве»), в котором элементы были расставлены по девятна-

дцати горизонтальным рядам (рядам сходных элементов, ставших прообразами групп современной системы) и по шести вертикальным столбцам (прообразам будущих периодов). В 1870 году Менделеев в «Основах химии» публикует второй вариант системы («Естественную систему элементов»), имеющий более привычный нам вид: горизонтальные столбцы элементов-аналогов превратились в восемь вертикально расположенных групп; шесть вертикальных столбцов первого варианта превратились в периоды, начинавшиеся щелочным металлом и заканчивающиеся галогеном. Каждый период был разбит на два ряда; элементы разных вошедших в группу рядов образовали подгруппы. Сущность открытия Менделеева заключалась в том, что с ростом атомной массы химических элементов их свойства меняются не монотонно, а периодически. После определённого количества разных по свойствам элементов, расположенных по возрастанию атомного веса, свойства начинают повторяться. Например, натрий похож на калий, фтор похож на хлор, а золото похоже на серебро и медь. Разумеется, свойства не повторяются в точности, к ним добавляются и изменения. Отличием работы Менделеева от работ его предшественников было то, что основ для классификации элементов у Менделеева была не одна, а две — атомная масса и химическое сходство. Для того, чтобы периодичность полностью соблюдалась, Менделеевым были предприняты очень смелые шаги: он исправил атомные массы некоторых элементов (например, бериллия, индия, урана, тория, церия, титана, иттрия), несколько элементов разместил в своей системе вопреки принятым в то время представлениям об их сходстве с другими (например, таллий, считавшийся щелочным металлом, он поместил в третью группу согласно его фактической максимальной валентности), оставил в таблице пустые клетки, где должны были разместиться пока не открытые элементы. В 1871 году на основе этих работ Менделеев сформулировал Периодический закон, форма которого со временем была несколько усовершенствована.

Научная достоверность Периодического закона получила подтверждение очень скоро: в 1875—1886 годах были открыты галлий (экаалюминий),

скандий (экабор) и германий (экасилиций), для которых Менделеев, пользуясь периодической системой, предсказал не только возможность их существования, но и, с поразительной точностью, описал целый ряд физических и химических свойств.

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

Дальнейшее развитие периодической системы связано с заполнением пустых клеток таблицы, в которые помещались всё новые и новые элементы: благородные газы, природные и искусственно полученные радиоактивные элементы. В 2010 году, с синтезом 117 элемента, седьмой период периодической системы был завершён, проблема нижней границы таблицы Менделеева остаётся одной из важнейших в современной теоретической химии.

Современная формулировка периодического закона :«свойства химических элементов (т.е. свойства и форма образуемых ими соединений) находятся в периодической зависимости от заряда ядра атомов химических элементов».

5.2. Периодическая система химических элементов

Периодическая система химических элементов является графическим изображением периодического закона. Каждый элемент занимает определённое место (клетку) в периодической системе и имеет свой порядковый (атомный) номер (рис.2.1.).

В настоящее время она содержит изученных 110 элементов и состоит из 7 периодов и 8 групп.

- **Периоды** - горизонтальные ряды элементов таблицы с одинаковым максимальным значением главного квантового числа валентных электронов.

Номер периода обозначает число энергетических уровней в атоме

элемента. Все периоды (кроме первого) начинаются щелочным металлом (s-элементом), а заканчиваются благородным газом ($ns^2 np^6$), за исключением VII периода, он пока не завершён. Периоды подразделяются на малые (первые три) и большие (остальные). В первом периоде находятся 2 элемента (водород и гелий), во втором и третьем — по 8, в четвертом и пятом — по 18, в шестом — 32, в седьмом - 21 элемент. Все элементы периодической системы пронумерованы в том порядке, в каком они следуют друг за другом. Номера элементов называются порядковыми или атомными номерами.

Группа

→	<u>1</u>	<u>2</u>	<u>3</u>	<u>4</u>	<u>5</u>	<u>6</u>	<u>7</u>	<u>8</u>	<u>9</u>	<u>10</u>	<u>11</u>	<u>12</u>	<u>13</u>	<u>14</u>	15	<u>16</u>	<u>17</u>	<u>18</u>
↓																		
1	1 <u>H</u>																	2 <u>He</u>
2	3 <u>Li</u>	4 <u>Be</u>											5 <u>B</u>	6 <u>C</u>	7 <u>N</u>	8 <u>O</u>	9 <u>F</u>	10 <u>Ne</u>
3	11 <u>Na</u>	12 <u>Mg</u>											13 <u>Al</u>	14 <u>Si</u>	15 <u>P</u>	16 <u>S</u>	17 <u>Cl</u>	18 <u>Ar</u>
4	19 <u>K</u>	20 <u>Ca</u>	21 <u>Sc</u>	22 <u>Ti</u>	23 <u>V</u>	24 <u>Cr</u>	25 <u>Mn</u>	26 <u>Fe</u>	27 <u>Co</u>	28 <u>Ni</u>	29 <u>Cu</u>	30 <u>Zn</u>	31 <u>Ga</u>	32 <u>Ge</u>	33 <u>As</u>	34 <u>Se</u>	35 <u>Br</u>	36 <u>Kr</u>
5	37 <u>Rb</u>	38 <u>Sr</u>	39 <u>Y</u>	40 <u>Zr</u>	41 <u>Nb</u>	42 <u>Mo</u>	43 <u>Tc</u>	44 <u>Ru</u>	45 <u>Rh</u>	46 <u>Pd</u>	47 <u>Ag</u>	48 <u>Cd</u>	49 <u>In</u>	50 <u>Sn</u>	51 <u>Sb</u>	52 <u>Te</u>	53 <u>I</u>	54 <u>Xe</u>
6	55 <u>Cs</u>	56 <u>Ba</u>	*	72 <u>Hf</u>	73 <u>Ta</u>	74 <u>W</u>	75 <u>Re</u>	76 <u>Os</u>	77 <u>Ir</u>	78 <u>Pt</u>	79 <u>Au</u>	80 <u>Hg</u>	81 <u>Tl</u>	82 <u>Pb</u>	83 <u>Bi</u>	84 <u>Po</u>	85 <u>At</u>	86 <u>Rn</u>
7	87 <u>Fr</u>	88 <u>Ra</u>	**	104 <u>Rf</u>	105 <u>Db</u>	106 <u>Sg</u>	107 <u>Bh</u>	108 <u>Hs</u>	109 <u>Mt</u>	110 <u>Ds</u>	111 <u>Rg</u>	112 <u>Cn</u>	113 <u>Uut</u>	114 <u>Fl</u>	115 <u>Uup</u>	116 <u>Lv</u>	117 <u>Uus</u>	118 <u>Uuo</u>
<u>Лантаноиды</u> *				57 <u>La</u>	58 <u>Ce</u>	59 <u>Pr</u>	60 <u>Nd</u>	61 <u>Pm</u>	62 <u>Sm</u>	63 <u>Eu</u>	64 <u>Gd</u>	65 <u>Tb</u>	66 <u>Dy</u>	67 <u>Ho</u>	68 <u>Er</u>	69 <u>Tm</u>	70 <u>Yb</u>	71 <u>Lu</u>
<u>Актиноиды</u> **				89 <u>Ac</u>	90 <u>Th</u>	91 <u>Pa</u>	92 <u>U</u>	93 <u>Np</u>	94 <u>Pu</u>	95 <u>Am</u>	96 <u>Cm</u>	97 <u>Bk</u>	98 <u>Cf</u>	99 <u>Es</u>	100 <u>Fm</u>	101 <u>Md</u>	102 <u>No</u>	103 <u>Lr</u>

Рис.2.1. Периодическая система элементов

Порядковый номер элемента указывает на заряд ядра его атома, а, следовательно, и на общее количество электронов в атоме. В системе 10 рядов. Каждый малый период состоит из одного ряда, каждый большой период — из двух рядов: четного (верхнего) и нечетного (нижнего).

В четных рядах больших периодов (четвертом, шестом, восьмом и десятом) находятся одни металлы, и свойства элементов в ряду слева направо изменяются слабо. В нечетных рядах больших периодов (пятого, седьмого и девятого) свойства элементов в ряду слева направо изменяются, как у типических элементов. В шестом периоде вслед за лантаном располагаются 14 элементов с порядковыми номерами 58-71, называемых лантаноидами. Лантаноиды помещены отдельно внизу таблицы, а в клетке звездочкой указано на последовательность их расположения в системе: La-Lu. Химические свойства лантаноидов очень сходны. Все они являются реакционноспособными металлами, реагируют с водой с образованием гидроксида и водорода. В седьмом периоде по типу лантаноидов вынесены в отдельный ряд 14 элементов с порядковыми номерами 90-103, идущие за актинием - семейство актиноидов Ac-Lr. Если для лантаноидов характерна валентность III, то у актиноидов она различна. Они в своих соединениях проявляют больше различных степеней окисления. Например, степень окисления актиния (+3), а урана (+3), (+4), (+5) и (+6).

● **Группы** – вертикальные столбцы элементов (обозначены римскими цифрами) с одинаковым числом валентных электронов, равным номеру группы. **Номер группы показывает высшую валентность элемента** (кроме O, F, элементов подгруппы меди и восьмой группы). **Валентность элемента определяется количеством неспаренных электронов на внешнем энергетическом уровне (для s и p – элементов) и на внешнем и незавершённом предвнешнем подуровне (для d - элементов).** Номер группы также связан со степенью окисления элементов, проявляемой ими в соединениях. Высшая положительная степень окисления элемента равна номеру группы, в которой он фтор — его степень окисления равна (-1); медь, серебро, золото проявляют степень окисления (+1), (+2) и (+3); из элементов VIII группы степень окисления (+8) известна только для осмия, рутения и ксенона.

Каждая группа делится на две подгруппы — главную и побочную, что в периодической системе подчеркивается смещением одних вправо, а других влево. Главные подгруппы состоят из элементов малых и больших периодов, валентные электроны которых расположены на внешних ns- и np-подуровнях. В главных подгруппах расположены как металлы, так и неметаллы. Побочные подгруппы состоят из элементов только больших периодов. Их валентные электроны находятся на внешнем ns-подуровне и внутреннем (n - 1) d-подуровне (или (n - 2) f-подуровне). VIII группа отличается от остальных. Кроме главной подгруппы гелия, которую составляют благородные газы, она содержит побочную подгруппу – 9 элементов: семейство железа (Fe, Co, Ni) и семейство платины (Ru, Rh, Pd, Os, Ir, Pt).

Химические свойства элементов главных и побочных подгрупп значительно различаются. Например, в VII группе главной подгруппе находятся неметаллы F, Cl, Br, I, At, побочной — металлы Mn, Tc, Re. Таким образом, подгруппы объединяют наиболее сходные между собой элементы. Первый, второй и третий периоды периодической системы содержат элементы только главных подгрупп.

Все элементы, кроме гелия, неона и аргона, образуют кислородные соединения; существует всего восемь форм кислородных соединений. В периодической системе их часто изображают общими формулами $\text{Э}_2\text{O}$, ЭO , $\text{Э}_2\text{O}_3$, ЭO_2 , $\text{Э}_2\text{O}_5$, ЭO_3 , $\text{Э}_2\text{O}_7$, ЭO_4 , где Э – элемент данной группы. Элементы главных подгрупп, начиная с IV по VII группы - образуют газобразные водородные соединения. Форм таких соединений четыре. Их также изображают общими формулами - ЭH , ЭH_2 , ЭH_3 , ЭH_4 . Например: HCl , HBr , NH_3 , CH_4 .

Гидраты высшего оксида ЭOH , Э(OH)_2 , Э(OH)_3 , $\text{H}_2\text{ЭO}_3$, $\text{H}_3\text{ЭO}_4$, $\text{H}_2\text{ЭO}_4$, $\text{H}_4\text{ЭO}_4$. Например: NaOH , Ca(OH)_2 , H_2CO_3 , H_3PO_4 , H_2SO_4 . Металлы I-III групп главных подгрупп с водородом образуют нелетучие водородные соединения.

Для некоторых главных подгрупп применяют групповые названия: **I - щелочные металлы, II - щелочноземельные металлы, V – пниктоге-**

ны, VI -халькогены, VII - галогены, VIII - благородные газы. Свойства элементов в подгруппах закономерно изменяются: сверху вниз усиливаются металлические свойства и ослабевают неметаллические. Металлические свойства наиболее сильно выражены у франция, затем у цезия; неметаллические — у фтора, затем — у кислорода.

В главных подгруппах (сверху вниз) химические свойства элементов могут меняться в широком диапазоне: от неметаллических к металлическим. Например, в главной подгруппе V группы азот - неметалл, а висмут - металл. В Периодической системе типичные металлы расположены в I группе (Li - Fr), II (Mg - Ra) и III (In, Tl). Неметаллы расположены в группах VII (F - At), VI (O - Te), V - (N-As), IV (C, Si) и III (B). Некоторые элементы главных подгрупп (Be, Al, Ge, Sb, Po и др.), а также многие элементы побочных подгрупп проявляют как металлические, так и неметаллические свойства (явление амфотерности).

Так как электронное строение элементов изменяется периодически, то соответственно периодически изменяются и свойства элементов, определяемые их электронным строением, такие, как атомный радиус, энергия ионизации, энергия сродства к электрону, электроотрицательность.

Атомный радиус. Атомы и ионы не имеют строго определенных границ вследствие волновой природы электронов. Поэтому введены два условных понятия атомных радиусов:

- эффективный;
- орбитальный.

Эффективный атомный радиус определяется экспериментально (из спектрографических данных) как $\frac{1}{2}$ расстояния между центрами ядер двух соседних атомов в молекуле или кристалле.

Орбитальный атомный радиус – это расстояние от ядра атома до наиболее удаленного максимума электронной плотности.

Атомные радиусы элементов периодически изменяются в зависимости от величины заряда ядра (рис. 2.2):

1. В периоде атомные радиусы с ростом порядкового номера уменьшаются (от щелочного металла к инертному газу). Атом Na имеет радиус $1,8 \text{ \AA}$, Mg – $1,6 \text{ \AA}$, Cl – $0,73 \text{ \AA}$. Объяснить это можно тем, что с увеличением заряда ядра увеличивается сила кулоновского притяжения электронов к ядру, которая превалирует над силами взаимного отталкивания электронов.

Наибольшее уменьшение радиусов наблюдается у элементов малых периодов, у которых происходит заполнение электронами внешнего энергетического уровня. В больших периодах у d – и f – элементов наблюдается более плавное уменьшение радиусов при увеличении заряда ядра атома. Это уменьшение называется соответственно d – и f – сжатием.

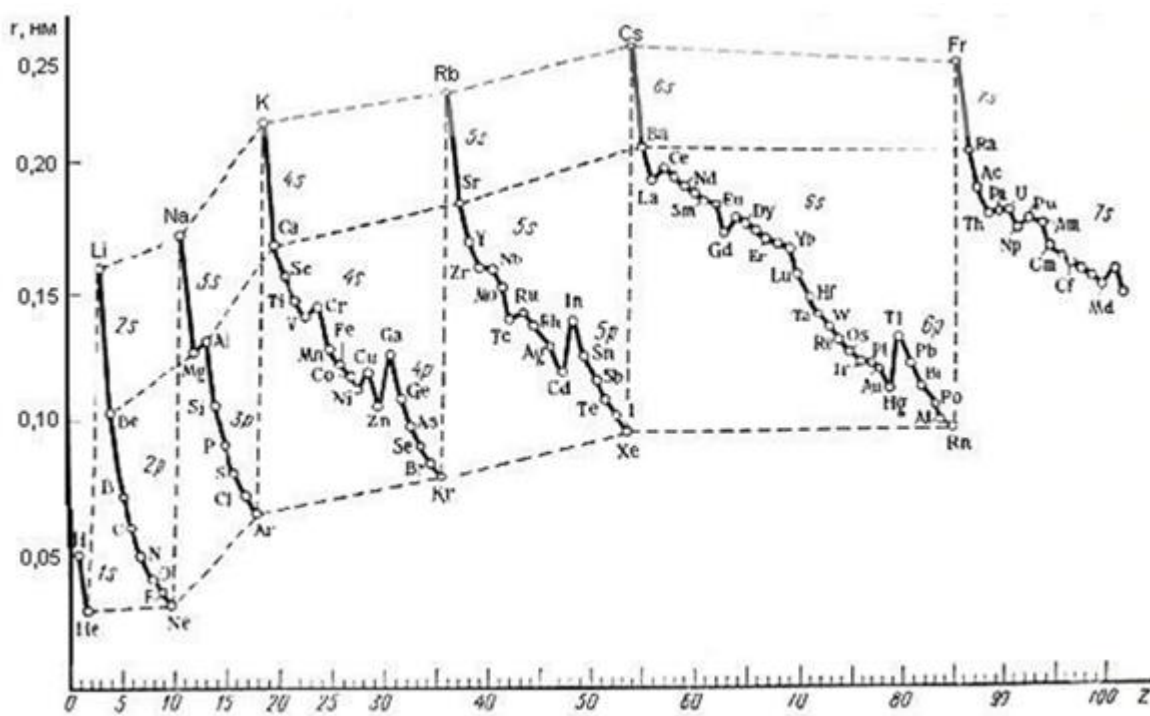


Рис.2.2. Зависимость орбитальных радиусов атомов от порядкового номера элемента

2. В пределах каждой подгруппы элементов радиусы, как правило, увеличиваются при увеличении номера периода (или Z), так как возрастает число энергетических уровней.

У элементов III группы наблюдается исключение из этого правила – радиус атома галлия Ga ($1,22 \text{ \AA}$) меньше радиуса атома алюминия Al ($1,26 \text{ \AA}$). Причина кроется в том, что в 4-м периоде между s – и p – элементами расположены десять d – элементов, поэтому свойства галлия не укладываются в ряд В – Al

– Ga, зато для триады В – Al – Sc атомные радиусы возрастают в соответствии с общим правилом, хотя В и Al р – элементы, а Sc d – элемент. Однако увеличение радиусов при том же возрастании заряда ядра в подгруппах s – и р – элементов больше такового в подгруппах d – элементов, например в V группе (табл.2.1.)

Таблица 2.1.

Сравнение величин атомных радиусов р – и d – элементов.

р – элементы	d – элементы
Z r, нм	Z r, нм
As.....33 0,148	V.....23 0,134
Sb.....51 0,161	Nb.....41 0,145
Bi.....83 0,182	Ta.....73 0,146

Как видно, в подгруппе мышьяка при переходе от As к Bi атомный радиус увеличивается на 0,034 нм, а в подгруппе ванадия при переходе от V к Ta – всего на 0,012 нм.

Существенно подчеркнуть еще одну особенность для подгрупп d – элементов. Увеличение атомных радиусов в подгруппах d – элементов в основном отвечает переходу от элемента 4-го к элементу 5-го периода. Соответствующие же радиусы d – элементов 5-го и 6-го периодов данной подгруппы примерно одинаковы. Это объясняется тем, что увеличение радиусов за счет возрастания числа электронных слоев при переходе от 5-го к 6-му периоду компенсируется f – сжатием, вызванным заполнением 4f – подуровня у f – элементов 6-го периода. При аналогичных электронных конфигурациях внешних слоев и примерно одинаковых размерах атомов для d – элементов 5-го и 6-го периодов данной подгруппы характерна особая близость свойств.

Радиусы ионов отличаются от радиусов атомов, т. к. они или лишились нескольких электронов, или присоединили последние. Поэтому радиусы положительно заряженных ионов меньше, а радиусы отрицательно заряженных ионов больше радиусов соответствующих атомов.

● **Энергией ионизации** называют количество энергии, которое необходимо затратить для отрыва наиболее слабого электрона от невозбуждённого атома, иона или молекулы. Энергия ионизации выражается в кДж/моль или электронвольтах эВ (применительно к одному атому). $1\text{эВ} = 1,6 \cdot 10^{-19}$ Дж. Её часто называют **потенциалом ионизации**. Энергия ионизации характеризует восстановительную способность элемента или его металлические свойства. Чем ниже значение энергии ионизации, тем выше восстановительная способность атомов элементов. Атомы, теряя электроны, превращаются в положительно заряженные ионы (катионы).

В пределах одного периода с увеличением атомного (порядкового) номера элемента энергия ионизации увеличивается и восстановительные свойства элементов убывают слева направо, что обусловлено возрастанием заряда ядра и уменьшением размеров атомов. Наименьшие значения энергии ионизации имеют щелочные элементы, находящиеся в начале периода, наибольшими значениями энергии ионизации характеризуются благородные газы, находящиеся в конце периода, что обусловлено возрастанием заряда ядра и уменьшением размеров атомов.

В главных подгруппах s- и p- элементов с увеличением порядкового номера элемента энергия ионизации уменьшается сверху вниз, восстановительные свойства элементов увеличиваются, что обусловлено увеличением размеров атомов и усиливающимся (по мере увеличения числа электронных слоев) экранированием заряда ядра электронами, предшествующими внешним электронам.

В подгруппах d- элементов при увеличении заряда ядра энергия ионизации увеличивается. Уменьшение энергии ионизации в подгруппах s- и p- элементов связано с увеличением радиусов атомов при аналогии их электронных структур. Увеличение энергии ионизации в подгруппах d- элементов обусловлено тем, что при значительном росте заряда ядра радиус атома почти не изменяется.

В подгруппах d – элементов при переходе от 3d – к 5d – элементу энергии ионизации увеличиваются, что видно, например, на элементах V группы (табл.2.2.).

Таблица 2.2.

Сравнение величин атомных радиусов p – и d – элементов.

p – элементы	Z	I ₁ , эВ	d– элементы	Z	I ₁ , эВ
As.....	33	9,82	V.....	23	6,74
Sb.....	51	8,64	Nb.....	41	6,88
Bi.....	83	7,29	Ta.....	73	7,89

● **Сродством к электрону** – называют количество энергии, которое выделяется при присоединении 1 моль электронов к 1 моль нейтрального атома данного элемента с превращением его в отрицательный ион. Единицы сродства к электрону те же, что и для потенциала ионизации. Сродство к электрону служит мерой окислительной активности атома: **чем выше сродство к электрону, тем прочнее атом удерживает чужой электрон, тем выше его окислительные (неметаллические) свойства.**

В периодах слева направо сродство к электрону и окислительные свойства элементов возрастают (исключение для N и P).

В главных подгруппах с увеличением заряда ядра элементов сверху вниз сродство к электрону уменьшается.

Наибольшим сродством к электрону обладают p – элементы VII группы (галогены), т.к. при присоединении одного электрона к нейтральному атому, они приобретают законченную электронную конфигурацию благородного газа (табл.2.3.).

Таблица 2.3

Сродство к электрону (E) атомов некоторых элементов

Элемент	E, эВ	Элемент	E, эВ	Элемент	E, эВ
H	0,754	N	-0,21	Al	0,52
He	-0,22	O	1,467	Cl	3,61
Li	0,59	F	3,45	K	0,52
Be	-0,19	Ne	-0,57	Br	3,54
B	0,3	Na	0,34	I	3,29
C	1,27	Mg	-0,22		

Щелочные металлы характеризуются низким сродством к электрону.

Для оценки способности атомов к присоединению и отдаче электронов введено понятие **электроотрицательность** (американский учёный Лайнус Полинг, 1932 г.).

● **Электроотрицательность элемента (ЭО)** - это величина, количественно характеризующая способность атома присоединять к себе электроны, которые участвуют в образовании химических связей с другими атомами в молекуле.

Электроотрицательность является безразмерной величиной. Мерой электроотрицательностей служит полусумма потенциала ионизации и сродства к электрону. Чем больше величина электроотрицательности элемента, тем сильнее выражены его окислительные (неметаллические) свойства. Элемент же, имеющий наименьшее значение электроотрицательности, наиболее активно проявляет восстановительные свойства. В настоящее время получила распространение относительных электроотрицательностей элементов (ОЭО) шкала Полинга.

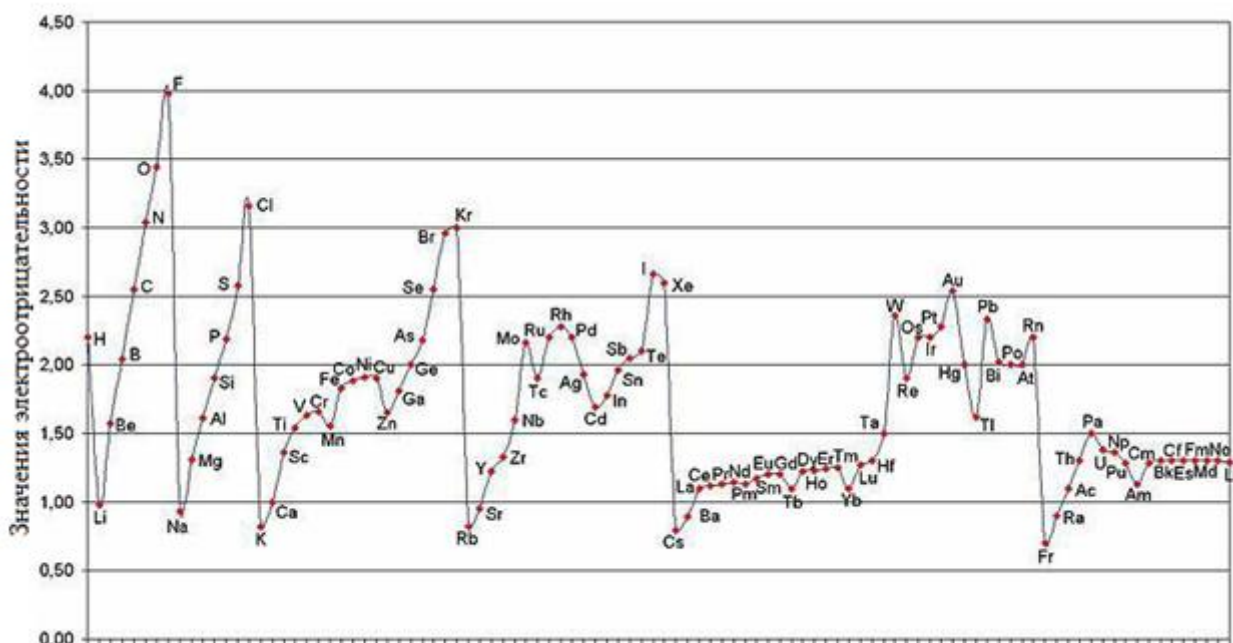


Рис.2.3. Шкала электроотрицательностей по Полингу

Электроотрицательность подчиняется Периодическому закону: в периоде (слева направо) с увеличением заряда ядра величины ОЭО элемен-

тов возрастают, в главных подгруппах (сверху вниз) с увеличением заряда ядра атомов значения величины ОЭО - уменьшаются. Это связано с возрастанием числа электронных оболочек, на последней из которых электроны притягиваются к ядру все слабее и слабее.

Наибольшей электроотрицательностью обладает фтор F (4,0), поэтому он является наиболее электроотрицательным элементом, это самый активный неметалл, сильный окислитель. На втором месте находится кислород и т.д.

Наименьшей электроотрицательностью обладают цезий Cs, франций Fr (ЭО=0,7). Значения электроотрицательности металлов приблизительно равны 1,7 и меньше. Самые активные металлы - наиболее сильные восстановители, а их гидроксиды - сильные основания.

Понятие электроотрицательности можно использовать при определении типа химической связи.

Изменение свойств атомов и их соединений в зависимости от положения в периодической системе химических элементов:

Неметалличность атома увеличивается при движении в периодической таблице слева направо и снизу вверх. В связи с этим основные свойства оксидов уменьшаются, а кислотные свойства увеличиваются в том же порядке — при движении слева направо и снизу вверх. При этом кислотные свойства оксидов тем сильнее, чем больше степень окисления образующего его элемента

По периоду слева направо основные свойства гидроксидов ослабевают, по главным подгруппам сверху вниз сила оснований увеличивается. При этом, если металл может образовать несколько гидроксидов, то с увеличением степени окисления металла, основные свойства гидроксидов ослабевают.

По периоду слева направо увеличивается сила кислородосодержащих кислот. При движении сверху вниз в пределах одной группы сила кислородосодержащих кислот уменьшается. При этом сила кислоты увеличивается с увеличением степени окисления образующего кислоту элемента.

По периоду слева направо увеличивается сила бескислородных кислот. При движении сверху вниз в пределах одной группы сила бескислородных кислот увеличивается.

5.3. Значение периодического закона и периодической системы

Периодический закон Д.И.Менделеева имеет огромное научно-познавательное практическое значение.

До открытия Д.И.Менделеева исследовались свойства различных элементов, но не рассматривалась их взаимосвязь. Периодический закон привел накопленный химиками большой, но разрозненный материал в стройную систему. Этот процесс упорядочения получаемых химиками сведений на основе периодического закона интенсивно происходит и в настоящее время. По мере роста заряда ядра происходит закономерная периодическая повторяемость сходных электронных структур элементов, а следовательно, и повторяемость их свойств, зависящих от строения электронных оболочек атомов.

Периодический закон Д.И.Менделеева дает бесчисленное множество примеров справедливости законов диалектического материализма.

Основная идея, заложенная в периодическом законе, - об обусловленности появления новых качеств элементов изменением их количественной характеристики-заряда ядра - есть ни что иное, как применение к химии диалектического закона о переходе количества в качество.

Всеобщая взаимосвязь и взаимообусловленность явлений выражается в том, что все элементы связаны в единую систему. При этом свойства каждого элемента закономерно зависят от свойств других элементов. Именно это позволило Д.И.Менделееву предсказать свойства еще неоткрытых элементов.

Закон единства и борьбы противоположностей проявляется в наличии у элементов различных свойств, например металлических и неметаллических, при этом нередко один и тот же элемент (Sb, As, Ge и др.) в зависимости от условий может реагировать и как металл, и как неметалл. Сам Д.И.Менделеев неоднократно подчеркивал, что периодический закон вскрыл

черты сходства, общность между элементами, казавшимся до этого совершенно непохожим друг на друга.

Контрольные вопросы:

1. Как изменяются свойства атомов элементов с увеличением порядкового номера?
2. Как изменяются свойства атомов в группах?
3. Как изменяются свойства атомов в периодах?
4. Что такое сродство к электрону?
5. Что такое энергия ионизации?
6. Что такое электроотрицательность?
7. Какой из элементов II группы – магний или стронций обладают более выраженными металлическими свойствами?

6. ТЕОРИЯ ХИМИЧЕСКОЙ СВЯЗИ

Лишь немногие химические элементы (благородные газы) в обычных условиях находятся в состоянии одноатомного газа. Атомы остальных элементов, наоборот, в индивидуальном виде не существуют, а входят в состав молекул или кристаллических решеток, образуемых совокупностью атомов. Следовательно, существует причина, по которой атомы связываются друг с другом. Эта причина получила название «химическая связь»; она обусловлена тем, что между атомами действуют определенные электростатические силы, способные удерживать атомы друг около друга.

Химическая связь – это совокупность сил, которые действуют между двумя атомами или группами атомов и обуславливают образование устойчивой системы-молекулы, радикала, сложного иона и других.



А.М. Бутлеров
(1828-1886)

Фундаментальной основой теории химической связи является теория химического строения Александра Михайловича Бутлерова (1861г).

Свойства соединений зависят от природы и числа составляющих их частиц и химического строения. Эта теория нашла подтверждение не только для органических, но и для неорганических веществ. С появлением квантовой механики удалось раскрыть природу химической связи, найти причины образования

молекул объяснить, почему в одном случае возникает связь между атомами, а в другом устойчивых соединений не получается.

Доказано, что в образовании химической связи между атомами главную роль играют электроны, расположенные на внешней оболочке и, следовательно, связанные с ядром наименее прочно, так называемые валентные электроны. Согласно теории химической связи, наибольшей устойчивостью обладают внешние оболочки из двух или восьми электронов (электронные группировки благородных газов). Это и служит причиной того, что благородные газы при обычных условиях не вступают в химические реакции с другими элементами. Атомы же, имеющие на внешней оболочке менее восьми (или иногда двух) электронов, стремятся приобрести структуру благородных газов. Такая закономерность позволила В. Косселю и Г. Льюису сформулировать положение, которое является основным при рассмотрении условий образования молекулы: «При образовании молекулы в ходе химической реакции атомы стремятся приобрести устойчивую восьмиэлектронную (октет) или двухэлектронную (дублет) оболочки».

Признак химической связи – устойчивость образовавшейся молекулы.

Причина устойчивости – понижение полной энергии системы (суммы кинетической и потенциальной энергии) при образовании молекулы из атомов по сравнению с системой отдельных атомов.

В соответствии с современными представлениями, химическая связь образуется в результате электростатического притяжения взаимодействующих частиц и квантово-механического взаимодействия внешних валентных электронов реагирующих атомов. То есть природа химической связи едина – это взаимодействие электрических полей, образуемых электронами и ядрами атомов, участвующих в создании молекулы.

6.1. Валентность элементов в соединениях

Понятие о валентности элементов наметилось еще в 50-х годах прошлого столетия. Особое значение этого понятия определяется тем, что оно легло в основу теории строения химических соединений.

В большинстве учебников, вплоть до современных, валентность определяется как способность атома образовывать различное число химических связей с другими атомами. Современные представления о природе химической связи основаны на электронной (спиновой) теории валентности (наибольший вклад в развитие этой теории внесли Г. Льюис и В. Коссель), в соответствии с которой атомы, образуя связи, стремятся к достижению наиболее устойчивой (т.е. имеющей наименьшую энергию) электронной конфигурации. При этом электроны, принимающие участие в образовании химических связей, называются **валентными**.

Согласно спиновой теории, принято считать, что валентность атома определяется числом его неспаренных электронов, способных участвовать в образовании химических связей с другими атомами, поэтому понятно, что валентность всегда выражается небольшими целыми числами.

Рассмотрим электронные конфигурации атомов первых 11 элементов периодической системы (табл. 2.4).

Справа выписаны число неспаренных внешних электронов и формулы соответствующих водородных соединений. Валентность, согласно изложенному, должна равняться числу неспаренных электронов. Мы видим,

что водород, литий, фтор и натрий одновалентны, кислород — двухвалентен, азот — трехвалентен.

Атомы благородных газов гелия и неона не образуют молекул, так как все их электроны спарены, и поэтому валентность равна нулю. Противоречие мы наблюдаем лишь для атомов, для которых возможны и другие валентности (указанные в скобках). Но это противоречие — только кажущееся, оно объясняется тем, что некоторые атомы при образовании химической связи изменяют свою электронную конфигурацию.

Таблица 2.4.

Валентность и электронные конфигурации элементов

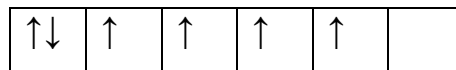
Элемент	Электронная конфигурация						Валентность	Типичные соединения
	1S	2S	2p			3S		
${}_1\text{H}$	↑							H_2
${}_2\text{He}$	↑↓						0	-
${}_3\text{Li}$	↑↓	↑					1	LiH
${}_4\text{Be}$	↑↓	↑↓					0 (2)	BeH_2
${}_5\text{B}$	↑↓	↑↓	↑				1 (3)	BH_3 (B_2H_6)
${}_6\text{C}$	↑↓	↑↓	↑	↑			2 (4)	CH_4
${}_7\text{N}$	↑↓	↑↓	↑	↑	↑		3	NH_3
${}_8\text{O}$	↑↓	↑↓	↑↓	↑	↑		2	H_2O
${}_9\text{F}$	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	↑		1	HF
${}_{10}\text{Ne}$	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓		0	-
${}_{11}\text{Na}$	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	↑	1	NaH

Рассмотрим электронную конфигурацию атома углерода.

В свободном состоянии он имеет два неспаренных электрона и два спаренных электрона в состоянии

↑↓	↑↓	↑	↑		

В определенных условиях (при затрате некоторого количества энергии извне) эту пару электронов можно разъединить («распарить») путем перевода одного электрона в состояние и сделать эти электроны также валентными:



В таком состоянии атом углерода может образовывать соединения, где он будет четырехвалентен.

Процесс распаривания электронов требует определенной затраты энергии и, казалось бы, он не выгоден. Но для учета энергетических соотношений нужно рассмотреть весь баланс образования связей. Дело в том, что при переходе одного из электронов из одного состояния в другое получается состояние атома, в котором он может образовать уже не две, а четыре связи. При образовании химической связи обычно выделяется энергия, поэтому появление двух новых валентностей приводит к выделению дополнительной энергии, которая превосходит энергию, затраченную на распаривание электронов.

Опыты доказали, что энергия, затраченная на распаривание электронов в пределах одного энергетического уровня, как правило, полностью компенсируется энергией, выделенной при образовании дополнительных связей. Этим и объясняются истинные валентности и многих других элементов в образуемых ими химических соединениях:



Чтобы таким же образом получить, например, четырехвалентный кислород, трехвалентный литий, двухвалентный неон, необходима очень большая затрата энергии, связанная с переходом из одного состояния в другое. В этом случае затрата энергии настолько велика, что не может быть компенсирована энергией, выделяющейся при образовании химических связей. Поэтому и не существует соединений с переменной валентностью кислоро-

да, лития или неона. Подтверждением этого положения могут служить достижения в химии благородных («инертных») газов. Долго читалось, что инертные газы не образуют химических соединений (отсюда и их название). Однако в 1962 г. химикам удалось получить несколько соединений «инертных» газов. Проявление инертными газами определенной валентности можно объяснить, только допустив, что спаренные электроны полностью заполненных подуровней могут распариваться в пределах уровня.

Основными положениями электронной теории валентности разработанной в 1916 г. Г.Н. Льюисом и В. Косселем являются:

- 1) атомы, образуя связи, приближаются к достижению наиболее устойчивой (имеющей наименьшую энергию) электронной конфигурации;
- 2) атомы могут либо терять, либо приобретать электроны, образуя при этом ионы: положительно заряженные катионы и отрицательно заряженные анионы. Ионы имеют устойчивую электронную конфигурацию. Между ионами образуется химическая связь, представляющая собой электростатическую силу притяжения. Такая связь называется **электровалентной** или **ионной**;
- 3) атомы могут также приобретать устойчивые внешние электронные конфигурации путем обобществления электронов. Возникающая при этом связь называется **ковалентной**;
- 4) особый случай представляет собой **металлическая связь**, которая реализуется в металлах и сплавах.

Образование устойчивой электронной конфигурации может происходить несколькими способами и приводить к молекулам (и веществам) различного строения, поэтому различают несколько типов химической связи. Таковы ионная, ковалентная и донорно-акцепторная (координационная) связи. Кроме этих видов связей существуют другие, не относящиеся непосредственно к рассмотренным электронным оболочкам. Таковы водородная и металлическая связи.

6.2. Основные характеристики химической связи

1. **Энергия связи**, $E_{\text{св}}$, определяет ее прочность – это количество энергии, которое нужно затратить на ее разрыв или количество энергии, выделяемое при образовании молекулы из атомов. Единица измерения энергии связи – кДж/моль (эВ/моль). Энергия химической связи изменяется в интервале $40 \div 400$ кДж/моль (табл.2.5.)

2. **Длина связи**, ℓ , - расстояние между ядрами атомов, образующих молекулу. Измеряется в м (нм) или Å. Ниже приведены характеристики некоторых химических связей.

В молекуле азота N_2 (связь тройная) атомы связаны друг с другом прочнее, чем в молекуле хлора Cl_2 (связь одинарная), так как для разделения молекулы азота на отдельные атомы нужно затратить больше энергии.

С увеличением числа связей между атомами в молекуле энергия связи увеличивается, а её длина уменьшается.

Таблица 2.5.

Характеристика некоторых химических связей

Связь	$E_{\text{св}}$, кДж/моль	ℓ , Å
H – H	435,1	0,74
Cl – Cl	238,9	1,99
Br – Br	190,3	2,28
I – I	152,7	2,67
H–Cl	431,0	1,28
H–Br	366,0	1,41
H-I	299,5	1,60

Длина связи в молекуле хлора Cl_2 равна 0,198 нм, а в молекуле азота N_2 равна 0,109 нм. Значит, чем больше общих электронных пар у атомов в молекуле, тем меньше расстояние между ядрами атомов и прочнее химическая связь.

3. **Валентный угол** – угол между прямыми, соединяющими центры ядер атомов в молекуле. Валентными углами определяется пространственное

строение молекул. Величины валентных углов зависят от природы атомов и характера связи.

4. Направленность в пространстве – направленность заключается в том, что максимальное перекрывание валентных электронных облаков взаимодействующих атомов возможно при определенной их взаимной ориентации. Направленность ковалентной связи определяет пространственную конфигурацию молекул. В зависимости от направления перекрывания атомных орбиталей различают σ -, π - и δ -связи.

Связь, образованная перекрыванием АО по линии, соединяющей ядра взаимодействующих атомов, называется σ -связью. σ – связь обычно охватывает два атома и не простирается за их пределы, поэтому является локализованной двухцентровой связью.

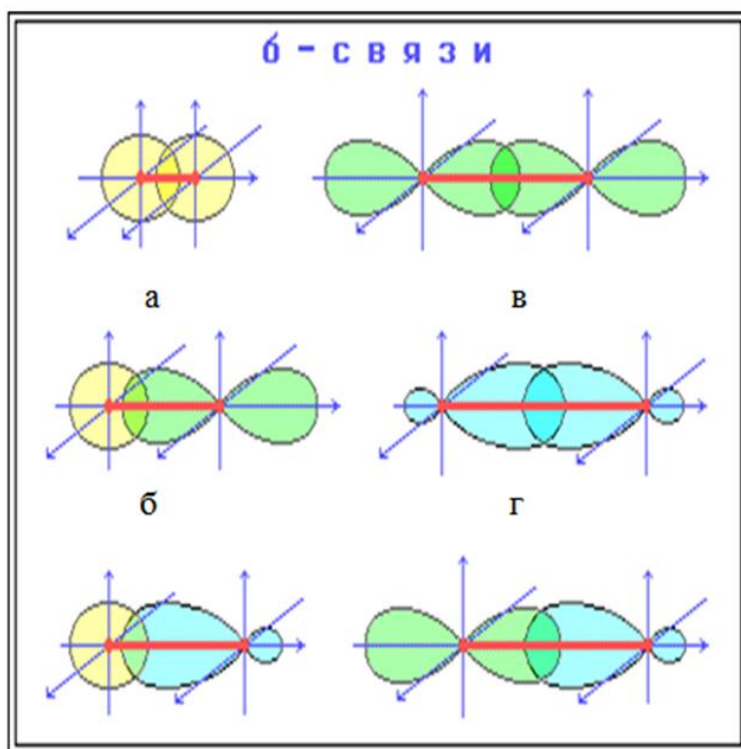


Рис. 2.4. Перекрывание атомных орбиталей при образовании σ -связей

Сигма-связь может возникать при перекрывании s-орбиталей (рис. 2.4.а), s- , p-орбиталей (рис. 2.4.б), p – орбиталей (рис. 2.4.в), d-орбиталей (рис. 2.4.г), а также d- и s-орбиталей, и f-орбиталей с друг другом и другими орбиталями.

Связь, образованная перекрыванием АО по обе стороны линии, соединяющей ядра атомов (боковые перекрывания), называется π -связью.

Пи-связь может образовываться при перекрывании p – p-орбиталей (рис. 2.5), p – d-орбиталей, d – d-орбиталей, а также f – p-, f – d- и f – f-орбиталей.

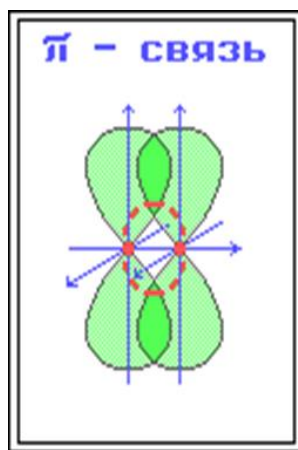


Рис. 2.5. Перекрывание атомных орбиталей при образовании π -связей

Связь, образованная перекрыванием d-орбиталей всеми четырьмя «лепестками» называется δ -связью (дельта-связью, рис. 2.6).

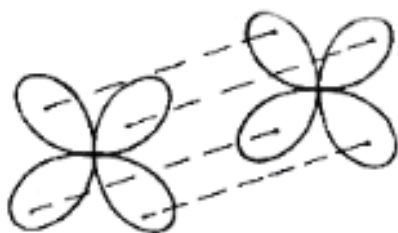


Рис. 2.6. Направления перекрывания атомных d – орбиталей при образовании δ -связей

Соответственно, s-элементы могут образовывать только σ -связи, p-элементы – σ - и π -связи, d-элементы – σ -, π - и δ -связи, а f-элементы – σ -, π -, δ - и еще более сложные связи. В связи с меньшим перекрыванием АО прочность у π - и δ -связей ниже, чем у σ -связей.

5.Полярность - общие электронные пары смещаются в сторону более электроотрицательного элемента, и чем больше разность величин ЭО ($\Delta\text{ЭО}$) связанных атомов, тем больше полярность связи.

Количественно полярность молекул оценивается величиной электрического **дипольного момента**. Система из 2-х равных по абсолютной величине и противоположных по знаку зарядов, расположенных на определенном расстоянии друг от друга называется **диполем**. Диполь создает вокруг себя электрическое поле определенной напряженности. Напряженность поля оценивается величиной дипольного момента (рис.2.7.).

Электрическим дипольным моментом (μ) называется произведение абсолютного заряда электрона q ($1,6 \cdot 10^{-19}$ Кл), на расстояние между зарядами (длина диполя l) и выражается в дебаях ($1\text{Д} = 3,33 \cdot 10^{-30}$ Кл·м).

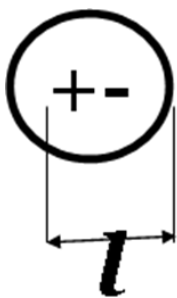


Рис.2.7.Электрический дипольный момент

$$\mu = q \times l,$$

q – заряд электрона, $q = (1,60 \cdot 10^{-19} \text{ Кл})$

l – длина диполя

6. Кратность - число связей между атомами.

Связь, которая образована одной электронной парой между двумя атомами, называется **одинарной**. Одинарная связь всегда σ – связь. Химическая связь может осуществляться более чем одной парой электронов. Связь, образованная более чем одной электронной парой, называется кратной (двойной или тройной), которая образуется при наложении σ -, π – и δ – связей. В кратных связях одна из связей обязательно является σ – связью.

При наложении π -связи на σ -связь образуется **двойная связь**, например в молекулах кислорода, этилена, диоксида углерода.

Двойная связь изображается двумя черточками: $\text{O}=\text{O}$, $\text{C}=\text{C}$, $\text{O}=\text{C}=\text{O}$.

Хотя энергия π -связи меньше, чем энергия σ -связи, однако суммарная энергия двойной связи выше энергии одинарной связи, а длина двойной связи меньше длины одинарной связи.

При наложении двух π -связей на σ -связь возникает тройная связь, например в молекулах азота, ацетилен и оксида углерода (II). Тройная связь изображается тремя черточками: $\text{N} \equiv \text{N}$, $-\text{C} \equiv \text{C}-$, $\text{C} \equiv \text{O}$. Энергия тройной связи выше, а длина связи ниже, чем энергии и длины простой и двойной связей.

6.3. Гибридизация атомных орбиталей и пространственное строение молекул

Часто атомы формируют связи за счет электронов разных энергетических состояний. Так у атомов бериллия $\text{Be} (2s^1 2p^1)$, бора $\text{B} (2s^1 2p^2)$, углерода

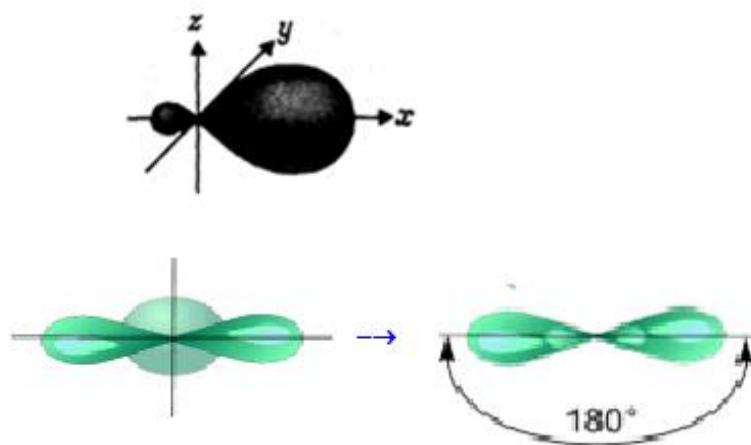
C ($2s^1 2p^3$) в образовании связей принимают участие s- и p-электроны. Несмотря на то, что s- и p-облака отличаются по форме и энергии, химические связи, образованные с их участием, оказываются равноценными и расположены симметрично. Возникает вопрос, каким образом неравноценные по исходному состоянию электроны образуют равноценные химические связи. Ответ на него дает представление о гибридизации валентных орбиталей.

Согласно *теории гибридизации* химические связи формируют электроны не «чистых», а «смешанных», так называемых *гибридных орбиталей*. При гибридизации первоначальная форма и энергия орбиталей (электронных оболочек) изменяются и образуются АО новой, но уже одинаковой формы и энергии. При этом *число гибридных орбиталей равно числу атомных орбиталей, из которых они образовались*.

В гибридной АО электронная плотность смещается в одну сторону от ядра, поэтому при взаимодействии ее с АО другого атома происходит максимальное перекрывание, которое приводит к повышению энергии связи. Это повышение энергии связи компенсирует энергию, требуемую на образование гибридной орбитали. В результате химические связи, образованные гибридными орбиталями, прочнее, а полученная молекула более устойчива.

Характер гибридизации валентных орбиталей центрального атома и их пространственное расположение определяют пространственную конфигурацию (геометрическую форму) молекул:

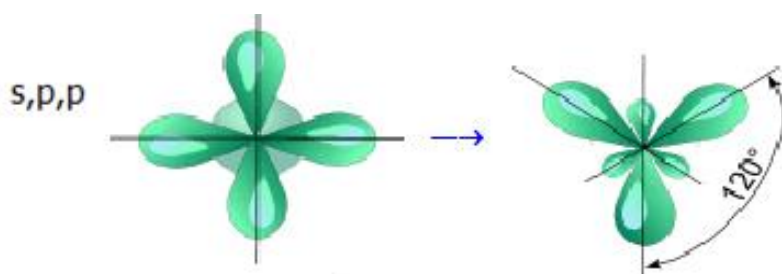
1. Если в химическую связь вступает атом, у которого на внешней оболочке имеются по одному неспаренные s- и p – электроны, то у данного атома в процессе образования связи происходит sp – гибридизация АО (рис. 2.8.). s – p – гибридизация характерна для атомов элементов II группы периодической системы (Be, Mg, Cd, Hg и т. д.), для углерода в CO_2 , в органических соединениях с тройной углерод – углеродной связью. Две sp – гибридные орбитали расположены симметрично под углом 180° , отсюда и связи, образуемые с участием электронов этих орбиталей, также располагаются под углом 180° .



SP – гибридизация.
Форма молекулы - линейная

(s+p) орбитали Две sp- орбитали
Рис. 2.8. Схема sp- гибридизации

2. Если у атома, вступающего в химическую связь, на внешней оболочке имеется один s- и два p- электрона, то происходит sp^2 – гибридизация АО орбиталей этого атома (рис. 2.9).

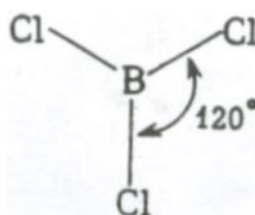


sp^2 – гибридизация.
Форма молекулы – треугольная (BF_3)

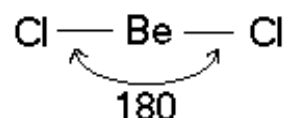
(s+p+p) – орбитали Три sp^2 – орбитали

Рис. 2.9. Схема sp^2 – гибридизации

Например, вследствие sp^2 – гибридизации орбиталей атома бора молекула BCl_3 имеет треугольную форму (табл.2.6., рис. 2.11, б). Распределение химических связей можно представить следующей схемой:



Например, у атома бериллия sp – гибридизация орбиталей проявляется в молекуле $BeCl_2$, которая вследствие этого имеет линейную форму (табл.2.6., рис. 2.11,а)



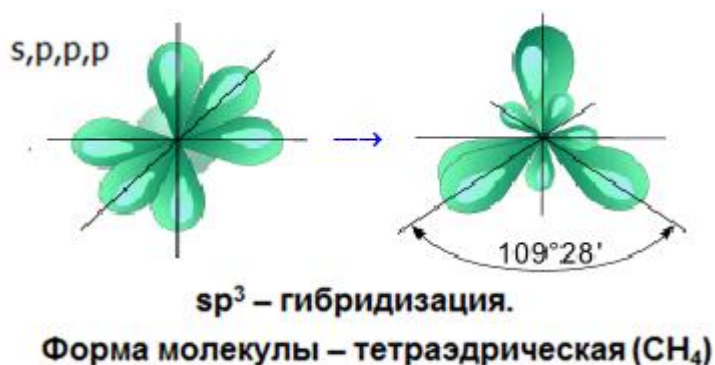
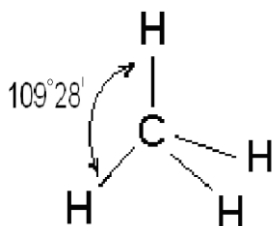
Три sp^2 – гибридные орбитали расположены под углом 120° . Под таким же углом располагаются и связи, образованные с участием электронов этих орбиталей.

sp^2 – гибридизация встречается в молекулах элементов III группы периодической системы, а также в органических соединениях с двойной углерод – углеродной связью.

3.У атома, имеющего на внешней оболочке один s- и три p- электрона, при химическом взаимодействии происходит sp^3 – гибридизация этих АО (рис. 2.10.)

Четыре sp^3 – гибридные орбитали симметрично ориентированы в пространстве под углом $109^\circ 28'$ к четырем вершинам тетраэдра (табл.2.6., рис. 2.11, в).

Тетраэдрическое расположение связей и форма тетраэдра характерны для элементов IV группы, в том числе для многих соединений углерода, например, CH_4 :



$(s+p+p+p)$ – орбитали Четыре sp^3 – орбитали

Рис. 2.10. Схема sp^3 – гибридизации

Возможны также более сложные виды гибридизации с участием d- и f-орбиталей атомов, при которых образуются молекулы ещё более сложной конфигурации.

Комбинация орбиталей типа одной s-, трех p- и одной d- приводит к sp^3d -гибридизации. Это соответствует пространственной ориентации пяти sp^3d -гибридных орбиталей к вершинам тригональной бипирамиды (табл.2.6., рис. 2.11., г). В случае sp^3d^2 -гибридизации шесть sp^3d^2 -гибридных орбиталей ориентируются к вершинам октаэдра (табл.2.6., рис. 2.11., д). Ориентация семи орбиталей к вершинам пентагональной бипирамиды (табл.2.6., рис. 2.11, е) соответствует sp^3d^3 (или sp^3d^2f) – гибридизации валентных орбиталей центрального атома молекулы (комплекса).

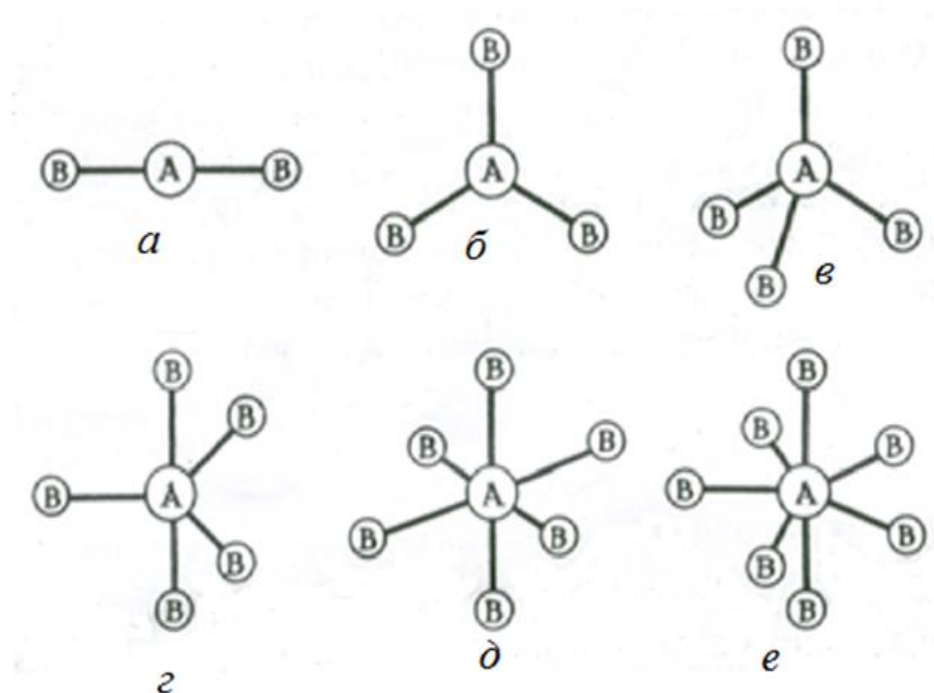
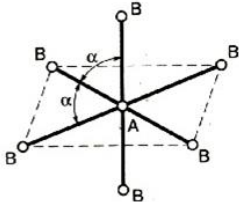


Рис. 2.11. Пространственное расположение связей и конфигурация молекул:
а – линейная; б – треугольная; в – тетраэдрическая; г – тригонально-бипирамидальная; д –
октаэдрическая; е – пентагонально-бипирамидальная

Таблица 2.6.

Геометрическая форма связей и конфигурация молекул

Гибри- дизация	Геометрическая форма		Угол между связями	Примеры
sp	Линейная		180°	$\text{Be}(\text{CH}_3)_2$, HgCl_2 , MgBr_2 , CaH_2 , BaF_2 , C_2H_2
sp^2	Треуголь- ная		120°	BF_3 , GaCl_3 , InBr_3 , TeI_3 , C_2H_4
sp^3	Тетраэдри- ческая		$109,5^\circ$	CH_4 , AsCl_4^- , TiCl_4 , SiCl_4 , GeF_4
sp^3d	Триго- нально- бипирами- дальная		90° , 120°	PF_5 , PCl_5 , AsF_5

sp^3d^2	Октаэдри- ческая		90°	$SF_6, Fe(CN)_6^{3-}, CoF_6^{3-}$
sp^2d	Пло- скоквад ратное		90°	$Ni(CO)_4, [PdCl_4]^{2-}$

Для квантово-механического описания химической связи применяют два взаимодополняющих метода: метод валентных связей (ВС) и метод молекулярных орбиталей (МО).

6.4. Теория метода валентных связей

Метод разработан В. Гейтлером и Дж. Лондоном. Большой вклад в его развитие внесли также Дж. Слейтер и Л. Полинг. Основные положения метода валентных связей:

1. *Химическая связь образуется двумя валентными электронами различных атомов с антипараллельными спинами.* При этом происходит перекрывание электронных облаков и между атомами возникает зона с повышенной электронной плотностью. Это приводит к уменьшению потенциальной энергии системы. Основатели метода валентных связей Гейтлер и Лондон (1927г.) рассчитали потенциальную энергию системы, состоящей из двух атомов водорода (два протона и два электрона). Для расчета энергетического состояния электронов в молекуле водорода было использовано уравнение Шредингера для двух вариантов: а) спины электронов сближающихся атомов антипараллельны, $\uparrow\downarrow$ (рис.2.12.а); б) спины электронов сближающихся атомов параллельны (рис.2.12.б).

Проведенный расчет показал, что: а) при сближении двух атомов водорода с антипараллельными спинами (кривая а) на расстояние d_0 система имеет минимальную энергию; следовательно, в этом случае образуется устойчивая

химическая связь с энергией $E_{\text{св}}$ и длиной связи ℓ : $\ell = 0,074 \text{ нм} < 2a_0 = 0,106 \text{ нм}$ (a_0 – радиус атома водорода);

б) если спины электронов параллельны ($\uparrow\uparrow$), энергия системы при любом расстоянии между сближающимися атомами больше, чем сумма энергий двух отдельных атомов (кривая б) и образование химической связи невозможно.

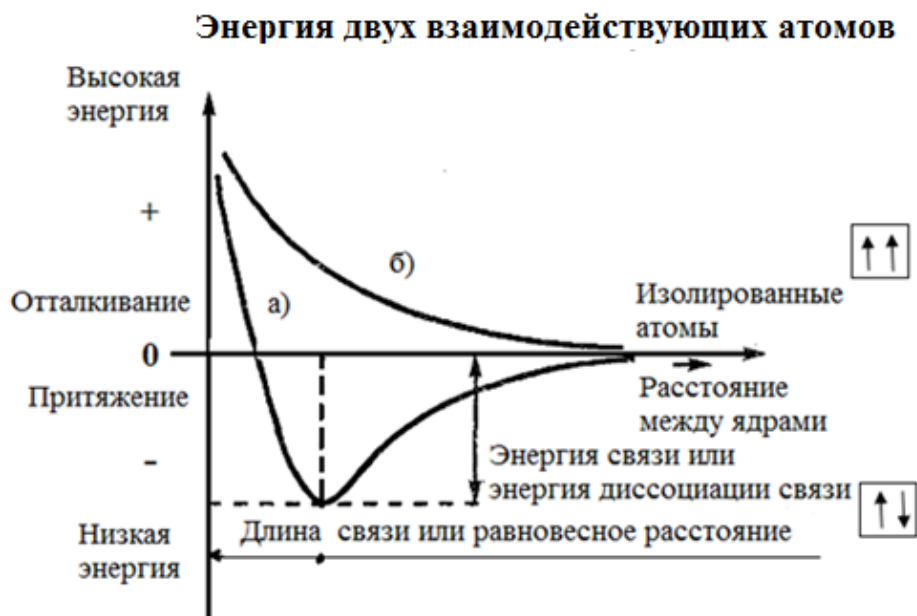


Рис.2.12. Расчетный эксперимент Гейтлера и Лондона:
а) спины электронов сближающихся атомов антипараллельны, $\uparrow\downarrow$;
б) спины электронов сближающихся атомов параллельны, $\uparrow\uparrow$

2. В пространстве связь располагается по направлению, в котором возможность перекрывания электронных облаков наибольшая. Из нескольких связей, образуемых данным атомом, наиболее прочной будет та связь, у которой перекрывание атомных орбиталей наибольшее.

3. Количество электронов, отдаваемых атомом на образование связи, определяет его валентность $\text{H} \cdot + \cdot \text{H} \rightarrow \text{H}:\text{H}$

Таким образом, по методу ВС химическая связь двухцентровая и двухэлектронная: а) Общая электронная пара может образоваться только при взаимодействии электронов с антипараллельными спинами: $\text{H} + \bar{\text{H}} \rightarrow \text{H}^-\text{H}^-$.

б) При образовании ковалентной связи происходит перекрывание электронных облаков (рис.2.13.):

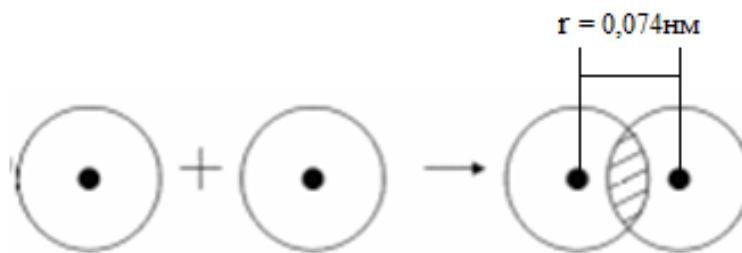


Рис.2.13. Перекрывание электронных облаков

Это подтверждено экспериментально определенным значением межъядерного расстояния в молекуле H_2 , $r=0,074$ нм, что значительно меньше суммы радиусов двух свободных атомов водорода, $2r=0,106$ нм. В области перекрывания облаков электронная плотность максимальна, т.е. вероятность пребывания двух электронов в пространстве между ядрами значительно больше, чем в других местах. Возникает система, в которой два ядра электростатически взаимодействуют с парой электронов. Это приводит к выигрышу в энергии, и система становится более устойчивой, образуется молекула. Ковалентная связь тем прочнее, чем в большей степени перекрываются электронные облака.

Метод ВС хорошо объясняет насыщенность и направленность химических связей, объясняет такие количественные параметры, как энергия ($E_{св}$) и длина химических связей (ℓ), так и валентные углы (j) между химическими связями (строение молекул), что удобно и наглядно демонстрируется на шарико-стержневых моделях атомов и молекул. Метод ВС хорошо объясняет и электрические свойства молекул, характеризующиеся электроотрицательностью атомов, дипольным моментом молекул.

6.5. Теория молекулярных орбиталей

Согласно теории молекулярных орбиталей, молекула состоит из ядер и электронов. В молекулах электроны находятся на молекулярных орбиталях (МО). МО внешних электронов имеют сложное строение и рассматриваются как линейная комбинация внешних орбиталей атомов, составляющих молекулу. Число образующихся МО равно числу АО, участвующих в их образо-

вании. Энергии МО могут быть ниже (связывающие МО), равны (несвязывающие МО) или выше (разрыхляющие, антисвязывающие МО), чем энергии образующих их АО.

Условия взаимодействия АО

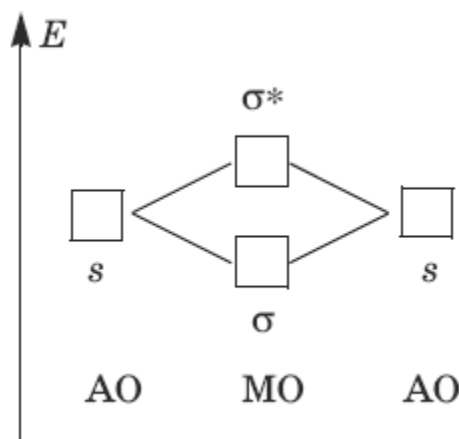
1. АО взаимодействуют, если имеют близкие энергии.
2. АО взаимодействуют, если они перекрываются.
3. АО взаимодействуют, если имеют соответствующую симметрию.

Для двухатомной молекулы АВ (или любой линейной молекулы) симметрия МО может быть:

- σ , если данная МО имеет ось симметрии,
- π , если данная МО имеет плоскость симметрии,
- δ , если МО имеет две перпендикулярные плоскости симметрии.

Присутствие электронов на связывающих МО стабилизирует систему, так как уменьшает энергию молекулы по сравнению с энергией атомов. Стабильность молекулы характеризуется порядком связи n , равным: $n = (n_{\text{св}} - n_{\text{разр}})/2$, где $n_{\text{св}}$ и $n_{\text{разр}}$ — числа электронов на связывающих и разрыхляющих орбиталях. Заполнение МО электронами происходит по тем же правилам, что и заполнение АО в атоме, а именно: правилу Паули (на МО не может быть более двух электронов), правилу Гунда (суммарный спин должен быть максимален) и т. д.

Взаимодействие 1s-АО атомов первого периода (H и He) приводит к образованию связывающей σ -МО и разрыхляющей σ^* -МО:



Электронные формулы молекул, порядки связей n , экспериментальные энергии связей E и межмолекулярные расстояния R для двухатомных молекул из атомов первого периода приведены в следующей таблице 2.7.

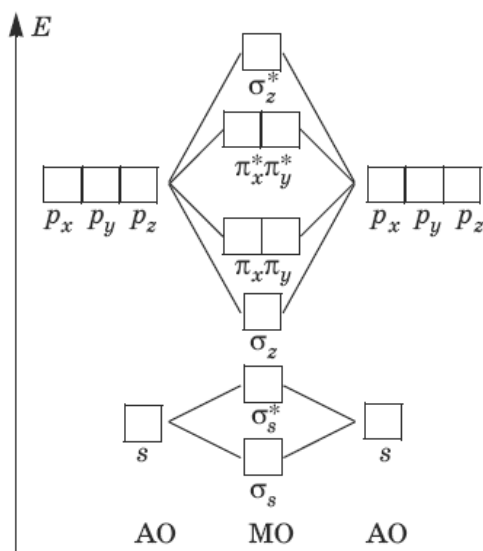
Другие атомы второго периода содержат, помимо $2s$ -АО, также и $2p_x$ -, $2p_y$ - и $2p_z$ -АО, которые при взаимодействии могут образовывать σ - и π -МО.

Таблица 2.7.

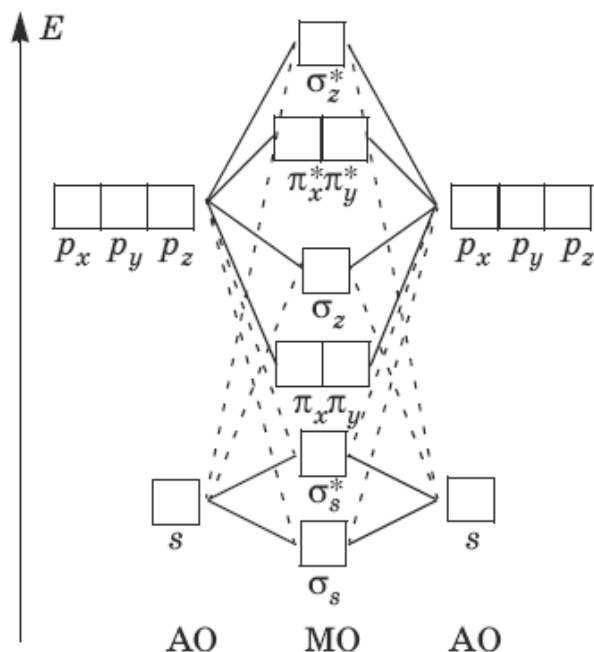
Энергия связей E и межмолекулярные расстояния R для двухатомных молекул атомов первого периода

Молекула	Эл. формула	n	E (кДж/моль)	R (нм)
H_2^+	σ^1	$1/2$	280	0,106
H_2	σ^2	1	435	0,074
He_2^+	$\sigma^2\sigma^{*1}$	$1/2$	230	0,108
He_2	$\sigma^2\sigma^{*2}$	0	не существует	

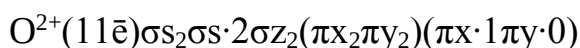
Для атомов O, F и Ne энергии $2s$ - и $2p$ -АО существенно различаются, и можно пренебречь взаимодействием $2s$ -АО одного атома и $2p$ -АО другого атома, рассматривая взаимодействие между $2s$ -АО двух атомов отдельно от взаимодействия их $2p$ -АО. Схема МО для молекул O_2 , F_2 , Ne_2 имеет следующий вид:



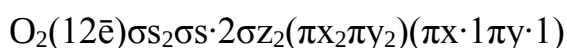
Для атомов В, С, N энергии 2s- и 2p-АО близки по своим энергиям, и 2s-АО одного атома взаимодействует с 2pz-АО другого атома. Поэтому порядок МО в молекулах В₂, С₂ и N₂ отличается от порядка МО в молекулах O₂, F₂ и Ne₂. Ниже приведена схема МО для молекул В₂, С₂ и N₂:



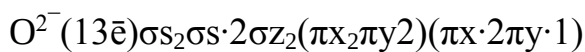
На основании приведенных схем МО можно, например, записать электронные формулы молекул O₂, O²⁺ и O²⁻:



$$n = 2 \quad R = 0,121 \text{ нм};$$



$$n = 2,5 \quad R = 0,112 \text{ нм};$$



$$n = 1,5 \quad R = 0,126 \text{ нм}.$$

В случае молекулы O₂ теория МО позволяет предвидеть большую прочность этой молекулы, поскольку $n = 2$, характер изменения энергий связи и межъядерных расстояний в ряду O²⁺ – O₂ – O²⁻, а также парамагнетизм молекулы O₂, на верхних МО которой имеются два неспаренных электрона.

6.6. Ионная связь

Связь, которая осуществляется в результате образования и электростатического взаимодействия противоположно заряженных ионов, называется ионной. Ионная связь- образуется при взаимодействии атомов элементов, электроотрицательность, которых резко отличается.

При этом происходит переход электронов от атома с меньшей электроотрицательностью к атомам с большей электроотрицательностью.

Атомы, которые полностью отдают свои валентные электроны, превращаются в *положительно заряженные ионы* - **катионы**, а которые приобретают – в *отрицательно заряженные ионы* - **анионы**.

Ионная связь характеризуется:

- *ненаправленностью*, так как электрическое поле иона имеет сферический характер и равноценно во всех направлениях;
- *ненасыщаемостью*, поскольку при взаимодействии ионов не происходит полной взаимной компенсации их силовых полей (рис. 2.13.) и ионы сохраняют способность электростатически взаимодействовать с другими ионами.

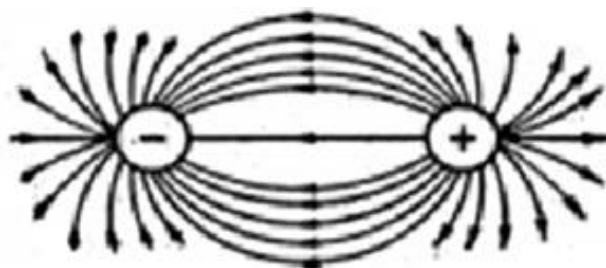


Рис.2.14. Распределение электрических силовых полей двух разноименных атомов

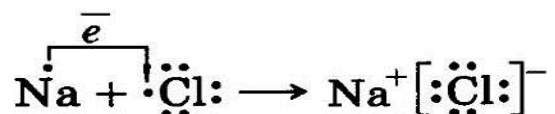
Из-за отсутствия у ионной связи направленности и насыщенности каждый ион окружен ионами противоположного знака, число которых определяется размерами и силой отталкивания одноименно заряженных ионов. Поле, создаваемое ионом, симметрично, и все другие окружающие ионы, испытывают его действие. Поэтому *соединения с ионной связью представляют собой кристаллические вещества*. Весь кристалл можно рассматривать как единую гигантскую молекулу, состоящую из очень большого числа ионов. Лишь при высоких температурах, когда вещество переходит в газообразное

состояние, ионные соединения могут существовать в виде неассоциированных молекул. Вследствие ненасыщаемости ионной связи ион в кристалле может взаимодействовать одновременно с несколькими противоположно заряженными ионами.

Согласно теории ионной связи, разработанной в 1916 г. немецким ученым В. Косселем, устойчивой конфигурацией является оболочка инертного газа s^2p^6 . *Все атомы, участвующие в химическом взаимодействии, стремятся приобрести устойчивую оболочку инертного газа.* Наиболее типичные ионные соединения состоят из катионов металлов, принадлежащих I и II группам периодической системы, и анионов неметаллов VI и VII групп.

Рассмотрим процесс образования ионной связи в хлориде натрия NaCl.

Имеются 2 пути получения оболочки инертного газа:



Полного перехода электрона от одного атома к другому в действительности не происходит даже в типичных ионных соединениях – галогенидах щелочных металлов. Например, в кристалле NaCl эффективный отрицательный заряд атома хлора составляет лишь 0,94 заряда электрона; таким же по абсолютной величине положительным зарядом обладает и атом натрия. Между ними действует сила электростатического притяжения. Нельзя провести точную границу между ионной связью и ковалентной полярной связью, можно оценивать только степень ионности связи, которая количественно характеризуется эффективными зарядами атомов (*ионная связь является предельным случаем ковалентной полярной связи, для которой эффективный заряд атомов по абсолютной величине близок к единице*). Принято считать связь ионной, если разность электроотрицательностей ($\Delta \text{ЭО}$) между атомами больше 1,7, $\Delta \text{ЭО} > 1,7$;

Для молекулы хлорида натрия:

$$\chi(\text{Na}) = 1,01; \chi(\text{Cl}) = 2,83; \Delta\chi = 2,83 - 1,01 = 1,82$$

Надо помнить, что молекул с чисто ионной связью не существует. Чем больше разность электроотрицательностей, тем больше степень ионности связи. Например, ионная связь возникает между цезием и фтором, разница ЭО у которых составляет более трёх единиц. $\Delta\chi = 4,10 - 0,86 = 3,24$

Таким образом, природа химической связи едина и существующее различие между видами связей имеет количественный характер.

Свойства ионов: Ионы обладают поляризующим действием – способностью деформировать, смещать электронную оболочку соседнего иона. В большей степени этим свойством обладают катионы.

Поляризующее действие зависит, во-первых, от заряда и радиуса иона: чем больше заряд и меньше радиус иона, тем сильнее его поляризующее действие.

Например:

Ионы	Pb ⁰	Pb ²⁺	Pb ⁴⁺
r, Å	1,74	1,32	0,84
поляризующее действие усиливается слева направо 			

Li ⁺	Na ⁺	K ⁺	Rb ⁺	Cs ⁺
радиус ионов увеличивается,  поляризующее действие уменьшается.				

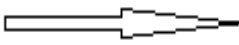
Во-вторых, чем больше электронов имеет катион металла на внешнем энергетическом уровне, тем больше его поляризующее действие.

Например, в ряду: Ca²⁺(8e⁻), Fe²⁺(14e⁻), Zn²⁺(18e⁻)¹ поляризующее действие ионов усиливается.

Поляризуемость – это способность иона деформироваться под действием электрического поля соседнего иона. У ионов с одинаковым зарядом и оди-

наковым строением внешней электронной оболочки поляризуемость возрастает с увеличением размеров ионов.

Например:

Li ⁺	Na ⁺	K ⁺	Rb ⁺	Cs ⁺
радиус ионов увеличивается,  поляризуемость уменьшается.				
F ⁻	Cl ⁻	Br ⁻	I ⁻	
радиус ионов увеличивается,  поляризуемость возрастает.				

Легче поляризуются отрицательно заряженные ионы (анионы). Их размеры по сравнению с атомами возрастают, отталкивание между электронами увеличивается и поляризуемость возрастает. В первом приближении можно считать, что деформации подвергается только внешняя электронная оболочка иона.

6.7. Ковалентная связь. Механизм образования ковалентной связи

Химическая связь, образованная за счёт общей электронной пары двух атомов, называется ковалентной связью.

Ковалентная связь возникает между атомами с относительно малыми различиями в электроотрицательностях ($\Delta\chi < 1,7$), например, С и Н, С и О, С и N, С и Cl, N и О и т.п., которые образуют химическую связь за счет общей электронной пары.

Электроны образуют пары при условии, если они имеют противоположные спины. Спаривание электронов с противоположными спинами связано с тем, что в пространство, занимаемое «облаком» одного электрона, проникает «облако» другого электрона. В результате перекрывания в пространстве между ядрами соединяющихся атомов возникает область повышенной электронной плотности, а это приводит к сближению ядер и установлению связи между атомами.

Существует два механизма образования ковалентной связи:

Обычный механизм: каждый атом предоставляет по электрону для образования электронной пары.

Донорно – акцепторный механизм : атом одного из элементов предоставляет электронную пару (донор), а атом другого элемента – свободную орбиталь (акцептор).

Различают две разновидности ковалентной связи по полярности:

ковалентная неполярная

H_2, O_2, Cl_2, F_2, N_2

$0 = \Delta\epsilon_0 < 0,4$

ковалентная полярная

$H_2O, NH_3, HCl, SO_2, FeBr_3, CH_4$

$0,4 < \Delta\epsilon_0 < 1,7$

а) в случае **неполярной ковалентной связи** электронное облако (рис. 2.15.), образованное общей электронной парой электронов, распределяется в пространстве симметрично относительно ядер обоих атомов. ЭО обоих атомов практически одинакова ($0,4 > \Delta\epsilon_0 = 0$).

Пример: двухатомные молекулы – H_2 (H - H), Cl_2 (Cl - Cl), O_2 , N_2 . Рассмотрим механизм образования ковалентной связи на примере молекулы водорода H_2 .

Ядро каждого атома водорода окружено сферическим электронным облаком 1s- электрона. При сближении двух атомов ядро первого атома притягивает электрон второго, а электрон первого атома притягивается ядром второго.

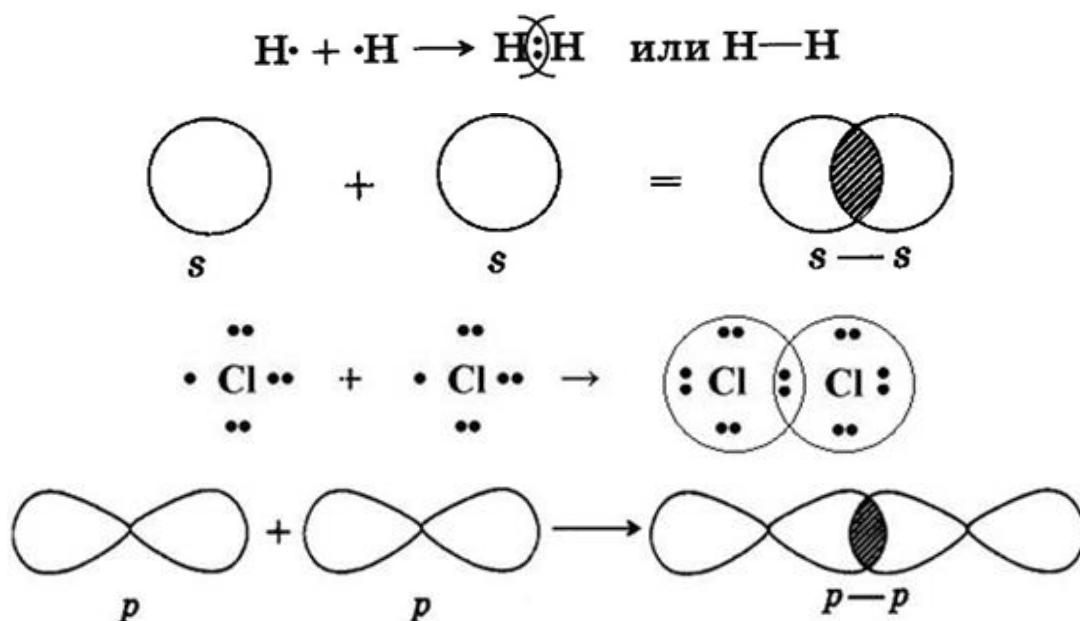


Рис. 2.15. Неполярная ковалентная связь

В результате происходит перекрывание их электронных облаков с образованием общего молекулярного облака.

Таким образом, в результате перекрывания электронных облаков атомов образуется ковалентная связь. В данном случае ковалентная связь между атомами образуется при перекрывании атомных орбиталей, например, 1s-орбиталей при образовании связи H–H, 2p-орбиталей при образовании связи Cl– Cl.

б) в случае **полярной ковалентной связи** – электронное облако связи смещено в сторону более электроотрицательного атома (рис. 2.16.).

Соединения с ковалентными полярными связями обычно являются газами или жидкостями, а если это твердые вещества, то плавятся они сравнительно легко (хотя есть и исключения). Типичные окружающие нас соединения с полярными ковалентными связями: углекислый газ CO_2 , вода H_2O , песок SiO_2 . Полярные ковалентные связи будут присутствовать также, например, в молекулах таких соединений, как аммиак, хлороводород, диоксид серы и других молекулах, состоящих из атомов не одного, а разных элементов.

Например, образование молекулы хлороводорода HCl можно представить схемой:

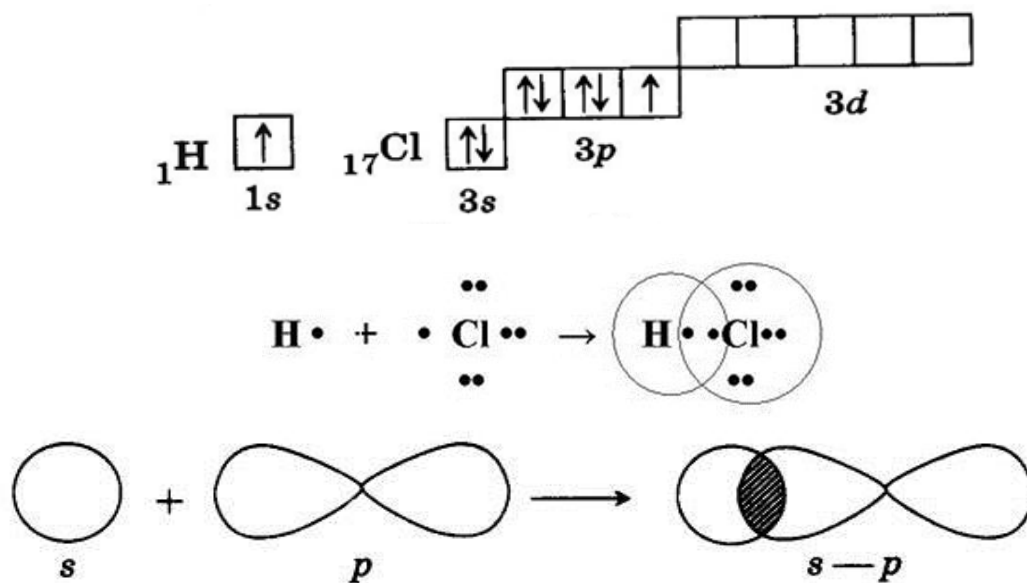


Рис. 2.16. Полярная ковалентная связь

Здесь ковалентная связь образуется при перекрывании атомных орбиталей: 1s-орбитали атома Н и 3p-орбитали атома Cl. Общая электронная пара смещена в сторону атома хлора.

Химическая связь тем *полярнее* и *прочнее*, чем больше различие в значениях по абсолютной величине относительных электроотрицательностей атомов, между которыми она образована. Так, в ряду Н - Cl, Н - Br, Н - I полярность связи уменьшается. Это связано с уменьшением разности ЭО атомов при переходе от HCl к HBr и HI: $\Delta\text{ЭО}(\text{HCl}) = 3,0 - 2,1 = 0,9$

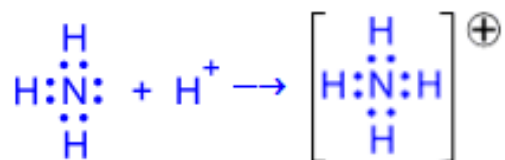
$$\Delta\text{ЭО}(\text{HBr}) = 2,8 - 2,1 = 0,7 \quad \Delta\text{ЭО}(\text{HI}) = 2,5 - 2,1 = 0,4.$$

А в ряду С - Н, N - Н, О - Н, F - Н – полярность связи увеличивается.

Донорно-акцепторный механизм ковалентной связи

Образование ковалентной связи может происходить за счет собственной неподеленной пары электронов одного атома (иона) – *донора* и свободной атомной орбитали другого атома (иона) – *акцептора*. Такой механизм образования ковалентной связи называется донорно-акцепторным.

Образование молекулы аммиака NH_3 происходит за счет обобществления трех неспаренных электронов атома азота и одного неспаренного электрона трех атомов водорода с образованием трех общих электронных пар. В молекуле аммиака NH_3 у атома азота есть собственная неподеленная пара электронов. 1s-атомная орбиталь иона водорода H^+ не содержит электронов (вакантная орбиталь). При сближении молекулы NH_3 и иона водорода происходит взаимодействие неподеленной электронной пары атома азота и вакантной орбитали иона водорода с образованием химической связи по донорно-акцепторному механизму и катиона NH_4^+ . За счет донорно-акцепторного механизма валентность азота $\text{V}=4$.



Образование химических связей по донорно-акцепторному механизму – весьма распространенное явление. Так, химическая связь в координационных (комплексных) соединениях образуется по донорно-акцепторному механизму.

6.8. Водородная связь

Еще в XIX веке было замечено, что соединения, в которых атом водорода непосредственно связан с атомами фтора, кислорода, азота, обладают рядом аномальных свойств (высокие температуры плавления и кипения).

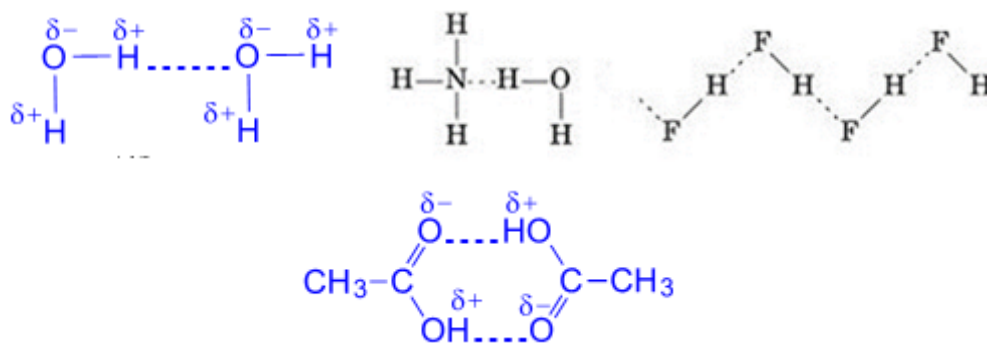
Водородная связь – это связь между атомом водорода и сильно электроотрицательным элементом (F, O, N, в меньшей степени Cl и S). В таких соединениях, водород, связанный с каким-либо электроотрицательным элементом, одновременно может притягиваться к другому атому с высокой электроотрицательностью. Энергия притяжения невелика и составляет от 4 до 40 кДж/моль. Обозначают водородную связь точками (...).

Небольшая энергия водородных связей приводит к тому, что они легко возникают и легко разрушаются. Длина водородной связи намного больше длины ковалентной.

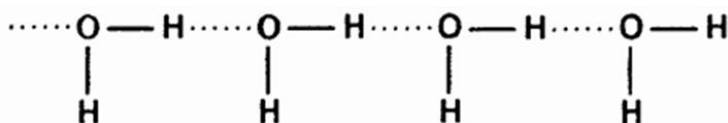
<i>Связь</i>	<i>r_0, нм</i>
O – H	0,97
O ... H	1,75

Энергия водородных связей зависит от электроотрицательности соседнего с водородом атома. Водородная связь распространена достаточно широко и играет важную роль при ассоциации молекул, в процессах диссоциации и растворения.

<i>Связь</i>	<i>E, кДж/моль</i>
H...F	28
H...O	25
N...H	18



Установлено, что, например, вода в жидком состоянии находится не в виде отдельных молекул, а в виде ассоциатов:



Водородные связи в молекуле воды определяют ее высокое поверхностное натяжение и аномальные свойства (например, высокую температуру кипения). В кристаллическом состоянии вода (лед) имеет пространственную кристаллическую решетку типа алмаза.

Рассмотренные случаи относятся к *межмолекулярным водородным связям*. В молекулах некоторых органических веществ имеет место *внутримолекулярная водородная связь*. Такие связи наблюдаются, например, в молекулах белков, нуклеиновых кислот.

6.9. Металлическая связь

Атомы большинства металлов на внешнем энергетическом уровне содержат небольшое число электронов (1 e^- - 16 элементов; 2 e^- - 58 элементов, 3 e^- - 4 элемента; по 5 e^- у Sb и Bi, а 6 e^- у Po). Последние три элемента не являются типичными металлами.

В обычных условиях металлы представляют собой твердые кристаллические вещества (кроме ртути). В узлах металлической кристаллической решетки находятся катионы металлов.

Валентные электроны обладают небольшой энергией ионизации, и поэтому слабо удерживаются в атоме (рис. 2.17.). Электроны перемещаются по всей кристаллической решетке и принадлежат всем его атомам, представляя

собой так называемый “электронный газ” или “море валентных электронов”. Таким образом, химическая связь в металлах сильно делокализована. Этим определяются такие характерные для металлов свойства как высокие тепло- и электропроводность, ковкость, пластичность.

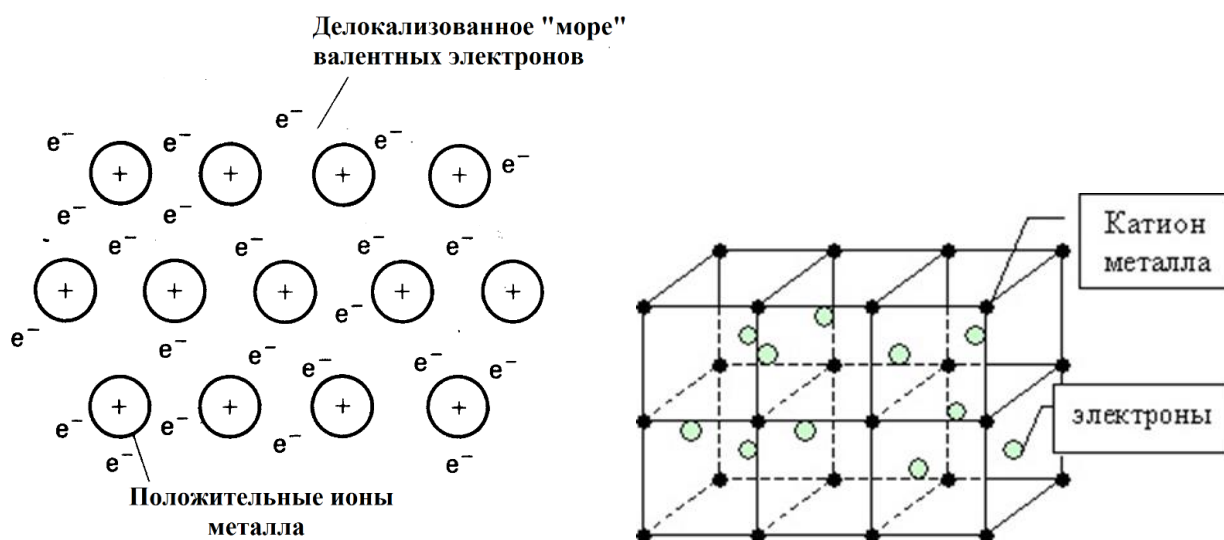


Рис. 2.17. Схема образования металлической связи.

Если рассмотреть **щелочные металлы**, то наиболее активный среди них – цезий, легче всего будет отдавать свои валентные электроны, а труднее всего – рубидий, наименее активный среди щелочных металлов. Чем легче атом металла переходит в состояние иона, тем менее прочна его решетка, вследствие отталкивания положительно заряженных ионов. В связи с этим металл будет обладать пониженной температурой плавления и становится более мягким.

На рис.2.18. приведена зависимость температуры плавления металлов от их положения в периодической таблице и числа валентных электронов.

Металлическая связь характерна для металлов и сплавов в твердом и жидком состоянии. В парообразном состоянии металлы состоят из отдельных молекул (одноатомных и двухатомных), связанных между собой ковалентными связями.

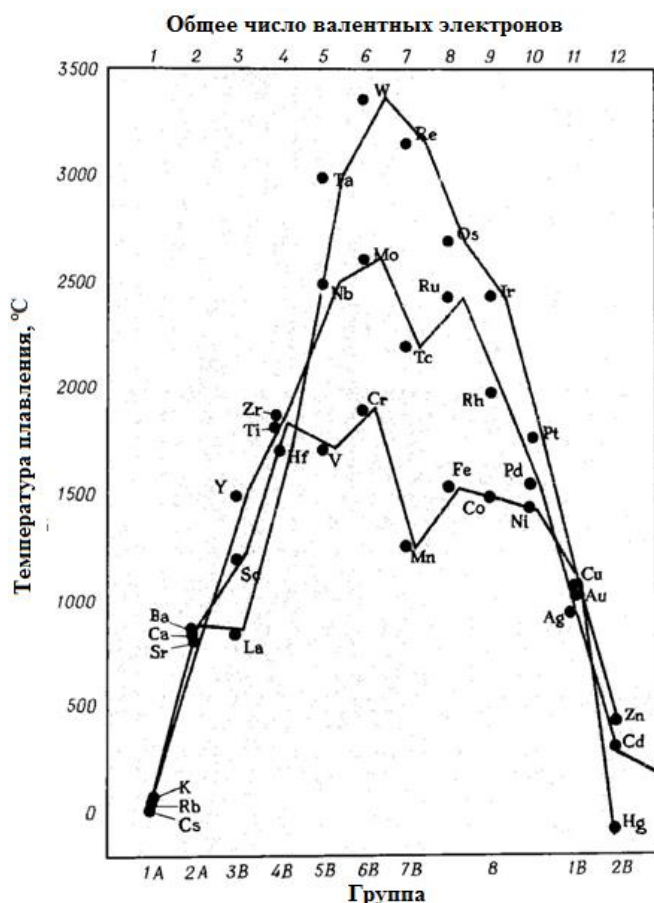


Рис.2.18. Зависимость температуры плавления металлов от положения в периодической таблице и от числа валентных электронов.

6.10. Межмолекулярные взаимодействия

Между молекулами вещества существуют силы притяжения. Этими силами объясняется отклонение газов от идеальности, сжижение газов и конденсация паров, аномалии теплот испарения жидкостей. Кроме этого существуют и силы отталкивания между отдельными молекулами. При их отсутствии плотность вещества возросла бы неограниченно. Межмолекулярные взаимодействия приводят к сближению молекул до расстояния, на котором силы притяжения и отталкивания уравниваются. Предположение о существовании таких сил выдвинул в 1873 году голландский физик **И. Ван-дер-Ваальс**. Термин “**вандерваальсовы силы**” принято распространять на все слабые межмолекулярные силы, которые объясняются тремя причинами: электростатическим взаимодействием, индукционным взаимодействием и дисперсионным взаимодействием.

Электростатическое взаимодействие (диполь-дипольное притяжение)

Молекулы с полярными ковалентными связями обладают дипольным моментом. При сближении полярные молекулы ориентируются относительно друг друга противоположно заряженными концами диполей. Чем более полярны молекулы, тем прочнее связь.

С повышением температуры это взаимодействие ослабляется, т.к. тепловое движение молекул нарушает ориентацию.

Водородная связь представляет собой крайний случай диполь-дипольного взаимодействия. Водородные связи намного более сильные, чем силы притяжения между другими типами молекул.

Индукционное взаимодействие (притяжение типа диполь – индуцированный диполь)

Каждый атом молекулы с постоянным дипольным моментом создает вокруг себя электрическое поле, которое оказывает поляризующее действие на ближайший атом соседней молекулы. В результате молекула поляризуется и создается так называемый индуцированный диполь, а он, в свою очередь, поляризует соседние молекулы. В результате происходит взаимное притяжение молекул друг к другу.

Такое взаимодействие наблюдается в растворах полярных веществ в неполярных и существенно только для молекул со значительной поляризуемостью. Индукционное взаимодействие слабее электростатического.

Дисперсионное взаимодействие (лондоновские силы)

Такое притяжение возникает между неполярными молекулами (инертными газами и двухатомными элементарными газами). Движение электронов в атоме вызывают появление мгновенных (флуктуирующих) диполей. Мгновенный диполь способен индуцировать диполь в соседней молекуле. Силы притяжения между возникшими диполями (флуктуирующим и индуцированным) называются дисперсионными силами или лондоновскими силами (по

имени **Ф. Лондона**, давшего им теоретическое объяснение). Наличие этих сил объясняет процесс сжижения инертных газов и двухатомных элементарных газов. Все три типа вандерваальсовых сил проявляются при переходе вещества из газообразного состояния в жидкое, при кристаллизации сжиженных газов, при адсорбции. В таблице 2.8. приведены энергия взаимодействия и примеры различных типов внутри- и межмолекулярных связей и взаимодействий.

Таблица 2.8.

Типы внутри- и межмолекулярных взаимодействий

<i>Тип взаимодействия</i>	<i>Энергия взаимодействия, кДж/моль</i>	<i>Пример</i>
Ковалентная связь	200 – 800	H ₂ ; NH ₃
Ионная связь	40 – 400	CsF; KCl
Электростатическое	0,4 – 4,0	между O ₂ O ₂
Индукционное	0,4 – 4,0	между HCl C ₆ H ₆
Дисперсионное	4 – 40	между Ne Ne
Водородная связь	4 – 40	H ₂ O ... H ₂ O

Физические свойства твердых веществ существенно зависят от типа химической связи и структуры (табл. 2.9).

Таблица 2.9.

Структура и свойства твердых веществ

<i>Характеристики</i>	<i>Кристаллы</i>			
	<i>Металлические</i>	<i>Ионные</i>	<i>Молекулярные</i>	<i>Атомные</i>
Примеры	K, Al, Cr, Fe	NaCl, KNO ₃	I ₂ , нафталин	алмаз, кварц
Структурные частицы	Положительные ионы и подвижные электроны	Катионы и анионы	Молекулы	Атомы
Тип химической связи	Металлическая	Ионная	В молекулах – ковалентная; между молекулами – вандерваальсовы силы и водородные связи	Между атомами – ковалентная
t плавления	Высокая	Высокая	Невысокая	Очень высокая
t кипения	Высокая	Высокая	Невысокая	Очень высокая
Механические свойства	Твердые, ковкие, тягучие	Твердые, хрупкие	Мягкие	Очень твердые

<i>Характеристики</i>	<i>Кристаллы</i>			
	<i>Металлические</i>	<i>Ионные</i>	<i>Молекулярные</i>	<i>Атомные</i>
Электропроводность	Хорошие проводники	В твердом виде – диэлектрики; в расплаве или растворе – проводники	Диэлектрики	Диэлектрики (кроме графита)
Растворимость				
в воде	Нерастворимы	Растворимы	Нерастворимы	Нерастворимы
в неполярных растворителях	Нерастворимы	Нерастворимы	Растворимы	Нерастворимы

Контрольные вопросы:

1. Что служит мерой полярности связей?
2. Что такое ионы? Какая химическая связь называется ионной?
3. Какую связь называют водородной?
4. Что такое ковалентная связь, на какие виды она подразделяется? Приведите примеры соединений.
5. Каковы причины полярности молекул?
6. В чем состоит сущность поляризации атомов, молекул, ионов?
7. Какие виды межмолекулярного взаимодействия Вам известны? В чем их особенности?
8. К каким основным четырем типам можно свести различные структуры твердого тела?
9. Какая связь называется водородной? Приведите примеры соединений
10. Какую связь называют металлической?
11. Между атомами каких элементов возникает ионная связь? Приведите примеры соединений.
12. В каком соединении больше выражена полярность связи: CH_4 , NH_3 , H_2O , HF ?
13. Дайте определение донорно – акцепторной химической связи. Приведите примеры соединений.

ГЛАВА III. ОСНОВНЫЕ ЗАКОНОМЕРНОСТИ ПРОТЕКАНИЯ ХИМИЧЕСКИХ ПРОЦЕССОВ. ХИМИЧЕСКАЯ КИНЕТИКА И ХИМИЧЕСКОЕ РАВНОВЕСИЕ

Одна из важнейших задач химической науки – изучение самих процессов превращения химических веществ, закономерностей протекания химических реакций. При этом рассматривается поведение не отдельных частиц, а системы в целом, так называемых макросистем.

“...количество теплоты, выделяющееся при сгорании органического вещества, будет важным фактором, который приведет нас к познанию строения этого вещества” (Г.И. Гесс).

Глава III включает в себя две основных темы: термодинамика химических процессов и кинетика химических процессов.

7. ВНУТРЕННЯЯ ЭНЕРГИЯ ВЕЩЕСТВА. ТЕРМОХИМИЯ. ЗАКОН ГЕССА

Термодинамика - наука, изучающая переходы энергии из одной формы в другую (**механическая → тепловая; тепловая → механическая; химическая → тепловая; химическая → электрическая; и т.д.** и устанавливающая направление и пределы самопроизвольного протекания реакций при заданных условиях.

Возникновение термодинамики как самостоятельной дисциплины относится к середине 19 века. В первый период своего развития термодинамика изучала соотношение только между тепловой и механической энергией. Позднее в круг вопросов, которые рассматривает термодинамика, включались и другие вновь открываемые формы энергии (электрическая, химическая и т.д.). Быстро расширялась область практического применения термодинамических методов исследования. Эти методы применялись при изучении самопроизвольных процессов при электролизе, при химических реакциях, в атмосферных явлениях, а также в некоторых процессах, протекающих в животных и растительных организмах. Быстрое развитие прикладных направле-

ний термодинамики привело к выделению их в самостоятельные разделы. Так возникла и наука "химическая термодинамика".

Предметом химической термодинамики служит термодинамическое рассмотрение химических явлений. **Химическая термодинамика изучает превращения энергии в химических реакциях и способность систем выполнять полезную работу.**

Термохимия – раздел химической термодинамики, изучающий тепловые эффекты химических реакций.

Одним из основоположников термохимии является русский ученый **Гесс Герман Иванович(1802 –1850)**

7.1. Основные понятия химической термодинамики

Энергия – это мера взаимодействия и движения материальных систем. Другими словами, **энергия** – это способность совершать работу.

Выполняя любой эксперимент, мы имеем дело с **системой** – изолированной или ограниченной частью вселенной. Система – это совокупность тел, которая фактически или мысленно выделяется из окружающей среды и подвергается экспериментальному или теоретическому изучению. Если проводим реакцию в стакане, системой является содержимое химического стакана, а не сам стакан.

Стакан, воздух и все окружающие предметы называются **окружающей (внешней) средой**.

Различают системы изолированные, закрытые и открытые.

Изолированная - Не обменивается с внешней средой ни веществом, ни энергией (пример: запаянная и изолированная ампула).

Закрытая - Обменивается с внешней средой только энергией (пример: газ в закрытом баллоне).

Открытая - Обменивается с внешней средой и веществом, и энергией (пример: жидкость в открытом стакане).

Свойства систем могут быть интенсивные и экстенсивные.

Свойства систем

Экстенсивные (суммирующиеся)

Пример: масса, объем, энергия

Интенсивные (выравнивающиеся)

Пример: температура, давление, концентрация

Обмен энергией между системой и окружающей средой может осуществляться в различных формах. **Форм энергии** много: тепловая, механическая, ядерная, химическая, световая и др., но существует всего **2 типа энергии**: кинетическая (энергия движущегося тела) и потенциальная (энергия, приобретенная в результате изменения телом и его частями положения в пространстве).

Формы энергии. Тепловая энергия – наиболее известная форма, вид кинетической энергии. Тепловая энергия связана с движением атомов и молекул. Теплотой называют неупорядоченную форму передачи энергии, в отличие от работы – упорядоченной формы передачи энергии.

Примеры тепловой энергии известны всем: холодные и горячие предметы, энергия, которая выделяется в химических реакциях, энергетические эффекты фазовых переходов. Нельзя путать тепловую энергию и температуру. Теплота – это форма энергии, а температура – условная мера теплового состояния.

Единица тепловой энергии 1 калория. **1 кал** – количество тепла, необходимое для повышения температуры 1 г воды на 1°.

В химических реакциях участвуют, как правило, механическая и тепловая формы энергии. Точно установлен и механический эквивалент калории. $1 \text{ калория} = 4,184 \text{ Дж}$. В настоящее время в качестве единицы любой энергии используется единица **Дж – джоуль**.

$1 \text{ Дж} = 1 \text{ Н} \cdot \text{м} = \left[\frac{\text{м}^2 \cdot \text{кг}}{\text{с}^2} \right]$. (1 Дж – это маленькая величина. Для того, чтобы оценить единицу Дж, можно привести следующие данные.

1 Дж – это такое количество тепла, которое позволяет нагреть 1 мл (см^3) воды на 0,25°. Чаще используют единицу в 1000 раз больше Дж – **кДж** –

килоджоуль. Для того, чтобы вскипятить 1, 5 л воды требуется 500 кДж, а для того, чтобы выпарить 1,5 л воды необходимо 3000 кДж

Энергия некоторых химических реакций значительна. Так, при сжигании всего 12 г угля выделяется 400 кДж тепла.)

Механическая энергия существует в нескольких видах, но основные – потенциальная и кинетическая энергии.

Электрическая энергия определяется тремя факторами - напряжением (U , В), силой тока (I , А) и временем его протекания (t , с).

Параметры состояния – это переменные величины, определяющие состояние системы. Так состояние газа можно определить с помощью параметров состояния – температуры, давления и объема.

Термодинамические функции состояния характеризуют состояние системы и происходящие с ней изменения.

К термодинамическим функциям состояния относятся:

Термодинамические функции состояния

Функция	Обозначение	Размерность
Внутренняя энергия	U	кДж/моль
Энтальпия	H	кДж/моль
Энтропия	S	Дж/моль·К
Изобарно-изотермический потенциал (энергия Гиббса)	G	кДж/моль

Основное свойство любой функции состояния – независимость ее изменения от способа или пути изменения состояния системы.

Например, пусть значение внутренней энергии изменяется от U_1 до U_2 . Такое изменение может происходить различным путем.

Напрямую: $U_1 \rightarrow U_2$; через промежуточные стадии: $U_1 \rightarrow U_3 \rightarrow U_4 \rightarrow U_2$.

Изменение внутренней энергии ΔU не зависит от любых промежуточных стадий процесса, а определяется только начальным и конечным состоянием системы, т.е. в обоих случаях

$$\Delta U = U_2 - U_1 \text{ или } \Delta U = U_{\text{конечн}} - U_{\text{нач}}$$

В термодинамике рассматриваются различные виды процессов.

Изобарные - $p = \text{const}$ - Процессы, протекающие в открытых сосудах или на открытом воздухе.

Изохорные - $V = \text{const}$ - Процессы, протекающие в замкнутых объемах (например, в закрытых технологических аппаратах).

Изотермические - $T = \text{const}$ - Процессы, протекающие при постоянной температуре.

7.2. Первый закон термодинамики. Понятие энтальпии

Одним из фундаментальных законов химии является закон сохранения массы, открытый *М.В. Ломоносовым* и *А. Лавуазье*, а этот закон, в свою очередь, является отражением закона сохранения энергии и движения.

Первый закон термодинамики непосредственно связан с законом сохранения энергии. Он устанавливает связь между количеством теплоты, поглощенной или выделенной в процессе, количеством произведенной работы и изменением внутренней энергии системы.

Первый закон термодинамики является **постулатом**: он не может быть доказан логическим путем, а вытекает из суммы всего человеческого опыта.

Формулировки I закона термодинамики: *Если в каком-нибудь процессе энергия одного вида исчезает, то вместо нее появляется энергия в другой форме и в количестве, строго эквивалентному первому.*

Или более краткое определение: *В любой изолированной системе общий запас энергии сохраняется постоянным.*

Если в результате протекания химической реакции система поглотила количество теплоты Q и совершила работу A , то изменение внутренней энергии определяется уравнением $\Delta U = Q - A$.

Одной из задач термохимии является расчет тепловых эффектов реакции (энтальпии реакции). Математическое выражение I закона термодинамики: $Q = \Delta U + A$

1. U – внутренняя энергия системы.

Внутренняя энергия системы – это полная энергия системы, состоящая из кинетической энергии частиц (колебательная, вращательная, поступательная энергия движения) и потенциальной энергии (энергия притяжения, энергия отталкивания всех частиц).

Определить абсолютное значение внутренней энергии системы невозможно, а можно определить только ее изменение. Внутренняя энергия – функция состояния, следовательно, для нее выполняется основное свойство любой функции состояния и $\Delta U = U_{\text{конечн}} - U_{\text{нач.}}$.

2. Q – теплота.

Для химических реакций теплота тождественна тепловому эффекту химической реакции. **Тепловым эффектом химической реакции Q** называется тепловая энергия, которая выделяется или поглощается при взаимодействии исходных веществ A и B в стехиометрическом соотношении с образованием конечных продуктов C и D .

$aA + bB \rightarrow cC + dD \pm Q$, где a, b, c, d - стехиометрические коэффициенты.

3. A – работа, совершенная системой.

Работа, совершенная системой, складывается из двух составляющих:

$$A = A_{\text{ПОЛЕЗН.}} + A_{\text{ВНЕШН.}}$$

$A_{\text{ПОЛЕЗН.}}$ – полезная работа. Это, например, работа в паровых машинах, двигателе внутреннего сгорания и т.п., т.е. работа против всех сил, кроме силы внешнего (атмосферного) давления.

$A_{\text{ВНЕШН.}}$ – работа, направленная на преодоление внешнего давления ($p_{\text{ВНЕШ.}}$)

$$A_{\text{ВНЕШН.}} = p_{\text{ВНЕШ.}} \cdot \Delta V$$

Пример 1. Сгорание некоторого газа в закрытом сосуде (автоклаве). Этот процесс идет без изменения объема (изохорный процесс). Никакой работы здесь не производится. Таким образом при $V = \text{const}$, $A = 0$ и $Q_V = \Delta U$.

При изохорном процессе количество выделенной теплоты равно изменению внутренней энергии системы, т.е. вся теплота расходуется только на изменение внутренней энергии .

Пример 2. Сгорание газа в открытом сосуде. В этом случае объем изменится, а давление останется постоянным (изобарный процесс). Представим себе, что газ находится в цилиндре, где он "заперт" невесомым поршнем. В этом случае часть энергии будет расходоваться на подъем поршня (считаем, что трения нет), т.е. направлена на работу против атмосферного давления.

В результате реакции изменение внутренней энергии будет

$$\Delta U = U_{\text{конечн}} - U_{\text{нач}}, \text{ а изменение объема } \Delta V = V_{\text{конечн}} - V_{\text{нач}}.$$

Работа против сил внешнего давления составит

$$A_{\text{внешн.}} = p_{\text{внеш.}} \cdot \Delta V \text{ или } A_{\text{внешн.}} = p_{\text{внеш.}} \cdot V_{\text{конечн}} - p_{\text{внеш.}} \cdot V_{\text{нач.}}$$

Подставим все эти величины в выражение I закона термодинамики:

$$\begin{aligned} Q_p &= \Delta U + A_{\text{внешн.}} = (U_{\text{конечн}} - U_{\text{нач}}) + (p_{\text{внеш.}} \cdot V_{\text{конечн}} - p_{\text{внеш.}} \cdot V_{\text{нач}}) = \\ &= (U_{\text{конечн}} + p_{\text{внеш.}} \cdot V_{\text{конечн}}) - (U_{\text{нач}} + p_{\text{внеш.}} \cdot V_{\text{нач}}) \end{aligned}$$

Функция, стоящая в скобках, была введена в 1877 году американским ученым *Джозайя Уиллардом Гиббсом*, получила название "энтальпия" (от греч. нагреваю) и обозначение H (от англ. "heat" – тепло).

$$H = U + p \cdot V.$$

Энтальпию можно рассматривать как внутреннюю энергию расширенной системы. Используя эту величину, можно записать:

$$Q_p = H_{\text{конечн}} - H_{\text{нач}} = \Delta H.$$

Тепловой эффект реакции при постоянном давлении и температуре T соответствует изменению энтальпии в ходе реакции.

Энтальпия имеет размерность энергии $[Q_p] = [H] = [\text{Дж/моль}]$.

Как и внутренняя энергия, энтальпия является функцией состояния и не зависит от процесса перехода системы из одного состояния в другое.

Очевидно, что численно Q_p и H равны, но имеют противоположные знаки. Знак Q устанавливают с "точки зрения" внешнего наблюдателя, и если тепло выделяется, то $Q > 0$. Знак ΔH для теплового эффекта устанавливают с "точки зрения" самой системы, и если тепло выделяется в окружающую среду, то реагирующая система тепло теряет и $\Delta H < 0$.

Таким образом, для экзотермических реакций $Q > 0$, а $\Delta H < 0$.

Если же реакция эндотермическая, то реагирующая система получает теплоту из окружающей среды, и знак ΔH будет положительным, а знак Q – отрицательным.

Таким образом, для эндотермических реакций $Q < 0$, а $\Delta H > 0$.

Термохимическими уравнениями называются химические уравнения, в которых указано количество выделенного или поглощенного тепла и указано агрегатное состояние веществ. По тепловому эффекту все реакции делятся на экзотермические и эндотермические.

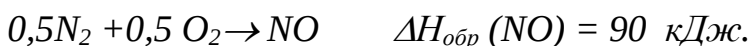
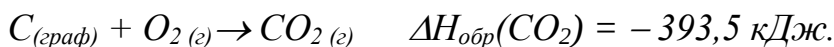
Таблица 3.1.

Классификация реакций по тепловому эффекту

Реакции (процессы)	
Экзотермические - Реакции, идущие в выделением тепла. $Q > 0$, $\Delta H < 0$	Эндотермические - Реакции, идущие с поглощением тепла. $Q < 0$, $\Delta H > 0$
Запись экзотермических реакций: $A + B \rightarrow C + D + Q$ $A + B \rightarrow C + D \quad \Delta H < 0$	Запись эндотермических реакций: $A + B \rightarrow C + D - Q$ $A + B + Q \rightarrow C + D$ $A + B \rightarrow C + D \quad \Delta H > 0$
<i>Примеры физических процессов:</i>	
конденсация, кристаллизация.	испарение, плавление.
<i>Примеры химических реакций:</i>	
Все реакции горения; $N_2 + 3H_2 \rightarrow 2NH_3 \quad \Delta H = -92 \text{ кДж.}$	Фотосинтез (на 1 кг синтезируемой глюкозы требуется 15 МДж тепла); $N_2 + O_2 \rightarrow 2NO \quad \Delta H = 180 \text{ кДж.}$

Все термодинамические величины определяют при **стандартных условиях**:
 $T = 298 \text{ К}$; $p = 101,3 \text{ кПа}$.

Энтальпия образования вещества $\Delta H_{обр}$ – это тепловой эффект реакции образования 1 моль сложного вещества из простых. Фактически эта величина характеризует теплосодержание вещества.



При образовании первого вещества – углекислого газа – тепло выделяется, а при образовании оксида азота (I) – тепло поглощается. Вещества второго типа, как правило, нестойкие. Чем меньше значение теплоты образования в ряду однотипных веществ, тем более устойчиво вещество.

Теплота образования простых веществ в стандартном состоянии принимается равной 0. Например, $\Delta H_{обр}(O_2) = 0$; $\Delta H_{обр}(C_{графит}) = 0$.

Значения теплоты образования веществ приведены в справочных таблицах. В таблице 3.2. приведены некоторые значения термодинамических функций состояния.

Таблица 3.2.

*Стандартные энтальпии образования, энтропии и энергии Гиббса
некоторых веществ при 298 К*

№ п/п	Вещество	$\Delta H^\circ_{обр.}$, кДж/моль	S° , Дж/моль·К	ΔG° , кДж/моль
1.	С (графит)	0	5,7	0
2.	СО (г)	- 110,5	197,5	- 137,1
3.	СО ₂ (г)	- 393,5	213,7	- 394,4
4.	СН ₄ (г)	- 74,9	186,2	- 50,3
5.	С ₂ Н ₂ (г)	226,8	200,8	209,2
6.	С ₆ Н ₆ (ж)	49,1	173,2	124,4
7.	С ₂ Н ₅ ОН (ж)	- 277,6	160,7	- 174,5
8.	Н ₂ (г)	0	130,5	0
9.	СаСО ₃ (кр)	-1207,0	88,7	-1127,7
10.	СаС ₂ (кр)	- 62,8	70,2	- 67,8
11.	Н ₂ О (г)	- 241,8	188,7	- 228,6
12.	Н ₂ О (ж)	- 285,8	70,1	- 237,3
13.	О ₂ (г)	0	205,0	0
14.	SO ₂ (г)	- 296,9	248,5	- 300,4
15.	N ₂ (г)	0	191,5	0

Теплотой горения вещества $\Delta H_{гор}$ называется тепловой эффект реакции окисления 1 моль данного вещества кислородом с образованием высших оксидов соответствующих элементов.

7.3. Законы термохимии

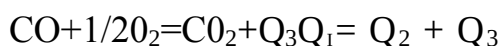
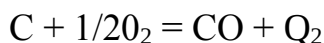
Закон Лавуазье – Лапласа (1780 – 1784) - Теплота образования химического соединения равна теплоте его разложения, но противоположна по знаку.



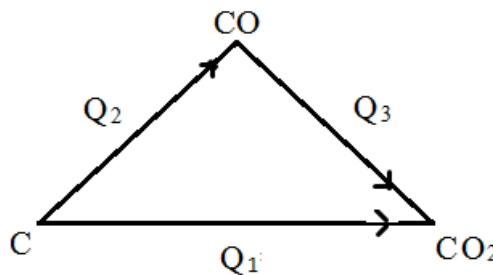
На основании этого закона можно сделать вывод о том, что вещества, при образовании которых выделяется большое количество тепла, прочны и трудно разлагаются.

Закон Г.И. Гесса – основной закон термохимии (1840) - Тепловой эффект реакции не зависит от промежуточных стадий (от пути процесса), а зависит только от исходного и конечного состояний реагирующих веществ.

Например: $C + O_2 = CO_2 + Q_1$,



Графически это можно изобразить так:



Закон Гесса дает возможность вычислять

тепловые эффекты реакции в тех случаях, когда их непосредственное измерение почему-либо неосуществимо.

Закон Гесса является строгим только для процессов, протекающих при постоянном объеме, когда $Q_V = \Delta U$ и для процессов, протекающих при постоянном давлении, когда $Q_p = \Delta H$.

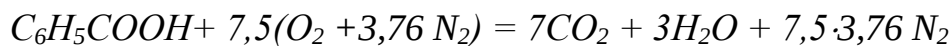
Для практических расчетов более важны два следствия из закона Гесса.

Следствие 1. Тепловой эффект реакции (изменение энтальпии) равен разности между суммой энтальпий образования продуктов реакции и суммой энтальпий образования исходных веществ.

В общем виде для реакции $aA + bB \rightarrow xC + dD$

$$\Delta H_{p-u} = [x\Delta H_{обр}(C) + d\Delta H_{обр}(D)] - [a\Delta H_{обр}(A) + b\Delta H_{обр}(B)]$$

Для реакции горения бензойной кислоты выражение для теплового эффекта реакции по I следствию закона Гесса выглядит следующим образом:

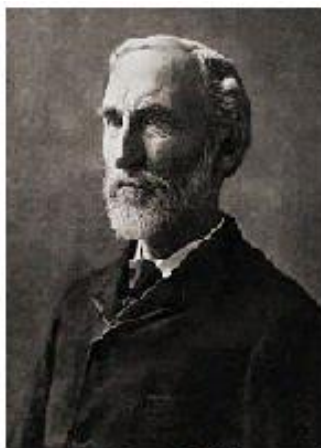


$$\Delta H_{p-u}^0 = 7\Delta H_{обр}^0(CO_2) + 3\Delta H_{обр}^0(H_2O) - \Delta H_{обр}^0(C_6H_5COOH).$$

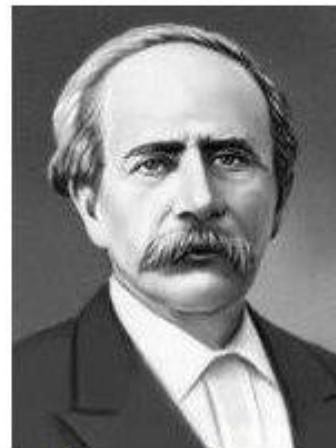
Помним, что энтальпии образования простых веществ равны 0.



Г.И. Гесс
(1802-1850)



Д.У. Гиббс
(1839-1903)



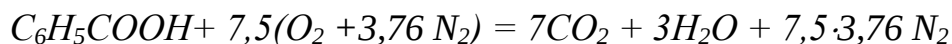
Марселен Бертло
(1827-1907)

Следствие 2. Тепловой эффект реакции (изменение энтальпии) равен разности между суммой энтальпий горения исходных веществ и суммой энтальпий горения продуктов реакции.

Для нашей реакции $aA + bB \rightarrow cC + dD$

$$\Delta H_{p-u} = [a\Delta H_{гор}(A) + b\Delta H_{гор}(B)] - [c\Delta H_{гор}(C) + d\Delta H_{гор}(D)]$$

Для реакции горения бензойной кислоты выражение для теплового эффекта реакции по II следствию закона Гесса выглядит следующим образом:



$$\Delta H_{p-u} = \Delta H_{гор}(C_6H_5COOH).$$

Естественно, что для негорючих веществ энтальпия (теплота) горения равна 0. В данной реакции негорючими веществами являются кислород, азот, углекислый газ и вода.

Закон Кирхгофа: Тепловой эффект реакции (изменение энтальпии) при повышении температуры увеличивается пропорционально произведению раз-

ности теплоемкостей продуктов реакции и исходных веществ на разность конечной и начальной температур.

$$\Delta H_{T_p-u} = \Delta H^0 + \int_{T_0}^{T_1} (\sum C_p^{KOH} - \sum C_p^{HAC}) dT$$

В условиях пожара с повышением температуры окружающей среды (например, при пожаре в закрытых помещениях) тепловой эффект реакции горения одного и того же вещества может изменяться, что, в свою очередь, вызывает изменение температуры в зоне горения.

Измерение тепловых эффектов реакций. Для измерения тепловых эффектов используют специальные приборы – **калориметры**. В них проводят реакции с точно известными количествами реагентов и измеряют количество выделенной или поглощенной теплоты, регистрируя изменение температуры в ходе реакции. Простейший калориметр – это сосуд, наполненный калориметрической жидкостью с известной теплоемкостью. Жидкость помещена в оболочку с малой теплопроводностью (сосуд *Дьюара*). В процессе реакции теплота быстро и полностью передается калориметру (или отнимается от него). Зная теплоемкость калориметра и точно измерив температуры, определяют теплоту процесса.

Для определения теплот сгорания используют калориметрическую бомбу, которую предложил в 19 веке французский физикохимик **М. Бертло**. В ней проводят сжигание испытуемого соединения в атмосфере кислорода под давлением 2-3 МПа (20-30 атм); в этих условиях происходит полное сгорание вещества.

Современные калориметры позволяют измерить тепловые потоки порядка десятимиллионной доли джоуля в секунду. Этого достаточно, например, чтобы измерить тепловые эффекты химических процессов, проходящих при сокращении мышц крыльев насекомого. С помощью таких точных приборов оказалось возможным определить с очень большой точностью тепловые эффекты множества важных процессов, например, перехода графит – алмаз, $\Delta H_{p-u} = 1,896 \text{ кДж/моль}$.

7.4. Направленность химических процессов

Обратимые и необратимые процессы

Химическая термодинамика позволяет не только рассчитывать и определять тепловые эффекты различных процессов, но и оценивать реакционную способность веществ. Например, известно, что карбид кальция CaC_2 может сколь угодно долго храниться в сухом виде, но при соприкосновении с водой бурно реагирует с выделением взрывоопасного газа ацетилена и большого количества тепла: $CaC_2 + H_2O \rightarrow C_2H_2 + Ca(OH)_2 + Q$.

Для решения вопроса о возможности протекания реакции необходимо иметь количественный критерий возможности осуществления того или иного процесса. С его помощью можно выяснить, насколько полно идет реакция, как добиться увеличения степени превращения исходных веществ в продукты реакции. Если вещество не реакционноспособно, то можно ли создать условия, при которых оно будет взаимодействовать с нужными веществами. Такой критерий поможет определить влияние на протекание реакции внешних условий: давления, температуры и других факторов, и даже ответить на вопрос, может ли данная реакция протекать в обратном направлении.

Самопроизвольно протекающие процессы – это процессы, протекающие без затраты работы извне.

Таблица 3.3.

Обратимые и необратимые химические реакции

Химические реакции	
Обратимые	Необратимые
Реакции, протекающие при данных условиях как в прямом, так и в обратном направлении, называются обратимыми .	Реакции, протекающие при данных условиях в одном направлении, практически до полного исчерпания, называются необратимыми .
$A + B \rightleftharpoons C + D$	$A + B \rightarrow C + D$
$H_2 + 0,5O_2 \rightarrow H_2O$ при низких t $H_2O \rightarrow H_2 + 0,5O_2$ при $t > 1500^\circ C$	1. $BaCl_2 + Na_2SO_4 \rightarrow \underline{BaSO_4} \downarrow + 2NaCl$ 2. $Zn + H_2SO_4 \rightarrow ZnSO_4 + \underline{H_2} \uparrow$ 3. $NaOH + HCl \rightarrow NaCl + \underline{H_2O}$

Примерами самопроизвольно протекающих физических процессов будут расширение газа, диффузия, испарение, а не самопроизвольно протекающих – сжатие газа.

Для химических реакций самопроизвольно протекающими являются, как правило, необратимые реакции. Признаками необратимых химических реакций (правило *Бертолле*) являются: удаление продуктов реакции из сферы взаимодействия в виде осадка или газа (табл.3.3., реакции 1 и 2), образование мало диссоциирующих в растворе соединений (табл.3.3., реакция 3). В результате обратимого процесса наступает состояние равновесия.

7.5. Энтропия – мера неупорядоченности системы.

II-III закон термодинамики

Большинство реакций, с которыми мы встречаемся в быту, которые происходят в природе или используются в технологии получения веществ, сопровождаются выделением тепла. Около 95 % всех неорганических соединений образуются при стандартных условиях, и при этом выделяется тепло.

Эти и другие соображения позволили в середине 19 века французскому химику *П. Бертло* и датскому химику *Х. Томсену* сформулировать следующий принцип: "Любой химический процесс должен сопровождаться выделением тепла" (**принцип Бертло**, 1867).

Принцип Бертло возник из-за попытки найти аналогию с механическими системами: каждый знает, что шар, находящийся на верху наклонной плоскости, стремится скатиться вниз, при этом его потенциальная энергия уменьшается. Обратно шар можно вернуть, только затратив работу. Бертло и Томсен полагали, что химические реакции будут идти, как и скатывающийся шар, только в направлении уменьшения энергосодержания, т.е. с выделением энергии в виде тепла.

Однако существуют множество эндотермических реакций, в ходе которых смесь химических соединений забирает тепловую энергию из окружающей среды и превращает ее в химическую энергию, запасаемую продуктами

реакции. Таким образом, химическая энергия продуктов реакции оказывается выше, чем у исходных веществ. Фактически все эндотермические реакции противоречат принципу движения системы в сторону уменьшения химической энергии.

Принцип Бертелло является *ограниченным* и по той причине, что не все экзотермические реакции проходят до конца, и при определенных условиях могут протекать в обратном направлении.

Таким образом, для химических процессов изменение внутренней энергии системы уже не является единственным критерием, по которому можно судить, возможна данная реакция, или нет. Здесь действует еще одна "сила" не менее могущественная, чем стремление системы к понижению внутренней энергии. Эта "сила" может с успехом противодействовать этому стремлению и даже заставить систему увеличить свой запас химической энергии за счет теплоты окружающих тел. Что же это за "сила"?

Существуют процессы, которые не связаны с энергетическими изменениями, но при этом протекают самопроизвольно. Например, процесс смешения двух газов. При удалении перегородки, разделяющей два газа, движущей силой их смешения не является энергия, но процесс идет самопроизвольно.

В 1865 году немецкий ученый **Рудольф Клаузиус** предложил критерий, который определяет самопроизвольность протекания процесса. Наблюдение природных явлений показало, что чаще всего самопроизвольно протекают процессы, в которых происходит увеличение степени неупорядоченности системы. В примере со смешивающими газами Клаузиус предположил, что газы, разделенные перегородкой, имеют больший порядок, чем при отсутствии перегородки, когда оба газа смешаны.

Таким образом, существует критерий, связанный со стремлением любой системы к хаосу, к переходу от порядка к беспорядку. Проявляется эта тенденция тем сильнее, чем больше частиц содержит система. В химических реакциях всегда участвует огромное число частиц, которые всегда находятся в движении, поэтому стремление к беспорядку в них очень велико.

Состояние вещества определяют его

макросостояние

характеризуется определенными значениями его макроскопических свойств (температура, давление, объем)

микросостояние

характеризуется определенным состоянием каждой частицы (координатами, скоростью перемещения по всем направлениям)

Очевидно, что макросостояние тем более вероятно, чем большим числом микросостояний оно описывается. Каждому макросостоянию соответствует большое число микросостояний, и это число называется **термодинамической вероятностью данного макросостояния (ω)**.

Термодинамическая вероятность состояния системы, состоящей из 10 молекул приблизительно равна 1000. А только в 1 см³ газа содержится $\sim 2,7 \cdot 10^{19}$ молекул, и величина ω будет огромной. Для того, чтобы перейти к более удобным числам, была введена функция **S – энтропия** (от греч. "внутреннее превращение")..

Уравнение Больцмана: $S = k \ln \omega$, Дж/К, где $k = 1,38 \cdot 10^{-23}$ Дж/К – постоянная Больцмана. Отнесенная к 1 молю эта величина составляет $S = R \ln \omega$, Дж/моль·К, где $R = k \cdot N_A$ – универсальная газовая постоянная.

Функция S – энтропия – мера беспорядка. Самопроизвольный процесс, проходящий без изменения энергетического запаса системы, совершается только в направлении, при котором порядок в системе уменьшается, или (что то же самое) беспорядок в системе увеличивается, при этом система переходит в более вероятное состояние.

Второй закон термодинамики также является постулатом. Формулировка II закона термодинамики:

Самопроизвольный процесс, проходящий без изменения энергетического запаса системы (т.е. в изолированной системе), совершается только в направлении возрастания энтропии $\Delta S_{\text{изол}} > 0$.

Что такое порядок и беспорядок (т.е. низкая и высокая энтропия) в химических системах? Самый большой порядок – в идеальном кристалле при температуре абсолютного нуля.

Третий закон термодинамики: *Энтропия идеального кристалла при абсолютном нуле температур равна нулю.* В случае неизолированных систем энтропия может как увеличиваться, так и уменьшаться.

Таблица 3.4.

Изменение энтропии физических и химических процессов

	Энтропия возрастает $\Delta S > 0$	Энтропия уменьшается $\Delta S < 0$
<i>Физические процессы</i>	При 1) расширении газов; 2) испарении; 3) плавлении; 4) сублимации; 5) растворении кристаллических веществ.	При 1) сжатии газов; 2) конденсации; 3) кристаллизации.
<i>Химические реакции</i>	Если 1) $S_{\text{пар}} > S_{\text{жидк}} > S_{\text{тв}}$; 2) в ходе реакции объем газообразных веществ увеличивается $2H_2O_{(г)} \rightarrow 2H_{2(г)} + O_{2(г)}$ $C_{(тв)} + CO_{2(г)} \rightarrow 2CO_{(г)}$	Если в реакции объем газообразных веществ уменьшается $2Al_{(тв)} + 3Cl_{2(г)} \rightarrow 2AlCl_{3(тв)}$

Т.о. Энтропию можно увеличить, например, повышая температуру, плавлением, сублимацией твердого вещества, переводя жидкость в пар. Также она растет при химических реакциях, идущих с увеличением объема (например, диссоциация), при процессах расширения, растворения кристаллического вещества (табл. 3.4.). Для одного агрегатного состояния вещества энтропия тем выше, чем больше атомов входит в молекулу вещества.

Как внутренняя энергия и энтальпия, **Энтропия** — это функция состояния, зависящая только от начального и конечного состояний и не зависящая от пути перехода. Стандартные значения энтропии S [Дж/моль·К] приведены в справочниках термодинамических величин.

Расчет энтропии для реакции $aA + bB \rightarrow cC + dD$ может быть проведен следующим образом:

$$\Delta S_{p-u} = [cS(C) + dS(D)] - [aS(A) + bS(B)]$$

Следует обратить внимание, что энтропия простых веществ нулю не равна, и для всех веществ имеет положительное значение (см. табл. 3.2.).

7.6. Энергия Гиббса – критерий возможности протекания процесса

Направление химической реакции определяется двумя факторами:

1) стремлением к уменьшению химической энергии с выделением теплоты (энтальпийный фактор) и 2) стремлением к максимальному беспорядку, т.е. к увеличению энтропии (энтропийный фактор).

Возможность протекания эндотермических реакций объясняется тем, что в этих реакциях наблюдается достаточно сильный рост энтропии, например, образуются газообразные продукты из жидких или твердых реагентов или происходит увеличение числа газообразных частиц. Например, в реакциях разложения карбоната кальция $CaCO_3 (кр) \rightarrow CaO_{(кр)} + CO_2 (г)$ или пиролиза метана $2CH_4 (г) \rightarrow C_2H_2 (г) + 3H_2 (г)$.

Не все экзотермические реакции протекают до конца, т.к. процесс уменьшения энтальпии уравнивается энтропийным фактором и в системе наступает химическое равновесие, как, например, в реакции получения аммиака $N_2 (г) + 3H_2 (г) \rightleftharpoons 2NH_3 (г) + 92 \text{ кДж}$. Реакция это экзотермическая, но энтропия в прямой реакции уменьшается (уменьшается число газообразных частиц), и в определенный момент наступает состояние равновесия. Для оценки возможности протекания процесса надо сравнивать два фактора: энтальпийный и энтропийный, действующие в противоположных направлениях.

Критерием возможности протекания процесса в закрытых системах является изменение термодинамической функции состояния, называемой **изобарно-изотермическим потенциалом** или **энергией Гиббса G** (табл.3.2.).

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S \quad \text{уравнение Гиббса}$$

Знак изменения этой функции и определяет возможность самопроизвольного протекания реакции между веществами:

если $\Delta G < 0$ - реакция возможна, протекает самопроизвольно в прямом направлении.

если $\Delta G > 0$ - реакция невозможна, не может протекать самопроизвольно в прямом направлении. Однако обратная реакция идет самопроизвольно.

Если ΔG равно нулю ($\Delta G = 0$), то реакция находится в равновесном состоянии.

Для оценки возможности протекания реакции при стандартных условиях можно воспользоваться табличными значениями ΔG^0 (см. табл. 3.2.).

Изменение энергии Гиббса реакции (ΔG_{p-u}^0), протекающей при стандартных условиях, равно разности между суммой стандартных значений энергии Гиббса конечных продуктов и суммой стандартных значений энергии Гиббса исходных веществ $\Delta G_{p-u}^0 = \sum \Delta G_{\text{прод}}^0 - \sum \Delta G_{\text{исх}}^0$

В зависимости от знака изменения энтальпии и энтропии в реакции возможны следующие варианты табл. 3.5.

Таблица 3.5.

Условия протекания реакций

Знак изменения функции состояния			Условия протекания реакции Примеры реакций
ΔH	ΔS	ΔG	
<0	>0	Всегда <0	Реакция самопроизвольна при любых температурах, обратная реакция всегда несамопроизвольна $\text{CaC}_2 (\text{тв}) + \text{H}_2\text{O}_{(\text{ж})} \rightarrow \text{C}_2\text{H}_2(\text{г}) + \text{Ca}(\text{OH})_2 (\text{тв}) + Q$
>0	<0	Всегда >0	Реакция несамопроизвольна при любых температурах, обратная реакция самопроизвольна $\text{H}_2\text{O}_{(\text{ж})} + 0,5\text{O}_2 = \text{H}_2\text{O}_2 (\text{ж}) - Q$
<0	<0	При низких температурах <0, при высоких температурах >0	Реакция самопроизвольна при низких температурах, обратная реакция становится самопроизвольной при высоких температурах $\text{N}_2 (\text{г}) + 3\text{H}_2 (\text{г}) \rightleftharpoons 2\text{NH}_3 (\text{г}) + Q$
>0	>0	При низких температурах >0, при высоких температурах <0	Реакция несамопроизвольна при низких температурах, но при высоких температурах становится самопроизвольной $2\text{CH}_4 (\text{г}) \rightarrow \text{C}_2\text{H}_2 (\text{г}) + 3\text{H}_2 (\text{г}) - Q$

Энергетический (энтальпийный) фактор ΔH от температуры зависит слабо (обычно эту зависимость не учитывают), а энтропийный фактор $T\Delta S$ прямо пропорционален температуре. Поэтому чем выше температура, при которой проводится реакция, тем большее значение будет иметь энтропийный фактор по сравнению с энергетическим. Отсюда вытекает общее правило: если эндотермическая реакция сопровождается увеличением энтропии, то такую реакцию можно заставить идти, повысив в достаточной степени температуру. Поэтому большинство эндотермических реакций протекают лишь при высоких температурах.

$\text{CaCO}_3 (\text{кр}) \rightarrow \text{CaO} (\text{кр}) + \text{CO}_2 (\text{г})$ температура процесса 900°C ;

$2\text{CH}_4 (\text{г}) \rightarrow \text{C}_2\text{H}_2 (\text{г}) + 3\text{H}_2 (\text{г})$ температура процесса 1500°C .

Контрольные вопросы:

1. Что изучает термохимия?
2. Понятия внутренняя энергия, работа?
3. Эндотермические реакции.
4. Экзотермические реакции.
5. Законы термохимии.
6. Закон Гесса?
7. Закон Лавуазье-Лапласа.
8. Что такое энтальпия?
9. Что такое энтропия?
10. Что такое энергия Гиббса?

8. ХИМИЧЕСКАЯ КИНЕТИКА И ХИМИЧЕСКОЕ РАВНОВЕСИЕ

Химические реакции протекают с различными скоростями. Некоторые из них полностью заканчиваются за малые доли секунды (взрыв), другие осуществляются за минуты, часы, дни и большие промежутки времени. Кроме того, одна и та же реакция может в одних условиях (например, при повы-

шенных температурах) протекать быстро, а в других (например, при охлаждении) – медленно. При этом различие в скорости одной и той же реакции может быть очень большим.

Раздел химии, изучающий скорости химических реакций в зависимости от ее различных факторов - концентрации, температуры, давления, катализаторов и прочего, **называется химической кинетикой**.

8.1. Скорость химических реакций

Химические реакции протекают с разными скоростями иногда они идут настолько быстро, что практически их можно считать мгновенными. Таковы реакции в растворах между кислотами, основаниями солями, а также взрывные реакция. В других случаях скорость реакции очень мала. Например, реакции между органическими веществами часто происходят медленно и требуя определенного времени для своего завершения. Чрезвычайно медленно протекают реакции в земной коре, иногда они продолжают в течение нескольких геологических периодов.

Скоростью химической реакции называется изменение концентраций реагирующих веществ, отнесенное к единице времени.

При изучении скоростей концентрацию обычно выражают в *моль/л*, а время — в секундах. Поскольку концентрации реагирующих веществ в процессе реакции обычно изменяются, имеет смысл говорить о мгновенной скорости реакции ***v*** (т. е. о ее скорости в данный момент времени), которая выражается производной концентрации *c* по времени *t*:

Концентрацией называют количество вещества в единице объема.

$$v = \pm \frac{C_2 - C_1}{t_2 - t_1} = \pm \frac{\Delta C}{\Delta t} \quad (\text{моль/л.сек, моль/л.мин, моль/л.час — в зависимости от}$$

скорости реакций, быстроты) ***v*** = ± Δ*c* / Δ*τ*

Двойной знак в этих равенствах объясняется следующим: V всегда считается положительным.

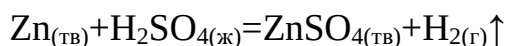
Знак перед производной зависит от способа ее определения. Если c обозначает концентрацию исходного вещества убывающую со временем ($dc < 0$, $dt > 0$), то производная будет отрицательна, и для того, чтобы v была положительной, перед производной следует поставить знак минус.

О скорости реакции можно судить по скорости изменения какого-либо свойства системы, например окраски, электропроводности, давления и т. д.

Гомогенные и гетерогенные реакции

При изучении различных химических систем важную роль играет понятие фазы. **Фазой называется совокупность всех однородных частей системы, обладающих одинаковым химическим свойством и отделенных от остальных частей системы поверхностью раздела.** Например: жидкая вода представляет собой одну фазу, а система жидкой воды - лед содержит две фазы, хотя они обладают одинаковым составом, но отличаются по свойствам.

Системы состоящие только из одной фазы называются **гомогенными** ($H_{2(g)} + Cl_{2(g)} = 2HCl_{(g)}$), а системы содержащие две или большее число фаз, называются **гетерогенными** ($C_{(тв)} + O_{2(g)} = CO_{2(g)}$),



Химическое взаимодействие в этом случае протекает на границе раздела фаз.

Скоростью гомогенной реакции называется количество вещества, вступающего в реакцию или образующегося при реакции за единицу времени в единице объема фазы:

$$v_{г \text{ о м}} = \frac{\Delta n}{V \cdot \Delta \tau} = \frac{\Delta C}{\Delta \tau}, \text{ где } n - \text{ количество вещества, моль; } V - \text{ объем фазы, л; } \tau - \text{ время; } C - \text{ концентрация, моль/л.}$$

Скоростью гетерогенной реакции называется количество вещества, вступающего в реакцию или образующегося при реакции за единицу времени на единице площади поверхности фазы:

$$v_{\text{гет}} = \frac{\Delta n}{S \cdot \Delta \tau}, \text{ где } S - \text{площадь поверхности раздела фаз.}$$

Скорость химических реакций зависит от концентрации и природы реагирующих веществ и условий их протекания: давления, температуры, pH среды, степени измельченности, интенсивности света, мощности дозы излучения, катализатора, потенциала электродов, для гетерогенных реакций – от величины поверхности твердого вещества (степени дисперсности вещества).

Мы будем рассматривать влияние следующих факторов: природы реагирующих веществ, их концентрации (давления в газовой системе), температуры, катализатора.

8.2. Зависимость скорости реакции от концентрации реагирующих веществ

Выражается законом действия масс (ЗДМ, закон Гульдберга и Вааге 1867 г.). Реакция между молекулами происходит при их столкновении. Поэтому скорость реакции пропорциональна числу соударений, которые претерпевают молекулы реагирующих веществ. Число соударений тем больше, чем выше концентрация каждого из исходных веществ.

Скорость простых реакций (реакции, протекающие в одну стадию, при постоянной температуре) прямо пропорциональна произведению концентраций реагирующих веществ, взятых в степенях, соответствующих стехиометрическим коэффициентам (рис. 3.1.).

Например, для обратимой реакции $aA (г) + bB (г) \leftrightarrow cC (г) + dD (г)$,

ЗДМ имеет вид: $v_{\text{пр}} = k_1 \cdot [A]^a \cdot [B]^b$ – для прямой реакции;

$v_{\text{обр}} = k_2 \cdot [C]^c \cdot [D]^d$ – для обратной реакции,

где $[A]$, $[B]$, $[C]$, $[D]$ – молярные концентрации веществ, моль/л; a , b , c , d – стехиометрические коэффициенты; k_1 , k_2 – коэффициент пропорционально-

сти, называемый константой скорости реакции. По смыслу величина k равна скорости реакции для случая, когда концентрации реагирующих веществ равны 1 моль/л.

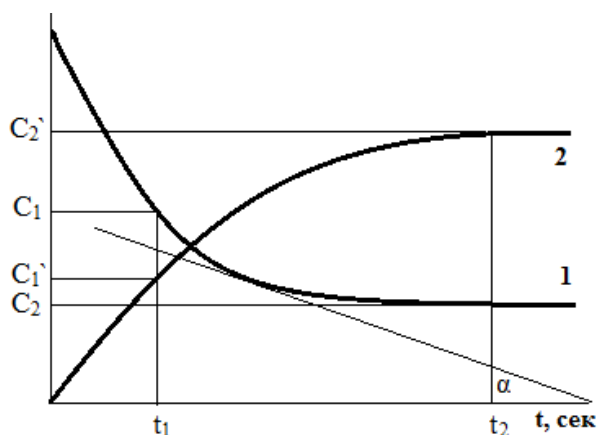


Рис. 3.1. График зависимости скорости реакции от концентрации реагирующих веществ.

Концентрации твердых веществ принято считать равными единице.

Например, для реакции $\text{NH}_3 (\text{г}) + \text{HCl} (\text{г}) \leftrightarrow \text{NH}_4\text{Cl} (\text{тв})$

$$v_{\text{пр}} = k_1 \cdot [\text{NH}_3] \cdot [\text{HCl}], \quad v_{\text{обр}} = k_2.$$

Сумма показателей степеней уравнении закона действия масс называется порядком реакции. Например, в случае реакции $2\text{A} + \text{B} \rightarrow \text{A}_2\text{B}$ имеется третий порядок (второй - по веществу А и первый - по веществу В)

$$v = k \cdot [\text{A}] \cdot [\text{A}] \cdot [\text{B}] = k \cdot [\text{A}]^2 [\text{B}]$$

8.3. Влияние поверхности соприкосновения реагирующих веществ на скорость химической реакции

Рассматривая влияние различных условий на скорость реакции, мы разбирали главным образом реакции, идущие в однородных или гомогенных системах. Значительно сложнее протекание реакции в гетерогенных системах.

Для гетерогенных систем (когда вещества находятся в разных агрегатных состояниях), чем больше поверхность соприкосновения, тем быстрее протекает реакция. Поверхность твердых веществ может быть увеличена путем их измельчения, а для растворимых веществ - путем их растворения.

Важным фактором, обуславливающим V , является также диффузия, благодаря которой к поверхности раздела притекают новые порции реагирующих веществ. Искусственно ускоряя процесс диффузии встряхиванием или перемешиванием, можно значительно повысить V .

8.4. Влияние температуры на скорость химических реакций.

Правило Вант-Гоффа

Если воспользоваться результатами подсчета числа столкновений между молекулами, то количество столкновений окажется настолько большим, что все реакции должны будут протекать мгновенно. Это противоречие можно объяснить тем, что в реакцию вступают лишь молекулы, обладающие некоторой энергией.

Избыточная энергия, которой должны обладать молекулы для того, чтобы их столкновение могло привести к образованию нового вещества, называется энергией активации (рис.3.2.). Если энергия столкновения молекул А и В больше или равна энергии активации E_a , то энергетический барьер преодолевается, и происходит перемещение вдоль координаты реакции r от исходных веществ к продукту. Иначе имеет место упругое столкновение молекул А и В. Вершина энергетического барьера соответствует переходному состоянию (активированному комплексу), в котором связь А–В образовалась частично.



Рис.3.2. – Энергетическая диаграмма для реакции образования продукта АВ из исходных веществ А и В.

С ростом температуры число активных молекул возрастает. Следовательно, скорость химической реакции должна увеличиваться с ростом температуры.

Возрастание скорости реакции при нагревании принято характеризовать **температурным коэффициентом скорости реакции** (γ) – числом, показывающим, во сколько раз возрастает скорость данной реакции при повышении температуры на 10 градусов. Математически эта зависимость выражается **правилом Вант-Гоффа**: при повышении температуры на каждые 10 градусов скорость химической реакции увеличивается в 2–4 раза:

$$v_2 = v_1 \cdot \gamma^{\frac{t_2 - t_1}{10}}$$

, где v_1 – скорость при температуре t_1 ; v_2 – скорость при температуре t_2 . Для большинства реакций температурный коэффициент γ лежит в пределах от 2 до 4.

Более строго зависимость скорости реакции (а точнее, константы скорости) от температуры выражается **уравнением Аррениуса**:

$$k = A \cdot e^{-\frac{E_a}{RT}} = A \cdot \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right),$$

где A – предэкспоненциальный множитель, зависящий только от природы реагирующих веществ; E_a – энергия активации, представляющая собой высоту энергетического барьера, разделяющего исходные вещества и продукты реакции (рис.3.2); R – универсальная газовая постоянная; T – абсолютная температура.

Энергия активации – избыточная энергия, которой должны обладать молекулы для того, чтобы их столкновение могло привести к образованию нового вещества. Молекулы, обладающие такой энергией, называются активными молекулами.

Снижение энергии активации по каким-либо причинам, согласно уравнению Аррениуса, приводит к увеличению скорости реакции. Для того чтобы произошла реакция, необходимо сначала преодолеть отталкивание электронных оболочек молекул, разорвать или ослабить связи между атомами исходных веществ. На это надо затратить определенную энергию. Если энергия сталкивающихся молекул достаточна, то столкновение может привести к перестройке атомов и к образованию молекулы нового вещества. При раз-

рыве или ослаблении связей между атомами в молекулах исходные вещества переходят в неустойчивое промежуточное состояние, характеризующееся большим запасом энергии. Это состояние называется активированным комплексом или переходным состоянием. Именно для его образования и необходима энергия активации (E_a). Неустойчивый активированный комплекс существует короткое время. Он распадается с образованием продуктов реакции или исходных веществ, при этом энергия выделяется. Переходное состояние возникает в ходе как прямой, так и обратной реакции. Энергетически оно отличается от исходных веществ на величину энергии активации прямой реакции, а от конечных – на энергию активации обратной реакции. Разность энергий активации прямой и обратной реакции равна тепловому эффекту реакции. В зависимости от величины энергии активации выделяют реакции: быстрые $E_a < 40$ кДж /моль ,

со средней скоростью $E_a =$ от 40 до 120 кДж/моль

медленные $E_a > 120$ кДж /моль

С ростом температуры наблюдается увеличение энергии системы, и соответственно увеличивается доля молекул, энергия которых равна или превышает энергию активации данной химической реакции, что приводит к росту ее скорости.

Пример: Как изменится скорость реакции при увеличении температуры с 10°C до 50°C , если температурный коэффициент равен 4 .

$$v_{t2} = v_{t1} \cdot 4^{\frac{t_2 - t_1}{10}} ; v_{50} = v_{10} \cdot 4^{\frac{50 - 10}{10}} = 256 \text{ раз увеличится.}$$

8.5. Влияние давления на скорость реакции газообразных веществ

Для реакций, протекающих с газообразными веществами вместо концентрации используется давление. При увеличении давления также увеличивается скорость реакции. Скорость реакции обратно пропорциональна объему. $v^1 = \frac{1}{V}$; при увеличении давления, скорость увеличивается. V-объем.

Пример: $2\text{CO}_2 + \text{O}_2 = 2\text{CO}_3$ при уменьшении объема в 2 раза, наблюдается увеличение концентрации в 2 раза, изменение скорости реакции:

$v = k [\text{CO}_2]^2 \cdot [\text{O}_2] = k 2^2 \cdot 2 = 8k$; Следовательно, скорость увеличивается по сравнению с начальной в 8 раз.

8.6. Влияние катализаторов на скорость химической реакции

Вещества, изменяющие скорость реакции, но сами не участвующие в реакции называются **катализаторами**. *Изменение скорости реакции под влиянием катализатора называется катализом*. Каталитические реакции разделяются на две реакции: гомогенного катализа и гетерогенного катализа.

При гомогенном катализе катализатор и реагирующие вещества находятся в одной фазе. При гетерогенном катализе катализатор образует самостоятельную фазу и взаимодействие протекает на его поверхности. Механизм действия катализатора в гомогенных процессах состоит в образовании промежуточного реакционноспособного соединения.



Обычно катализаторами называют вещества, увеличивающие скорость реакции, а ингибиторами — вещества, замедляющие протекание реакции. В большинстве случаев действие катализатора объясняется тем, что он снижает энергию активации реакции (рис. 3.3). В присутствии катализатора реакция проходит через другие промежуточные стадии, чем без него, причем

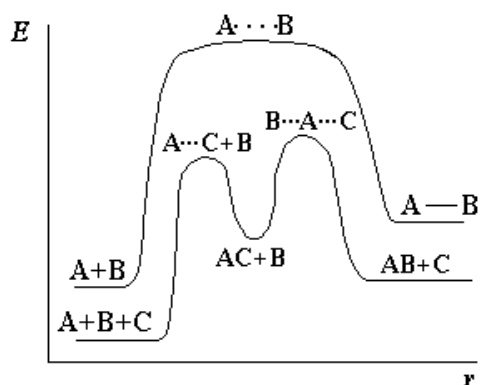


Рис.3.3. — Энергетическая диаграмма каталитической реакции в сравнении с некаталитической.

эти стадии протекают с меньшими энергиями активации. Иначе говоря, в присутствии катализатора возникают другие переходные состояния, чем без него, и для их образования требуется меньше энергии, чем для образования переходных состояний, возникающих без

катализатора. В результате скорость реакции возрастает.

8.7. Химическое равновесие. Принцип Ле-Шателье

Все химические реакции можно разделить на две группы: необратимые и обратимые реакции. **Признаком необратимой реакции** является образование осадков, газообразных и малодиссоциирующих веществ, устойчивых комплексов и выделение большого количества энергии. Химические реакции называются **обратимыми**, если они протекают в двух противоположных направлениях, и ни одно из реагирующих веществ не расходуется полностью.

Пример необратимой реакции: $\text{Zn} + 4\text{HNO}_3 \rightarrow \text{Zn}(\text{NO}_3)_2 + 2\text{NO}_2\uparrow + 2\text{H}_2\text{O}$

Пример обратимой реакции: $\text{H}_2 + \text{I}_2 \rightleftharpoons 2\text{HI}$

Вначале скорость прямой реакции $v_{\text{пр}}$ велика, а скорость обратной реакции $v_{\text{об}}$ равна нулю (рис.3.4).

По мере протекания реакции исходные вещества расходуются, и их концентрации падают. Одновременно появляются продукты реакции, их концентрации возрастают. Вследствие этого начинает идти обратная реакция, причем ее скорость постепенно увеличивается. Когда скорости прямой и обратной реакций становятся одинаковыми, наступает химическое равновесие.

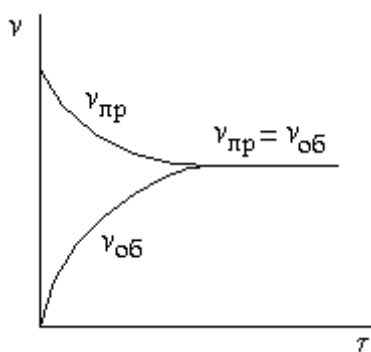


Рис.3.4 – Зависимость скоростей прямой и обратной реакций от времени τ . При равенстве этих скоростей наступает химическое равновесие.

Оно является динамическим, т.к., хотя концентрации веществ в системе остаются постоянными, реакция продолжает протекать как в прямом, так и в обратном направлении. При химическом равновесии обе реакции, прямая и обратная, продолжают протекать, следовательно, это равновесие динамическое (а не статическое). Концентрации всех реагирующих веществ в состоя-

нии равновесия остаются неизменными и это будет сохраняться до тех пор, пока не изменятся внешние условия, при которых установилось равновесие.

Равновесное состояние обратимой системы характеризуется константой равновесия (K), которое выводится на основе закона действия масс.

Так, для системы $aA_{г} + bB_{г} \rightarrow dD_{г} + eE_{г}$,

скорость прямой реакции выразится $v_1 = k_1 [A]^a \cdot [B]^b$,

а скорость обратной реакции $v_2 = k_2 [D]^d \cdot [E]^e$.

В состоянии равновесия при равенстве скоростей имеем $k_1[A]^a \cdot [B]^b = k_2[D]^d \cdot [E]^e$, тогда

$$\frac{k_1}{k_2} = \frac{[D]^d \cdot [E]^e}{[A]^a \cdot [B]^b}$$

Заменим отношение двух постоянных $k_1 / k_2 = K$ и получим

$$K = \frac{[D]^d \cdot [E]^e}{[A]^a \cdot [B]^b}$$

Например, для обратимого взаимодействия водорода с иодом:

$$k_{пр} \cdot [H_2] \cdot [I_2] = k_{об} \cdot [HI]^2 \quad \text{или} \quad \frac{k_{пр}}{k_{об}} = \frac{[HI]^2}{[H_2] \cdot [I_2]} = K$$

Отношение констант скорости прямой и обратной реакций (K) называется константой равновесия. При постоянной температуре константа равновесия представляет собой постоянную величину, показывающую то соотношение между концентрациями продуктов и исходных веществ, которое устанавливается при равновесии. Величина K зависит от природы реагирующих веществ и от температуры. Чем больше константа равновесия, тем полнее протекает реакция. Физический смысл **константы равновесия** заключается в том, что в изотермических условиях она показывает, во сколько раз скорость прямой больше скорости обратной реакции, при концентрациях реагирующих веществ равных 1 моль/л. *Константа химического равновесия не зависит от концентрации реагирующих веществ, от действия катализатора (катализатор лишь способствует более быстрому достижению со-*

стояния равновесия), но зависит от природы реагентов и температуры, так как с её изменением скорости прямой и обратной реакций меняются неодинаково.

Система находится в состоянии равновесия до тех пор, пока внешние условия сохраняются постоянными. **При увеличении концентрации какого-либо из веществ, участвующих в реакции, равновесие смещается в сторону расхода этого вещества;** при уменьшении концентрации какого-либо из веществ равновесие смещается в сторону образования этого вещества. **Следовательно, увеличение концентраций исходных веществ вызывает смещение равновесия вправо, а увеличение концентраций продуктов реакции — влево.**

Когда в реакции участвуют газы, равновесие может нарушаться при изменении давления: $2\text{NO} + \text{O}_2 \rightleftharpoons 2\text{NO}_2$

$$v_{\text{пр}} = k_{\text{пр}} \cdot [\text{NO}]^2 \cdot [\text{O}_2]; \quad v_{\text{об}} = k_{\text{об}} \cdot [\text{NO}_2]^2$$

При увеличении давления, например, в 2 раза концентрация каждого газа возрастет в 2 раза, и новые скорости реакций станут равными $v_{\text{пр}}'$ и $v_{\text{об}}'$:

$$v_{\text{пр}}' = 8v_{\text{пр}}; \quad v_{\text{об}}' = 4v_{\text{об}}$$

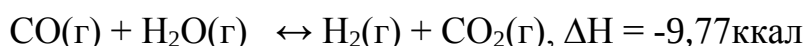
Неодинаковое изменение скоростей прямой и обратной реакций связано с тем, что в левой и правой частях уравнения реакции различно число молекул газов. В связи с этим **при увеличении давления равновесие смещается в сторону процесса, сопровождающегося уменьшением объема, т.е. в сторону уменьшения числа молекул газов, в сторону понижения давления.** Так, в системе $2\text{SO}_2(\text{г}) + \text{O}_2(\text{г}) \leftrightarrow 2\text{SO}_3(\text{г})$ при увеличении давления равновесие смещается вправо (возрастает концентрация SO_3), а при уменьшении давления — влево (возрастают концентрации SO_2 и O_2). Если реакция идет без изменения числа газообразных молекул, например, в приведенной реакции взаимодействия CO и H_2 $\text{CO}(\text{г}) + \text{H}_2\text{O}(\text{г}) \leftrightarrow \text{H}_2(\text{г}) + \text{CO}_2(\text{г})$, $\Delta H = -9.77 \text{ ккал.}$, то изменение давления практически не влияет на равновесие.

Влияние температуры на константу равновесия. Тепловой эффект реакции можно рассматривать как разность энергий активации прямой и обратной реакций: $\Delta H = E_{a(\text{пр})} - E_{a(\text{об})}$. Для эндотермических реакций $\Delta H > 0$; для экзотермических реакций $\Delta H < 0$. Согласно уравнению Аррениуса, зависимость константы равновесия от температуры можно выразить следующим образом:

$$K = \frac{k_{\text{пр}}}{k_{\text{об}}} = \frac{A_{\text{пр}}}{A_{\text{об}}} \cdot \frac{\exp(-E_{a(\text{пр})}/RT)}{\exp(-E_{a(\text{об})}/RT)} = \frac{A_{\text{пр}}}{A_{\text{об}}} \cdot \exp\left(-\frac{E_{a(\text{пр})} - E_{a(\text{об})}}{RT}\right) = \frac{A_{\text{пр}}}{A_{\text{об}}} \cdot \exp\left(-\frac{\Delta H}{RT}\right)$$

Из уравнения, связывающего константу равновесия с тепловым эффектом ΔH , следует, что при возрастании температуры равновесие эндотермической реакции смещается вправо, а экзотермических реакций — влево. **Нагревание вызывает смещение равновесия в сторону эндотермического процесса, а охлаждение — в сторону экзотермического процесса.** Направление смещения равновесия определяется знаком теплового эффекта, а степень смещения равновесия — величиной теплового эффекта, то есть чем больше ΔH , тем сильнее влияние температуры. При ΔH , близком к нулю, температура практически на равновесие не влияет.

Определим, как влияет температура на направление смещения равновесия в смещения равновесия в системе



Так как прямая реакция — экзотермическая, то при нагревании равновесие будет смещаться влево (возрастают концентрации CO и H₂O), а при охлаждении — вправо (возрастают концентрации H₂ и CO₂). Но так как ΔH не очень велико, то изменение концентраций веществ будет небольшим.

Катализатор не влияет на константу равновесия, так как он снижает энергию активации прямой и обратной реакций на одну и ту же величину.

Закономерности, которые проявляются в рассмотренных примерах, представляют собою частные случаи общего принципа, определяющего влияние различных факторов на равновесие системы. Это **Принцип Ле-Шателье: Если изменить одно из условий, при котором система нахо-**

дится в состоянии химического равновесия, например концентрацию, давление или температуру, то равновесие смещается в направлении реакции противодействующей произведенному изменению.

Контрольные вопросы:

1. Что такое скорость химической реакции? Единицы её измерения
2. От каких факторов зависит скорость химической реакции?
3. Каков физический смысл константы скорости химической реакции?
4. Какие вещества называются катализаторами и ингибиторами и для чего они служат?
5. Напишите математическую запись правила Вант -Гоффа и дать определение.
6. Что такое гомогенный и гетерогенный катализ?
7. Какое состояние системы называется химическим равновесием?
8. Какие реакции называются обратимыми?
9. Сформулируйте принцип Ле – Шателье.
10. Какие факторы влияют на смещение равновесия ?

ГЛАВА IV. ВОДА . РАСТВОРЫ. РАСТВОРЫ ЭЛЕКТРОЛИТОВ

9. Вода . Растворы и их типы. Методы выражения концентрации растворов

Важнейшее химическое вещество на Земле – это вода. Именно в водных растворах протекает большая часть химических реакций. **Вода** самое распространенное вещество на Земле, и в то же время мы вправе сказать, что на Земле нет чистой воды. Исключительно важна роль воды в глобальном кругообороте вещества и энергии, возникновении и поддержании жизни на Земле, в химическом строении живых организмов, в формировании климата и погоды. Вода является важнейшим веществом для всех живых существ на Земле. Вода является вторым, после воздуха, самым важным веществом для организма человека. Прожить без воды человек может не более 7-8 суток.

9.1. Вода. Вода в природе. Физические и химические свойства воды



Вода! У тебя нет ни вкуса, ни цвета, ни запаха, тебя не опишешь, тобой наслаждаешься, не понимая, что ты такое. Ты не просто необходима для жизни, ты и есть жизнь. Ты наполняешь нас неотразимой радостью... Ты самое большое богатство на свете". (Антуан де Сент-Экзюпери "Планета людей").

Воды посвящено большое число исследований, но многие ее свойства и характеристики до сих пор не получили полного объяснения. Все, что мы называем водой, - растворы тех или иных веществ в воде. **"ВОДА"** - оксид водорода (H_2O) - является главной жидкостью в жизнедеятельности орга-

низмов на Земле, т.к. все химико-биологические реакции проходят, либо с участием воды, либо в растворах.

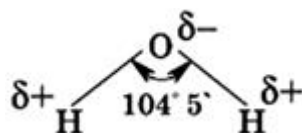
Всего на Земле около 1400 млн кубических километров воды. Вода покрывает 71 % поверхности земного шара (океаны, моря, озёра, реки, льды — 361,13 млн квадратных километров). Бóльшая часть земной воды (97,54 %) принадлежит Мировому океану — это солёная вода, непригодная для сельского хозяйства и питья. Пресная же вода находится в основном в ледниках (1,81 %) и подземных водах (около 0,63 %), и лишь небольшая часть (0,009 %) в реках и озерах. Материковые солёные воды составляют 0,007 %, в атмосфере содержится 0,001 % от всей воды нашей планеты.

Строение молекулы воды

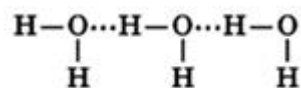


Рис.4.1. Молекула воды

Молекула воды состоит из одного атома кислорода, который соединен с двумя атомами водорода, при этом связи О-Н образуют угол в $104,5^\circ$, при этом общие электронные пары смещены к атому кислорода, который более электроотрицателен по сравнению с атомами водорода, поэтому, на атоме кислорода формируется частичный отрицательный заряд, соответственно, на атомах водорода — положительный (рис.4.1). Таким образом, молекулу воды можно рассматривать, как диполь.



Молекулы воды могут между собой образовывать водородные связи, притягиваясь противоположно заряженными частями (водородные связи показаны пунктиром):



Формирование водородных связей объясняет высокую плотность воды, температуру ее кипения и плавления. Количество водородных связей зависит от температуры - чем выше температура, тем меньшее количество связей образуется: в парах воды присутствуют только отдельные ее молекулы; в жидком состоянии - образуются ассоциаты $(\text{H}_2\text{O})_n$, в кристаллическом состоянии каждая молекула воды связана с соседними молекулами четырьмя водородными связями.

Чистая вода в природе может существовать в трех агрегатных состояниях (рис.4.2.): в твердом - в виде льда, в жидком, собственно вода, в газообразном - в виде пара. Таким разнообразием агрегатных состояний в природе больше не может похвастаться ни одно вещество. Первым описал способность воды находиться в трех агрегатных состояниях греческий ученый **Фалес из Милета** (600 лет до н.э.).

Фазовые переходы воды:

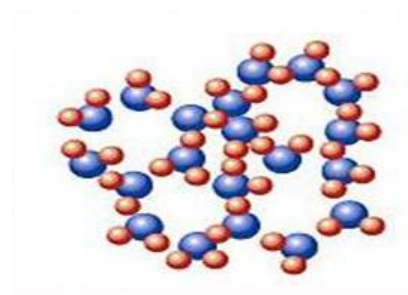
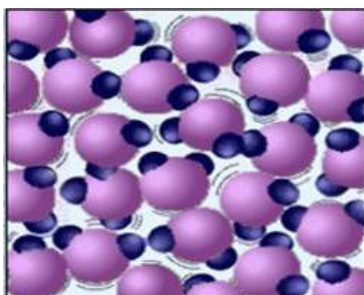
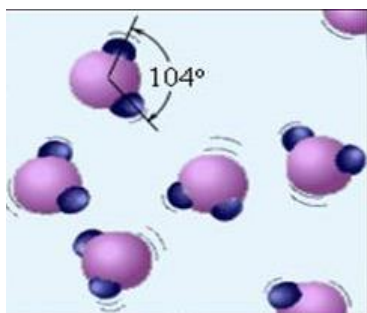
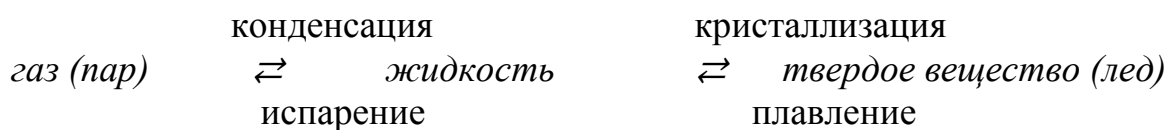


Рис.4.2. Агрегатные состояния воды

Конденсация и кристаллизация идут с выделением тепла ($\Delta H < 0$), испарение и плавление – с поглощением тепла ($\Delta H > 0$). С поглощением тепла протекает и еще один фазовый переход – возгонка (сублимация) – переход из твердого состояния в газообразное, минуя жидкость.

Алхимики считали воду простым веществом, единым и неделимым. Однако в XVII веке **Пьер-Жозеф Макёр** при сгорании водорода получил воду, но побоялся казаться смешным и обошел этот факт, утверждая, что вода – простое вещество.

В июне 1783 года французские ученые **Лавуазье и Лаплас** синтезировали воду из водорода и кислорода, а затем осуществили и обратный процесс – разложение воды на водород и кислород: $\text{H}_2\text{O} = \text{H}_2 + \text{O}_2$.

Так было доказано, что вода – сложное вещество. Точный состав воды определил в 1785 году английский химик **Генри Кавендиш**. В формуле H_2O – 11,19 % водорода и 88,81 % кислорода.

Физические свойства воды

- при н.у. - это жидкость без цвета, запаха и вкуса;
- обладает высокой теплоёмкостью;
- обладает низкой электропроводностью;
- температура плавления 0°C ;
- температура кипения 100°C ;
- максимальная плотность воды при 4°C равна 1 г/см^3 ;
- вода - хороший растворитель.

Аномальные свойства воды

1. *Изменение плотности с температурой.* Вода – одно из немногих веществ, у которых твердая фаза (для воды - лед) имеет плотность меньше, чем жидкость. Так, при 0°C плотность льда составляет $0,92 \text{ г/мл}$, при увеличении температуры плотность растет, и максимальную плотность имеет вода при 4°C - 1 г/мл . При дальнейшем увеличении температуры плотность вновь уменьшается. Лед легче воды, что защищает глубоководные водоемы от пол-

ного замерзания. Свойство увеличивать свой объем при затвердевании характерно для небольшого числа веществ: чугуна, кремния, германия, сурьмы, галлия и висмута.

2. *Высокая теплота плавления льда.* Теплота плавления льда 393,7 кДж/кг. Немногие вещества имеют теплоту плавления больше 200 кДж/кг. Это, например, лед, медь, железо, алюминий и хлорид натрия.

3. *Высокая теплота испарения воды.* Вода обладает самым высоким значением теплоты испарения – 2254 кДж/кг. И опять лишь несколько веществ имеют значение теплоты испарения больше 400 кДж/моль. Это – пиридин, анилин, серная кислота, ацетон, этанол, метанол и сама вода.

4. *Высокая удельная теплоемкость.* Удельная теплоемкость – величина, показывающая какое количество теплоты необходимо для нагревания 1 кг воды на 1°. Для воды эта величина составляет $C_p = 4,18$ кДж/кг·К.

Это свойство обуславливает отсутствие резкого перепада зимних и летних температур, а также дневных и ночных. Интересно, что минимальное значение теплоемкости воды при $\sim 37^\circ\text{C}$ (температуре внутри тела человека).

5. *Высокое поверхностное натяжение.* Вода имеет второе по величине поверхностное натяжение (самое высокое – у ртути $\sigma(\text{Hg}) = 0,48$ Дж/м²): $\sigma(\text{H}_2\text{O}) = 7 \cdot 10^{-2}$ Дж/м².

6. *Высокая температура кипения.* Вещества – аналоги воды, молекулы которых по химическому составу похожи на воду, H_2S , H_2Se , H_2Te при комнатной температуре находятся в газообразном состоянии. Их температуры кипения составляют соответственно -61°C для H_2S ; -42°C для H_2Se ; -4°C для H_2Te . Казалось бы, вода также должна быть при обычных условиях газобразной и иметь температуру кипения -70°C . Однако за счет относительно прочных водородных связей температура кипения воды намного превышает ожидаемую и составляет $+100^\circ\text{C}$! Наличием водородных связей объясняется и высокая теплоемкость воды. С увеличением температуры водородные связи не разрываются, а изгибаются.

Химические свойства воды

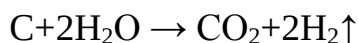
Вода – чрезвычайно активное вещество. Она является хорошим растворителем для огромного числа веществ. Так в морской воде найдены 80 элементов Периодической системы. В ней растворены газы атмосферного воздуха: азот, кислород, углекислый газ, аргон, и другие.

В растворе воды существует равновесие, поэтому воду называют амфолитом:

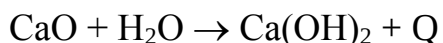


1. При комнатной температуре вода растворяет щелочные и щелочноземельные металлы с образованием щелочей, при этом также происходит выделение водорода: $2\text{H}_2\text{O} + 2\text{Na} = 2\text{NaOH} + \text{H}_2\uparrow + Q$

2. С менее активными металлами и неметаллами вода реагирует только при высокой температуре: $3\text{Fe} + 4\text{H}_2\text{O} = \text{Fe}_3\text{O}_4 + 4\text{H}_2\uparrow$



3. С основными оксидами при н.у. вода реагирует с образованием оснований:



4. С водой реагируют карбиды металлов, например, карбид кальция.

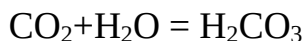


5. Разложение воды при высокой температуре ($> 2000^\circ\text{C}$).



6. Вода способна взаимодействовать с фтором и межгалогенными соединениями, причем во втором случае реакция протекает при пониженных температурах: $2\text{H}_2\text{O} + 2\text{F}_2 = 4\text{HF} + \text{O}_2\uparrow$ $3\text{H}_2\text{O} + \text{IF}_5 = 5\text{HF} + \text{HIO}_3$.

7. С кислотными оксидами при н.у. вода реагирует с образованием кислот:



8. Вода является главным участником реакций гидролиза. Соли, образованные слабым основанием и слабой кислотой, подвергаются гидролизу при растворении в воде: $\text{Al}_2\text{S}_3 + 6\text{H}_2\text{O} = 2\text{Al(OH)}_3\downarrow + 3\text{H}_2\text{S}\uparrow$.

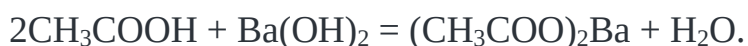
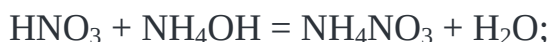
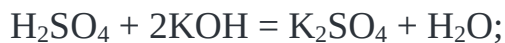
9. Вода участвует в реакциях гидратации, присоединяясь к органическим веществам с двойными и тройными связями. В присутствии серной кислоты,

вступает в реакции взаимодействия (гидратации) с непредельными углеводородами – алкенами с образованием предельных одноатомных спиртов:



Получение воды

Воду получают по реакции нейтрализации, т.е. реакции взаимодействия между кислотами и щелочами:



Восстановлением металлов водородом из их оксидов: $\text{CuO} + \text{H}_2 = \text{Cu} + \text{H}_2\text{O}.$

Применение

Выращивание достаточного количества сельскохозяйственных культур на открытых засушливых землях требует значительных расходов воды на ирригацию, доходящих до 90 % в некоторых странах. В качестве теплоносителя воду используют в тепловых сетях, для передачи тепла по теплотрассам от производителей тепла к потребителям. Воду в виде льда используют для охлаждения в системах общественного питания, в медицине. Большинство атомных электростанций используют воду в качестве теплоносителя. Вода является растворителем для многих веществ. Она используется для очистки как самого человека, так и различных объектов человеческой деятельности. Вода используется как растворитель в промышленности. Вода применяется как смазочный материал для смазки подшипников из древесины, пластика, текстолита, подшипников с резиновыми обкладками и др. Воду также используют в эмульсионных смазках.

9.2. Понятие о растворах. Растворы и их типы

Среди окружающих нас веществ, лишь немногие представляют собой чистые вещества. Большинство являются смесями, состоящими из несколь-

ких компонентов, которые могут находиться в одном или различных фазовых состояниях. Смеси, имеющие однородный состав являются гомогенными, неоднородный состав – гетерогенными.

Системы, в которых одно или несколько веществ в виде мелких частиц распределены в другом веществе, называют **дисперсными**. Дисперсные системы состоят из дисперсионной среды и дисперсной фазы. ***Дисперсионная среда** – вещество, образующее сплошную непрерывную фазу, в которой происходит распределение другого вещества в виде раздробленных частиц того или иного размера – (дисперсной фазы). Вещество, которое распределяется в дисперсионной среде, называется **дисперсной фазой**.*

Существуют две классификации дисперсных систем:

- по размеру распределяемых частиц;
- по агрегатному состоянию дисперсионной среды и дисперсной фазы (табл.4.1.).

По размеру частиц дисперсной фазы системы делят на:

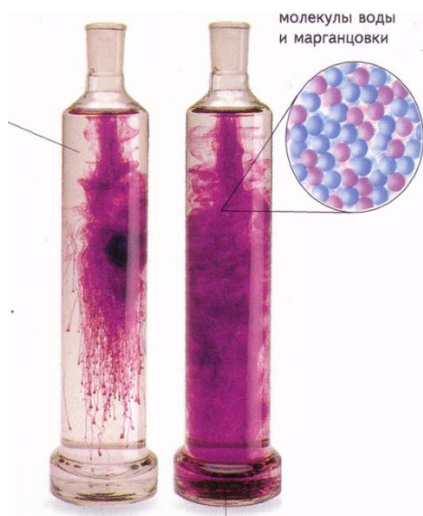


Рис. 4.3. Истинный раствор – раствор марганцовки в воде.

1. *Истинные растворы* (рис. 4.3.). Размер частиц меньше 10^{-9} м (ионная или молекулярная степень раздробленности, гомогенная система). В истинных растворах степень «дробления» вещества соответствует размерам молекул (ионов), следовательно, исчезает поверхность раздела и

система становится гомогенной (однородной).

2. *Коллоидные растворы*. Размер частиц составляет 10^{-9} - 10^{-7} м (1 нм - 100 нм) (микроретерогенные, тонкодисперсные системы, довольно устойчивы).

3. *Грубодисперсные системы* (суспензии, взвеси, эмульсии). Размер частиц больше 10^{-7} м (100 нм). Для грубодисперсных систем размер частиц дисперс-

ной фазы значительный, что позволяет им сохранять все свойства фазы, поэтому такие системы и рассматриваются как гетерогенные (гетерогенные системы неустойчивы, $\Delta G > 0$).

Взвеси неоднородны, проявляются в непрозрачности и мутности.

Система у которой дисперсной фазой является твердое вещество, а дисперсной средой - жидкое, называется **суспензией**.

Система, у которой дисперсной фазой и дисперсной средой является жидкое вещество называется **эмульсией**.

Таблица 4.1

Классификация дисперсных систем по агрегатному состоянию дисперсионной среды и дисперсной фазы

Дисперсионная среда	Дисперсная фаза	Примеры
Газ	Газ Жидкость Твердое тело	Газовые смеси Туманы, облака Пыль, дым Аэрозоли
Жидкость	Газ Жидкость (несмешивающиеся жидкости) Твердое тело (нерастворимое в данной жидкости)	Пена Эмульсии (молоко, крем, нефть) Суспензии, взвеси (глина в воде)
Твердое тело	Газ Жидкость Твердое тело	Твердые пены (пенопласты, пемза, пеностекло) Твердые эмульсии (вода в парафине, жемчуг) Сплавы, твердые растворы

Гомогенные смеси, в которых одно вещество полностью растворяется в другом (растворителе) называют **растворами**. **Растворитель** – это тот компонент раствора, который при образовании раствора сохраняет свое фазовое состояние. Он обычно находится в наибольшем количестве.

В окружающем нас мире растворы встречаются повсеместно в трех агрегатных состояниях: газообразный раствор - воздух смесь O_2 , CO_2 и других ве-

ществ в азоте; водный раствор - морская вода – смесь целого ряда веществ – (минеральные соли, газы, органические соединения); твердый раствор - чугун –углерод в железе и т.д. Множество различных растворов содержится в организме человека и животных. Большинство известных нам химических реакций протекает в растворах. Поэтому изучение природы растворов важно со всех точек зрения: научной, экологической, экономической и других.

Современная теория растворов является синтезом химической (Менделеев) и физической (Вант-Гофф, Рауль, Аррениус) теории. В создании современной физико-химической теории растворов большую роль сыграли работы русских ученых И.А. Каблукова (изучал неводные растворы), Д.П. Коновалова, Н.А. Измайлова, К.П. Мищенко, О.Я. Самойлова и др. Химическое взаимодействие растворителя с компонентами называется *сольватацией*, а в случае растворителя воды – *гидратацией*. Процесс этот сопровождается поглощением или выделением тепла, как и в других химических реакциях. Образующиеся сольваты и гидраты в растворе в зависимости от концентрации, температуры, давления и других факторов имеют переменный состав в отличие от исходных реагентов: растворителя и компонентов. Например, H_2O и $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ – соединения постоянного состава образуют сольваты $\{(\text{H}_2\text{O})_x \times (\text{C}_2\text{H}_5\text{OH})_y\}$, где x и y – целые числа (1,2,3) – соединения переменного состава. Растворы как бы занимают промежуточное положение между смесями и химическими соединениями. Растворы обладают определенной структурой, особенно для ближайшего окружения сольватов.

Важной количественной характеристикой растворов являются **концентрация и растворимость**. Под **концентрацией** понимается количество растворенного вещества в объеме раствора (растворителя). Под **растворимостью** понимается максимально возможное количество растворенного вещества в объеме (массе) растворителя до появления осадка (гетерогенная система, и есть граница раздела фаз). Естественно, они зависят от температуры и других внешних факторов.

9.3. Методы выражения концентрации растворов

Существует множество способов измерить *количество вещества, находящегося в единице объема или массы раствора*, это так называемые **способы выражения концентрации** раствора. Каждый их методов занимает важное место в количественном и качественном анализе и находит в химии свое применение. Концентрацию раствора можно охарактеризовать как качественную и количественную.

Качественная концентрация характеризуется такими понятиями, как разбавленный и концентрированный раствор. С этой точки зрения растворы можно классифицировать на:

- **насыщенные** – растворы с максимально возможным количеством растворенного вещества. Количество растворяемого вещества, необходимое для получения насыщенного раствора определяет **растворимость** этого вещества;
- **ненасыщенные** – любые растворы, которые все еще могут растворять введенное вещество;
- **пересыщенные** – растворы, в которых растворено больше вещества, чем максимально возможное. Такие растворы очень нестабильны и в определенных условиях растворенное вещество будет выкристаллизовываться из него, до тех пор, пока не образуется насыщенный раствор.

Количественная концентрация выражается через молярную, нормальную (молярную концентрацию эквивалента), процентную, моляльную концентрации, титр и мольную долю.

Массовая доля (процентная концентрация) (ω , $C\%$) – отношение массы растворенного вещества к общей массе раствора (выражается в процентах или в долях единицы):

$$C\% = \frac{m_{\text{в-ва}} \cdot 100}{m_{\text{р-ра}}} \quad m_{\text{р-ра}} = m_{\text{в-ва}} + m_{\text{раст-ля}}$$

$m_{\text{р-ра}} = V \cdot \rho$, где V – объем раствора (мл); ρ – плотность раствора (г/мл).

Например: имеется раствор какого-либо вещества с массовой долей 5 %. Это значит, что 5 % от общей массы раствора приходится на растворенное вещество, и 95 % – на растворитель. Массовая доля вещества составляет 0,05.

Молярная концентрация или молярность (C_M или M) – число молей рас-

творенного вещества в 1 литре раствора (моль/л)
$$C_M = \frac{m_{в-ва}}{M_{в-ва} \cdot V}$$

Молярная концентрация эквивалентов или нормальная (N) (C_N , $C_{ЭК}$) – количество (моль) эквивалентов растворенного вещества в 1 л раствора (моль экв/л)

$$C_{ЭК} = \frac{m_{в-ва}}{M_{ЭК в-ва} \cdot V}$$

Для приготовления нормального раствора используется и подсчитывается эквивалент вещества

$$Э_{основания} = \frac{M_{основания}}{\text{КИСЛОТНОСТЬ}} = \frac{M_{основания}}{V_{металла.}}$$

$$Э_{кислоты} = \frac{M_{кислоты}}{\text{ОСНОВНОСТЬ}} = \frac{M_{кислоты}}{V_{кисл.ост.}}$$

$$Э_{соли} = \frac{M_{соли}}{n_{металла.} \cdot V_{металла.}} = \frac{M_{соли}}{n_{кисл.ост.} \cdot V_{кисл.ост.}}$$

Растворы равной нормальности реагируют в равных объемах.

Например, если кислота и основание имеют одинаковую нормальность, то для нейтрализации кислоты берется такой же объем щелочи.

Если нормальность растворов разная, то для получения равного г-эквивалента объем берется разный. Таким образом,

$$V_1 N_1 = V_2 N_2 \text{ или } \frac{V_1}{V_2} = \frac{N_2}{N_1}$$

Моляльная концентрация или моляльность (C_m) – количество (моль) растворенного вещества в 1000 г. чистого растворителя (моль/кг).

$$C_m = \frac{m_{в-ва} \cdot 1000}{M_{в-ва} \cdot m_{р-ля}}$$

Молярная доля (N_A) – отношение количества вещества одного растворенного компонента раствора к общему количеству всех компонентов

$$N_a = \frac{m_{\text{в-ва}}}{n_{\text{в-ва}} + m_{\text{р-ля}}}$$

Титр (Т) – масса растворенного вещества в 1 мл раствора (г/мл). $T = \frac{m}{V}$

Зная массовую долю раствора, титр можно рассчитать по формуле

$$T = 0,001\rho \cdot \omega, \text{ где: } \rho - \text{плотность раствора, г/л;}$$

ω -массовая доля растворенного вещества в долях от 1;

Зная молярность раствора, титр можно рассчитать по формуле

$$T = 0.001M \cdot M_1,$$

где: M — молярность, моль/л; M_1 — молярная масса растворенного вещества, г/моль.

9.4. Растворимость веществ

Растворимость — это свойство вещества образовывать с различными растворителями гомогенные смеси. Количество растворяемого вещества, необходимое для получения насыщенного раствора и определяет растворимость этого вещества. **Мерой растворимости** вещества при данных условиях является содержание его в насыщенном растворе. Все вещества с точки зрения его растворимости можно классифицировать на:

- **хорошо растворимые** - в 100 г воды способно раствориться более 10 г. вещества;
- **малорастворимые** - в 100 г воды способно раствориться менее 1 г. вещества.
- **нерастворимые** - в 100 г воды способно раствориться менее 0,01 г. вещества.

Растворимость зависит от ряда факторов:

1. *от природы растворяемого вещества и растворителя;*
2. *от агрегатного состояния;*
3. *от внешних условий (температуры, давления).*

Растворимость твердых веществ, как правило с повышением t° увеличивается в большей или меньшей степени. **Процесс растворения.** При **растворении в жидкости какого-либо твердого вещества**, например, сахара, отдельные молекулы этого вещества отрываются от поверхности кристалла и равномерно, распределяются по всему объему жидкости. Д. И. Менделеев показал, что процесс растворения нельзя считать чисто физическим явлением. При растворении происходит химическое взаимодействие частиц растворенного вещества с молекулами растворителя, в результате чего образуются соединения, называемые *сольватами*. Если растворителем является вода, то эти соединения называют *гидратами*. Как правило, гидраты—соединения менее прочные, чем обычные химические соединения. Весьма часто, однако, гидратная вода настолько прочно связывается с молекулами растворенного вещества, что при кристаллизации входит в состав кристаллов. Эту воду называют *кристаллизационной* водой, а кристаллические образования - *кристаллогидратами*. Состав кристаллогидратов обычно выражают формулами, имеющими следующий вид: $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$, $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ и т.п.

Растворение кристаллических веществ в воде — процесс, состоящий из двух последовательных стадий, каждая из которых сопровождается тепловым эффектом:

I стадия - разрушение кристаллической решетки растворяемого вещества на отдельные частицы - идет с поглощением теплоты ΔH_1 ($\Delta H_1 > 0$)

II стадия - взаимодействие частиц растворенного вещества с молекулами воды (гидратация) - идет с выделением теплоты ΔH_2 ($\Delta H_2 < 0$).

В каждом отдельном случае энергетический или тепловой эффект растворения ΔH является алгебраической суммой названных тепловых эффектов: $\Delta H = \Delta H_1 + \Delta H_2$.

Приведенное уравнение показывает, что растворение твердого вещества — экзотермический процесс ($\Delta H < 0$) в том случае, когда при гидратации выделяется теплоты чем расходуется на разрушение кристаллической решетки.

ки. Наоборот, растворение — эндотермический процесс ($\Delta H > 0$) если на разрушение кристаллической решетки расходуется теплоты больше, чем выделяется при гидратации. Изучение растворимости показало, что вещества с неполярным строением молекул лучше растворяются в неполярных растворителях, а вещества с ионной связью и с полярным строением молекул — в полярных растворителях.

Растворимость твердых веществ, как правило, с повышением температуры увеличивается и при этом разных веществ в различной степени (рис. 4.4). Имеются, однако, и такие вещества, растворимость которых с повышением температуры понижается (например, $\text{Ca}(\text{OH})_2$) (рис. 4.5.): Понижение растворимости с температурой во многих случаях связано с переходом вещества в менее гидратированную форму.

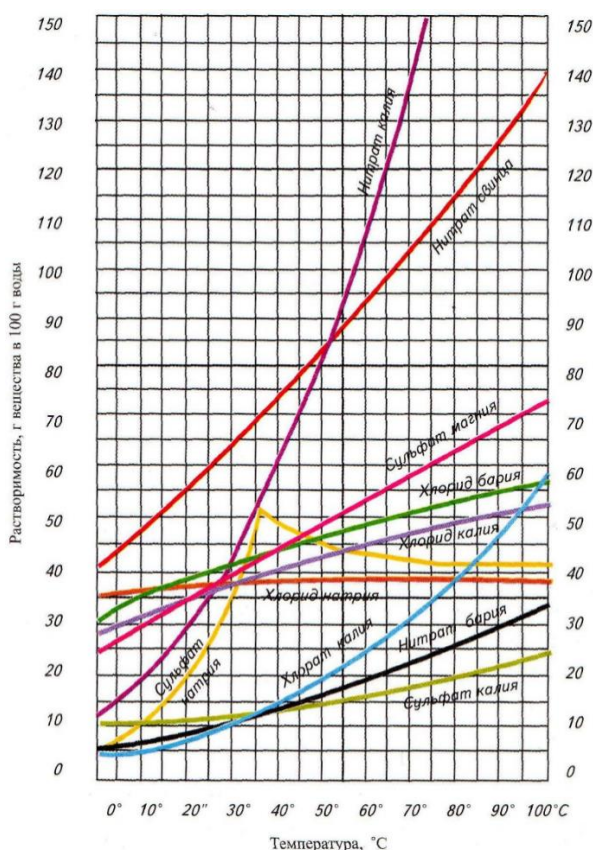


Рис. 4.4. Кривые растворимости некоторых твердых веществ в воде

Например, сульфат натрия по мере нагревания постепенно переходит в менее гидратированную форму в такой последовательности:

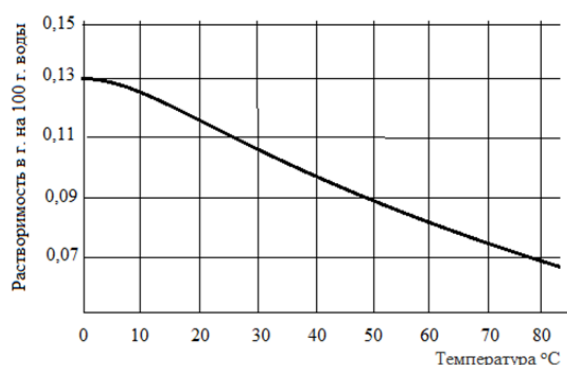


Рис. 4.5. Кривая растворимости гидроксида кальция

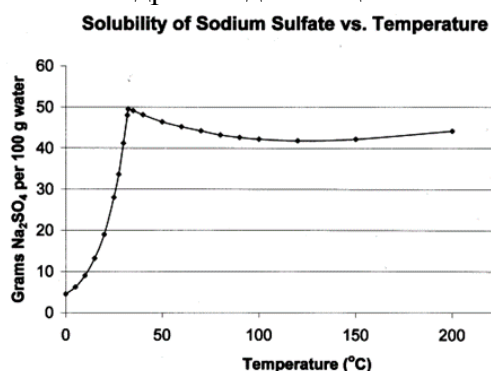


Рис. 4.6. Кривая растворимости сульфата натрия

С повышением температуры растворимость сульфата натрия возрастает (до 32°C), а затем падает. Кривая растворимости проходит через максимум (рис. 4.6.). Коэффициент растворимости вещества (Р) – наибольшая масса вещества, способная при данной температуре раствориться в 100г растворителя. Например: растворимость вещества при 20°C равна $P = 36$. Следовательно в 100 г H_2O с образованием насыщенного раствора растворяется 36 г. данного вещества.

Класс преимущественно растворимых веществ:

- все *нитраты* (соли азотной кислоты HNO_3) растворимы;
- все *ацетаты* (соли уксусной кислоты CH_3COOH) растворимы;
- все *хлориды, бромиды, иодиды* (соли HCl , HBr , HI) растворимы, за исключением соответствующих соединений серебра, ртути (I) и свинца. Умеренно растворимы $PbCl_2$ и $PbBr_2$;
- все *сульфаты* (соли серной кислоты H_2SO_4) растворимы, за исключением сульфатов бария, стронция и свинца. Умеренно растворимы $CaSO_4$, Ag_2SO_4 и Hg_2SO_4 ;
- за редким исключением все соли *натрия, калия и аммония* растворимы.

Класс преимущественно нерастворимых веществ:

- все *гидроксиды* нерастворимы, за исключением гидроксидов щелочных металлов, аммония и бария. Умеренно растворимы $Ca(OH)_2$ и $Sr(OH)_2$;
- все *средние карбонаты и фосфаты* (соли угольной H_2CO_3 и фосфорной H_3PO_4 кислот) нерастворимы, за исключением соответствующих соединений щелочных металлов и аммония. Многие кислые карбонаты и фосфаты, например, $Ca(HCO_3)_2$, $Ca(H_2PO_4)_2$ растворимы;
- все *сульфиды* (соли сероводородной кислоты H_2S), за исключением сульфидов щелочных, щелочноземельных металлов и аммония, нерастворимы.

Растворимость жидкостей в жидкостях весьма неодинакова. Растворимость жидкостей в жидкостях также весьма неодинакова. При смешивании двух жидкостей возможны три случая:

Неограниченная растворимость: Вода – этанол; Вода – уксусная кислота

Ограниченная растворимость: Вода – эфир; Вода – бензин

Полная нерастворимость: Вода – масло

При неограниченной растворимости жидкости могут смешиваться друг с другом в любых соотношениях.

Полной нерастворимости двух жидкостей не бывает, однако можно говорить о практически нерастворимых жидкостях, как, например, вода и растительное масло. Ограниченно растворимые жидкости смешиваются друг с другом до определенного предела. И внешние условия влияют именно на ограниченную растворимость. Так, если взболтать эфир с водой, то после отстаивания образуются два слоя: верхний — раствор воды в эфире, нижний — насыщенный раствор эфира в воде.

С повышением температуры взаимная растворимость жидкостей возрастает и при достижении определенной температуры жидкости, ранее ограниченно растворимые друг в друге, смешиваются в любых отношениях.

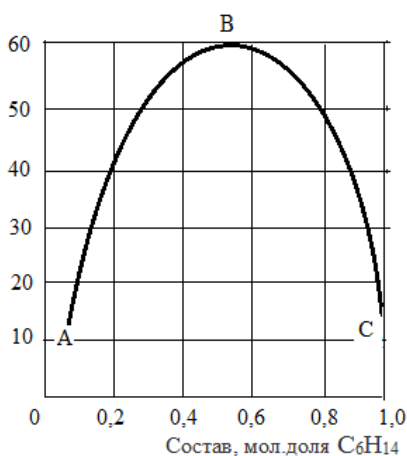


Рис.4.7. Ограниченная растворимость в системе анилин-гексан, в которой анилин и гексан неограниченно смешиваются.

Примером может служить система анилин — гексан. На рис. 4.7. кривая *ABC* характеризует взаимную растворимость этих веществ в зависимости от температуры.

Точке «В» на оси ординат соответствует температура t_k , называемая *критической температурой растворения*, выше

Растворимость газов в жидкостях обычно, мала. Растворение газов в жидкостях практически всегда сопровождается выделением тепла, поскольку с выделением тепла идет и процесс конденсации, и процесс сольватации.

В соответствии с принципом Ле Шателье, для экзотермических процессов повышение температуры будет сдвигать равновесие в сторону обратной реакции.

Таким образом, *повышение температуры понижает растворимость газов* в жидкостях. Обусловлено это непрочностью связи между молекулами растворенного газа и растворителя.

Для увеличения растворимости газов в воде необходимо охлаждение, чем и пользуются в быту, охлаждая газированные напитки.

Так, в 100 г воды при 0°C и 1 атм. растворяется 2,94 азота и 2,17 г водорода. Повышенная растворимость некоторых газов, например, аммиака, объясняется не только гидратацией его молекул, но и химическим взаимодействием его с водой, приводящим к образованию гидроксида аммония NH_4OH .

На растворимость газов большое влияние оказывают температура и давление (рис.4.8.). Зависимость растворимости газов от температуры подчиняется **закону Генри**: *растворимость газа, выраженная в единицах массы, при данной температуре пропорциональна давлению газа над раствором*. Следует, однако, отметить, что растворимость газа, выраженная в объемных единицах,

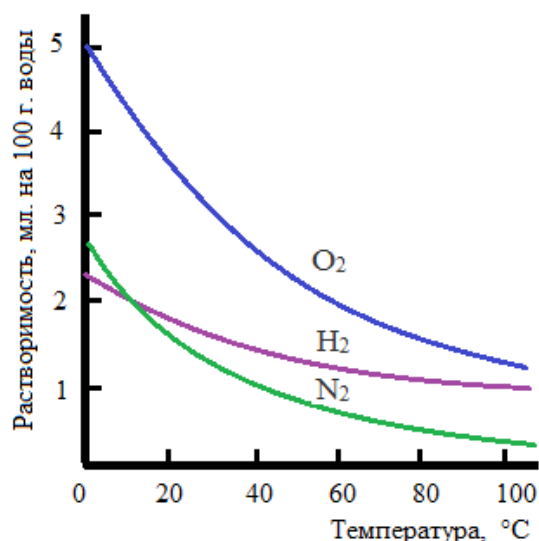


Рис. 4.8. Влияние температуры на растворимость газов

не зависит от давления, под которым находится газ. Например, в 100 г воды при 20°C и 1 атм растворяется 1,92 г или 2,17 см³ водорода. Если же давление газа повысить до 2 атм, то масса растворяющегося водорода будет равна 2,84 г, а объем останется тем же, т. е. 2,17 см³.

Согласно закону Дальтона, *при растворении в жидкости смеси газов растворимость каждой составной части газа пропорциональна ее парциальному давлению, т. е. той части общего давления в газовой смеси, которая обусловлена данным газом*.

В воздухе по объему содержится 21% кислорода и 78% азота, т. е. объемное соотношение концентраций кислорода и азота в воздухе $\sim 1:4$. При барометрическом давлении, равном 1 атм, парциальное давление кислорода в воздухе составляет 0,2 атм, а азота — 0,8 атм. В 100 см³ воды при 0 °С растворяется около 3 см³ кислорода и 1,5 см³ азота. В соответствии с парциальными давлениями, растворимость в 100 см³ воды (в пересчете на нормальные условия): кислорода $0,2 \cdot 3 = 0,6$ см³; азота $0,8 \cdot 1,5 = 1,2$ см³. Таким образом объемные соотношения атмосферных кислорода и азота, растворенных в воде, составляют: $0,6 : 1,2 = 1 : 2$, т. е. воздух растворенный в воде, относительно богаче кислородом, чем атмосферный.

Поведение газов, вступающих в химическое взаимодействие с водой, не подчиняется закону Генри. Закон Генри справедлив только для разбавленных растворов, при невысоких давлениях и отсутствии взаимодействия между молекулами газа и растворителя.

С увеличением давления растворимость газов в воде значительно возрастает, и, например, на глубине 40 м вод водой, парциальное давление кислорода составляет 6 атм, а растворимость кислорода по сравнению с нормальными условиями возрастает в 27 раз. Именно по этой причине на глубине 40 м используют для дыхания газовые смеси, содержащие кислорода примерно в 27 раз меньше, чем в воздухе атмосферы. Этим же принципом руководствуются при погружении на глубины в сотни метров.

Проявлением закона Генри служит *кессонная болезнь*. Причиной ее является очень быстрое выделение воздуха из крови за счет уменьшения растворимости газов из-за падения давления. Это происходит при резком подъеме с глубины. В крови возникают многочисленные пузырьки газов, которые могут вызвать патологические изменения клеток крови и даже вызвать закупорку кровеносных сосудов.

В разреженной атмосфере в горах наблюдается дефицит кислорода и может возникнуть *горная болезнь*. Вызывается она пониженным содержанием кислорода в крови.

Растворимость газов в воде существенно зависит от наличия примесей. Как правило, *примеси* в водном растворе *уменьшают растворимость* газов. Так, в насыщенном растворе соли $NaCl$ растворимость хлора Cl_2 падает в 10 раз по сравнению с растворимостью в чистой воде. Не зря хлор всегда хранят над водным раствором хлорида натрия.

Понижение растворимости газов в присутствии солей называется *высаливанием*. Одной из причин понижения растворимости может быть процесс сольватации молекул солей примеси растворителем (водой). В результате уменьшается число молекул растворителя, что уменьшает его растворяющую способность.

Контрольные вопросы:

1. Что называется растворами?
2. Виды растворов?
3. Виды дисперсных систем.
4. Что называется концентрацией раствора?
5. Каковы способы выражения концентрации растворов?

10. СВОЙСТВА РАЗБАВЛЕННЫХ РАСТВОРОВ.

ОСМОТИЧЕСКОЕ ДАВЛЕНИЕ. ЗАКОНЫ РАУЛЯ

Изучение разбавленных растворов показало, что состояния веществ в растворе и в газообразном состоянии очень сходны. Для газов характерна способность равномерно заполнять весь предоставленный им объем. Это свойство газов обусловлено чрезвычайной подвижностью их молекул. Молекулы газа находятся на таких больших расстояниях друг от друга (относительно их размеров), что взаимное притяжение между ними практически равно нулю, и молекулы газа свободно передвигаются во всевозможных направлениях.

10.1. Свойства разбавленных растворов. Осмос. Осмотическое давление

В разбавленных растворах, как и в газах, частицы растворенного вещества удалены друг от друга и обладают большой подвижностью. Вследствие этого в указанных растворах создается и поддерживается одинаковая во всем объеме концентрация вещества. Если в сосуд поместить концентрированный водный раствор какого-либо вещества, например сахара, а затем осторожно, чтобы не смешать жидкости, налить поверх раствора чистую воду, то с течением времени молекулы сахара равномерно распределятся по всему объему раствора, и концентрация их во всем объеме жидкости станет одинакова. Такое равномерное распределение — диффузия молекул сахара и воды во всем объеме раствора происходит двумя путями: молекулы сахара диффундируют в воду, а молекулы воды — в раствор сахара. Диффузия это двусторонний процесс.

Иная картина наблюдается, если вода и раствор сахара разделены полупроницаемой перегородкой, легко пропускающей молекулы воды и непроницаемой для молекул растворенного вещества — сахара. Полупроницаемой перегородкой может служить пергамент, кожа животных, растительные ткани. Полупроницаемую перегородку можно получить и искусственно, образуя осадок ферроцианида меди $\text{Cu}_2[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ в порах необожженного глиняного цилиндра. Если в сосуд, дно которого является полупроницаемой перегородкой, налить раствор сахара и погрузить его в другой сосуд с чистой водой (рис. 4.9), то перегородка будет непроницаемой для молекул сахара, а ходить через нее будут только молекулы воды.

Молекулы воды будут проникать через такую перегородку в обе стороны, но скорость прохождения их из одного сосуда в другой неодинакова.

Молекулы воды с большей скоростью проходят из наружного сосуда во внутренний, чем в обратном направлении. Это объясняется более высокой концентрацией молекул воды в единице объема в наружном сосуде, чем во внутреннем, а также гидратацией молекул сахара, что связывает молекулы воды и этим ограничивает подвижность.

Преимущественная односторонняя диффузия растворителя в раствор через полупроницаемую перегородку называется осмосом.

Осмоз – самопроизвольное движение молекул растворителя через полупроницаемую мембрану, разделяющую растворы разной концентрации, из раствора меньшей концентрации в раствор с более высокой концентрацией, что приводит к разбавлению последнего.

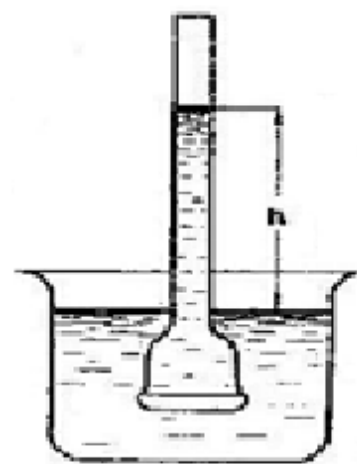


Рис.4. 9. Схема прибора для определения осмотического давления

Количественно осмос характеризуется осмос характеризуется осмотическим давлением.

Под осмотическим давлением понимают силу (на единицу площади), которая заставляет растворитель переходить полупроницаемую перегородку в раствор.

Осмотическое давление может быть измерено с помощью прибора, изображенного на рис. 4.9. Вследствие осмоса объем раствора во внутреннем сосуде увеличивается, и раствор заполняет вертикальную трубку. По мере поднятия уровня жидкости во внутреннем сосуде создаётся избыточное гидростатическое давление, измеряемое разностью уровней раствора в трубке и воды во внешнем сосуде. При некоторой высоте h столба жидкости в трубке гидростатическое давление достигает такой величины, при которой скорости прохождения молекул воды из внешнего сосуда во внутренний и из внутреннего и из внутреннего во внешний становятся равными. С этого момента жидкость в трубке перестает подниматься.

Таким образом, мерой осмотического давления может служить гидростатическое давление столба жидкости h , т.е. давление, которое необходимо приложить к раствору, чтобы прекратился осмос.

Первые измерения осмотического давления были произведены Пфейфером. Он установил следующие закономерности:

1. *при постоянной температуре осмотическое давление раствора прямо пропорционально концентрации растворенного вещества;*
2. *осмотическое давление раствора пропорционально абсолютной температуре.*

В 1886 г. голландский ученый Вант-Гофф обратил внимание на то, что между этими положениями и газовыми законами Бойля-Мариотта и Гей-Люссака имеется полная аналогия. Вант-Гофф нашел, что осмотическое давление в разбавленных растворах можно вычислить по уравнению, сходному с уравнением состояния идеального газа:

$$P_{\text{осм}} \cdot V = nRT \quad \text{или} \quad P_{\text{осм}} = C_M \cdot R \cdot T,$$

где $P_{\text{осм}}$ — осмотическое давление раствора; V — объем раствора; n — число молей растворенного вещества; C_M — молярная концентрация раствора (число моль вещества на 1 л раствора); T — абсолютная температура; величина R в пределах точности измерения осмотического давления равна газовой постоянной $0,08205 \text{ л-атм/град-моль}$. Закон Вант-Гоффа справедлив для идеальных растворов (с концентрацией растворенного вещества $< 10^{-2}$ моль/л). Если же содержание растворенного вещества $> 10^{-2}$ моля, то при вычислении осмотического давления уравнению Вант-Гоффа следует брать молярную концентрацию.

Закон Вант-Гоффа. Величина осмотического давления раствора численно равна, тому давлению, которое производило бы растворенное вещество, если бы оно находилось в газообразном состоянии при данной T и занимало объем раствора.

Закон Авогадро также применим к разбавленным растворам: *в равных объемах растворов при одинаковой температуре и одинаковом осмотическом давлении содержится одно и то же число растворенных частиц.* Другими словами, при растворении 1 моля вещества в 22,4 л растворителя, раствор будет обладать при 0° осмотическим давлением равным 1 атм.

Растворы, обладающие одним и тем же осмотическим давлением называются **изотоническими растворами.**

Изотоническими могут быть растворы совершенно различных по своим свойствам веществ. Но все изотонические растворы должны содержать одно и то же число растворенного вещества в 1 л раствора. Следовательно, осмотическое давление раствора зависит только от числа *частиц* растворенного вещества и не зависит ни от его природы, ни от природы растворителя. Явление осмоса имеет большое значение для растительных и животных организмов, поскольку оболочки их клеток по отношению к растворам многих веществ обладают свойствами полупроницаемой мембраны. В чистой воде клетка сильно набухает, в ряде случаев вплоть до разрыва оболочки, а в растворах с высокой концентрацией солей, наоборот, уменьшается в размерах и сморщивается из-за большой потери воды. Поэтому при консервировании пищевых продуктов к ним добавляется большое количество соли или сахара. Клетки микроорганизмов в таких условиях теряют значительное количество воды и гибнут.

Осмотическое давление обеспечивает движение воды в растениях за счет различия осмотических давлений между клеточным соком корней растений (5-20 бар) и почвенным раствором, дополнительно разбавляемом при поливе. Осмотическое давление обуславливает в растении подъем воды от корней до вершины. Таким образом, клетки листьев, теряя воду, осмотически всасывают ее из клеток стебля, а последние берут ее из клеток корня. К осмотическому давлению можно применить газовые законы:

Бойля-Мариотта при $T = \text{const}$ ($T_1 = T_2$) $P_1 V_1 = P_2 V_2$

Гей-Люссака при $P = \text{const}$ ($P_1 = P_2$) $V_1 / T_1 = V_2 / T_2$

Шарля при $V = \text{const}$ $P_1 / T_1 = P_2 / T_2$ Клайперона $PV = K T$

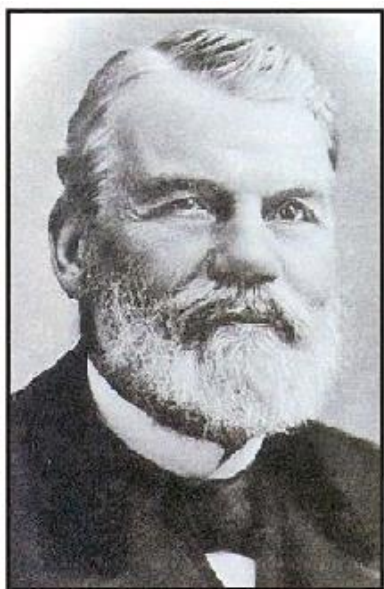
Клайперона-Менделеева $pV = (m / M) R T$ Осмотическое давление $P = c K T$

10.2. Законы Рауля

Давление пара раствора. Весьма важной характеристикой растворов является давление насыщенного пара. Насыщенным называется пар, находящийся в равновесии с жидкостью, из которой он образовался.

Испарение—эндотермический процесс. Повышений температуры, согласно принципу Ле Шателье, смещает равновесие между жидкостью и ее паром в сторону парообразования, в связи с чем давление пара увеличивается. Давление насыщенного пара над каждой жидкостью при данной температуре является величиной постоянной. Если в жидкости растворено какое-либо вещество, то давление пара над ней понижается и тем больше, чем выше концентрация растворенного вещества.

При одной и той же температуре давление пара над чистым растворителем P_0 всегда больше, чем давление пара P_1 над раствором.



Франсуа Мари Рауль
(1830-1901)

1887 г. французский ученый Рауль установил зависимость понижения давления насыщенного пара растворителя от концентрации раствора. Он нашел, что *относительное понижение давления насыщенного пара растворителя над раствором равно отношению числа молей растворенного вещества к сумме числа молей растворителя и растворенного вещества*:

$$\frac{P_0 - P_1}{P_0} = \frac{n_{\text{в-ва}}}{n_{\text{в-ва}} + N_{\text{раст-ля}}}$$

где P_0 —давление пара чистого растворителя; P_1 —давление растворителя над раствором; n — число молей растворенного вещества; N —число молей растворителя. Отношение $\frac{P_0 - P_1}{P_0}$ называется *относительным понижением*

давления насыщенного пара; его часто изображают как $\frac{\Delta P}{P_0}$ Отношение

$\frac{n_{\text{в-ва}}}{n_{\text{в-ва}} + N_{\text{раст-ля}}}$ есть *мольная доля* растворенного вещества

$$\gamma = \frac{n_{\text{в-ва}}}{n_{\text{в-ва}} + N_{\text{раст-ля}}} .$$

Закону Рауля можно дать несколько иную формулировку: *относительное понижение давления насыщенного растворителя над раствором равно мольной доле растворенного вещества.*

Для разбавленных растворов, когда $n_{\text{в-ва}}$ очень мало по сравнению с N , можно принять, что $N + n \sim N$.

Тогда математическое выражение закона Рауля примет вид: $\frac{\Delta P}{\Delta P_0} = \frac{n}{N}$.

10.3. Температура кипения и замерзания растворов

Любая жидкость, в частности вода, закипает тогда, когда давление ее пара становится равным атмосферному. Так как давление пара над раствором ниже давления пара над чистым растворителем, то раствор должен кипеть при более высокой температуре.

Замерзает раствор тогда, когда давление водяного пара над раствором становится равным давлению пара над твердым растворителем — льдом. Последнее условие удовлетворяется для раствора при температуре более низкой, чем чистого растворителя.

Растворы замерзают при более низких, а кипят при более высоких температурах, чем чистый растворитель. Понижение температуры замерзания $\Delta t_{\text{зам}}$ и повышение температуры кипения $\Delta t_{\text{кип}}$ зависят от концентрации раствора.

Температура кипения ($T_{\text{кип}}$). $T_{\text{кип}}$ прямо связана с давлением насыщенного пара над жидкостью. Поскольку давление пара растворов, в соответствии с законом Рауля, снижается, то температура кипения растворов всегда выше, чем температура кипения растворителя на величину $\Delta T_{\text{кип}}$.

1-е следствие из закона Рауля: повышение температуры кипения раствора ($\Delta T_{\text{кип}}$) пропорционально моляльности раствора (C_m):

$\Delta t_{\text{кип}} = K_{\text{эбл}} \cdot C_m$, где $\Delta t_{\text{кип}} = (T_1 - T_0)$; T_1 — температура кипения раствора; T_0 — температура кипения растворителя; $K_{\text{эбл}}$ — эбулиоскопическая постоянная растворителя.

$$\Delta t_{\text{кип}} = K_{\text{эбл}} \frac{m \cdot 1000}{m_{\text{р-ля}} \cdot M} \quad \text{или} \quad M = \frac{K_{\text{эбл}} m \cdot 1000}{\Delta t_{\text{кип}} m_{\text{р-ля}}}$$

m - масса растворенного вещества, $m_{\text{р-ля}}$ – масса растворителя, M - молекулярная масса растворенного вещества.

Температура замерзания (кристаллизации) ($T_{\text{зам}}$). Понижение давления насыщенного пара растворителя над раствором понижает температуру замерзания раствора ($T_{\text{зам}}$).

2-е следствие из закона Рауля: понижение температуры замерзания раствора ($\Delta T_{\text{зам}}$) пропорционально моляльности раствора (C_m):

$\Delta t_{\text{зам}} = K_{\text{крк}} \cdot C_m$, где: $\Delta t_{\text{зам}} = (T^\circ - T_1)$; C_m – моляльная концентрация, $K_{\text{крк}}$ – криоскопическая постоянная растворителя. $K_{\text{э}}$ и $K_{\text{крк}}$ зависят от природы растворителя и не зависят от природы реагирующих веществ.

Подставив в $C = \frac{m \cdot 1000}{m_{\text{р-ля}} \cdot M}$ получаем $\Delta t_{\text{зам}} = K_{\text{крк}} \frac{m \cdot 1000}{m_{\text{р-ля}} \cdot M}$, где m - масса растворенного вещества, $m_{\text{р-ля}}$ – масса растворителя, M - молекулярная масса растворенного вещества.

Экспериментально установлено, что при растворении в 1000г воды

0,1 моля (34,2 г) сахара $C_{12}H_{22}O_{11} \dots \Delta t_{\text{зам}} = 0,186 \text{ град}$

0,01 моля (3,42 г) сахара $C_{12}H_{22}O_{11} \dots \Delta t_{\text{зам}} = 0,0186 \text{ г}$

Эти данные показывают, что понижение температуры замерзания прямо пропорционально концентрации раствора.

Выше рассмотренные закономерности являются следствиями из закона Рауля, который формулируется следующим образом:

1. Понижение $T_{\text{зам}}$ и повышение $T_{\text{кип}}$ раствора прямопропорционально моляльной концентрации растворенного вещества.
2. Растворы, содержащие одинаковое число молей растворенных веществ в одинаковых массах растворителя обнаруживают одно и то же понижение $T_{\text{зам}}$ и одно и то же повышение $T_{\text{кип}}$.

Из математического выражения закона Рауля можно определить молекулярные массы растворенных веществ, для чего необходимо знать криоскопическую или эбуллиоскопическую константу (табл. 4.2.)растворителя и количество граммов растворенного вещества m и растворителя t_2 в растворе.

На основе этих данных вычисляют грамм молекулу растворенного вещества по формуле.

$$M = \frac{K_{\text{эбл}} m \cdot 1000}{\Delta t_{\text{кип}} m_{\text{р-ля}}}$$

Метод определения M растворенного вещества по $T_{\text{зам}}$ растворителя называется криоскопией, а по $T_{\text{кип}}$ называется эбуллиоскопией.

Таблица 4.2.

Криоскопические и эбуллиоскопические постоянные
некоторых растворителей

Растворитель	$K_{\text{э}}$	$K_{\text{к}}$	$t_{\text{кип}}, ^\circ\text{C}$	$t_{\text{зам}}, ^\circ\text{C}$
Вода H_2O	0,52	1,85	100	0,0
Бензол C_6H_6	2,53	5,12	80,1	5,5
Этиловый спирт $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$	1,22	1,99	78,4	-11,4

Пример 1: При растворении 15 г хлороформа в 400 г эфира, эбуллиоскопическая константа которого равна 2,12 град, $T_{\text{кип}}$ повысилась на 0,665 град. Определите M хлороформа.

$$M = \frac{K_{\text{эбл}} m \cdot 1000}{\Delta t_{\text{кип}} m_{\text{р-ля}}} = 1000 \cdot 15 \cdot 2,12 / 400 \cdot 0,665 = 119 \text{ г.}$$

Пример 2: Сколько кг. этиленгликоля $\text{C}_2\text{H}_4(\text{OH})_2$ надо растворить в 2 л. воды для того , чтобы раствор этиленгликоля (антифриз) имел температуру замерзания - 15 $^\circ\text{C}$? Дано:

$$m(\text{H}_2\text{O}) = 2 \text{ кг.} \quad \Delta t_{\text{зам}} = K_{\text{крк}} \frac{m \cdot 1000}{m_{\text{р-ля}} \cdot M}$$

$$\Delta t = -15^\circ\text{C} \quad m = \Delta t_{\text{зам}} \cdot m_{\text{р-ля}} \cdot M / K_{\text{крк}} \cdot 1000 =$$

$$K = 1,86 \quad = 15 \cdot 62 \cdot 2 / 1,86 \cdot 1000 = 1860 / 1860 = 1 \text{ кг.}$$

$$M_{\text{эг.}} = 62 \text{ _____}$$

$$m \text{ C}_2\text{H}_4(\text{OH})_2 = ?$$

Контрольные вопросы:

1. Разбавленные растворы, их свойства?
2. Что такое осмос?
3. Как определить величину осмотического давления?
4. Напишите формулу определения изменения температуры кипения и температуры кристаллизации раствора
5. Закон Рауля.

11. РАСТВОРЫ ЭЛЕКТРОЛИТОВ И ТЕОРИЯ ЭЛЕКТРОЛИТИЧЕСКОЙ ДИССОЦИИ

11.1. Электролитическая диссоциация. Процессы диссоциации

Вещества по проводимости электрического тока делятся на электролиты и неэлектролиты.

Неэлектролиты – вещества, растворы (или расплавы) которых не проводят электрический ток, не распадаются на ионы.

Вещества, растворы (или расплавы) которых проводят электрический ток, называются **электролитами**, для которых Фарадей в начале XIX в. ввел понятие катион и анион и установил законы электролиза. Носителями электричества в растворе являются катионы и анионы, т.е. атомы и молекулы несущие положительный и отрицательный заряд, по Фарадею возникающие в процессе прохождения электрического тока. К электролитам относятся вещества с ковалентной полярной или ионной связью. На основании экспериментальных данных было доказано, что водные растворы электролитов не подчиняются законам Вант-Гоффа, Рауля которые были выдвинуты для растворов неэлектролитов.

Теория электролитической диссоциации

В 1887 г. шведский ученый С. Аррениус по электропроводности растворов рассчитал осмотическое давление, которое оказалось очень близким к величине осмотического давления вычисленного другими методами,

С. Аррениус пришел к заключению, что между способностью растворов электролитов проводить ток и неподчинением их законам Вант-Гоффа и Рауля существует глубокая внутренняя связь. Он предложил, что оба эти явления вызываются одной и той же причиной - полной или частичной диссоциацией молекул электролитов на ионы при растворении их в воде. В последствии эта гипотеза получила название теории электролитической диссоциации. Диссоциация электролитов на ионы сопровождается сольватацией, т.е. взаимодействием ионов с полярными молекулами растворителя.

Если растворителем является вода, то термин «сольватация» заменяется термином «гидратация» (рис.4.10 - 4.11). Вода - хороший растворитель, т.к. молекулы воды полярны, слабый амфотерный

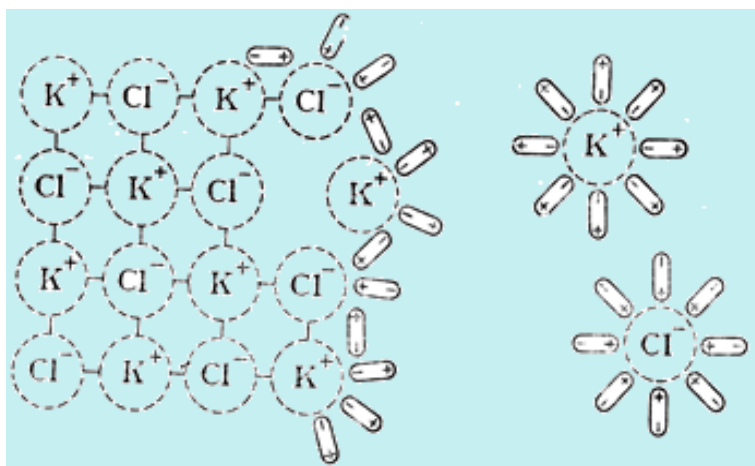


Рис. 4.10. Схема растворения соли

электролит. Поэтому важное значение имеет собственная диссоциация воды на ионы:

$$\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{OH}^-$$

Когда кристалл соли, например хлорид калия, попадает в воду, расположенные на его поверхности ионы притягивают к себе полярные молекулы воды (ион-дипольные взаимодействия). К катионам калия молекулы воды притягиваются своими отрицательными полюсами, а к хлорид-анионам – положительными (рис 4.10).

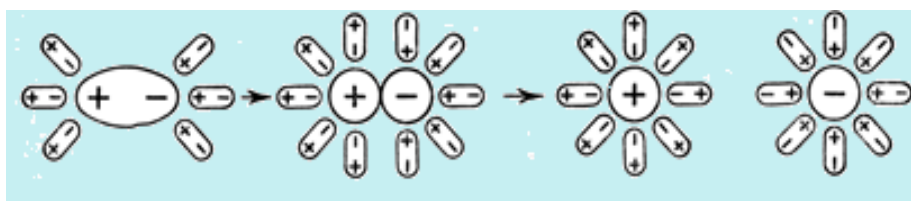


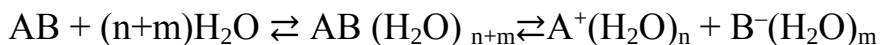
Рис. 4.11. Схема диссоциации полярных молекул в растворе

Иначе протекает диссоциация полярных молекул (рис.4.11.).

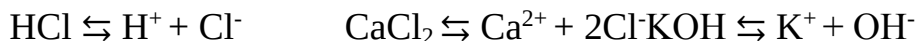
Молекулы воды, притянувшиеся к полюсам полярной молекулы (диполь-дипольное взаимодействие), дополнительно поляризуют молекулу. Та-

кая поляризация в сочетании с тепловым движением окружающих молекул воды приводит к распаду полярной молекулы на ионы. Как и в случае ионного кристалла, эти ионы гидратируются.

Процесс распада вещества на ионы при растворении в полярном растворителе называется **электролитической диссоциацией**.



Например, распад на ионы кислот, солей и оснований:



При растворении солей, кислот и оснований в воде происходит диссоциация этих веществ с образованием электрически заряженных частиц – катионов и анионов; электрическая проводимость водных растворов солей, кислот и оснований пропорциональна общей концентрации ионов в растворе. Таким образом, ионы самопроизвольно, изначально существуют в растворе электролитов, так что в целом раствор электронейтрален, а при наложении разности потенциалов проводит электрический ток.



Сванте Август Аррениус
(1859-1927)

С.Аррениус ввел представление об электролитической диссоциации.

Основные положения теории электролитов описываются теорией электролитической диссоциации Сванте Аррениуса:

1. При растворении в воде электролиты диссоциируют (распадаются) на положительно и отрицательно заряженные частицы (ионы);
2. Под действием электрического тока положительно заряженные ионы движутся к катоду, а отрицательно заряженные – к аноду;
3. Не все электролиты в одинаковой степени распадаются на ионы. Полнота распада зависит от природы электролита, его концентрации, характера растворителя и температуры.

11.2. Степень электролитической диссоциации

Количественной характеристикой процесса диссоциации является **степень электролитической диссоциации**. Степень электролитической диссоциации (α) показывает отношение числа молекул, диссоциирующих (распавшихся) на ионы, к общему числу молекул растворенного вещества.

Степень электролитической диссоциации (α) - количественная характеристика диссоциации:

$$\alpha = \frac{\text{число молекул распавшихся на ионы}}{\text{Общее число молекул}}$$

Степень диссоциации можно представить также как отношение равновесной концентрации ионов, на которые диссоциировала молекула к начальной концентрации электролита: $\alpha = \frac{c}{c_0}$

Степень диссоциации зависит от природы растворенного вещества, природы растворителя, от температуры, от концентрации раствора.

С повышением температуры степень диссоциации увеличивается, так как процесс распада молекул происходит с поглощением энергии.

Например, В 0,1М растворе гидроксида аммония NH_4OH продиссоциировало 0,00134 молекул, следовательно:

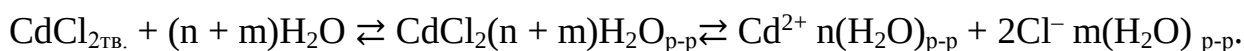
$$\alpha = \frac{0.00134}{0.1} \cdot 100\% = 1,34\%$$

α - доля молекул электролита, распавшихся на ионы. Например, если из каждых 100 молекул растворенного вещества 82 распадаются на ионы, то степень диссоциации соединения будет равна 82%.

Значение α можно определить по уменьшению температуры замерзания, повышению температуры кипения, увеличения осмотического давления, уменьшения давления насыщенного пара, электропроводимости растворов.

Описать влияние природы растворенного вещества на степень диссоциации можно следующим образом. Электролиты делятся на истинные и потенциальные. Истинные электролиты имеют преимущественно ионный тип связи, их растворы образуются в две стадии: растворение и диссоциация: $\text{KCl}_{\text{тв.}} + (n + m)\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{K}^+ n(\text{H}_2\text{O})_{\text{p-p}} + \text{Cl}^- m(\text{H}_2\text{O})_{\text{p-p}}$.

Потенциальные электролиты имеют ковалентный полярный тип связи, их растворы образуются в три стадии: растворение, ионизация и диссоциация:



11.3. Сильные и слабые электролиты

По величине степени диссоциации (α) электролиты подразделяются на слабые, средние и сильные (табл.4.3.)

Таблица 4.3.

Классификация электролитов ($C=0,01\text{м}$)

Слабые электролиты	Средние электролиты	Сильные электролиты
$0 < \alpha < 0,03$	$0,03 < \alpha < 0,3$	$\alpha > 0,3$
H_2O , NH_4OH , Нерастворимые основания $\text{Mg}(\text{OH})_2$, $\text{Be}(\text{OH})_2$; основания р-, d-, f- элементов $\text{Al}(\text{OH})_3$, $\text{Cu}(\text{OH})_2$, $\text{Fe}(\text{OH})_2$ и т.д.; Кислоты H_2CO_3 , H_2SiO_3 , H_2S , H_3BO_3 , HCN , H_3AsO_4 , H_3AsO_3 , H_2Se , H_2Te , HF , почти все органические кислоты- HCOOH , CH_3COOH (бензойная и т.д.), некоторые соли (CdI_2 , CdCl_2 , HgCl_2 , $\text{Hg}(\text{CN})_2$, $\text{Fe}(\text{CNS})_3$ и т.д.).	Кислоты H_2SO_3 , HF , HNO_2 , H_3PO_4	Почтивсесоли, основания щелочных и щелочно-земельных металлов NaOH , KOH , LiOH , $\text{Ba}(\text{OH})_2$, $\text{Sr}(\text{OH})_2$, кислоты: H_2SO_4 , HNO_3 , HCl , HBr , HI , HClO_4 , HClO_3 , HBrO_4 , HBrO_3 , HIO_3 , H_2SeO_4 , HMnO_4 , H_2MnO_4 , HCNS , H_2CrO_4 , $\text{H}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ и т.д.

Сильные электролиты - степень диссоциации больше 30% и почти не зависит от концентрации раствора (растворы большинства солей, щелочей и некоторых кислот). Степень диссоциации стремится к 1: NaCl , NaOH , HCl .

При растворении в воде **сильные электролиты** диссоциируют практически полностью, процесс диссоциации в них необратим. В уравнениях диссоциации сильных электролитов ставят знак “=”. Например, уравнение диссоциации сильного электролита сульфата натрия имеет вид $\text{Na}_2\text{SO}_4 = 2\text{Na}^+ + \text{SO}_4^{2-}$.

Слабые электролиты - степень диссоциации меньше 3% и уменьшается с ростом концентрации раствора (вода, ряд кислот, основания p-, d- и f-элементов). Степень диссоциации стремится к 0: H_2O , H_2CO_3 , NH_4OH .

Процесс диссоциации слабых электролитов протекает обратимо до установления равновесия в системе между нераспавшимися молекулами растворенного вещества и его ионами. В уравнениях диссоциации слабых электролитов ставят знак «обратимости». Например, уравнение диссоциации слабого электролита гидроксида аммония имеет вид: $\text{NH}_4\text{OH} \leftrightarrow \text{NH}_4^+ + \text{OH}^-$

11.4. Константа диссоциации

В растворах слабых электролитов процесс диссоциации протекает обратимо, т.е. идет до установления состояния равновесия, следовательно, к нему может быть применен закон действующих масс для обратимых процессов.

Обратимый процесс диссоциации слабого электролита характеризуется константой равновесия - **константа диссоциации (Кд)**.

В растворах слабых электролитов устанавливается равновесие между недиссоциированными молекулами и продуктами их диссоциации – ионами. Например, для реакции диссоциации уксусной кислоты в водном растворе устанавливается равновесие: $\text{CH}_3\text{COOH} \rightarrow \text{CH}_3\text{COO}^- + \text{H}^+$, которое количественно характеризуется константой равновесия (в этом случае ее называют константой диссоциации – Кд):

Например:

$$K_d = \frac{[\text{CH}_3\text{COO}^-][\text{H}^+]}{[\text{CH}_3\text{COOH}]} = 1,76 \cdot 10^{-5} \quad (t^\circ = 22^\circ\text{C})$$

Как и любая константа равновесия, константа диссоциации зависит от природы растворенного вещества и растворителя, от температуры и не зависит от концентрации раствора. С повышением температуры константа диссоциации обычно уменьшается. Например, константа диссоциации уксусной кислоты при 293, 298 и 373K соответственно равна $1,85 \cdot 10^{-5}$, $1,75 \cdot 10^{-5}$,

$1,35 \cdot 10^{-5}$ (т.е. процесс диссоциации является экзотермическим). Эта величина характеризует способность данной кислоты, основания или соли распадаться на ионы. Чем выше величина константы равновесия, тем легче электролит диссоциирует на ионы. Исходя из значений константы диссоциации, можно оценивать и сравнивать силу электролитов: чем меньше K_d , тем слабее электролит, и наоборот.

Для разбавленных растворов слабых электролитов между **константой диссоциации, концентрацией раствора и степенью диссоциации** существует связь, которая выражается **законом разбавления Оствальда**: степень диссоциации возрастает с уменьшением концентрации раствора (т.е. при его разбавлении).

$$K_d = \frac{(C\alpha)^2}{C(1-\alpha)} \quad \text{или} \quad K_d = \frac{\alpha^2}{1-\alpha} \cdot C$$

Если степень диссоциации очень мала ($\alpha \ll 1$), то $(1-\alpha) \approx 1$.

Следовательно, закон разбавления Оствальда для слабых электролитов принимает вид

$$K_d = \alpha^2 C \quad \text{или} \quad K_d = \frac{\alpha^2}{V}$$

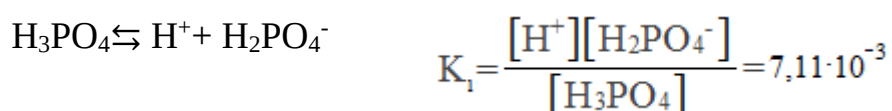
Отсюда

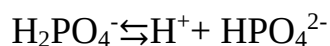
$$\alpha = \sqrt{\frac{K_d}{C}} \quad \text{или} \quad \alpha = \sqrt{K_d \cdot V}$$

11.5. Кислоты, основания и соли с точки зрения теории электролитической диссоциации

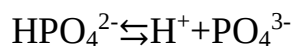
Теория электролитической диссоциации определяет кислоты, как электролиты, диссоциирующие с образованием положительно заряженных ионов водорода: $\text{HNO}_3 \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{NO}_3^-$ $\text{H}_2\text{SO}_4 \rightleftharpoons 2\text{H}^+ + \text{SO}_4^{2-}$

Многоосновные **кислоты** диссоциируют ступенчато, постепенно выделяя ионы. Например, ортофосфорная кислота диссоциирует в 3 стадии и имеет следующие значения констант диссоциации:





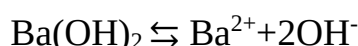
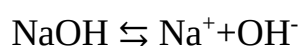
$$K_2 = \frac{[\text{H}^+][\text{HPO}_4^{2-}]}{[\text{H}_2\text{PO}_4^-]} = 6,34 \cdot 10^{-8}$$



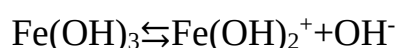
$$K_3 = \frac{[\text{H}^+][\text{PO}_4^{3-}]}{[\text{HPO}_4^{2-}]} = 1,26 \cdot 10^{-12}$$

Первый ион водорода выделяется очень легко ($\alpha=0,26$), второй ($\alpha=0,0011$) и третий ($\alpha=1 \times 10^{-5}$) труднее, так как по мере выделения ионов водорода растет отрицательный заряд кислотного остатка.

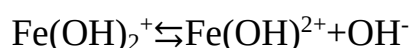
Аналогично, **основания** определяют как электролиты, диссоциирующие с образованием отрицательно заряженного гидроксид-иона:



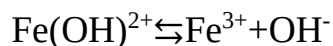
Основания имеющие катионы с высоким зарядом также диссоциируют ступенчато по стадиям. Например:



$$K_1 = \frac{[\text{Fe(OH)}_2^+][\text{OH}^-]}{[\text{Fe(OH)}_3]}$$



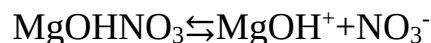
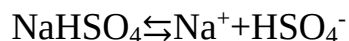
$$K_2 = \frac{[\text{Fe(OH)}^{2+}][\text{OH}^-]}{[\text{Fe(OH)}_2^+]}$$



$$K_3 = \frac{[\text{Fe}^{3+}][\text{OH}^-]}{[\text{Fe(OH)}^{2+}]}$$

Соли: ионы гидроксида и водорода не образуются. Их рассматривают как электролиты, диссоциирующие с образованием положительно заряженных ионов, отличных от ионов водорода и отрицательно заряженных ионов, отличных от гидроксид-ион $\text{KCl} \rightleftharpoons \text{K}^+ + \text{Cl}^-$ $\text{Na}_2\text{CO}_3 \rightleftharpoons 2\text{Na}^+ + \text{CO}_3^{2-}$

Кислые и основные соли при диссоциации выделяют ионы металлов, остаток кислоты или основания. Например:



11.6. Теория сильных электролитов. Ионная сила

В водных растворах сильные электролиты полностью диссоциируют, поэтому число ионов в них больше, чем в растворах слабых электролитов той же концентрации. И если в растворах слабых электролитов концентрация ионов мала, расстояние между ними велико и взаимодействие между ионами

незначительно, то в не очень разбавленных растворах сильных электролитов среднее расстояние между ионами вследствие значительной концентрации сравнительно мало. Между ними возникает электростатическое взаимодействие, которое приводит к тому, что катионы и анионы испытывают взаимное притяжение, а ионы одного знака заряда отталкиваются друг от друга. Благодаря притяжению каждый ион как бы окружен шарообразным роем противоположно заряженных ионов, получившим название «ионной атмосферы», в то время как ионы одноименного знака располагаются дальше (рис. 4.13).

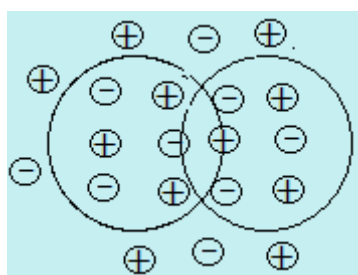


Рис.4.13. Модель
«ионной атмосферы»

При этом ионы сольватируются (гидратируются), что также отражается на их свойствах и свойствах растворителя. Впервые понятие «ионная атмосфера» предложено Дебаем и Хюккелем. *Ионные атмосферы обладают следующими характерными особенностями:*

- в их состав входят катионы и анионы, однако преобладают ионы, противоположные по знаку заряду центрального иона;
- суммарный заряд ионной атмосферы равен по величине заряду центрального иона и противоположен ему по знаку;
- все ионы в растворе равноправны, поэтому каждый из них является центральным ионом и одновременно входит в состав ионной атмосферы другого иона;
- за счет теплового движения ионы, входящие в состав ионной атмосферы, постоянно меняются местами с ионами, находящимися за ее пределами, т.е. ионная атмосфера носит динамический характер.

Для оценки состояния ионов в растворе пользуются активностью – условной (эффективной) концентрацией ионов, в соответствии с которой они действуют в химических процессах. Формальное представление об эффективной концентрации – активности ввел Льюис (1907), чтобы можно бы-

ло пользоваться простыми соотношениями идеальных растворов для описания поведения реальных растворов.

Активность иона a (моль/л) связана с его молярной концентрацией в растворе (C_m) соотношением: $a = f \cdot C_m$, где f - коэффициент активности иона (безразмерная величина). Коэффициенты активности ионов зависят от состава и концентрации раствора, заряда и природы иона и других условий. Ионная сила раствора (I) равна полусумме произведений молярных концентраций (C_m) каждого иона на квадрат его заряда (Z):

$$I = 0,5 (C_1 Z_1^2 + C_2 Z_2^2 + \dots + C_n Z_n^2) = 0,5 \sum C_i Z_i^2, \quad (i = \text{от } 1 \text{ до } n)$$

12. ИОННО-ОБМЕННЫЕ РЕАКЦИИ. ДИССОЦИАЦИЯ ВОДЫ.

ГИДРОЛИЗ СОЛЕЙ

В разбавленных растворах электролитов (кислот, оснований, солей) между ионами могут протекать химические реакции, не сопровождающиеся изменениями степеней окисления. Реагирующими частицами в них являются ионы (точнее сольватированные или гидратированные ионы).

12.1. Реакции ионного обмена

Реакции, осуществляющиеся в результате обмена ионами между электролитами, называются ионообменными (или реакциями ионного обмена). Отличительной чертой реакций ионного обмена (РИО) является сохранение элементами их степеней окисления - реакции протекают без изменения заряда простых и сложных ионов.

Ионно-обменные реакции протекают практически необратимо, если образуются малорастворимые вещества (они выпадают в осадок), легколетучие вещества (они выделяются в виде газа) или малодиссоциирующие вещества – слабые электролиты (в том числе вода), комплексные соединения.

Ионообменные реакции записывают обычно с помощью молекулярного, полного ионного и краткого ионного уравнений.

Например, молекулярное уравнение $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2 + 2\text{HI} = \text{PbI}_2\downarrow + 2\text{HNO}_3$;

ионное уравнение $\text{Pb}^{2+} + 2\text{NO}_3^- + 2\text{H}^+ + 2\text{I}^- = \text{PbI}_2\downarrow + 2\text{H}^+ + 2\text{NO}_3^-$;

сокращенное ионное уравнение $\text{Pb}^{2+} + 2\text{I}^- = \text{PbI}_2\downarrow$.

1. Для растворов электролитов характерно протекание реакций, в ходе которых происходит простой обмен ионами. Прежде всего, это реакции взаимодействия сильных кислот с сильными основаниями (реакции нейтрализации): 1) $\text{HCl} + \text{NaOH} = \text{NaCl} + \text{H}_2\text{O}$,

2) $\text{HNO}_3 + \text{Ba}(\text{OH})_2 = \text{Ba}(\text{NO}_3)_2 + 2\text{H}_2\text{O}$.

В этих реакциях некоторые ионы совершенно не изменяются. Например, в первой реакции это ионы Cl^- и Na^+ . Действительно, в растворе HCl , NaOH и NaCl – сильные электролиты, то есть существуют в виде ионов:



Сокращая одинаковые ионы слева и справа, получаем ионную реакцию нейтрализации сильной кислоты сильным основанием: $\text{H}^+ + \text{OH}^- = \text{H}_2\text{O}$.

Движущей силой этой реакции является образование слабодиссоциирующей молекулы H_2O . Реакция необратимая.

Например: $\text{KOH} + \text{HCl} = \text{KCl} + \text{H}_2\text{O}$ в молекулярном виде

$\text{K}^+ + \text{OH}^- + \text{H}^+ + \text{Cl}^- = \text{K}^+ + \text{Cl}^- + \text{H}_2\text{O}$ в ионном виде

$\text{OH}^- + \text{H}^+ = \text{H}_2\text{O}$ в сокращенном ионном виде

2. Другие обменные реакции также сопровождаются образованием слабых электролитов – слабодиссоциирующих осадков и молекул (что и является движущей силой этих реакций). Реакция необратимая:

$\text{BaCl}_2 + \text{H}_2\text{SO}_4 = \downarrow \text{BaSO}_4 + 2\text{HCl}$ $\text{Ba}(\text{OH})_2 + \text{K}_2\text{SO}_4 = \downarrow \text{BaSO}_4 + 2\text{KOH}$

$\text{Na}_2\text{SO}_4 + \text{Ba}(\text{NO}_3)_2 = 2\text{NaNO}_3 + \text{BaSO}_4\downarrow$

$\text{Ba}^{2+} + \text{SO}_4^{2-} = \text{BaSO}_4\downarrow$

Аналогично протекают реакции

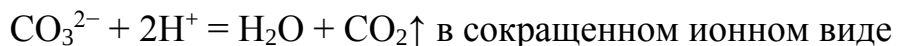
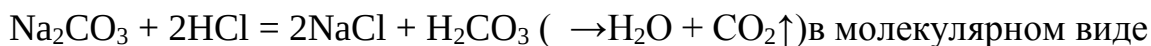
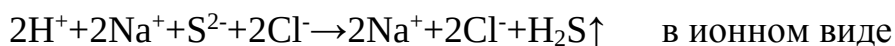
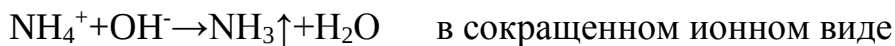
$\text{KCl} + \text{AgNO}_3 \rightarrow \text{AgCl}\downarrow + \text{KNO}_3$ в молекулярном виде

$\text{K}^+ + \text{Cl}^- + \text{Ag}^+ + \text{NO}_3^- \rightarrow \text{AgCl}\downarrow + \text{K}^+ + \text{NO}_3^-$ в ионном виде

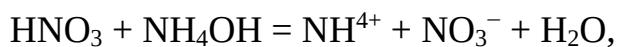
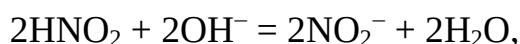
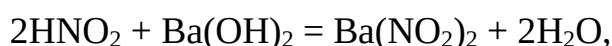
$\text{Cl}^- + \text{Ag}^+ \rightarrow \text{AgCl}\downarrow$ в сокращенном ионном виде

Например: выпадает осадок белого цвета

3. Реакции, протекающие с выделением газообразных веществ. Взаимодействием хлорида аммония с раствором едкого калия выделяется газ аммиак(запах). Реакция необратимая. Например:



Если хотя бы один из реагентов – слабая кислота или слабое основание:

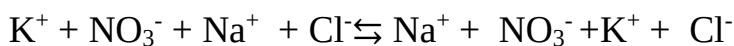
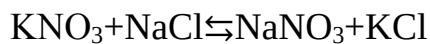


равновесия:

$$K = \frac{[\text{NO}_2^-]}{[\text{HNO}_2] \cdot [\text{OH}^-]} \quad K = \frac{[\text{NH}_4^+]}{[\text{NH}_4\text{OH}] \cdot [\text{H}^+]},$$

в которых, кроме образования воды, играет роль диссоциация слабодиссоциирующего соединения (HNO_2 и NH_4OH – в приведенных примерах).

4. Обратимые реакции в растворах электролитов. Если к раствору KNO_3 добавить в эквимольном количестве раствор NaCl , то идет обратимая реакция:



Так, в реакции все четыре соли являются сильными электролитами, они распадаются на ионы в равной степени, в растворе наблюдается равновесие. В

растворе присутствуют только свободные ионы. Если такой раствор попробовать выпарить, то можно получить смесь всех четырех солей.

5. Реакции, протекающие с образованием комплексов. В реакциях, идущих между ионами в основном образуются комплексы. Например, если к раствору нитрата ртути добавить иодид калия, сначала образуется осадок красного цвета: $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2 + 2\text{KI} \rightarrow \text{HgI}_2 \downarrow + 2\text{KNO}_3$

При последующем добавлении KI осадок растворяется, образуется комплексная соль: $\text{HgI}_2 + 2\text{KI} \rightarrow \text{K}_2[\text{HgI}_4]$

1.2. Электролитическая диссоциация воды. Водородный показатель.

Понятие об индикаторах

Вода служит не только наиболее распространенным растворителем для многих электролитов, но и сама является идеальным амфолитом.

Изучение тщательно очищенной от посторонних примесей воды показало, что она обладает определенной, хотя и незначительной электрической проводимостью, заметно возрастающей с повышением температуры.

Так, при 273K удельная электрическая проводимость воды составляет $1,5 \cdot 10^{-8} \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$, при 289K – $6,2 \cdot 10^{-8} \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$.

Наличие электрической проводимости может быть объяснено только тем, что молекулы воды, хотя и в незначительной степени, распадаются на ионы, т.е. вода является слабым электролитом. Процесс диссоциации воды может быть записан с учетом электростатического взаимодействия полярных молекул (самоионизации), в ходе которого образуются ионы гидроксония и гидроксид-ионы: $2\text{H}_2\text{O} \leftrightarrow \text{H}_3\text{O}^+ + \text{OH}^-$

или в упрощенной форме: $\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{H}^+ + \text{OH}^-$

К её диссоциации можно применить закон действующих масс: При столь малой константе диссоциации (K_d) концентрация воды остается практически неизменной и равной $[\text{H}_2\text{O}] = 1000/18 = 55,6$ моль/л.

Выражение для константы электролитической диссоциации воды (при 25°C):

$$K_{\text{дис}} = \frac{[H^+] \cdot [OH^-]}{[H_2O]}$$

имеет значение в стандартных условиях – $1,8 \times 10^{-16}$, т.е. вода диссоциирована в очень малой степени.

Из выражения для K_d определяют произведение двух постоянных при данной температуре величин: $K_d \cdot [H_2O] = [H^+][OH^-] = 1,8 \cdot 10^{-16} \cdot 55,6 = 10^{-14}$.

Произведение $[H^+][OH^-]$ называется **ионным произведением воды** (обозначается: K_B или K_w): $K_B = [H^+][OH^-]$. Это величина постоянная при данной температуре. Так при 25°C , ионное произведение воды $K_B = [H^+][OH^-] = 10^{-14}$.

Таким образом, для воды, разбавленных водных растворов кислот, щелочей, солей и др. соединений ионное произведение воды практически постоянная величина и зависит только от температуры. Константа равновесия K_B увеличивается с ростом температуры.

Температура, $^\circ\text{C}$	0	25	100
K_B	$0,113 \cdot 10^{-14}$	10^{-14}	$55 \cdot 10^{-14}$

Так как в воде концентрации гидратированных ионов равны, то $[H^+] = [OH^-] = \sqrt{K_B} = 10^{-7}$ моль/л.

Растворы, в которых концентрация ионов водорода равна концентрации гидроксид-ионов, называют нейтральными. Т.о. в чистой воде и нейтральных растворах при 25°C : $[H^+] = [OH^-] = 10^{-7}$ моль/л.

При добавлении кислоты концентрация ионов водорода увеличивается и соответственно уменьшается концентрация гидроксид-ионов. При добавлении щелочи наблюдается обратная картина.

Таким образом, концентрация ионов водорода в растворе может служить мерой кислотности или щелочности среды.

В кислых растворах $[H^+] > 10^{-7}$, в щелочных $[H^+] < 10^{-7}$. Вводится значение десятичного логарифма концентрации водородных ионов с обратным знаком, которое называют **водородным показателем pH**: $pH = -\lg[H^+]$

Тогда для нейтральной среды $pH = 7$, $pH = -\lg 10^{-7} = 7$;

для кислых растворов $pH < 7$, а для щелочных $pH > 7$.

Аналогичным образом реакция среды может быть охарактеризована так называемым гидроксильным показателем: $pOH = -\lg[OH^-]$

Для воды $pH = pOH = 7$, а изменение pOH в кислых и щелочных растворах противоположно изменению pH . Прологарифмировав ионное произведение воды, получим $\lg[H^+] + \lg[OH^-] = -14$

Взяв логарифмы со знаком «-», получим соотношение $pH + pOH = 14$, Водородный показатель удобно представить в виде шкалы (рис. 4.14).

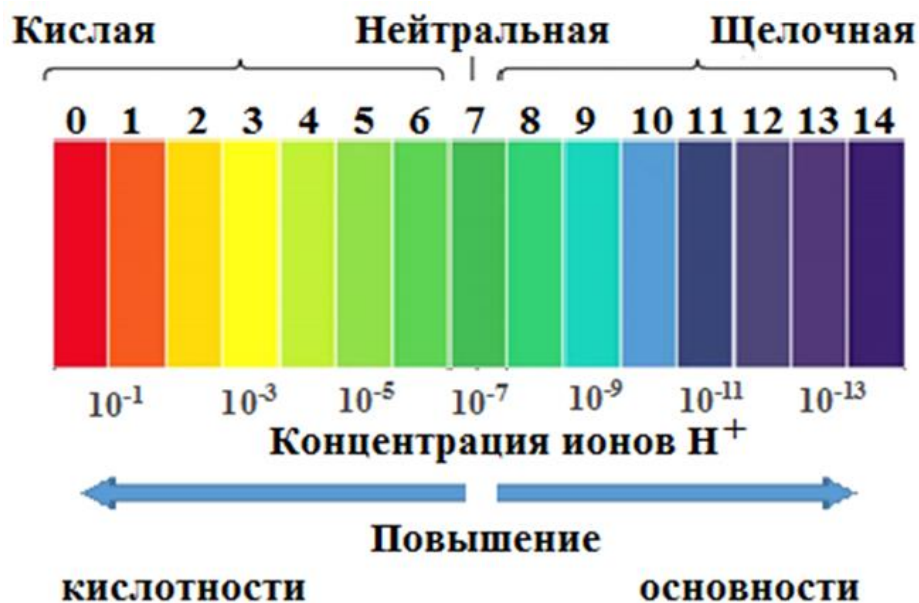


Рис. 4.14. Шкала водородного показателя

Понятие об индикаторах

Индикаторы – вещества, меняющие свою окраску в определенной области значений pH раствора.

Индикаторами могут быть слабые органические кислоты $HInd$ и основания $IndOH$, молекулы и ионы которых имеют разную окраску. Будучи введенными в исследуемый раствор, индикаторы диссоциируют по одному из следующих механизмов: $HInd \rightarrow H^+ + Ind^-$ (а) $IndOH \rightarrow Ind^+ + OH^-$ (б). Так как процесс диссоциации слабых электролитов обратим, положение равновесия в схемах (а) и (б) зависит от кислотности исследуемого раствора.

В кислых растворах индикаторы, представляющие собой слабые кислоты, в соответствии с принципом Ле-Шателье находятся преимущественно в виде

молекул и окраска раствора соответствует молекулярной форме индикатора HInd.

Индикаторы, являющиеся слабыми основаниями, в растворах кислот, напротив, будут находиться в своей ионной форме Ind⁺, которая обуславливает окраску раствора.

К числу индикаторов, представляющих собой слабые органические кислоты, принадлежат лакмус, фенолфталеин, феноловый красный, ализариновый желтый. К индикаторам, представляющим слабые основания, относятся, например, метиловый оранжевый, метиловый красный. Выбор того или иного индикатора определяется интервалом pH, в котором необходимо поддерживать кислотность исследуемого раствора.

12.3. Гидролиз солей. Степень гидролиза

Наряду с электролитической диссоциацией и гидратацией (процесс взаимодействия ионов с молекулами воды за счет донорно-акцепторных связей, как правило, с образованием гидратированных ионов) имеется еще реакция гидролиза («разложения» водой).

Гидролиз – это обменное взаимодействие ионов соли с молекулами воды, в результате которого смещается равновесие электролитической диссоциации воды $\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{OH}^-$.

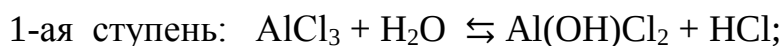
В результате большинство солей имеют кислую или щелочную среду.

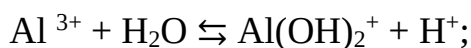
Различают следующие виды гидролиза солей:

1. Гидролиз соли слабого основания и сильной кислоты проходит по катиону, при этом может образоваться слабое основание или основная соль, если катион имеет заряд больше единицы.

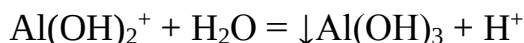
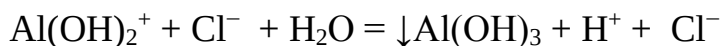
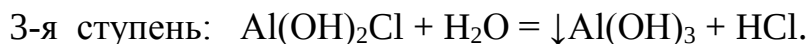
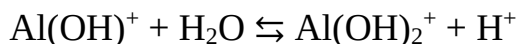
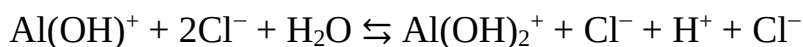
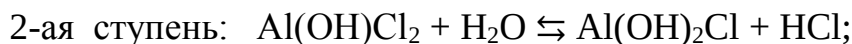
В этом случае в растворе увеличивается концентрация H⁺ ([H⁺] > [OH⁻]) и pH раствора уменьшится (среда кислая, pH < 7):

Пример 1: гидролиз AlCl₃



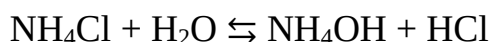


основная соль

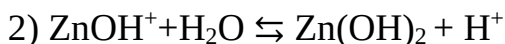
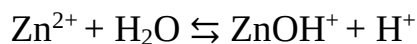
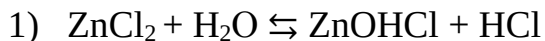


Гидролиз данной соли проходит в три ступени, так как заряд катиона равен трем.

Пример 2: Гидролиз NH_4Cl



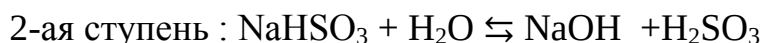
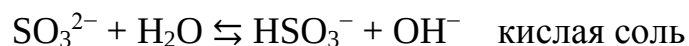
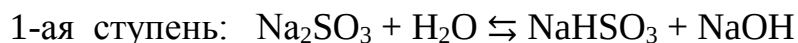
Пример 3: Гидролиз ZnCl_2

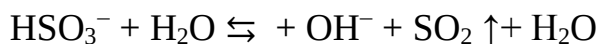


2. Гидролиз соли слабой кислоты и сильного основания проходит по аниону, при этом может образоваться слабая кислота или кислая соль (если заряд аниона больше единицы).

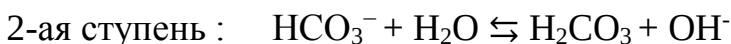
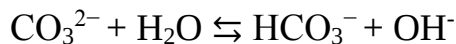
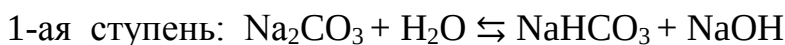
Раствор приобретает щелочную реакцию, вследствие наличия в нем свободных гидроксильных ионов OH^- в концентрации, более высокой, чем ионов H^+ [OH^-] > [H^+]. pH раствора увеличивается (среда щелочная, $\text{pH} > 7$):

Пример 1: гидролиз Na_2SO_3



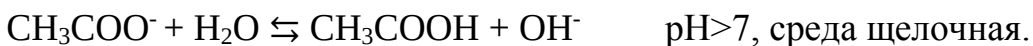
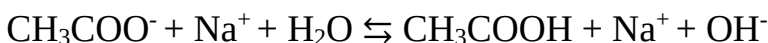
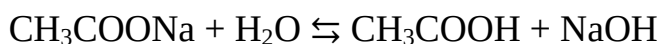


Пример 2: гидролиз Na_2CO_3



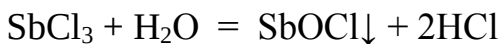
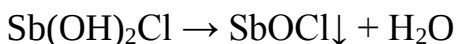
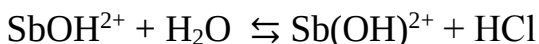
Гидролиз соли протекает в две ступени (т. к. заряд аниона равен двум)
 $\text{pH} > 7$, среда щелочная.

Пример 3: гидролиз CH_3COONa



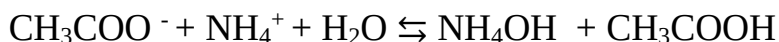
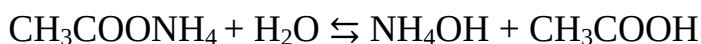
Обычно гидролиз соли, если он происходит по многозарядному иону – катиону или аниону – не идет дальше первой ступени, так как степень гидролиза по второй ступени значительно меньше, чем по первой. Исключением являются соли, образующие трудно растворимые или сильно летучие промежуточные или конечные соединения.

Например, в приведенном ниже примере гидролиз трехвалентного катиона идет до второй ступени вследствие образования малорастворимой оксосоли: $\text{Sb}^{3+} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{SbOH}^{2+} + \text{HCl}$



3. Гидролиз соли слабого основания и слабой кислоты обычно проходит нацело с образованием слабой кислоты и слабого основания; **Гидролиз проходит по аниону и по катиону.** Раствор приобретает слабокислую, если кислота сильнее основания или слабощелочную, если основание сильнее кислоты, реакцию. pH раствора при этом незначительно отличается от 7 ($\text{pH} \approx 7$):

Пример 1: гидролиз $\text{CH}_3\text{COONH}_4$



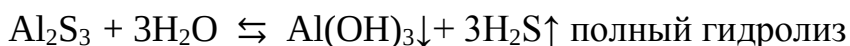
$\text{pH} \approx 7$, среда нейтральная.

Пример 2: Гидролиз $\text{Al}_2(\text{SO}_3)_3$



Реакция в этом случае идет до конца, так как при гидролизе катиона образуется H^+ , при гидролизе аниона – OH^- , далее происходит образование из них H_2O (с выделением энергии), что и смещает равновесие гидролиза вправо.

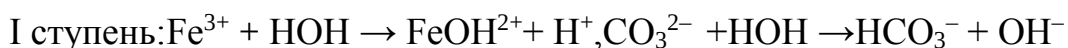
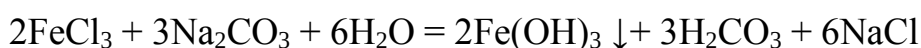
Пример 3. Гидролиз Al_2S_3



4. Гидролиз соли сильного основания и сильной кислоты не протекает: $\text{Na}_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{O} \neq$.

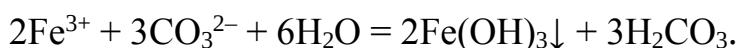
Соли такого типа гидролизу не подвергаются, а растворы практически нейтральные ($\text{pH} \approx 7$).

Совместный гидролиз двух солей. Что же происходит при сливании растворов двух солей, одна из которых образована слабым основанием и сильной кислотой, а другая сильным основанием и слабой кислотой. Например, при сливании растворов FeCl_3 и Na_2CO_3 :

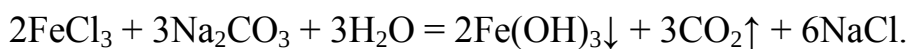
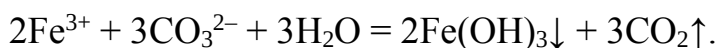


и т.д. по ступеням, как в случае соли, образованной слабой многоосновной кислотой и слабым многокислотным основанием.

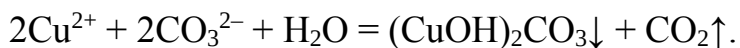
Образующиеся ионы H^+ и OH^- будут нейтрализовать друг друга на каждой ступени гидролиза, связываясь в молекулы слабого электролита воды, гидролиз обоих ионов усиливается, что приводит к протеканию всех ступеней гидролиза и образованию конечных продуктов $\text{Fe}(\text{OH})_3$ и H_2CO_3 . Суммарное ионно-молекулярное уравнение:



С учетом разложения H_2CO_3 на H_2O и CO_2 , окончательные уравнения (суммарное ионно-молекулярное и молекулярное) будут иметь вид:



В подобных случаях в осадок выпадает наименее растворимый из возможных продуктов гидролиза. Так, растворимость карбоната гидроксомеди $(\text{CuOH})_2\text{CO}_3$ меньше, чем гидроксида меди $\text{Cu}(\text{OH})_2$. Поэтому при сливании растворов CuSO_4 и Na_2CO_3 конечным продуктом гидролиза является именно $(\text{CuOH})_2\text{CO}_3$:



Вывод: если в растворе присутствуют две соли, одна из которых гидролизуется по аниону, другая по катиону, то гидролиз обеих солей усиливается, протекает необратимо с образованием конечных продуктов (слабого основания и слабой кислоты). Растворы таких солей имеют среду, близкую к нейтральной ($\text{pH} \approx 7$).

Количественно реакция гидролиза характеризуется показателем глубины протекания процесса гидролиза - степенью гидролиза h и константой гидролиза $K_{\text{Г}}$.

Степень гидролиза представляет отношение концентрации гидролизованных молекул к общей концентрации вещества. Степень гидролиза зависит от температуры и концентрации веществ.

$$\eta = \frac{\text{число гидролизированных молекул}}{\text{число молекул соли}}$$

Константа равновесия реакции гидролиза называется константой гидролиза. Она связана со степенью гидролиза следующим уравнением:

$$K_{\text{Г}} = \frac{\eta^2}{(1-\eta)} \cdot C_0 \qquad K_{\text{Г}} = \eta^2 C_0 \qquad \eta = \sqrt{\frac{K_{\text{Г}}}{C}}$$

Константа гидролиза связана с ионным произведением воды через константы диссоциации слабых электролитов.

Количественные характеристики гидролиза. Гидролиз, как и диссоциацию, можно охарактеризовать степенью α_r (доля гидролизированных единиц) и константой K_r . При этом K_r можно выразить через K_b и K_d слабой кислоты ($K_{d.к}$) или основания ($K_{d.осн}$). Например, для гидролиза

по аниону: $A^- + H_2O \rightleftharpoons HA + OH^-$,

$$K_r = \frac{[HA] \cdot [OH^-]}{[A^-]} \cdot \frac{[H^+]}{[H^+]} = \frac{K_b}{K_{d.кис}}$$

для катиона: $K_r = \frac{K_b}{K_{d.осн}}$

Таким образом, для определения константы гидролиза соли, полученной слабой кислотой и слабым основанием, ионное произведение воды разделить на константу гидролиза основания или кислоты. Чем слабее кислота или основание, образующие соль, тем сильнее гидролиз.

Произведение растворимости

В случае равновесия в растворе малорастворимого (или практически нерастворимого вещества) выражение для константы равновесия в насыщенном растворе можно записать с использованием равновесных концентраций.

Например, для равновесия в насыщенном растворе хлорида серебра

$$AgCl_{кр} + (n+m)H_2O \rightleftharpoons [Ag(H_2O)_n]^+ + [Cl(H_2O)_m]^-$$

или в упрощенной форме $AgCl_{кр} \rightleftharpoons Ag^+ + Cl^-$.

Так как растворимость малорастворимых веществ постоянна при данной температуре, то ее вносят в значение константы и концентрацию твердых веществ не учитывают при записи закона действующих масс. Выражение для константы равновесия данной реакции запишется так: $E_p(AgCl) = [Ag^+] \cdot [Cl^-]$.

Таким образом, в насыщенном растворе электролита произведение концентраций его ионов есть величина постоянная при данной температуре, ее называют произведением растворимости и чаще обозначают буквами E_p :

$$E_p(AgCl) = [Ag^+] \cdot [Cl^-]$$

Например, для реакции $Ca(OH)_2 \rightleftharpoons Ca^{2+} + 2OH^-$ $PP = [Ca^{2+}] \cdot [OH^-]^2$.

Значения произведений растворимости малорастворимых веществ являются справочными величинами. Зная произведение растворимости, легко рассчитать концентрацию вещества в насыщенном растворе, т. е. растворимость.

Если при проведении химической реакции в растворе появляются ионы, входящие в состав малорастворимого вещества, то, зная произведение растворимости этого вещества, легко определить, выпадет ли оно в осадок.

Например, для реакции $\text{AgCl}_{\text{кр}} + (n+m)\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons [\text{Ag}(\text{H}_2\text{O})_n]^+ + [\text{Cl}(\text{H}_2\text{O})_m]^-$, если $[\text{Ag}^+][\text{Cl}^-] > E_p(\text{AgCl})$, то вещество выпадет в осадок; если $[\text{Ag}^+][\text{Cl}^-] < E_p(\text{AgCl})$, то вещество не выпадет в осадок.

Контрольные вопросы:

1. Какие вещества относятся к электролитам? Примеры сильных и слабых электролитов.
2. Что называется электролитической диссоциацией? Основные положения теории электролитической диссоциации
3. Что такое степень и константа электролитической диссоциации?
Её количественное выражение. От чего она зависит?
4. Напишите уравнение электролитической диссоциации растворимых веществ: сульфата цинка, гидросульфата кальция, гидроксонитрата Fe(III), азотной кислоты, гидроксида стронция.
5. Растворы электролитов. Сильные и слабые электролиты
6. Закон Оствальда

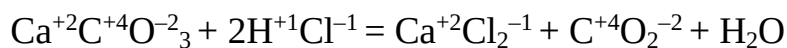
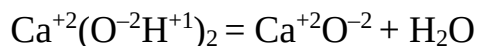
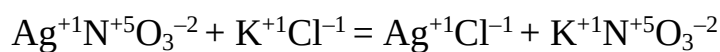
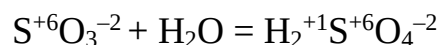
ГЛАВА V. ОКИСЛИТЕЛЬНО-ВОССТАНОВИТЕЛЬНЫ РЕАКЦИИ

13. ОКИСЛИТЕЛЬНО-ВОССТАНОВИТЕЛЬНЫ РЕАКЦИИ

Химические реакции можно разделить на два вида. Реакции первого типа идут без изменения степени окисления элементов в соединениях: реакции

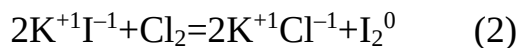
нейтрализации, замещения, некоторые реакции присоединения и разложения.

Например: $\text{H}^{+1}\text{Cl}^{-1} + \text{Li}^{+1}\text{O}^{-2}\text{H}^{+1} = \text{Li}^{+1}\text{Cl}^{-1} + \text{H}_2\text{O}$



В этих реакциях степень окисления элементов до после реакции не изменяется.

В реакциях второго типа степень окисления атомов элементов изменяется в результате реакции. Например: $\text{Fe}_2^{+3}\text{O}_3^{-2} + 3\text{C}^0 = 2\text{Fe}^0 + 3\text{C}^{+2}\text{O}^{-2}$ (1)



В первой реакции железо и углерод, во второй йод и хлор изменяют свою степень окисления.

В данных реакциях, как правило, *реакциях с переносом электрона*, одни реагенты теряют, а другие приобретают электроны, меняя степень окисления.



13.1. Степень окисления элемента

Степень окисления – это условный заряд атома в молекуле, вычисленный из предположения, что молекула состоит из ионов и в целом электронной-тральна. Степень окисления элемента в составе молекулы вещества или иона определяется как число электронов, смещенных от атома данного элемента (положительная степень окисления) или к атому данного элемента (отрицательная степень окисления). Для вычисления степени окисления элемента в соединении следует исходить из следующих положений (правил):

1. **Степень окисления элементов в простых веществах**, в металлах в элементном состоянии, в соединениях с неполярными связями равны нулю, поскольку электроотрицательность атомов одинаковых элементов в простом веществе одинакова и в случае образования молекул простых веществ общие электронные пары расположены симметрично относительно ядер ато-

мов. Примерами таких соединений являются N_2^0 , H_2^0 , Cl_2^0 , I_2^0 , O_2^0 , Mg^0 , Fe^0 , Zn^0 и т.д.

2. Атомы металлов в химических соединениях имеют положительную степень окисления. а) Степень окисления щелочных металлов – (+1);

б) щелочноземельные металлы второй группы обеих подгрупп (за исключением Hg) – (+2); ртуть может проявлять степени окисления (+1) и (+2);

3. Водород во всех соединениях (кроме гидридов металлов) имеет степень окисления (+1). В гидридах металлов (например, NaH) степень окисления водорода равна (–1).

4. Степень окисления кислорода во всех соединениях равна (–2). за исключением пероксидов и фторида кислорода. В пероксидах (H_2O_2 , CaO_2 и т.д.), содержащих группу –O–O–, степень окисления кислорода равна (– 1), во фториде (OF_2) – (+2), надпероксидов элементов (KO_2 , NaO_2 и т.д.), в которых его степень окисления равна $-\frac{1}{2}$,

5. Сумма степеней окисления всех атомов в молекуле равна нулю.

В некоторых случаях степень окисления элемента численно совпадает с валентностью (V) элемента в данном соединении, как, например, в $HClO_4$.

Высшая положительная степень окисления атома элемента равна номеру группы, в которой находится данный элемент в периодической системе. Это следует из того, что атом может отдать (полностью или частично) только свои валентные электроны. Например, для элементов III периода она равна: Na^+ , Mg^{+2} , Al^{+3} , Si^{+4} , P^{+5} , S^{+6} , Cl^{+7} . Исключение составляют фтор, кислород, гелий, неон, аргон, а также элементы подгруппы кобальта и никеля: их высшая степень окисления выражается числом, значение которого ниже, чем номер группы, к которой они относятся. У элементов подгруппы меди, наоборот, высшая степень окисления больше единицы, хотя они и относятся к I группе.

Низшая отрицательная степень окисления атома элемента равна 8 минус номеру группы и не может быть по абсолютной величине больше четырех. Это связано с тем, что атом может принимать электроны (полностью или ча-

стично) только на валентные подуровни, стремясь дополнить свою электронную конфигурацию до конфигурации благородного газа. *Низшая степень* окисления для неметаллов определяется количеством электронов, не достигающих до устойчивого состояния атома ns^2np^6 и равна $(N-8)$, где N – номер группы периодической системы, в которой элемент находится. Например, для неметаллов III периода она равна: Si^{-4} , P^{-3} , S^{-2} , Cl^{-} . Низшая степень окисления для металлов – это с.о. = 0, которую они проявляют в простых веществах.

13.2. Окислительно-восстановительные реакции.

Окислители и восстановители

Окислительно-восстановительными называются реакции, в которых происходит изменение степеней окисления атомов элементов, входящих в состав реагирующих соединений, при этом электроны от одних атомов, молекул или ионов переходят к другим. При этом выделяют два сопряженных процесса: **окисление и восстановление**.

Окисление – реакция, отвечающая потере (отдаче) электронов атомами элемента. Например, в реакции $2H_2S^{-2} + 3O_2^0 = 2S^{+4}O_2^{-2} + 2H_2O$ (1) процесс окисления $S^{-2} - 6\bar{e} = S^{+4}$.

Восстановление – реакция, сопровождающаяся присоединением (взятием) электронов атомами этого элемента; в указанной выше реакции процесс восстановления $O_2^0 + 2\bar{e} = 2O^{-2}$.

Элементы, вступающие в процесс окисления и восстановления, называются окислителями и восстановителями. *Окислительно-восстановительные свойства элементов зависят от их положения в периодической системе элементов Д. И. Менделеева и от их степени окисления в составе веществ.*

В подгруппах периодической системы Д. И. Менделеева с повышением порядкового номера элемента, т.е. сверху вниз, возрастают восстановительные свойства простых веществ, а окислительные – убывают.

В периодах системы Д. И. Менделеева с повышением порядкового номера элемента восстановительные свойства простых веществ понижаются, а окислительные возрастают и становятся максимальными у галогенов.

Окислитель – вещество (молекула, атом или ион), которое присоединяет электроны (восстанавливается) и понижает свою степень окисления.

Восстановитель – вещество (молекула, атом или ион), которое отдает электроны (окисляется) и повышает свою степень окисления.

Например, в реакции (1) H_2S – восстановитель, O_2 – окислитель.

Наиболее часто применяемые восстановители и окислители приведены в табл. 5.1.

Таблица 5.1.

Важнейшие восстановители и окислители

Восстановители	Окислители
металлы, водород, уголь	галогены
оксид углерода (II) CO	оксид марганца (VII) - Mn_2O_7
сероводород H_2S	оксид марганца (IV) - MnO_2
сульфид натрия Na_2S	перманганат калия - KMnO_4
оксид серы (IV) - SO_2	манганат калия - K_2MnO_4
аммиак NH_3	оксид хрома (VI) - CrO_3
тиосульфат натрия - $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$	хромат калия - K_2CrO_4
иодоводородная кислота - HI	дихромат калия - $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$
бромоводородная кислота - HBr соляная кислота – HCl хлорид олова (II) - SnCl_2 сульфат железа (II) - FeSO_4 сульфат марганца (II) - MnSO_4 сульфат хрома (III) - $\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3$ азотистая кислота - HNO_2 гидразин N_2H_4 оксид азота (II) NO фосфористая кислота - H_3PO_3	азотная кислота - HNO_3 кислород - O_2 озон - O_3 пероксид водорода - H_2O_2 серная кислота - H_2SO_4 (конц.) селеновая кислота - H_2SeO_4 оксид меди (II) - CuO оксид серебра (I) - Ag_2O оксид свинца (IV) - PbO_2 ионы благородных металлов (Ag^+ ,

Восстановители	Окислители
сернистая кислота - H_2SO_3 и ее соли ортомышьяковистая кислота - H_3AsO_3 гексацианоферрат (II) калия - $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$	Au^{3+} и др.) висмутат натрия - NaBiO_3 персульфат аммония - $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ гексацианоферрат (III) калия – $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ хлорид железа (III) – FeCl_3 гипохлориты, хлораты, перхлораты царская водка смесь концентрированных азотной и плавиковой кислот

В окислительно-восстановительных реакциях число электронов, отдаваемых восстановителем, равно числу электронов, присоединяемых окислителем.

Элементы, находящиеся в высшей степени окисления, могут только восстанавливаться, так как их атомы способны только принимать электроны. Напротив, элементы, находящиеся в низшей степени окисления, могут только окисляться, поскольку их атомы способны только отдавать электроны. Вещества, содержащие элементы в промежуточных степенях окисления, обладают окислительно-восстановительной двойственностью. Такие вещества способны и принимать, и отдавать электроны в зависимости от партнера, с которым они взаимодействуют, и от условий реакции.

Степень окисления неметаллов может быть и положительная и отрицательная. Например, определить степень окисления атома азота в следующих соединениях NH_3 , N_2H_4 , NH_2OH , N_2 , N_2O , NO , NaNO_2 , KNO_3 .

Обозначив степень окисления атома азота X , зная что степень окисления натрия (+1) калия (+1) водорода (+1) и кислорода (–2):

Молекула азота N_2 $X=0$ Аммиак NH_3 $X+1(+1)3=0$ $X= -3$

Нитрозил N_2H_4 $2X+(+1)4=0$ $X= -2$

NH_4OH $X+(+1)4+(-2)1+(+1)=0$ $X= -3$

Оксид азота (II) NO $X+(-2)=0$ $X=+2$

Оксид азота (I) N_2O $2X+(-2)=0$ $X=+1$

Нитрат натрия NaNO_3 $+1+X+(-2)3=5$

Нитрат калия KNO_3 $+1 + X(-2) \cdot 3 = 0$ $X = +5$

Атом элемента имеющий высшую степень окисления проявляет только свойства окислителя. Например: $\text{K}_2\text{Cr}_2^{+6}\text{O}_7$, Cr^{+6}O_3 , $\text{K}_2\text{Mn}^{+6}\text{O}_4$, Pb^{+4}O_2 , HN^{+5}O_3 , $\text{H}_2\text{S}^{+6}\text{O}_4$, $\text{KCl}^{+7}\text{O}_4$, их называют типичные окислители.

Атом элемента имеющий наименьшую степень окисления, проявляет только восстановительные свойства. Например: N^{-3}H_3 , HI^{-1} , H_2S^{-2} , P^{-3}H_3 , их называют типичными восстановителями.

В окислительно-восстановительных реакциях число электронов принятых окислителем, должно быть равно числу электронов отданных восстановителем

Элементы 1 основной группы Периодической системы - щелочные металлы – являются восстановителями, а элементы 7 основной подгруппы – галогены – окислителями. Фтор является самым сильным окислителем.

13.3. Способы уравнивания окислительно-восстановительных реакций

В настоящее время используются следующие способы составления окислительно-восстановительных реакций :

1. метод электронного баланса;
2. метод ионно-электронный (полуреакций);
3. метод Гарсия;
4. метод Геращенко – молекулы – ионы – электрон.

Рассмотрим один из них.

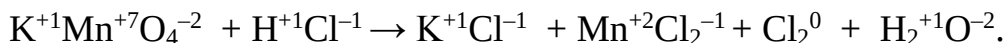
Метод электронного баланса

Электронный баланс – метод нахождения коэффициентов в уравнениях окислительно-восстановительных реакций, в котором рассматривается обмен электронами между атомами элементов, изменяющих свою степень окисления.

Уравнение составляется в несколько стадий.

1. Записывают схему реакции: $\text{KMnO}_4 + \text{HCl} \rightarrow \text{KCl} + \text{MnCl}_2 + \text{Cl}_2 + \text{H}_2\text{O}$.

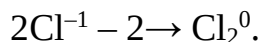
2. Определяют степени окисления всех элементов:



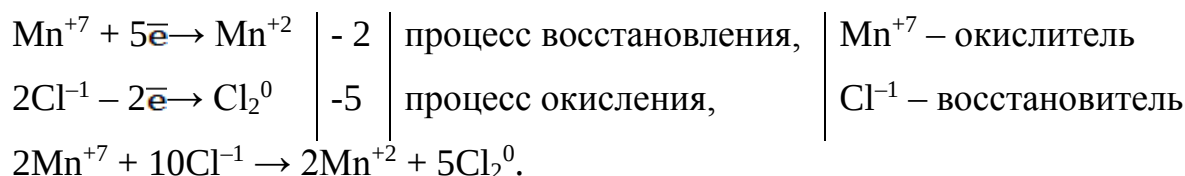
3. Выделяют элементы, изменяющие степени окисления:



4. Определяют число электронов, приобретенных окислителем и отдаваемых восстановителем: $\text{Mn}^{+7} + 5 \rightarrow \text{Mn}^{+2}$,



5. Уравнивают число приобретенных и отдаваемых электронов, устанавливая тем самым коэффициенты для соединений, в которых присутствуют элементы, изменяющие степень окисления:

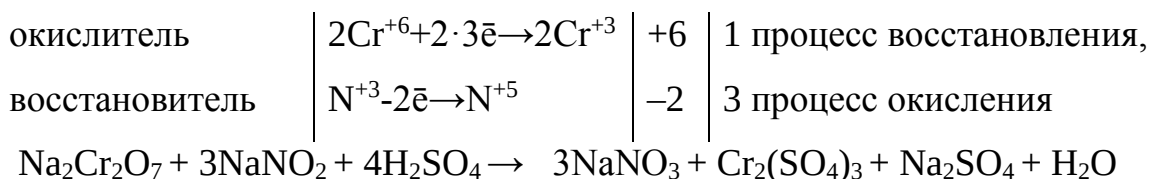
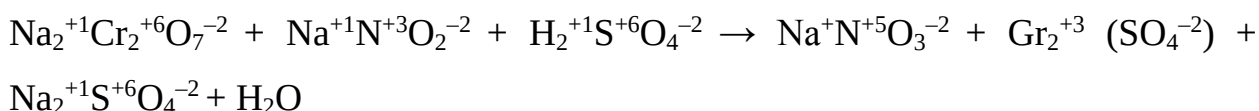


6. Подбирают коэффициенты для всех остальных участников реакции в следующей последовательности: металлы, неметаллы, кислород, водород:



Пример 2. $\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 + \text{NaNO}_2 + \text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow \text{NaNO}_3 + \text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3 + \text{Na}_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{O}$

Указать степень окисления всех элементов



Уравняем все атомы



Ионно-электронный метод (полуреакций)

Уравнивание ОВР основано на записи полуреакций окисления и восстановления. При составлении молекулярного уравнения сначала:

- 1) записывается молекулярное уравнение;
 - 2) записывается ионное уравнение;
 - 3) записывается ионное сокращенное уравнение;
 - 4) уравниваются ионы и атомы: а) число атомов металлов;
б) число кислотных остатков; в) число атомов кислорода.
- Алгоритм метода: 1. найти атомы, у которых изменяется СО, и составить схему полуреакций окисления и восстановления с участием этих атомов;
2. уравнивать каждую полуреакцию, добиваясь:
 - а) материального баланса (равенства числа атомов каждого элемента в правой и левой частях уравнения)
 - б) баланса по зарядам (равенства суммарных зарядов в правой и левой частях уравнения реакции). Для этого к левой части полуреакции добавляют или вычитают из неё необходимое количество электронов;
 3. умножить каждую полуреакцию на коэффициенты:
 - а) учитывающие стехиометрию реагирующих (образующихся) молекул (численное отношение между атомами в полуреакциях должно соответствовать стехиометрии молекул)
 - б) для достижения электронного баланса: сумма отданных электронов должна быть равна сумме принятых электронов;
 4. сложить полуреакции (при этом $\Sigma e = 0$);
 5. проверить материальный баланс.

Пример. $\text{MnS} + \text{O}_2 = \text{Mn}_3\text{O}_4 + \text{SO}_2$

1) $\text{Mn}^{+2} - 2/3 \bar{e} \rightarrow \text{Mn}^{+8/3}$ (умножить на 3, т.к. образуется молекула Mn_3O_4)

$\text{S}^{-2} - 6\bar{e} \rightarrow \text{S}^{+4}$ (умножить на 3, т.к. число атомов Mn и S в MnS равны)

$\text{O}^0 + 2\bar{e} \rightarrow \text{O}^{-2}$ (умножить на 2, т.к. образуется молекула O_2)

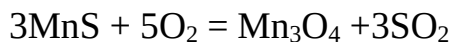
2) $3\text{Mn}^{+2} - 2\bar{e} \rightarrow 3\text{Mn}^{+8/3}$ (умножить на 1 полуреакции окисления)

$3\text{S}^{-2} - 18\bar{e} \rightarrow 3\text{S}^{+4}$

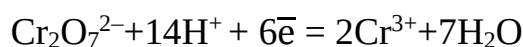
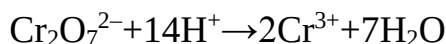
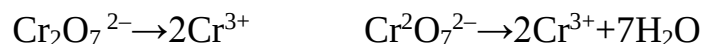
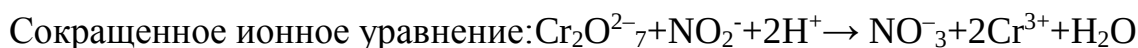
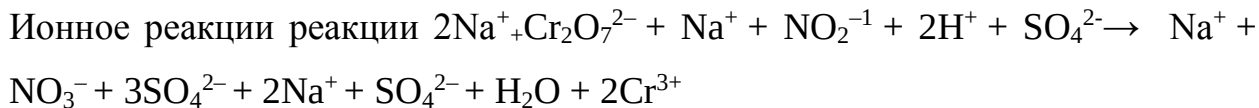
$\text{O}_2^0 + 4e \rightarrow 2\text{O}^{-2}$ (умножить на 5 полуреакции восстановления)

3) $(3\text{Mn}^{+2} + 3\text{S}^{-2}) - 20\bar{e} = 3\text{Mn}^{+8/3} + 3\text{S}^{+4}$ (сложить полуреакции)

$$5\text{O}_2^0 + 20 = 10\text{O}^{-2}$$

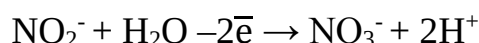
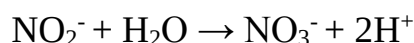


Пример 2. Молекулярное уравнение реакции:

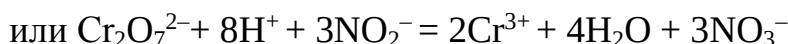


Окислитель $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} + 14\text{H}^+ + 6\bar{e} = 2\text{Cr}^{3+} + 7\text{H}_2\text{O}$ процесс восстановления

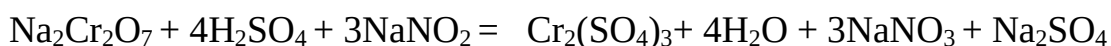
Восстановитель $\text{NO}_2^- \rightarrow \text{NO}_3^-$



Восстановитель $\text{NO}_2^- + \text{H}_2\text{O} - 2\bar{e} \rightarrow \text{NO}_3^- + 2\text{H}^+$ процесс окисления



В результате



Метод Гарсия

Метод Гарсия нравится своей простотой. Определить степень окисления элементов в соединениях иногда бывает затруднительно, элементы могут иметь переменную степень окисления в одной реакции. Такие реакции очень тяжело и сложно уравнивать вышеуказанными методами: электронного баланса и методом полуреакций, а иногда и невозможно уравнивать. В данном методе не определяется степень окисления участвующих в реакции веществ, не составляется ионное уравнение реакции.

Сущность метода Гарсия: 1. скелетное уравнение, показывающее набор веществ, вступающих в реакцию и получающихся в результате ее, условно разбивается на схемы двух полуреакций. Но это немного не те полуреакции, что используются в электронно-ионном методе;

2. в схему одной полуреакции входят формулы соединений, которые содержат атомы одинаковых элементов (за исключением кислорода и водорода). Формулы остальных соединений составляют схему второй полуреакции. В схему второй полуреакции при необходимости можно включать формулы некоторых веществ из первой полуреакции;

3. число атомов элементов в полуреакциях уравнивают, складывают соответственно левые и правые части схем полуреакций и получают суммарное уравнение реакции. Здесь явная аналогия с методом полуреакций. Но есть серьезные отличия в процедуре уравнивания;

4. процедура уравнивания имеет свои особенности: а) сначала уравнивают число атомов всех элементов за исключением кислорода и водорода;

б) уравнивают левые и правые части по числу атомов водорода, добавляя в левую или правую части схем полуреакций формулы воды; если при этом нарушается 4а пункт, то количество атомов металлов и кислотных остатков повторно уравнивают;

в) уравнивают число атомов кислорода, добавляя в ту или иную часть полуреакций "атомарный" кислород (О). "Атомарный" кислород не имеет ничего общего с реальной химической частицей – О – атомарным кислородом, который может образовываться в момент выделения кислорода при его получении, а также может существовать при температуре диссоциации молекулы на атомы. Атомарный кислород чрезвычайно химически активен. "Атомарный" же кислород – это условность, это гипотетическая частица, добавляемая в левую или правую части схемы полуреакции для достижения баланса по кислороду;

г) подбираются соответствующие множители для полуреакций по числу кислорода; и количество написанных атомарных кислородов являются не-

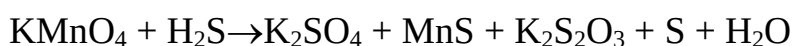
обходимыми коэффициентами. Если атомарный кислород добавлен в сторону исходных веществ реакции, то исходное вещество является восстановителем, а процесс – окислением. Если в сторону полученных продуктов, то исходное вещество является окислителем, а процесс – восстановлением. Процессы окисления и восстановления пишут вместе, умножив количество написанных атомарных кислородов. При этом процесс окисления умножают на количество атомарных кислородов, написанных в процессе восстановления и процесс восстановления умножают на количество атомарных кислородов, написанных в процессе окисления. В результате получается полное молекулярное уравнение;

д) при сложении соответствующих частей схем полуреакций "атомарный" кислород сокращается.

5. вместо "атомарного" кислорода можно пользоваться другими "атомарными" элементами;

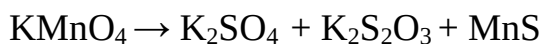
6. у ионных реакций своя особенность: вслед за уравниванием всех элементов, кроме кислорода и водорода, нужно уравнивать заряды. В кислой среде баланс зарядов регулируется добавлением ионов водорода, в щелочной – гидроксид-ионами. Испытаем метод Гарсия на конкретных примерах.

Пример. Методом Гарсия расставьте коэффициенты в схеме:



Решение. 1.2. Составляем уравнение кислородного баланса.

1.2.1. Записать продукты, получаемые из перманганата калия:



В составе продуктов реакции участвует сера.

1.2.2. В левую часть записать второе вещество:



1.2.3. Уравнивать число атомов металлов, участвующих в реакции.

1.2.3.а. Для приравнивания одного атома калия в левой части и 4 атомов справа, ставить 4 перед молекулой перманганата калия.



1.2.3.б. 4 атома марганца слева, справа 1, уравниваем.

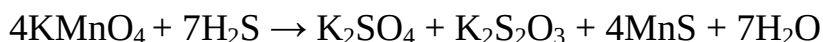


1.2.4. Уравниваются атомы серы.

1.2.4.б. Для уравнивания 1 атома серы слева с 7 атомами серы справа, перед молекулой H_2S ставим 7:



1.2.5. Поставив перед молекулой воды 7, уравниваем число атомов водорода:



1.2.6. Уравниваем число атомов кислорода.

1.2.6.а. Слева 16 атомов кислорода, справа 14. Для уравнивания справа записываем 2 атома кислорода и в результате уравнение уравнено.



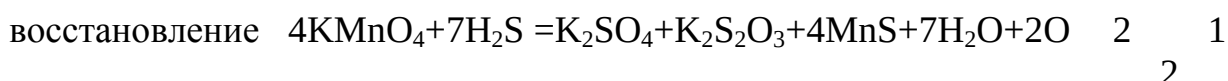
Следовательно, это процесс восстановления, KMnO_4 окислитель.

1.2.7. Запишем вещества, получаемые из второго вещества: $\text{H}_2\text{S} \rightarrow \text{S} + \text{H}_2\text{O}$

Здесь число атомов серы и водорода равно слева и справа.

1.2.8. Записав для уравнивания 1 атомарный кислород слева, уравнение уравнивается: $\text{H}_2\text{S} + \text{O} = \text{S} + \text{H}_2\text{O}$

1.3 Следовательно, эти окислительные и восстановительные процессы записывают друг под другом:

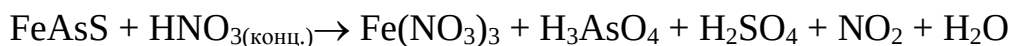


1.4. Умножив окислительный процесс на 2 и восстановительный на 1, записываем совместно. В результате получаем полное молекулярное уравнение:

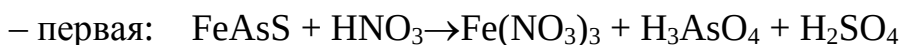


1.5. Число атомов до и после реакции равно.

Пример 2. Расставьте коэффициенты в схеме окислительно-восстановительного процесса:



Решение. Составим схемы полуреакций:



(в схему первой полуреакции вошли FeAsS и продукты его превращения; в ее левую часть добавлена формула HNO_3 , поскольку Fe в правой части входит в состав $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$).

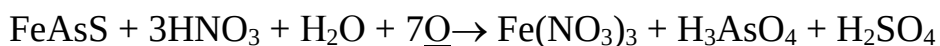
– вторая: $\text{HNO}_3 \rightarrow \text{NO}_2 + \text{H}_2\text{O}$

(вторую полуреакцию составляют HNO_3 , NO_2 , H_2O). Как видим, HNO_3 вошла в обе полуреакции – это тот случай, о котором мы предупреждали ранее.

В обеих частях первой полуреакции содержится по одному атому железа, мышьяка и серы, поэтому их число уравнивать не требуется. Однако, чтобы уравнивать число атомов азота, в левой части перед формулой HNO_3 ставим коэффициент 3. Теперь в левую часть первой полуреакции необходимо записать формулу воды – в этом случае мы получаем равенство по числу атомов водорода: $\text{FeAsS} + 3\text{HNO}_3 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Fe}(\text{NO}_3)_3 + \text{H}_3\text{AsO}_4 + \text{H}_2\text{SO}_4$

Подсчитаем теперь количество атомов кислорода в обеих частях последней схемы.

В левой части – 10 атомов, в правой – 17. Для баланса по кислороду необходимо в левую часть добавить $7\underline{\text{O}}$:



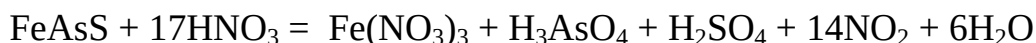
Аналогично, для достижения баланса по кислороду во второй полуреакции в ее правую часть необходимо добавить один $\underline{\text{O}}$:



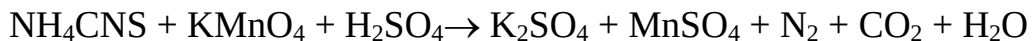
Как видно из двух последних уравнений, «атомарный» кислород $\underline{\text{O}}$ оказывается в разных частях полуреакций и в разных количествах. Чтобы при сложении он сократился, надо вторую полуреакцию умножить на множитель 7:



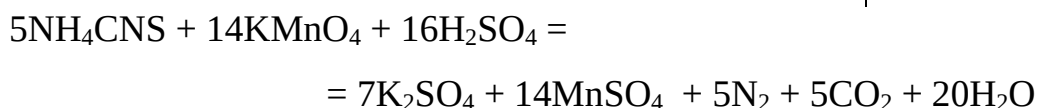
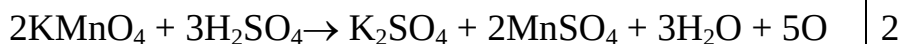
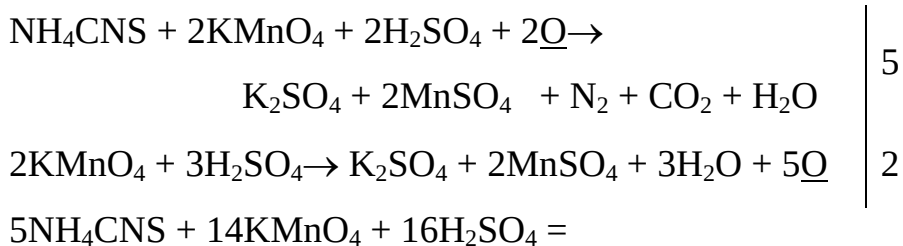
Суммируем соответственно левые и правые части полуреакций с учетом соответствующих множителей, проводим необходимое сокращение и получаем конечное уравнение реакции.



Пример 3. Расставьте коэффициенты с использованием метода Гарсия:



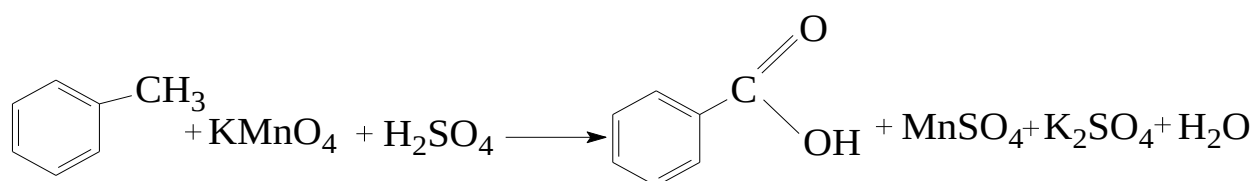
Решение. Схемы полуреакций:



Метод Геращенко

В некоторых окислительно-восстановительных реакциях в составе одной молекулы несколько атомов одного элемента могут иметь различные степени окисления. Примерами таких веществ служат органические вещества. Для подбора коэффициентов в окислительно-восстановительных реакциях, протекающих с участием таких соединений, И.И. Геращенко предлагает следующий метод. Согласно метода, не просто отдельные атомы, вся молекула рассматривается как «окислитель» или «восстановитель», и для написания полного уравнения записывается его молекулярное уравнение и определяется степень окисления элементов. Если в реакции какой-либо атом элемента в одном соединении имеет различные степени окисления или определить степень окисления тяжело, тогда, не определяя степень окисления атомов, рассматривая молекулу или как «окислитель» или «восстановитель», составляется молекулярный электронный баланс процессов окисления и восстановления. В этом случае сначала уравнивают число атомов, и если не хватает в продуктах реакции или исходных веществах атомов кислорода или водорода, уравнивают, записав их ионы. Затем заряды слева или справа

уравнения уравниваются прибавлением или отнятием с левой стороны(исходные вещества). Прибавляемое или отнимаемое число электронов для окислителя и восстановителя служат коэффициентами. Зная, что число отданных восстановителем электронов должно быть равно числу принятых окислителем электронов, коэффициенты увеличиваем, и записываем совместно. Вычисления проводятся на основе закона сохранения массы. В результате число атомов до и после реакции должно быть равно. Пример: Окисление толуола перманганатом калия в кислой среде. Уравнение реакции:



Определяем степень окисления каждого элемента. В молекуле толуола атом углерода имеет различные степени окисления, поэтому, не определяя их процессы окисления и восстановления, составляем следующим образом:

а) Процесс окисления:

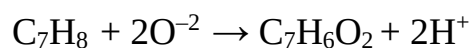
1. Состояние молекулы до и после реакции: $C_7H_8 \rightarrow C_7H_6O_2$

2. Уравниваем число атомов, число атомов углерода до и после одинаковое, равно 7.

3. Число атомов водорода уравниваем, записав ионы водорода H^+



Число атомов кислорода уравниваем, записав ионы кислорода O^{-2}



5. Уравниваем заряды слева и справа уравнения, записав электроны в левой части. $C_7H_8 + 2O^{-2} - 6e^- \rightarrow C_7H_6O_2 + 2H^+$ и соблюдаем равенство.

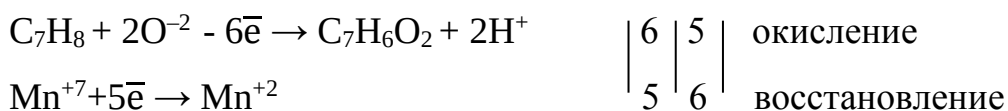
б) Процесс восстановления:

1. Число атомов марганца в реакции до и после равны $Mn^{+7} \rightarrow Mn^{+2}$.

2. Прибавив 5 электронов в левой части, уравниваем заряды

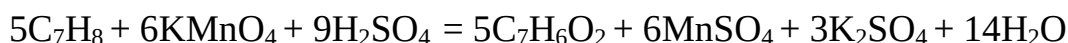


Записываем процессы окисления восстановления последовательно.



4. Умножив окислительный процесс на пять, восстановительный процесс на 6, уравниваем $5\text{C}_7\text{H}_8 + 10\text{O}^{-2} + 6\text{Mn}^{+7} = 5\text{C}_7\text{H}_6\text{O}_2 + 10\text{H}^+ + 6\text{Mn}^{+2}$

Составляем полное молекулярное уравнение реакции



13.4. Типы окислительно-восстановительных реакции

Различают несколько типов окислительно-восстановительных реакций:

1. Межмолекулярные окислительно-восстановительные реакции, при которых изменяются степени окисления атомов элементов, входящих в состав разных веществ.

2. Внутримолекулярные окислительно-восстановительные реакции, при которых степень окисления изменяют атомы разных элементов одного и того же вещества. По такому механизму протекают реакции термического разложения соединений. $\text{Pb}(\text{N}^{+5}\text{O}^{-2}_3)_2 \rightarrow \text{PbO} + \text{N}^{+4}\text{O}_2 + \text{O}_2^0$

Например, в реакции изменяет степень окисления азот ($\text{N}^{+5} \rightarrow \text{N}^{+4}$) и атом кислорода ($\text{O}^{-2} \rightarrow \text{O}_2^0$), находящиеся внутри молекулы $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$.

Восстановитель $2\text{N}^{+5} \rightarrow 2\text{N}^{+4} \Delta\omega = -2$ процесс окисления.

Окислитель $2\text{O}^{-2} \rightarrow \text{O}_2^0 \Delta\omega = +4$ процесс восстановления,

Составляем уравнение реакции: $2\text{Pb}(\text{NO}_3)_2 = 2\text{PbO} + 4\text{NO} + \text{O}_2$

3. Реакции самоокисления-самовосстановления (диспропорционирования, дисмутации). В этом случае степень окисления одного и того же элемента и повышается, и понижается. Реакции диспропорционирования характерны для соединений или элементов веществ, соответствующих одной из промежуточных степеней окисления элемента.

а) Разложение бертолетовой соли: $\text{KClO}_3 = \text{KCl}^{-1} + \text{KClO}_4$

Здесь: $\text{Cl}^{+5} \rightarrow \text{Cl}^{-1}$ окислитель (процесс восстановления),

$\text{Cl}^{+5} \rightarrow \text{Cl}^{+7}$ восстановитель (процесс окисления).

б) $\text{CaH}_2^{-1} + \text{H}_2^{+1}\text{O} = \text{Ca}(\text{OH})_2 + \text{H}_2\text{O}$. Здесь: H^{-1} —восстановитель, H^{+1} —окислитель.

4. Внутримолекулярные реакции окисления-восстановления (контр-диспропорционирования, коммутации), в которых происходит выравнивание степеней окисления атомов одного и того же элемента (то есть обратные ранее рассмотренным), например: $\text{N}^{-3}\text{H}_4\text{N}^{+3}\text{O}_2 \rightarrow \text{N}_2^0 + 2\text{H}_2\text{O}$.

$2\text{N}^{-3} - 6\bar{e} \rightarrow \text{N}_2^0$ (процесс окисления, восстановитель),

$2\text{N}^{+3} + 6\bar{e} \rightarrow \text{N}_2^0$ (процесс восстановления, окислитель).

Окислительно-восстановительная реакция может идти в различных условиях, в кислой ($\text{pH} < 7$), нейтральной ($\text{pH} = 7$), или щелочной ($\text{pH} > 7$) средах. В результате могут получаться разные продукты реакции. Среда раствора влияет на изменение степени окисления элементов (рис.5.1.).

Например: ион MnO_4^- в кислой среде изменяется до Mn^{2+} , в нейтральной среде до MnO_2 и в щелочной среде до иона MnO_4^{2-} , эти изменения можно представить следующим образом:

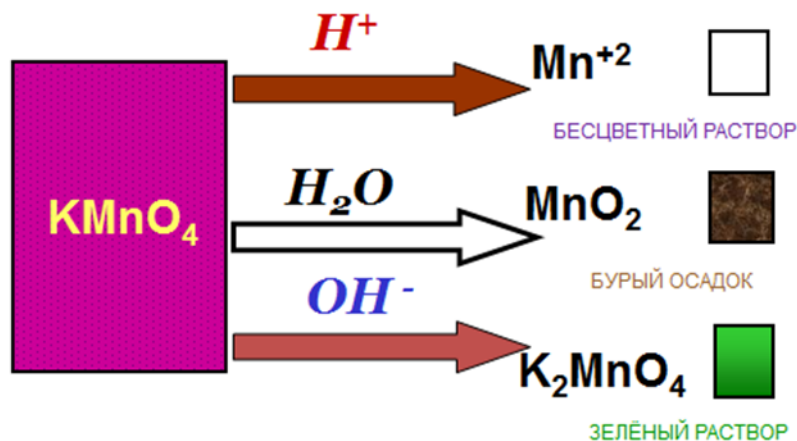
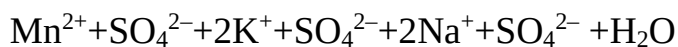


Рис.5.1.Влияние среды на протекание ОВР

Таким образом : **в кислой среде:** молекулярное уравнение

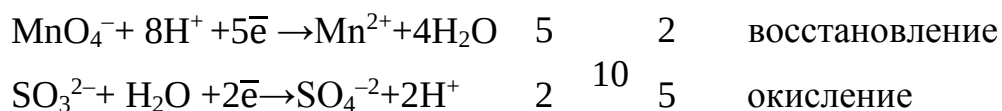


Ионное уравнение: $\text{K}^+ + \text{MnO}_4^- + 2\text{Na}^+ + \text{SO}_3^{2-} + 2\text{H}^+ + \text{SO}_4^{2-} \rightarrow$



Сокращенное ионное уравнение: $\text{MnO}_4^- + \text{SO}_3^{2-} + 2\text{H}^+ \rightarrow \text{Mn}^{2+} + \text{SO}_4^{2-} + \text{H}_2\text{O}$

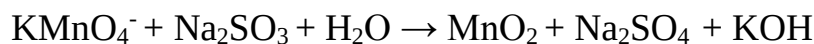
Ионный баланс:



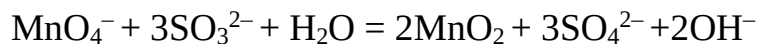
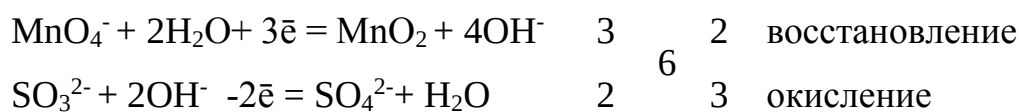
Полное молекулярное уравнение:



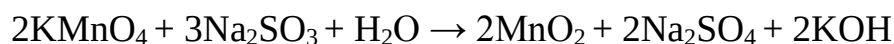
В **нейтральной** среде:



Ионный баланс:



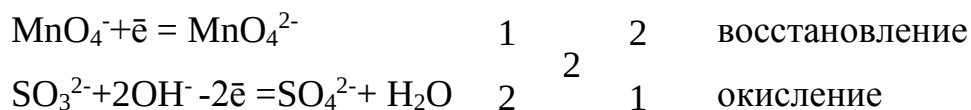
Полное молекулярное уравнение:



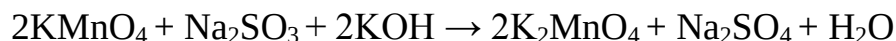
Ионное уравнение:



Ионное уравнение.

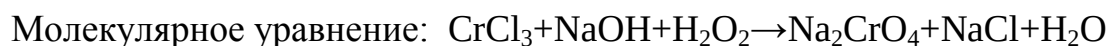


Полное молекулярное уравнение:

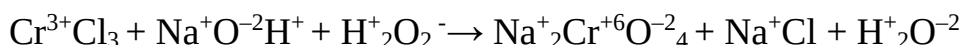


Рассмотрим реакции, идущие в присутствии пероксида водорода.

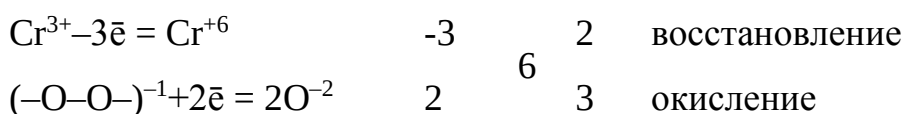
Пероксид водорода может проявлять свойства и окислителя и восстановителя. В нейтральной и щелочной средах – сильный окислитель. **Например,** окисление хлорида хрома в присутствии пероксида водорода в щелочной среде.



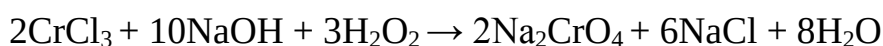
Определяем степени окисления атомов:



Ионный баланс:

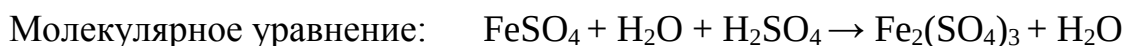


Полное молекулярное уравнение:

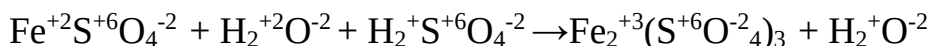


Пероксид водорода в кислой среде может проявлять свойства и окислителя и восстановителя.

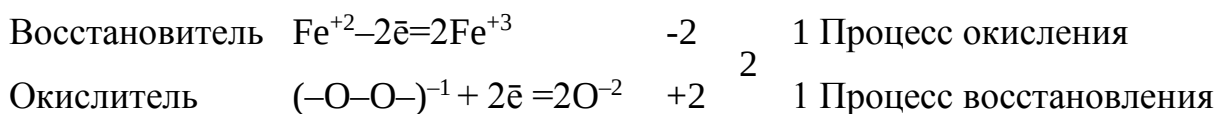
Например, окисление соли сульфата железа (II) FeSO_4 в присутствии пероксида водорода:



Определяем степени окисления атомов:

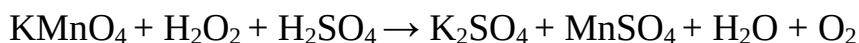


Ионный баланс



В кислой среде пероксид водорода сильный окислитель или с $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_3$ - восстановитель.

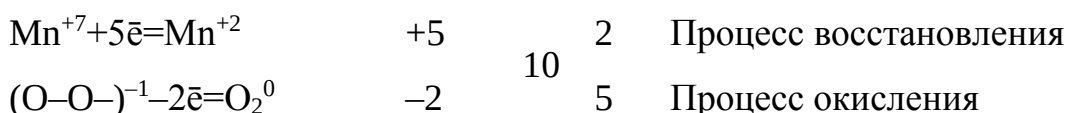
Например: Молекулярное уравнение:



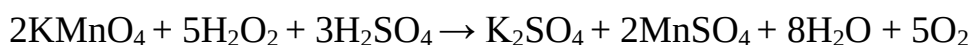
Определяем степени окисления атомов



Ионный баланс:



Полное молекулярное уравнение.



На характер процесса окислительно-восстановительных реакций влияние оказывают природа вступающих веществ в реакцию, катализаторы, и др.

Контрольные вопросы:

1. Какие реакции называются окислительно – восстановительными?
2. Основные понятия: ОВР, окислитель, восстановитель;
3. Дать определение степени окисления. Чем отличается степень окисления от валентности элемента?
4. Направление протекания ОВР.
5. Дать понятия: процесс окисления; процесс восстановления.
6. Привести примеры соединений серы, азота с различной степенью окисления и указать, какие из них могут быть только окислителями, а какие только восстановителями?
7. Типы окислительно-восстановительных реакций.
8. Методы уравнивания окислительно-восстановительных реакций?
9. Составление уравнений ОВР методом электронного баланса.
10. Составление уравнений ОВР методом ионно-электронного баланса.

ГЛАВА VI. МЕТАЛЛЫ. ЭЛЕКТРОХИМИЯ. ТЕОРИЯ ГАЛЬВАНИЧЕСКИХ ЭЛЕМЕНТОВ. КОРРОЗИЯ МЕТАЛЛОВ.

14.МЕТАЛЛЫ. РАСПРОСТРАНЕНИЕ В ПРИРОДЕ И ИХ СПОСОБЫ ПОЛУЧЕНИЯ.

Все простые вещества можно разделить на металлы и неметаллы из-за существенного различия их свойств (табл. 6.1).

Метáллы (от лат. *metallum* — шахта, рудник) — группа элементов, в виде простых веществ, обладающих характерными *металлическими свойствами*, такими, как высокие тепло- и электропроводность, положительный температурный коэффициент сопротивления, высокая пластичность, ковкость и металлический блеск.

Некоторые характерные свойства металлов и неметаллов

Характерные свойства	
металлов	неметаллов
Металлическая связь в кристаллах	Ковалентная связь в большинстве простых веществ
Металлический блеск	Различается окраска
Хорошие теплопроводность и электрическая проводимость	Плохие теплопроводность и электрическая проводимость
Ковкость и пластичность	Хрупкость твердых тел (как правило)
Восстановители	Многие из них окислители
Большинство оксидов – ионные соединения, имеют основной характер и при растворении в воде образуют основные растворы	Большинство оксидов – ковалентные соединения, имеют кислотный характер и при растворении в воде образуют кислотные растворы

Из 118 химических элементов, открытых на данный момент, к металлам часто относят:

- **6 элементов в группе щелочных металлов**-элементы: Li, Na, K, Rb, Cs, Fr;
- **4 в группе щёлочноземельных металлов s-элементы**: Ca, Sr, Ba, Ra;
а также вне определённых групп бериллий и магний;
- **40 в группе переходных металлов - все d элементы**:
 - Sc, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn;
 - Y, Zr, Nb, Mo, Tc, Ru, Rh, Pd, Ag, Cd;
 - La, Hf, Ta, W, Re, Os, Ir, Pt, Au, Hg;
 - Ac, Rf, Db, Sg, Bh, Hs, Mt, Ds, Rg, Cn;
- **7 в группе лёгких металлов**: Al, Ga, In, Sn, Tl, Pb, Bi;
- **7 в группе полуметаллов**: B, Si, Ge, As, Sb, Te, Po;

- **14 в группе лантаноиды + лантан (La) f - элементы:** Ce, Pr, Nd, Pm, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu;

- **14 в группе актиноиды + актиний (Ac) f - элементы:** Th, Pa, U, Np, Pu, Am, Cm, Bk, Cf, Es, Fm, Md, No, Lr. Также металлическими свойствами может обладать водород.

Таким образом, к металлам, возможно, относится 94 элемента из всех открытых; все остальные являются неметаллами. В астрофизике термин «металл» может иметь другое значение и обозначать все химические элементы тяжелее гелия. Кроме того, в физике металлам, как проводникам, противопоставляются полупроводники и диэлектрики.

14.1. Распространение металлов в природе

В древности человеку были известны восемь металлов – медь, золото, серебро, олово, свинец, железо, ртуть и сурьма. К концу XVIII в. их число увеличилось до 20, а в настоящее время производится и используется более 80 металлов.

Распространенность элементов в земной коре различна – от нескольких процентов до миллионных долей. Суммарное содержание десяти наиболее распространенных элементов (кислород – 47,00; кремний – 29,50; алюминий – 8,05; железо – 4,65; кальций – 2,96; натрий – 2,50; калий – 2,50; магний – 1,87; титан – 0,45; водород – 0,15) составляет 99,63 % массы земной коры, а на все остальные элементы приходится только 0,37 % общей массы земли. Представление о распространенности в земной коре некоторых хорошо известных металлов дают значения их кларков, т.е. среднеарифметическое содержание в земной коре, которые приведены ниже (%):

Медь (Cu).....	0,010.....	Олово (Sn).....	$6 \cdot 10^{-4}$
Цинк (Zn).....	0,020.....	Уран (U).....	$5 \cdot 10^{-4}$
Никель (Ni).....	0,018.....	Платина (Pt).....	$2 \cdot 10^{-5}$
Вольфрам (W).....	$7 \cdot 10^{-3}$	Серебро (Ag).....	$4 \cdot 10^{-6}$
Молибден (Mo).....	$1 \cdot 10^{-3}$	Золото (Au).....	$5 \cdot 10^{-6}$
Свинец (Pb).....	$8 \cdot 10^{-4}$	Рений (Re).....	$1 \cdot 10^{-7}$

Наиболее редко в природе встречаются полоний и актиний, кларк которых близок к 10^{-15} %.

Большая часть металлов присутствует в природе в виде руд и соединений. Они образуют оксиды, сульфиды, карбонаты и другие химические соединения. Для получения чистых металлов и дальнейшего их применения необходимо выделить их из руд и провести очистку.

При необходимости проводят легирование и другую обработку металлов. Изучением этого занимается наука металлургия.

Металлургия различает руды чёрных металлов (на основе железа) и цветных (в их состав не входит железо, всего около 70 химических элементов).

Золото, серебро и платина относятся также к *драгоценным (благородным) металлам*. Кроме того, в малых количествах они присутствуют в морской воде и в живых организмах (играя при этом важную роль).

Известно, что организм человека на 3 % состоит из металлов. Больше всего в организме кальция (в костях) и натрия, выступающего в роли электролита в межклеточной жидкости и цитоплазме. Магний накапливается в мышцах и нервной системе, медь — в печени, железо — в крови.

14.2. Физические и химические свойства металлов

14.2.1. Физические свойства металлов

Металлы – простые вещества, обладающие рядом ценных для человека специфических свойств (так называемых металлических свойств).

Для металлов в конденсированном состоянии характерна кристаллическая решётка с металлической связью. Согласно модели «свободного электрона», в узлах кристаллической решётки металла находятся положительные ионы металла, «погружённые» в электронный газ из нелокализованных валентных электронов атомов, участвующих в образовании кристалла. Устойчивость кристалла обеспечивается силами притяжения между положитель-

ными ионами и электронным газом. Именно металлической связью объясняются физические свойства металлов (табл. 6.2., рис.6.1.).

Плотность, твердость, температура плавления металлов изменяются в широком диапазоне и зависят от атомной массы, строения атома и геометрии кристаллической решетки.



Рис.6.1. Общие физические свойства металлов

Для всех металлов (кроме ртути и, условно, франция) характерно твердое агрегатное состояние. **Твердость** их различна и обуславливается прочностью пространственной кристаллической решетки. Наиболее твердые – простые вещества d-элементов VI группы, наименее твердые – простые вещества щелочных металлов. Твердость металлов определяет возможность использования их в качестве конструкционных и инструментальных материалов. Самый твердый – хром (режет стекло); самые мягкие – щелочные металлы – калий, натрий, рубидий и цезий – режутся ножом. Металлы с **плотностью** больше 5 г/см³ относят к тяжелым, меньше 5 г/см³ – к легким металлам. Са-

мый легкий металл – литий (плотность 0,53 г/см³), самый тяжелый – осмий (плотность 22,5 г/см³).

По температуре плавления различают легкоплавкие (< 1000 °С) и тугоплавкие (> 1500 °С); Самая низкая температура плавления у ртути (-39 градусов по Цельсию), самый тугоплавкий металл – вольфрам (температура плавления 3410 градусов по Цельсию.) Энергия атомизации вольфрама составляет 836 кДж/моль, а температура кипения его 5930 градусов.

Таблица 6.2

Физические и механические свойства наиболее распространенных, цветных металлов

Металлы	Атомная масса	Плотность при 20 °С т/м³	Температура, °С		Коэффициент теплопроводности при 20°С, Вт/(м·град)	Удельное электрическое сопротивление при 20 °С, (Ом · см)·10 ⁻⁶	Механические свойства	
			плавления	кипения			предел прочности на растяжение Па	твердость по Бринеллю Па
Тяжелые								
Медь	63,54	8,960	1083	2600	393,56	1,7	215,8	343,4
Никель	58,69	8,900	1455	2730	92,11	6,8	441,5	686,7
Свинец	207,21	11,340	327,4	1740	35,17	20,6	14,7	49,1
Цинк	65,38	7,140	419,5	907	112,23	5,9	127,5	372,8
Легкие								
Алюмини й	26,98	2,670	660,2	2060	221,9	2,7	98,1	264,9
Магний	24,32	1,740	650	1107	159,1	4,4	176,6	245,3
Тугоплавкие								
Вольфра м	183,92	19,350	3377	6000	5,5	5,03	343,4	2943,0
Молибде н	95,95	10,200	2625	4800	5,2	5,17	686,7	1226,3
Титан	47,90	4,540	1800	3400	4,35	0,47	313,9	833,9

Для металлических тел с гладкой поверхностью характерен **металлический блеск** – результат отражения световых лучей. Металлический блеск обусловлен отражением световых лучей от электронного газа, который несколько выходит за границу положительно заряженных ионов. Интенсив-

ность блеска зависит от доли поглощаемого веществом света; чем меньше света поглощает металл, тем ярче его блеск. Серебро и палладий, отличающиеся наиболее интенсивным блеском, используют для изготовления зеркал. В мелкодисперсном состоянии многие металлы (железо, платина и др.) теряют блеск, приобретают черную или серую окраску.

Цвет у большинства металлов примерно одинаковый — светло-серый с голубоватым оттенком. Золото, медь и цезий соответственно жёлтого, красного и светло-жёлтого цвета.

Наличие электронов, которые могут свободно перемещаться по объёму кристалла, обеспечивает высокую **электрическую проводимость и теплопроводность**. Лучшими проводниками электричества являются серебро, медь, золото и алюминий, худшими – свинец и ртуть. Металлы обладают высокой теплопроводностью. Наибольшая теплопроводность - у металлов с наилучшей электрической проводимостью: висмут и ртуть.

Ионы металлов в кристалле могут скользить относительно друг друга. Этим объясняется **ковкость** (способность к расплющиванию – можно ковать листы) и пластичность (способность вытягиваться в проволоку и ленту). Наиболее пластичны золото, серебро и медь; из 1 г золота удастся получить проволоку длиной в 3 км, изготовить «золотую фольгу» толщиной 0,0001 мм. Пластичность зависит и от чистоты металла; так, очень чистый хром весьма пластичен, но, загрязнённый даже незначительными примесями, становится хрупким и более твёрдым.

В технике металлы подразделяют на чёрные, цветные, редкоземельные и драгоценные. К **чёрным** относят железо и его сплавы, к **драгоценным** – золото, серебро, платину и иридий, к **редкоземельным** – скандий, иттрий, рений, осмий, лантаноиды совместно с лантаном. Остальные металлы, включая магний, алюминий, медь и их сплавы, относят к **цветным**. Кроме того, различают металлы щелочные (литий, натрий, калий, рубидий, цезий, франций) и щелочно-земельные (кальций, стронций, барий, радий).

14.2.2. Химические свойства металлов

На внешнем электронном уровне у большинства металлов небольшое количество электронов (1-3), поэтому они в большинстве реакций выступают как восстановители (то есть «отдают» свои электроны).

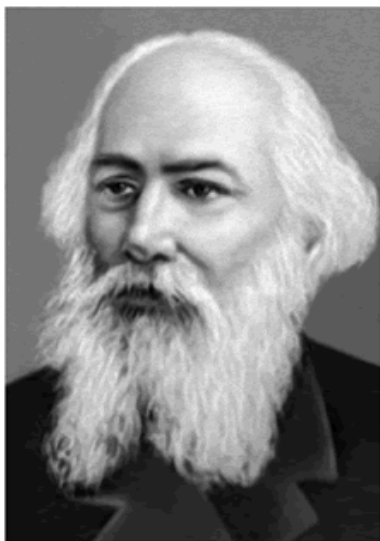
Химическая активность металлов определяется по электрохимическому ряду напряжения.

Электрохимический ряд напряжений металлов																							
Уменьшение восстановительных свойств																							
$-e^-$	Li	K	Ba	Sr	Ca	Na	Mg	Al	Mn	Zn	Cr	Fe	Cd	Co	Ni	Sn	Pb (H ₂)	Cu	Ag	Hg	Pt	Au	
	-3,02	-2,91		-2,84			-2,38		-1,05		-0,74		-0,40		-0,23		-0,13		+0,34	+0,85		+1,50	
		-2,93	-2,89			-2,71		-1,66		-0,76		-0,44		-0,28		-0,14		0,00		+0,80		+1,20	
	+	+	2+	2+	2+	+	2+	3+	2+	2+	3+	2+	2+	2+	2+	2+	2+	+	2+	+	2+	2+	3+
	Li	K	Ba	Sr	Ca	Na	Mg	Al	Mn	Zn	Cr	Fe	Cd	Co	Ni	Sn	Pb (2H)	Cu	Ag	Hg	Pt	Au	
$+e^-$																							
Усиление окислительных свойств																							

Рис. 6.2. Ряд активности металлов Н.Н. Бекетова

Ряд напряжений характеризует сравнительную активность металлов в окислительно-восстановительных реакциях в водных растворах.

Все щелочные металлы в нем стоят значительно левее водорода, причем с увеличением атомного номера (и уменьшением потенциала ионизации) электрохимическая активность металлов увеличивается. Исключение составляет литий.



Николай Николаевич Бекетов (1827-1911)

Расположение его на левом фланге электрохимического ряда напряжений металлов обусловлено исключительно высокой энергией гидратации лития, максимальной среди металлов

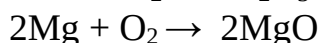
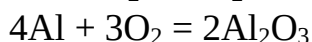
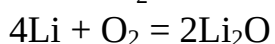
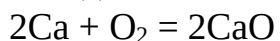
Взаимодействие с простыми веществами

Большинство металлов, кроме золота и платиновых металлов, окисляется кислородом (образуются оксиды, реже пероксиды).

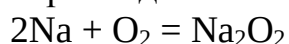
Реакция с серебром происходит при высоких температурах, но оксид серебра (II) практически не образуется, так как он термически неустойчив.

В зависимости от металла на выходе оказаться могут оксиды, пероксиды, надпероксиды :

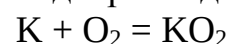
оксид



пероксид



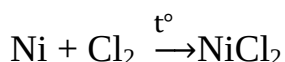
надпероксид



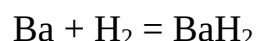
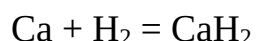
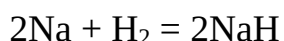
Чтобы получить из пероксида оксид, пероксид восстанавливают металлом: $\text{Na}_2\text{O}_2 + 2\text{Na} = 2\text{Na}_2\text{O}$

Со средними и малоактивными металлами реакция происходит при нагревании: $3\text{Fe} + 2\text{O}_2 = \text{Fe}_3\text{O}_4$ $2\text{Hg} + \text{O}_2 = 2\text{HgO}$ $2\text{Cu} + \text{O}_2 = 2\text{CuO}$

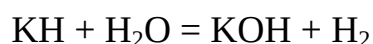
С галогенами: $\text{Mg} + \text{F}_2 = \text{MgF}_2$ $2\text{Fe} + 3\text{Cl}_2 = 2\text{FeCl}_3$ $\text{Zn} + \text{Br}_2 = \text{ZnBr}_2$



Щелочные и щелочноземельные металлы, кроме Be, **реагируют с водородом** (при нагревании), образуя гидриды— твердые кристаллические вещества. В реакциях металл выступает как восстановитель, степень окисления водорода -1 :



Гидриды щелочных и щелочноземельных металлов имеют ионную структуру; водород в них находится в виде отрицательного иона. Указанные гидриды проявляют сильные восстановительные свойства. Так, они бурно реагируют с водой, при этом выделяется свободный водород:



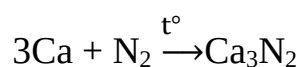
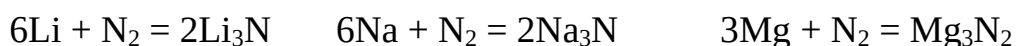
Металлы четвертой и пятой групп периодической системы образуют гидриды, которые лишь при предельном насыщении водородом приближаются к определенному составу, например TiH_2 , VH , ZrH_2 . Металлы восьмой группы, а также металлы подгрупп хрома и марганца растворяют довольно

большие количества водорода, не образуя с ним обычных химических соединений.

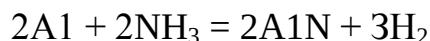
С **углеродом** реагируют только наиболее активные металлы. Карбиды ряда металлов являются твердыми тугоплавкими материалами. При этом образуются ацетилениды или метаниды. Ацетилениды при взаимодействии с водой дают ацетилен, метаниды — метан.



С **азотом** (литий - при комнатной температуре), образуя нитриды:



Нитриды получают также при нагревании металлов в атмосфере аммиака:



Они представляют собой твердые кристаллические вещества с высокой температурой плавления. Все они, за исключением нитридов активных металлов, проявляют огнеупорные свойства.

С **фосфором** образуя фосфиды: $3\text{Ca} + 2\text{P} \xrightarrow{t^\circ} \text{Ca}_3\text{P}_2$

Многие металлы при нагревании **реагируют с серой** (кроме золота и платины, ртуть - при комнатной температуре), образуя сульфиды:



Взаимодействие со сложными веществами

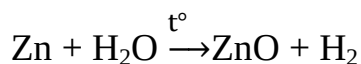
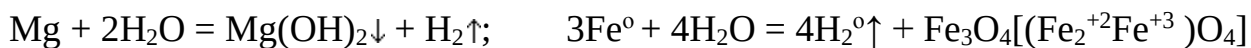
Более разнообразный характер носят реакции металлов со сложными веществами— окислителями.

Важным химическим свойством многих металлов является способность взаимодействовать с водой и водными растворами кислот и щелочей.

Металлы, стоящие в электрохимическом ряду напряжений до магния, активные металлы (щелочные и щёлочноземельные), реагируют **с водой** при комнатной температуре, образуют щёлочи:



Металлы средней активности от магния до свинца - при нагревании реагируют с водой при нагревании с образованием различных продуктов:

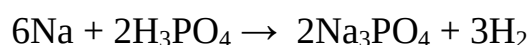
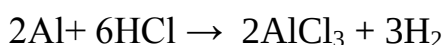
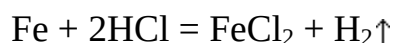
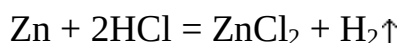


Неактивные металлы (Au, Ag, Pt) с водой — не реагируют.

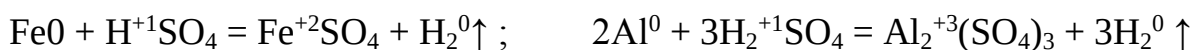
В то же время алюминий практически водород из воды не вытесняет. Это объясняется тем, что поверхность алюминия покрыта очень тонким (0,02—0,1 мк) плотным слоем окиси алюминия Al_2O_3 ; нерастворимая в воде пленка окиси препятствует взаимодействию алюминия с водой.

Характер взаимодействия металла с кислотой зависит от активности металла, от свойств и концентрации кислоты.

С кислотами металлы реагируют с образованием солей. Другие продукты реакции определяются видом кислоты. Металлы, стоящие в ряду напряжений до водорода, реагируют с кислотами "неокислителями" (HCl , разбавленная H_2SO_4 и т. п.). С соляной кислотой различной концентрации металлы, стоящие в ряду электрохимического напряжения до водорода, реагируют с образованием соответствующего хлорида и выделением водорода при обычных условиях:



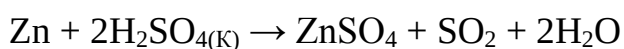
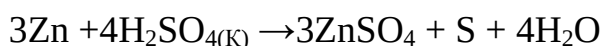
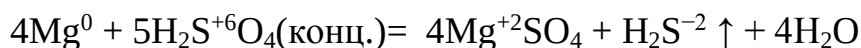
Металлы, стоящие в ряду электрохимического напряжения до водорода, кроме свинца, реагируют и с разбавленной серной кислотой, образуя сульфаты:



С кислотами-"окислителями" (HNO_3 , концентрированная H_2SO_4) реагируют и металлы, стоящие в ряду напряжений после водорода. Продукты реакции зависят от концентрации кислоты и активности металла. При взаимодействии азотной кислоты любой концентрации и концентрированной серной с металлами **водород никогда не выделяется!**

Концентрированная серная кислота не реагирует с Au и Pt, а также пассивирует при обычных условиях Cr, Fe, Co. С остальными металлами реакция протекает с образованием соответствующего сульфата и одного из продуктов восстановления серной кислоты: $S^{+4}O_2$, S^0 , H_2S^{-2}

Например: $Cu^0 + 2H_2S^{+6}O_4(конц.) = Cu^{+2}SO_4 + S^{+4}O_2 \uparrow + 2H_2O$;



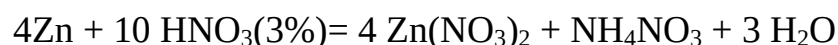
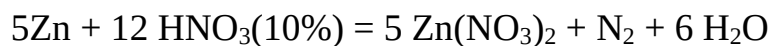
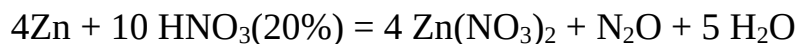
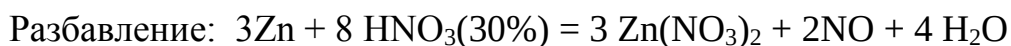
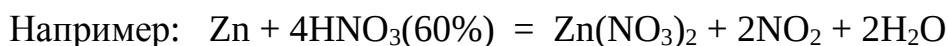
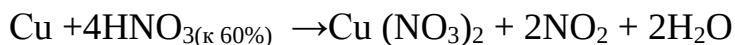
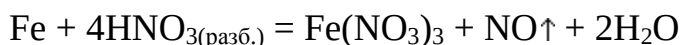
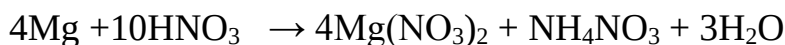
Ещё более сложные закономерности наблюдаются при взаимодействии азотной кислоты с металлами. Продукты восстановления азотной кислоты определяются не только активностью металла, но и концентрацией самой кислоты. Концентрированная азотная кислота не реагирует с Au, Pt, Ir, Ta, Rh. При обычных условиях концентрированная азотная кислота пассивирует Al, Cr, Fe, Co, Ni, но вступает с ними в реакцию при нагревании:



В общем виде взаимодействие HNO_3 с металлами можно представить схемой

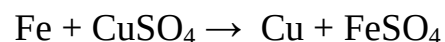
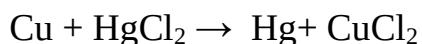


Для азотной кислоты NO_2 (концентрированная, обычно), NO (разбавленная, обычно), N_2O , N_2 , NH_4NO_3 (активные металлы, очень разбавленная кислота):



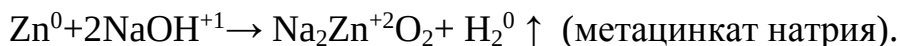
Активные металлы реагируют с некоторыми органическими веществами: $2\text{Na} + 2\text{C}_2\text{H}_4\text{OH} = 2\text{C}_2\text{H}_5\text{ONa} + \text{H}_2\uparrow$

Чем выше в ряду напряжений расположен металл, тем он активнее, тем больше его восстановительная способность. Металлы могут реагировать с водными растворами солей, вытесняя менее активные металлы. Это значит, что каждый металл в ряду напряжений вытесняет (восстанавливает) все последующие за ним металлы из растворов их солей:



Однако это не означает, что вытеснение будет обязательно происходить во всех случаях. Так, например, алюминий вытесняет медь из раствора CuCl_2 , но практически не вытесняет её из раствора CuSO_4 . Это объясняется тем, что хлорид-ионы Cl^- — намного быстрее разрушают поверхностную плёнку на алюминии по сравнению с сульфат-ионами SO_4^{2-} . Амфотерные металлы способны реагировать со щёлочами, например, алюминий растворяется в растворах щёлочей и карбонатов щелочных металлов с образованием алюминатов: $2\text{Al}^0 + 6\text{KOH} + 6\text{H}_2\text{O} = 2\text{K}_3[\text{Al}(\text{OH})_6] + 3\text{H}_2\uparrow$.

При сплавлении со щёлочами образуются метасоединения:



14.3. Способы получения металлов

Многие металлы относятся к числу распространенных элементов. Весовые проценты наиболее распространенных в земной коре элементов: кислород — 47,2; кремний — 27,6; алюминий — 8,8; железо — 5,1; кальций — 3,6; натрий — 2,64; калий — 2,6; магний — 2,1; титан — 0,6.

В природе химические элементы металлы могут находиться как в свободном виде (в виде простого вещества), так и в связанном (входить в состав сложных веществ). В связи с этим различаются способы и методы получения металлов. Химически малоактивные металлы, стоящие в ряду напряжений после водорода (например, медь, ртуть, золото, серебро, платина) встречаются на Земле и в свободном, и в связанном виде. Металлы, стоящие в ряду

напряжений до водорода в природных условиях, как правило, содержатся в связанном виде. Содержащиеся в природе соединения металлов называются иначе минералами. Наиболее распространенными природными соединениями металлов являются оксиды, сульфиды, сульфаты, хлориды, силикаты, карбонаты.

Скопление металлосодержащих минералов, входящих в состав горных и осадочных пород, пригодные для промышленной переработки называются рудами. Если руды содержат соединения двух или нескольких металлов, то они называются полиметаллическими (например, медно-цинковые, свинцово-серебряные и др.)

Если металл в природных условиях находится в свободном виде, то его получение сводится лишь к разделению его с пустой породой. При этом используются известные физические методы разделения смесей.

Наука о промышленных способах получения металлов из руд и соответствующая отрасль промышленности называются **металлургия**.

Суть металлургии – это процесс восстановления металлов. Выбор конкретного способа зависит от активности металла, характера восстановителя, технологической целесообразности, экономических и экологических факторов.

В основе всех методов выделения металлов из природных соединений лежит восстановление их по схеме: $Me^{n+} + n\bar{e} = Me^0$, где n — степень окисления металла в соединении.

Используемые восстановители разнообразны (углерод, окись углерода, активные металлы, водород, электрический ток).

Получение металлов из руд осуществляется следующими методами:

Пирометаллургия — технология, предусматривающая применение высоких температур — восстановление металлов из руд при высоких температурах с помощью углерода C , оксида углерода(II) CO , водорода H_2 , металлов — алюминия Al , магния Mg (рис. 6.3.).

Важным методом пирометаллургии является восстановление оксидов металлов (Fe, Cu, Zn, Co, Ni, Mn, Cr) углеродом или окисью углерода. Этот метод называется иногда *карботермией*.

Например, металлическую медь получить из минерала куприта Cu_2O при нагревании его с углем: $\text{Cu}_2\text{O} + \text{C} = 2\text{Cu} + \text{CO}$.



Рис. 6.3. Цех пирометаллургического производства

Восстановителем здесь является углерод. Восстановление углеродом обычно осуществляется через газовую фазу - окись углерода.



Этот метод широко используют при получении из окисных руд металлов, которые не образуют карбидов или образуют непрочные карбиды (Cu, Cd, Ge, Pb и др.).

Пирометаллургия занимает ведущее место в металлургии, так как карботермия является основным процессом получения чугуна и стали из железных руд.

В частности, выплавка железа (доменный процесс) основана на реакции восстановления Fe_2O_3 окисью углерода: $\text{Fe}_2\text{O}_3 + 3\text{CO} = 2\text{Fe} + 3\text{CO}_2$

Часто применяют восстановление окислов и галогенидов металлов более активными металлами; этот метод называют *металлотермией*. В

качестве восстановителей алюминий, магний, кальций, натрий и другие металлы. Этим методом получают тяжёлые металлы, которые образуют прочные карбиды: уран, титан, ванадий, марганец, хром, вольфрам и др. Например, титан можно получить, восстанавливая хлорид титана магнием:



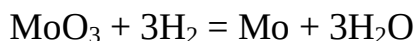
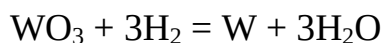
Процесс восстановления металлов (хром, железо, кобальт, никель) с помощью алюминия называют **алюминотермией**. Например, при нагревании полтораоксида хрома с алюминием получается свободный хром:



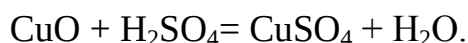
В вакууме при температуре 1100...1200 °C так можно получать и легкие металлы:

$$3\text{CaO} + 2\text{Al} = \text{Al}_2\text{O}_3 + 3\text{Ca} .$$

Водородотермию (восстановитель – водород) используют для получения металлов высокой чистоты: молибден, вольфрам, рений:



Гидрометаллургия — технология, осуществляющая извлечение металлов из руд с помощью водных растворов специальных реагентов (кислот, щелочей и солей). В результате взаимодействия руды с реагентом металл переходит в виде соединения в водный раствор. Из полученного раствора свободный металл выделяют путем электролиза или вытесняют активным металлом. Обычно этот метод применяется при использовании руды, содержащей незначительное количество металла. Гидрометаллургическим методом перерабатывают оксидные руды ванадия, висмута, меди, ртути. Например, при обработке разбавленной серной кислотой руды, содержащей монооксид меди, медь извлекается в виде растворимого сульфата:

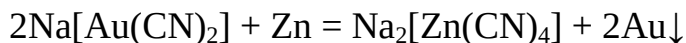
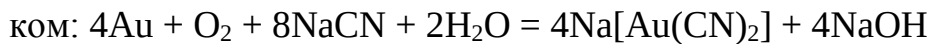


Медь выделяется из раствора CuSO_4 электролизом или вытесняется с помощью порошка железа: $\text{CuSO}_4 + \text{Fe} = \text{Cu} + \text{FeSO}_4$.

В настоящее время гидрометаллургическим методом получают до 25 % всей добываемой меди. Преимуществом этого способа является тот факт, что ме-

талл получают не извлекая руду на поверхность. Этим же методом добывают Au, Ag, Zn, Cd, Mo, U и др. Руду, содержащую самородное золото, после измельчения обрабатывают раствором KCN. Все золото переходит в раствор.

Из раствора его извлекают электролизом или вытесняют металлическим цинком:



Электрометаллургия — технология, основанная на использовании электрической энергии. Получение металлов из расплавов или растворов их соединений с помощью электрического тока, т.е. электролизом (рис.6.4.).



Рис.6.4. Электролизный цех металлургического завода

Активные металлы (натрий, кальций, магний, алюминий и другие) получают электролизом расплавленных соединений этих металлов. Так, металлический натрий в настоящее время получают электролизом расплавленного хлористого натрия. На катоде выделяется натрий, на аноде-хлор.

Электролиз растворов используют для получения малоактивных легких металлов высокой степени чистоты.

Электролиз расплавов: $2\text{Na}^{+1}\text{Cl}^{-1} = 2\text{Na}^0[\text{катод} (-)] + \text{Cl}_2^0[\text{анод} (+)];$



Электролиз растворов:



(Анод: $2\text{H}_2\text{O} + 4\text{e}^- = \text{O}_2 + 4\text{H}^+$).

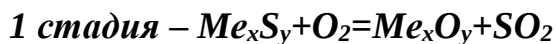
14.3.1. Получение металлов из сульфидов

При обработке сульфидов на воздухе возможны 3 пути:

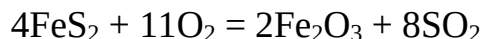
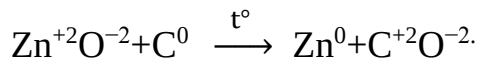
- 1) превращение в оксид;
- 2) образование водорастворимых сульфатов для использования в процессах гидрометаллургии;
- 3) окисление до металлов ($\text{HgS} + \text{O}_2 = \text{Hg} + \text{SO}_2$).

Руды, образованные сульфидами металлов, предварительно подвергают обжигу (окисляют кислородом воздуха, *если металл находится в руде в виде соли или основания, то последние предварительно переводят в оксид*), а затем металл восстанавливают из образовавшегося оксида.

Если в руде находится сульфид металла, то его переводят в оксид путем окислительного обжига:



Например, цинковую обманку (сульфид цинка) подвергают обжигу (при этом образуется оксид цинка и диоксид серы), а затем полученный оксид цинка восстанавливают углеродом: $2\text{Zn}^{+2}\text{S}^{-2} + 3\text{O}_2^0 \xrightarrow{t^\circ} 2\text{Zn}^{+2}\text{O}^{-2} + 2\text{S}^{+4}\text{O}^{-2}_2$;



Карбонатные руды с этой же целью также предварительно подвергают прокаливанию: $\text{ZnCO}_3 = \text{ZnO} + \text{CO}_2 \uparrow$ $\text{FeCO}_3 = \text{FeO} + \text{CO}_2 \uparrow$

Получение металлов высокой чистоты. С повышением чистоты металлов ряд их технических свойств значительно улучшается. Металлы становятся более пластичными, лучше проводят электрический ток, труднее подвергаются коррозии и т. д. Например, такие металлы, как марганец,

хром, ванадий, раньше считались хрупкими и неспособными выдерживать пластическую обработку. Теперь же известно, что они хорошо куются, прокатываются, вытягиваются в проволоку, если их получить в достаточно чистом виде.

Развитие ряда отраслей современной техники стало возможным лишь на основе применения металлов высокой чистоты. Например, в атомной энергетике используются только ультрачистые уран, торий и бериллий. В атомных реакторах особенно вредны примеси элементов, способных к значительному захвату нейтронов. Таким элементом является, например, бор. Примесь его в чистом уране не должна достигать сотых долей процента.

14.4. Сплавы

Большинство металлов в расплавленном состоянии способно растворяться друг в друге. При затвердевании системы, состоящей из расплавленных металлов, образуется *сплав*.

Условно сплавы можно разделить на три характерные группы:

- 1) эвтектические сплавы;
- 2) интерметаллические соединения;
- 3) твердые растворы.

Эвтектические сплавы (*эвтектики*) характеризуются взаимной не-растворимостью металлов в твердом состоянии. Компоненты эвтектики образуют лишь упорядоченную механическую смесь своих кристаллов. Из бинарных сплавов эвтектический является наиболее легкоплавким. Эвтектический сплав образуют, например, свинец — сурьма, висмут—кадмий, олово—цинк.

Многие металлы в расплавленном состоянии способны друг с другом образовывать химические соединения, называемые *интерметаллическими*. Например, магний и кальций дают интерметаллическое соединение Mg_2Ca , золото и цинк — $AuZn$, Au_3Zn_5 , $AuZn_3$. В этом случае в структуре сплавов наблюдаются кристаллы образовавшихся химических соедине-

ний. В интерметаллических соединениях у металлов обычно не соблюдается валентность, проявляемая ими в соединениях с неметаллами. В интерметаллических соединениях между атомами осуществляются ионные ковалентные и металлические связи. В случае металлической связи эти соединения обнаруживают свойства, характерные для металлов, но в меньшей степени, чем сами металлы. Интерметаллические соединения с металлической связью обладают довольно высокой электропроводностью, хорошей теплопроводностью, а также металлическим блеском. Они очень тверды, но хрупки.

Если сплав образуют металлы, близкие по химическим свойствам и кристаллической структуре, то при затвердевании возникают так называемые *твердые растворы*. Кристаллы твердого раствора содержат одновременно атомы обоих металлов в соотношении, равном среднему содержанию компонентов в сплаве. Твердые растворы образуют, например, серебро и палладий, медь и никель, золото и платина.

Кроме сплавов, состоящих только из металлов, существуют сплавы, образованные металлами и неметаллами. Например, чугун и сталь представляют собой сплавы железа преимущественно с углеродом. Чугун содержит от 2,15 до 4 % углерода, а также примесь серы, фосфора, марганца и некоторых других элементов. Благодаря сравнительно высокому содержанию углерода чугун хрупок и не поддается пластической деформации. Содержание углерода в стали — менее 2,15 %. Они отличаются повышенной прочностью, твердостью и пластичностью.

Контрольные вопросы:

1. Какие физические свойства характерны для металлов ?
2. Какие химические свойства характерны для металлов и как они связаны со строением их атомов?
3. Каковы способы получения металлов из руд?
4. Дайте определение металлической связи.

5. Перечислите общие свойства металлов, которые могут проявляться одновременно.
6. Какие группы выделяют в ряду активности металлов?
7. Какие металлы проявляют «амфотерные» свойства?
8. В чем отличие действия концентрированной и разбавленной серной кислоты на металлы?

15. ЭЛЕКТРОХИМИЯ. ТЕОРИЯ ГАЛЬВАНИЧЕСКИХ ЭЛЕМЕНТОВ

“Существуют еще люди, на которых большее впечатление производят такие опыты, при которых признаки полученного электричества ярче выражены... Они хотят даже увидеть искру... Надо удовлетворить и этих людей”. А. Вольта.

Электрохимия представляет собой область химии, которая изучает реакции, связанные с процессами взаимного превращения химической и электрохимической форм энергии. Такие процессы называются *электрохимическими*.

Электрохимические процессы можно разделить на три основные группы:

- 1) процессы превращения химической энергии в электрическую (в гальванических элементах), процессы возникновения разности потенциалов и, следовательно, электрического тока в результате протекания химических реакций (химическая реакция → электрический ток);
- 2) процессы превращения электрической энергии в химическую (электролиз), химические процессы, которые протекают при прохождении электрического тока через электролит (электрический ток → химическая реакция);
- 3) электрохимическая коррозия.

Впервые идея о взаимосвязи электрических и химических явлений была высказана М.В. Ломоносовым. Однако доказать это впервые удалось итальянским ученым Л. Гальвани и А. Вольта.

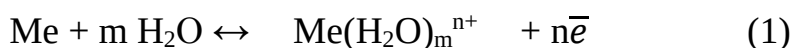
Электрохимическая система состоит из двух электродов и ионного проводника между ними (расплав, раствор электролита или твёрдые электролиты – проводники 2-го рода). Электродами называют проводники первого рода, имеющие электронную проводимость и находящиеся в контакте с ионным проводником. Для обеспечения работы электрохимической системы электроды соединяют друг с другом металлическим проводником, называемым внешней цепью электрохимической системы.

15.1. Понятие об электродном потенциале. Уравнение Нернста

Теория гальванических элементов исходит из особенностей кристаллической структуры металлов. При погружении металла в воду ионы его поверхностного слоя под действием полярных молекул воды отрываются и в гидратированном состоянии переходят в раствор, который при этом заряжается положительно. В самом металле появляется избыток ток электронов, придающих ему отрицательный заряд.

В результате формирования *двойного электрического слоя* (рис. 6.5) между металлом и окружающей его водной средой создается некоторая разность потенциалов, которую принято называть *электродным потенциалом* металла.

По мере перехода ионов металла в водную среду увеличивается отрицательный заряд металла и положительный заряд раствора, поэтому все чаще и чаще ионы металла притягиваются обратно металлическую пластинку. Быстро наступающее равновесие можно изобразить следующим уравнением:



В растворе В металле

Из этого уравнения видно, что под влиянием полярных молекул воды происходит разъединение ионов и электронов (растворение), а взаимное при-

тяжение, обусловленное различными зарядами, вновь объединяет их на металле: $Me \leftrightarrow Me^{n+} + n\bar{e}$ (2)



Рис. 6.5. Формирование *двойного электрического слоя*

Равновесное состояние определяется природой металла — способностью его ионов гидратироваться, силой взаимодействия между ионами и их валентными электронами. Каждый металл обладает при равновесии определенным электродным потенциалом. Концентрация ионов металла в растворе при равновесии очень мала. Если в водную среду дополнительно ввести некоторое количество ионов металла Me^{n+} в виде какой-либо растворимой соли, то равновесие (1) будет смещено влево, что приведет к уменьшению избытка электронов на металлической пластинке. Таким образом, электродный потенциал, а следовательно, и отрицательный заряд металлической пластины, тем меньше, чем больше концентрация, ионов металла в растворе.

При значительном увеличении концентрации смещение равновесия (1) может привести к тому, что пластина-электрод, приобретет даже положительный заряд за счет внедрения в кристаллическую решетку металла катионов растворенной соли. Окружающий раствор становится при этом отрицательно заряженным.

Равновесие (1) может быть смещено и путем удаления из металла электронов, что вызовет смещение равновесия вправо, т. е. растворение металла. Ес-

ли же, напротив, извне подводить электроны к металлу, то на нем будут оседать его ионы, находящиеся в растворе.

Такие процессы наблюдаются в **гальванических элементах** - приборах, служащих для преобразования химической энергии в энергию электрическую. В электроде при контакте металлической пластинки с раствором электролита на его поверхности возникает заряд, что приводит к возникновению разности электростатических потенциалов между металлом и электролитом.

15.2. Стандартный водородный потенциал. Электродные потенциалы металлов.

Измерить абсолютные значения электродных потенциалов не удастся. Вследствие этого пользуются их относительными значениями. В качестве электрода — эталона, с потенциалом которого сравнивают потенциалы металлов, принят **стандартный водородный электрод** (рис. 6.6).

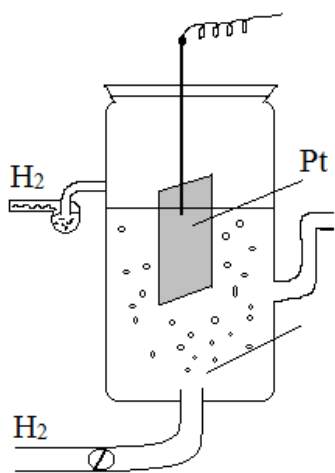


Рис.6.6. Стандартный водородный электрод

Он представляет собой платиновую пластинку, покрытую рыхлым слоем мелкораздробленной платины и опущенную в раствор серной кислоты с активной концентрацией ионов водорода, равной 1 *г-ион/л* (активность=1).

Через этот раствор под давлением $P = 10^5$ Па (1 *атм*), температуре $T = 298\text{K}$ (25°C) пропускают газообразный водород, который в большом количестве поглощается платиной.

В результате с раствором серной кислоты будет соприкасаться не платиновая пластина, а адсорбированный на ней водород. С такого водородного электрода так же, как с обычного металлического электрода, в раствор переходят положительно заряженные ионы, в данном случае ионы водорода H^+ . В то же время сам электрод вследствие накопления на нем электронов стано-

вится отрицательно заряженным. Возникающую при равновесии разность потенциалов между стандартным водородным электродом и раствором серной кислоты называют **потенциалом стандартного водородного электрода**. Для определения относительного значения электродного потенциала какого-либо металла составляют гальванический элемент (рис. 6.7), в котором одним электродом является взятый металл, а другим — стандартный водородный электрод.

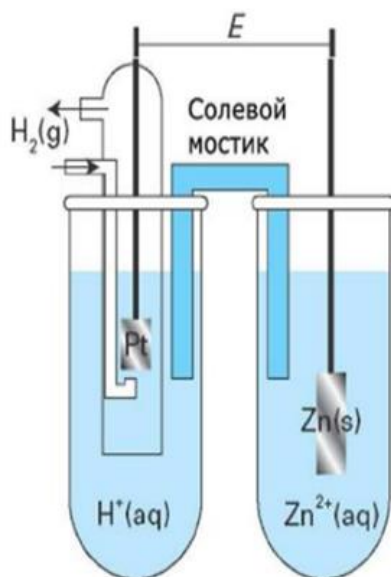


Рис. 6.7. Прибор для измерения электродного потенциала металла.

Определяемая в вольтах разность потенциалов и есть **относительный электродный потенциал металла**. Если концентрация избыточных электронов на металле больше, чем на стандартном водородном электроде, то относительный потенциал металла (E), выступающего как восстановитель будет со знаком минус «–»; если концентрация избыточных электронов на металле меньше, чем на стандартном водородном электроде, то потенциал металла (E), являющегося окислителем будет со знаком плюс «+».

Потенциал металла зависит от концентрации его ионов в растворе. Поэтому для получения постоянных величин—констант, характеризующих металлы в отношении их способности «растворяться», электроды погружают в раствор с определенной активной концентрацией одноименных ионов.

Разность между потенциалом металла, опущенным в раствор его соли с активной концентрацией ионов металла, равной 1 г-ион/л, и потенциалом стандартного водородного электрода называется **стандартным потенциалом металла**. Так, стандартный потенциал цинка $E^{\circ}_{\text{Zn}/\text{Zn}^{2+}}$ равен — 0,76 В. Это означает, что в гальваническом элементе, составленном из цинка, опущенного в раствор с активностью ионов цинка, равной 1 г-ион/л, и стандартного водородного электрода, абсолютная разность потенциалов равна 0,76 В. При этом цинковый электрод более отрицателен, и электроны от него по внешней цепи перемещаются к водородному электроду.

Стандартный потенциал меди $E^{\circ}_{\text{Cu}/\text{Cu}^{2+}} = 0,34 \text{ В}$. Положительное его значение объясняется тем, что медный электрод менее отрицателен, чем стандартный водородный электрод.

Стандартный электродный потенциал $E^{\circ}\text{Me}^{+n}/\text{Me}$ является очень важной характеристикой свойств металла. Из теории гальванических элементов вытекает, что эта константа характеризует прочность связи между ионом металла и его валентными электронами: чем меньше величина стандартного электродного потенциала, тем слабее эта связь, тем больше способна атомов металла, погруженного в раствор, отдавать электроны, т. е. тем больше его химическая активность.

По химической активности (в растворах), которая может быть количественно оценена стандартными потенциалами, металлы располагаются в ряд, называемый **рядом напряжений** металлов (рис.6.2).

Исходя из принципа построения ряда напряжений, можно сделать следующие выводы:

1. каждый металл способен вытеснить из растворов солей те металлы, которые стоят после него в ряду напряжений, т.е. имеют большую величину стандартного потенциала;
2. водород может быть вытеснен из кислот теми металлами, которые имеют стандартные потенциалы со знаком минус;

3. чем больше алгебраическая величина стандартного потенциала металла, тем больше окислительная способность его ионов.

15.3. Окислительно — восстановительный потенциал

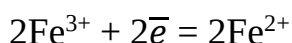
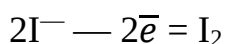
Окислительно — восстановительный потенциал является частным, узким случаем понятия электродного потенциала.

В ОВР передача электронов восстановителями окислителям происходит при непосредственном контакте частиц, и энергия химической реакции переходит в теплоту. Энергия любой ОВР, протекающей в растворе электролита, может быть превращена в электрическую энергию. Например, если окислительно-восстановительные процессы разделить пространственно, т.е. передача электронов восстановителем будет происходить через проводник электричества. Это реализовано в гальванических элементах, где электрическая энергия получается из химической энергии окислительно-восстановительной реакции.

Значениями окислительно-восстановительного потенциала пользуются в случае необходимости определения направления протекания реакции в водных или других растворах.

Проведем реакцию $2\text{Fe}^{3+} + 2\text{I}^- = 2\text{Fe}^{2+} + \text{I}_2$

таким образом, чтобы йодид-ионы и ионы железа обменивались своими электронами через проводник. В сосуды, содержащие растворы Fe^{3+} и I^- , поместим инертные (платиновые или угольные) электроды и замкнем внутреннюю и внешнюю цепь. В цепи возникает электрический ток. Йодид-ионы отдают свои электроны, которые будут перетекать по проводнику к инертному электроду, погруженному в раствор соли Fe^{3+} :



Процессы окисления-восстановления происходят у поверхности инертных электродов. Потенциал, который возникает на границе инертный электрод — раствор и содержит как окисленную, так восстановленную форму вещества,

называется равновесным окислительно-восстановительным потенциалом. Значение окислительно-восстановительного потенциала зависит от многих факторов, в том числе и таких как:

- **природа вещества (окислителя и восстановителя);**
- **концентрация окисленной и восстановленной форм.**
- При температуре 25°C и давлении 1 атм. величину окислительно-восстановительного потенциала рассчитывают с помощью уравнения

$$\text{Нернста: } E = E^{\circ} + \frac{R \cdot T}{n \cdot F} \ln \frac{C_{\text{ок}}}{C_{\text{вос}}},$$



Вальтер Герман Нернст
(1864-1941)

где E – окислительно-восстановительный потенциал данной пары; E° – стандартный потенциал (измеренный при $C_{\text{ок}} = C_{\text{вос}}$); R – газовая постоянная ($R = 8,314$ Дж); T – абсолютная температура, К; n – количество отдаваемых или получаемых электронов в окислительно-восстановительном процессе; F – постоянная Фарадея ($F = 96484,56$ Кл/моль); $C_{\text{ок}}$ – концентрация (активность) окисленной формы; $C_{\text{вос}}$ – концентрация (активность)

восстановленной формы.

При $C_{\text{ок}} > C_{\text{вос}}$, $E > E^{\circ}$ и наоборот, если $C_{\text{ок}} < C_{\text{вос}}$, то $E < E^{\circ}$.

Для нестандартных условий потенциал электрода рассчитывается по **уравнению Нернста**:

$$E_{\text{Me}^{n+}|\text{Me}^n} = E^{\circ}_{\text{Me}^{n+}|\text{Me}^n} + \frac{R \cdot T}{n \cdot F} \ln [\text{Me}^{n+}],$$

где $E_{\text{Me}^{n+}|\text{Me}^n}$ – электродный потенциал металла, В; $E^{\circ}_{\text{Me}^{n+}|\text{Me}^n}$ – его стандартный электродный потенциал, В; R – универсальная газовая постоянная (8,314 кДж/моль·К°); T – абсолютная температура, К; n – число электронов, участвующих в реакции; F – число Фарадея (96485 Кл/моль); $[\text{Me}^{n+}]$ – концентрация ионов металла в растворе, моль/л.

Переходя от натурального логарифма к десятичному и подставляя в уравнение соответствующие значения R , F и $T = 298^{\circ}\text{K}$, получаем

$$E_{Me^{n+}|Me^n} = E^o_{Me^{n+}|Me^n} + \frac{0,059}{n} \lg[Me^{n+}]$$

Согласно уравнения Нернста: потенциал металлического электрода зависит от концентрации ионов металлов в растворе, от температуры и от природы металла.

- **Кислотность раствора.** Для пар, окисленная форма которых содержит кислород (например, $Cr_2O_7^{2-}$, CrO_4^{2-} , MnO_4^-) при уменьшении pH раствора окислительно-восстановительный потенциал возрастает, т.е. потенциал растет с ростом H^+ . И наоборот, окислительно-восстановительный потенциал падает с уменьшением H^+ .

- **Температура.** При увеличении температуры окислительно-восстановительный потенциал данной пары также растет.

Величина и знак стандартных окислительно-восстановительных потенциалов, позволяют предсказать какие свойства (окислительные или восстановительные) будут проявлять атомы, ионы или молекулы в химических реакциях, например: $E^o(F_2/2F^-) = +2,87 \text{ В}$ – сильнейший окислитель

$E^o(K^+/K) = -2,924 \text{ В}$ – сильнейший восстановитель

Данная пара будет обладать тем большей восстановительной способностью, чем больше числовое значение ее отрицательного потенциала, а окислительная способность тем выше, чем больше положительный потенциал. Возможно определить какое из соединений одного элемента будет обладать наиболее сильным окислительными или восстановительными свойствами.

Возможно предсказать направление ОВР.

Используя ряд напряжений и электродные потенциалы можно определить направление тока в гальваническом элементе и вычислить его электродвижущую силу. Известно, что работа гальванического элемента имеет место при условии, что разность потенциалов имеет положительное значение. Протекание ОВР в выбранном направлении также возможно, если разность потенциалов имеет положительное значение. ОВР протекает в сторону более

слабых окислителей и восстановителей из более сильных, например, реакция $\text{Sn}^{2+} + 2\text{Fe}^{3+} = \text{Sn}^{4+} + 2\text{Fe}^{2+}$

Практически протекает в прямом направлении, т.к.

$E^\circ (\text{Sn}^{4+}/\text{Sn}^{2+}) = +0,15 \text{ В}$, а $E^\circ (\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}) = +0,77 \text{ В}$, т.е. $E^\circ (\text{Sn}^{4+}/\text{Sn}^{2+}) < E^\circ (\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+})$.

Реакция $\text{Cu} + \text{Fe}^{2+} = \text{Cu}^{2+} + \text{Fe}$ невозможна в прямом направлении и протекает только справа налево, т.к.

$E^\circ (\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}) = +0,34 \text{ В}$, а $E^\circ (\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}) = -0,44 \text{ В}$,

т.е. $E^\circ (\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}) < E^\circ (\text{Cu}^{2+}/\text{Cu})$.

В процессе ОВР количество начальных веществ уменьшается, вследствие чего E окислителя падает, а E восстановителя возрастает. При окончании реакции, т.е. при наступлении химического равновесия потенциалы обоих процессов выравниваются.

Если при данных условиях возможно протекание нескольких ОВР, то в первую очередь будет протекать та реакция, у которой разность окислительно-восстановительных потенциалов наибольшая.

Во внешней цепи электроны перемещаются от более активного металла (анода) к менее активному металлу (катоде) $E_{\text{катода}} > E_{\text{анода}}$. При вычислении электродвижущей силы (э.д.с.) гальванического элемента из потенциала катода вычитают потенциал анода. **Электродвижущая сила (ЭДС)** гальванического элемента равна разности электродных потенциалов катода и анода.

$$\text{ЭДС} = E_{\text{катода}} - E_{\text{анода}} > 0.$$

15.4. Гальванические элементы и определение их ЭДС

Гальванический элемент – устройство, в котором осуществляются химические реакции, в результате которых возникает электрический ток. Существует несколько типов гальванических элементов. Наиболее распространенным является гальванический элемент, состоящий из двух связанных между собой электродов, представляющих собой металлические пластины, погруженные в раствор электролита (растворы или расплавы солей). Причиной воз-

никновения и протекания электрического тока в гальваническом элементе является разность окислительно-восстановительных потенциалов (электродных потенциалов) частных реакций, определяющих электродвижущую силу Э.д.с. гальванического элемента. Основным отличием электрохимических реакций от других окислительно-восстановительных реакций является пространственное разделение процессов окисления и восстановления: один компонент реакции восстанавливается на одном из электродов, другой – окисляется на втором электроде. **Анод** – электрод, на котором происходит процесс отдачи электронов (окисление), а **катод** – электрод, на котором происходит процесс присоединения электронов (восстановление). Процессы окисления в электрохимии получили название анодных процессов, а электроды, на которых идут процессы окисления, называют анодами. Процессы восстановления в электрохимии получили название катодных процессов, а электроды, на которых идут процессы восстановления, называют катодами.

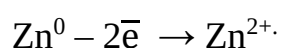
Гальванический элемент, дающий электрический ток за счет разности химической активности электродов металла является обыкновенным **гальваническим элементом**.

В качестве примера рассмотрим **гальванический элемент Даниэля –Якоби** (рис.6.8).

Элемент Даниэля–Якоби состоит из медного электрода (медная пластинка, погруженная в раствор сульфата меди) и цинкового электрода (цинковая пластинка, погруженная в раствор сульфата цинка). Оба раствора соприкасаются друг с другом, но для предупреждения смешивания они разделены перегородкой, изготовленной из пористого материала, либо растворы соединяются хлоркалиевым ключом (солевой мостик).

Рассмотрим процессы, протекающие при работе гальванического элемента:

- 1) на поверхности цинкового электрода протекает реакция окисления, атомы цинка превращаются в ионы и переходят в раствор. Цинк, как более активный металл, является анодом, заряжается отрицательно (–);



2) на медном электроде (катоде), заряженном положительно (+), протекает восстановление ионов меди. Электроны, приходящие сюда от цинкового электрода, соединяются с ионами меди, в результате чего на катоде выделяется чистая медь: $\text{Cu}^{2+} + 2\bar{e} \rightarrow \text{Cu}^0$;

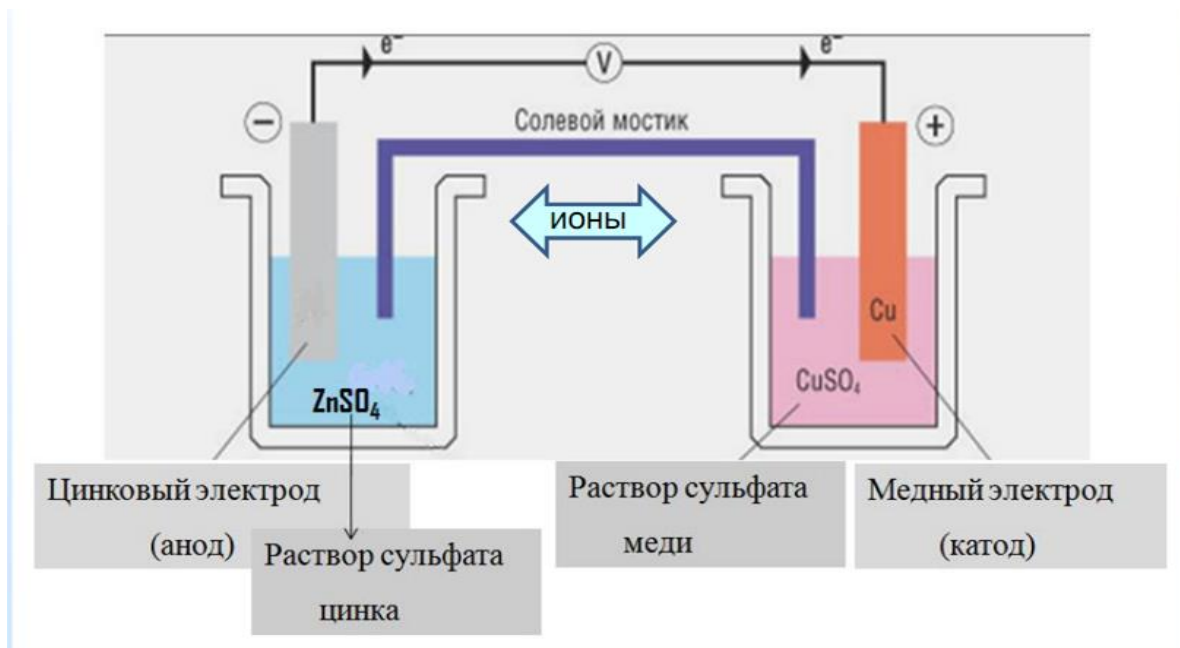
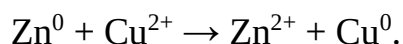


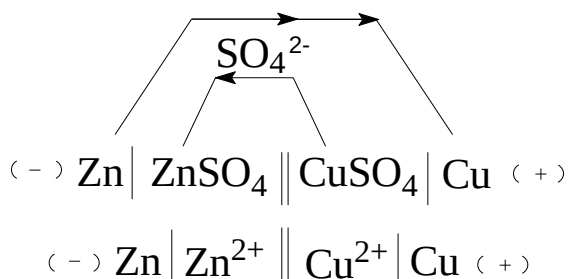
Рис.6.8.Гальванический элемент Даниэля–Якоби.

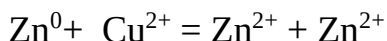
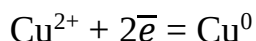
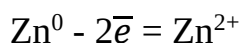
- 3) движение электронов по внешней цепи;
- 4) движение ионов в растворе: анионов SO_4^{2-} – к аноду, катионов Zn^{2+} , Cu^{2+} – к катоду.

Суммарное уравнение реакций, протекающих в элементе, получится при сложении уравнений обеих полуреакций (токообразующая реакция):



Таким образом, при работе гальванического элемента электроны от восстановителя переходят к окислителю по внешней цепи, на электродах идут электрохимические процессы, в растворе наблюдается направленное движение ионов. Схема цепи гальванического элемента записывается в виде:





(отметим, что первым и со знаком минус записывается электрод с менее положительным потенциалом, т.е. анод).

Значение э.д.с. данного гальванического элемента:

$$\Delta E = E(\text{Cu}^{2+} / \text{Cu}) - E(\text{Zn}^{2+} / \text{Zn}), \text{ где}$$

$$E(\text{Cu}^{2+} / \text{Cu}) = E^\circ(\text{Cu}^{2+} / \text{Cu}) + 0,029 \lg a(\text{Cu}^{2+})$$

$$E(\text{Zn}^{2+} / \text{Zn}) = E^\circ(\text{Zn}^{2+} / \text{Zn}) + 0,029 \lg a(\text{Zn}^{2+}),$$

Возьмем в качестве исходного состояния Гальванического Элемента стандартные условия, т.е. $a(\text{Cu}^{2+}) = a(\text{Zn}^{2+}) = 1$ моль/л. Тогда

$$\Delta E^\circ = E^\circ(\text{Cu}^{2+} / \text{Cu}) - E^\circ(\text{Zn}^{2+} / \text{Zn}) = 0,34 - (-0,76) = 1,10 \text{ (В)}. \text{ или}$$

$$\begin{aligned} \text{ЭДС} = E_{\text{катода}} - E_{\text{анода}} &= E^\circ \text{Cu}^{2+}/\text{Cu} - E^\circ \text{Zn}^{2+}/\text{Zn} = \\ &= 0,34 - (-0,76) = +1,10 \text{ В}. \end{aligned}$$

При замыкании цепи электроны будут переходить с цинковой пластинки на медную. За счет этого нарушается равновесие, установившееся в ДЭС на электродах при разомкнутой цепи, поэтому для восполнения утечки электронов на цинковой пластинке идет окисление цинка: $\text{Zn}^0 \rightarrow \text{Zn}^{2+} + 2\bar{e}$,

а на медном электроде - восстановление ионов меди, входящих в ДЭС, т.е. осаждающихся на поверхности Ме: $\text{Cu}^{2+} + 2\bar{e} \rightarrow \text{Cu}^0$, как следствие, новые катионы меди (из раствора) присоединяются к поверхности металла.

Таким образом, электрический ток в элементе Даниэля-Якоби появляется за счет снижения концентрации ионов меди в растворе (при этом в соответствии с формулой значение $E(\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}^0)$ становится менее положительным) и за счет растворения цинковой пластинки (при этом растет концентрация ионов Zn^{2+} и $E(\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}^0)$ становится менее отрицательным; как следствие, в процессе работы гальванического элемента значение его э.д.с. постепенно снижается до нуля.

Для создания гальванического элемента не обязательно должно быть два электрода, только концентрация растворов во что опускают электроды

должна быть разная. Такой гальванический элемент называется **концентрационный элемент** (рис.6.9). **Концентрационные гальванические элементы** - это те, которые дают электрический ток за счет разной концентрации ионов одного того же металла в обоих электродах. Они дают очень маленький ток. В таком гальваническом элементе электроны переходят по внешней цепи от электрода, погруженного в раствор с меньшей концентрацией, к электроду, погруженному в более концентрированный раствор. Происходит это потому, что электрод, погруженный в раствор с меньшей концентрацией, имеет более отрицательный потенциал.

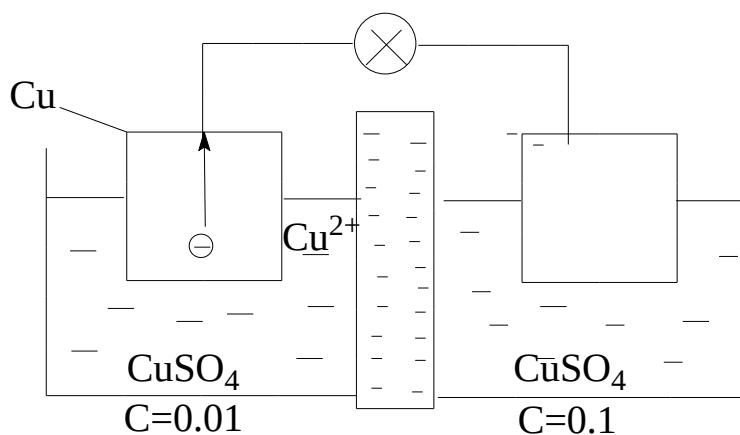
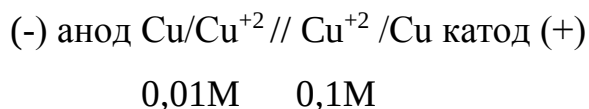


Рис.6.9. Концентрационный гальванический элемент

Например: взяли две медные пластинки, одну опустили в 0,1М раствор CuSO_4 вторую в 0,01М раствор CuSO_4 , соединили мостиком с KCl или др., пропускаем электрический ток.

Схема такого гальванического элемента будет



Э.Д.С. такого гальванического элемента вычисляют

$$E = \varphi_2 - \varphi_1 + \frac{0,059}{n} \lg \frac{C_2}{C_1}$$

Газовый гальванический элемент

В этом элементе оба электрода работают за счет адсорбированного газа. ЭДС газового гальванического элемента очень мала, она находится в пределах от 0,4 до 0,0 В (рис.6.10.).

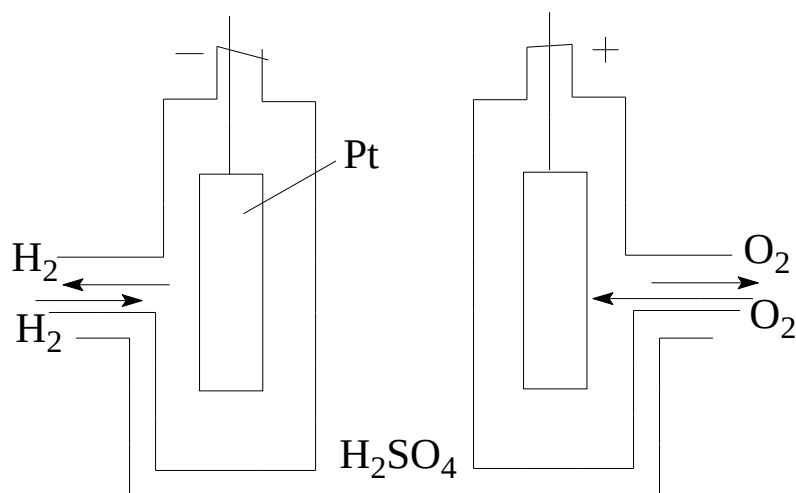


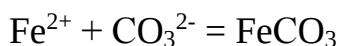
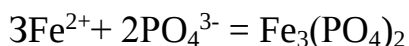
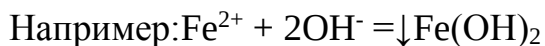
Рис. 6.10. Газовый гальванический элемент

Поляризация. Деполяризация.

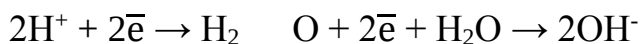
ЭДС любого гальванического элемента со временем уменьшается, за счет изменения потенциалов анода и катода.

Падение э.д.с. является следствием изменения потенциалов анода и катода. Потенциал анода становится менее отрицательным (анодная поляризация), потенциал катода — менее положительным (катодная поляризация). Изменение потенциалов электродов при работе гальванического элемента называется **гальванической поляризацией**. Для борьбы с поляризацией применяют вещества, называемые **деполяризаторами**. Чаще всего это сильные окислители, используемые в качестве активной массы катода. Сильные окислители активно присоединяют электроны, поступающие с анода. Суть анодной поляризации заключается в скоплении ионов около электрода, это замедляет движение электронов катоду.

Анодным деполяризатором могут служить отрицательные ионы дающие с ионами металла нерастворимые соединения.



Катодная поляризация - замедление снятия электронов от катода. Катодными деполяризаторами могут служить окислители и O_2 .



Часто применяют элемент с марганцовой деполяризацией, где поляризация распространяется применением MnO_2 , который служит положительным электродом, а отрицательным элементом цинк.

15.5. Направление окислительно-восстановительных реакций

В обычных гальванических элементах веществом, принимающим непосредственное участие в окислительно-восстановительной реакции, является или сам электрод (например, цинк), или вещество, тесно объединенное с электродом (например, MnO_2 в элементе марганцовой деполяризации). Могут быть, однако, и такие гальванические элементы, в которых активные находятся в растворах, а опущенные в них электроды не участвуют в окислительно-восстановительном процессе..

Примером может служить гальванический элемент, в котором одна платиновая пластинка опущена в раствор, содержащий SnCl_2 и SnCl_4 , а другая—в раствор, содержащий FeCl_2 и FeCl_3 . Растворы отделены друг от друга пористой перегородкой.

При соединении платиновых пластинок внешним проводником по нему пойдет электрический ток. Причиной возникновения тока является окислительно-восстановительный процесс протекающий в системе:

Восстановителем в этой системе будет или Sn^{3+} или Fe^{2+} , а окислителем — Fe^{3+} или Sn^{4+} . Переход электронов от восстановителя к окислителю происходит при этом не непосредственно, а через внешнюю цепь.

Чтобы решить вопрос о направлении электрического тока, а значит, и о направлении реакции в данной окислительно-восстановительной системе, необходимо дать количественную характеристику двум переходам (парам) В каждом переходе (паре) то, что окисляется, называют восстановленной формой — ВФ, а то, что восстанавливается,— окисленной формой — ОФ. Сравнивая потенциалы указанных переходов (пар) с потенциалом стандарт-

ного водородного-электрода (переход— $\text{H}_2/2\text{H}^+$), получают значения окислительно-восстановительных, или редокс-потенциалов.

Для этого составляют гальваническую цепь, например:



где (Pt) означает платиновый электрод, не участвующий непосредственно в окислительно-восстановительном процессе.

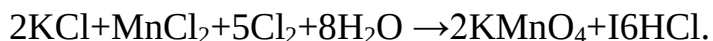
Разность потенциалов на концах этой цепи дает величину окислительно-восстановительного потенциала перехода (пары) $\text{Sn}^{2+}/\text{Sn}^{4+}$.

Зная окислительно-восстановительные потенциалы обеих пар, можно определить и направление реакции в той или иной обратимой системе.

Восстановителем будет восстановленная форма той пары, для которой меньше окислительно-восстановительный потенциал. Если концентрация окисленной формы равна концентрации восстановленной формы, то при 25°C окислительно-восстановительный потенциал называется стандартным.

Так как для пары $\text{Sn}^{2+}/\text{Sn}^{4+}$ стандартный окислительно-восстановительный потенциал равен $+0,15 \text{ В}$, а для пары $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ он составляет $+0,78 \text{ В}$, т. е. больше, то можно сделать вывод, что в рассматриваемой окислительно-восстановительной системе восстановителем будет SnCl_2 , а окислителем — FeCl_3 . Этому направлению реакции соответствует и направление тока в гальваническом элементе. Характер происходящих процессов и их направление не изменятся, если вещества, участвующие в реакции, будут находиться в одном растворе.

Пусть имеется обратимая система:



При равенстве концентраций окисленной и восстановленной форм (табл. 11)

$$E_{2\text{Cl}^-/\text{Cl}_2}^0 = 1,36 \text{ В и } E_{\text{Mn}^{2+} + 4\text{H}_2\text{O}/\text{MnO}_4^- + 8\text{H}^+}^0 = 1,52 \text{ В}$$

Так как $E_{2\text{Cl}^-/\text{Cl}_2}^0 < E_{\text{Mn}^{2+} + 4\text{H}_2\text{O}/\text{MnO}_4^- + 8\text{H}^+}^0$, то восстановителем будет Cl^- , а окислителем — MnO_4^- . Таким образом в данной обратимой системе реакция протекает справа налево.

Если концентрации (активности) окисленной и восстановленной форм какой-либо пары не одинаковы, то для вычисления ее окислительно-восстановительного потенциала используется уравнение: $E = E^0 + \frac{0,059}{n} \lg \frac{C_{\text{оф}}}{C_{\text{вф}}}$

Где E^0 - стандартный окислительный потенциал;

n — количество электронов, отдаваемых при переходе восстановленной формы в окисленную,

$C_{\text{оф}}$ —активная концентрация окисленной формы,

$C_{\text{вф}}$ — активная концентрация восстановленной формы

Из этого уравнения следует, что чем больше отношение тем больше окислительно-восстановительный потенциал перехода.

Если, например, в литре раствора содержится 1 г -ион и $1 \cdot 10^{-4}$ г-ион Fe^{2+} , то

$$E_{\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}} = 0,78 + \frac{0,059}{1} \lg \frac{1}{10^{-4}} = 0,78 + 0,24 = 1,02\text{В}$$

Изменение соотношения $\frac{C_{\text{оф}}}{C_{\text{вф}}}$ может привести к изменению направления окислительно-восстановительной реакции

Контрольные вопросы:

1. Основные понятия: электродный потенциал, стандартный водородный электрод, стандартный электродный потенциал металла.
2. Гальванический элемент, анод и катод, процессы на электродах.
3. Ряд стандартных электродных потенциалов металлов, выводы из него.
4. Что называется стандартным водородным электродом?
5. Что называется стандартным потенциалом металла?
6. Определите э.д.с гальванического элемента в котором серебряная и цинковая пластинки погружены в растворы с активностью их ионов, равной 1.
7. Определите э.д.с гальванического элемента, электрохимическая схема которого: $(-) \text{Zn} / 0,01\text{M ZnSO}_4 // 0,001\text{M AgNO}_3 / \text{Ag}(+)$

8. Изобразите электрохимическую схему гальванического элемента, в котором пластинка никеля опущена в $1 \cdot 10^{-3}$ М раствор NiSO_4 и медная пластинка опущена в 0,01 М раствор CuSO_4 . Какова э.д.с. этого гальванического элемента?
9. Что называется катодной поляризацией? Что такое деполяризация?
10. Определите направление реакций в нижеприведенных системах, имея в виду, что концентрации окисленной и восстановленной форм равны:
- а) $\text{Na}_2\text{SO}_3 + \text{I}_2 + 2\text{NaOH} \rightleftharpoons \text{Na}_2\text{SO}_4 + 2\text{NaI} + \text{H}_2\text{O}$
- б) $\text{SnCl}_2 + \text{Br}_2 + 2\text{HCl} \rightleftharpoons \text{SnCl}_4 + 2\text{HBr}$,
- в) $2\text{MnSO}_4 + 5\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 + \text{K}_2\text{SO}_4 + 8\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons 2\text{KMnO}_4 + 8\text{H}_2\text{SO}_4 + 10\text{FeSO}_4$

16. ЭЛЕКТРОЛИЗ РАСТВОРОВ И РАСПЛАВОВ СОЛЕЙ

Электролизом называются окислительно-восстановительные реакции, протекающие на электродах в растворе или расплаве электролита под действием постоянного электрического тока, подаваемого от внешнего источника. При электролизе происходит превращение электрической энергии в химическую. Прибор, в котором проводят электролиз, называют электролизером. На отрицательном электроде электролизера (катоде) происходит процесс восстановления – присоединения окислителем электронов, поступающих из электрической цепи, а на положительном электроде (аноде) – процесс окисления – переход электронов от восстановителя в электрическую цепь. Величина потенциала окислительно-восстановительного процесса (перехода), зависит не только от природы восстановленной и окисленной форм, но и от их концентраций от природы и состояния электродов.

Таким образом, *распределение знаков заряда электродов противоположно тому, которое имеется при работе гальванического элемента*. Причина этого заключается в том, что процессы, протекающие при электролизе, в принципе обратны процессам, идущим при работе гальванического элемента. При электролизе процессы осуществляются за счёт энер-

гии_ электрического тока, подводимой извне, в то время как при работе гальванического элемента энергия самопроизвольно протекающей в нём химической реакции превращается в электрическую энергию. Для процессов электролиза $\Delta G > 0$, т.е. при стандартных условиях они самопроизвольно не идут.

16.1. Электролиз водных растворов электролитов с нерастворимыми электродами.

При электролизе водных растворов электролитов действию тока не только подвергаются ионы электролита, но ионы H^+ и OH^- воды, образовавшиеся при диссоциации. Поэтому на катоде могут разрядиться два иона, положительный ион электролита и H^+ иона. Какой из ионов разрядится, определяется положением металла в ряду напряжений, а также от концентрации ионов в растворе Li, Ba, K, Na, Ca, Mg, Al, Mn, Zn, Cr, Fe, Cd, Co, Ni, Sn, H_2 , Си, Ag, Hg, Pt, Au.

Катодные процессы в водных растворах при электролизе не зависят от материала катода, а только от природы катиона. **Анодные процессы** в водных растворах зависят от материала анода и природы аниона. При рассмотрении анодных процессов следует иметь в виду, что материал анода в ходе электролиза может окисляться. В связи с этим различают электролиз с инертным анодом и электролиз с активным анодом (растворимым).

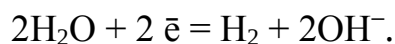
Инертным называется анод, материал которого не претерпевает окисления в ходе электролиза.

Активным называется анод, материал которого может окисляться в ходе электролиза. В качестве материалов для **инертных анодов** чаще применяют графит, уголь, платину; для активных – медь, цинк, алюминий и т.д. В случае электролиза растворов возможны конкурирующие реакции. Критерием, определяющим преимущество того или иного электродного процесса, служит величина его электродного потенциала. Чем выше потенциал, тем легче происходит восстановление на катоде и труднее осуществляется окисление на аноде.

16.1.1. Катодные процессы электролиза

1. Катионы металлов, стоящих в ряду напряжений до Al, и сам Al не разряжаются на катоде (табл.6.3.); в этом случае на катоде восстанавливаются молекулы воды по уравнению $2\text{H}_2\text{O} + 2\bar{e} = \text{H}_2 + 2\text{OH}^-$.

2. Катионы металлов, находящихся в ряду напряжений после Al до Cd ($\varphi^\circ = -0,41\text{В}$), разряжаются параллельно с водородом: $\text{Me}^{n+} + n\bar{e} = \text{Me}^\circ$,



Если металл стоит в ряду напряжений металлов в пределах от алюминия до водорода (от Al до H_2), на катоде выделяется водород и металл.

3. Ионы благородных и малоактивных металлов, потенциал которых больше $\varphi^\circ = -0,41\text{В}$, разряжаются в первую очередь, и разряд ионов водорода или молекул воды не происходит: $\text{Me}^{n+} + n\bar{e} = \text{Me}^\circ$.

Таблица 6.3.

Процессы, происходящие на катоде

Электрохимический ряд напряжений металлов			
Li, K, Ca, Na, Mg, Al	Mn, Zn, Fe, Ni, Sn, Pb	H	Cu, Hg, Ag, Pt, Au
Me^{n+} не восстанавливается (остаётся в растворе) $2\text{H}_2\text{O} + 2\bar{e} = \text{H}_2\uparrow + 2\text{OH}^-$	$\text{Me}^{n+} + n\bar{e} = \text{Me}^\circ$ $2\text{H}_2\text{O} + 2\bar{e} = \text{H}_2\uparrow + 2\text{OH}^-$		$\text{Me}^{n+} + n\bar{e} = \text{Me}^\circ$

16.1.2. Анодные процессы электролиза

Анионы также можно расположить в ряд по возрастанию восстановительной активности: F^- , NO_3^- , SO_4^{2-} , OH^- , Cl^- , Br^- , I^- , S^{2-} .

Однако порядок разрядки также не полностью подчиняется этому ряду (табл.6.4.).

Поэтому сформулированы следующие правила:

1. Простые анионы Cl^- , Br^- , S^{2-} и др. (кроме F^-) на аноде разряжаются сами: $2\text{Cl}^- \rightarrow 2\bar{e} = \text{Cl}_2$.

2. Сложные анионы (SO_4^{2-} , NO_3^- и т.д.) и F^- на аноде не разряжаются, происходит окисление воды: $2\text{H}_2\text{O} - 4\bar{e} = \text{O}_2 + 4\text{H}^+$, ($\varphi = +1,23\text{В}$).

Рассмотрим процесс электролиз соли

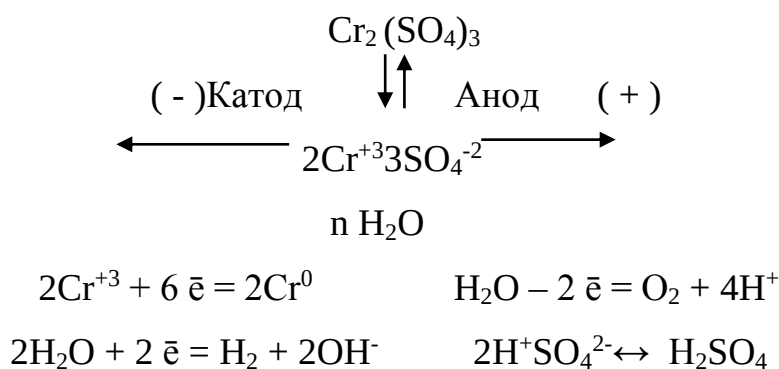
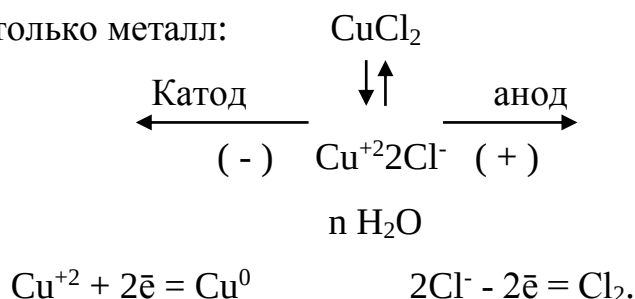


Таблица 6.4.

Процессы, происходящие на аноде

Анод	Кислотный остаток A^{m-}	
	бескислородный	кислородсодержащий
Нерастворимый (инертный) уголь, графит, платина, золото	$\text{J}^-, \text{Br}^-, \text{SI}^-, \text{Cl}^-$ Окисление Am^- (кроме F^-) $\text{Am}^- - m \bar{e} = \text{A}^0$	$\text{OH}^-, \text{SO}_4, \text{I}^-, \text{NO}_3^-, \text{F}^-$ В щелочной среде: $4\text{OH}^- - 4 \bar{e} = \text{O}_2 \uparrow + 2 \text{H}_2\text{O}$ в кислой и нейтральной среде: $2 \text{H}_2\text{O} - 4 \bar{e} = \text{O}_2 \uparrow + 4 \text{H}^+$
Растворимый (металлы средней активности)	Окисление металла - анода (анод): $\text{Me}^0 - n\bar{e} = \text{Me}^{n+}$ (раствор)	

Если металл расположен в ряду активности после водорода, то на катоде выделяется только металл:



16.2. Электролиз расплавов солей

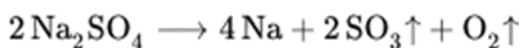
Активные металлы, менее активные металлы и неактивные металлы при электролизе в расплавах ведут себя одинаково.

При электролизе **расплавов** солей на катоде выделяется только металл, а на аноде если соль бескислородной кислоты, окисляется кислотный остаток (рис. 6.11).

При электролизе расплава например NaCl , на катоде восстанавливаются катионы Na^+ а на аноде окисляются анионы Cl^- .

Соли активного металла и бескислородной
кислоты $2\text{NaCl} \longrightarrow 2\text{Na} + \text{Cl}_2\uparrow$

Соли активного металла и кислородсо-
держащей кислоты



Гидроксид активного металла и гидроксид
ион $4\text{NaOH} \longrightarrow 4\text{Na} + 2\text{H}_2\text{O} + \text{O}_2\uparrow$

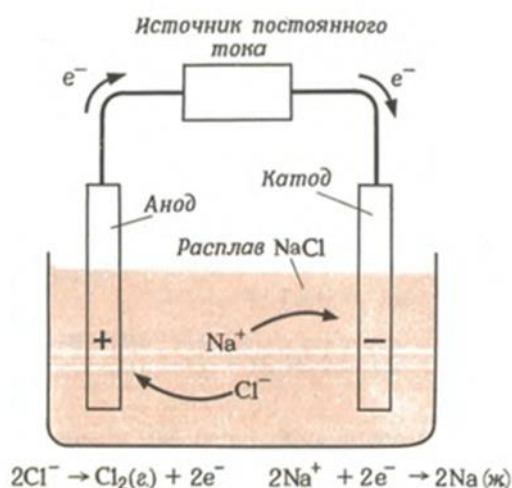
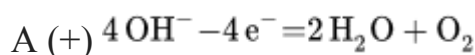
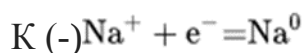
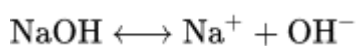
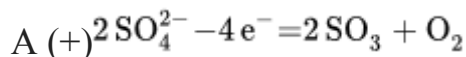
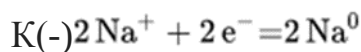
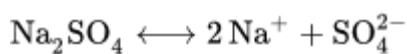
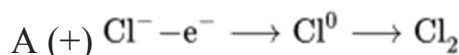
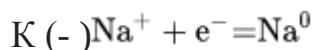
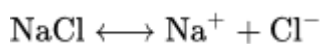


Рис.6.11. Электролиз расплава хлорида натрия

Если электролизу подвергается расплав, содержащий несколько различных катионов металлов, то последовательность становления определяется электродными потенциалами металлов в данных условиях. В первую очередь восстанавливаются катионы металлов, обладающих большим значением $E_{\text{Me}/\text{Me}^{n+}}$.

16.3. Электролиз солей с растворимым анодным электродом

Закономерности, отмеченные в отношении катодного процесса при нерастворимом аноде, сохраняют свою силу и для электролиза с растворимым анодом. Особенности анодного процесса вытекают из того, что источником электронов, поступающих во внешнюю цепь, в этом случае являются уже не анионы электролита, а сам металл, из которого сделан анод. Уход электронов с анода во внешнюю цепь смещает вправо равновесие между электродом и раствором:

$\text{Me}^0 = \text{Me}^{n+} + n\bar{e}$, т. о. анод растворяется.
Электрод раствор

В качестве примера разберем электролиз водного раствора хлорной меди с медным анодом. На катоде восстанавливаются ионы меди:



Электроны во внешнюю цепь отдает сам анод, т. е. медь переходит в раствор в виде ионов $\text{Cu}^0 - 2\bar{e} = \text{Cu}^{2+}$, так как $E_{2\text{H}_2\text{O}/\text{O}_2+4\text{H}^+}^0 = +1,23\text{В}$

Таким образом, в данном случае практически происходит перенос меди с анода на катод.

Электролиз с растворимым анодом широко используется для покрытия одних металлов другими. При никелировании, например, берут никелевый анод, а катодом служит покрываемый предмет. Оба электрода погружают в раствор соли никеля. При пропускании тока никель с анода переходит в раствор, а из раствора восстановленный никель осаждается на поверхности взятого предмета — катода. Такой метод получения металлических покрытий называется *гальваностегией*.

16.4. Применение процессов электролиза в промышленности

Электролиз широко применяется в современной промышленности. В частности, электролиз является одним из способов промышленного получения алюминия, меди, водорода, диоксида марганца, пероксида водорода. Большое количество металлов извлекается из руд и подвергается переработке с помощью электролиза (электроэкстракция, электрорафинирование). Также электролиз является основным процессом, благодаря которому функционирует химический источник тока.

Электролиз находит применение в очистке сточных вод (процессы электрокоагуляции, электроэкстракции, электрофлотации).

Применяется для получения многих веществ (металлов, водорода, хлора и др.), при нанесении металлических покрытий (гальваностегия), воспроизведении формы предметов (гальванопластика).

Гальваностегия

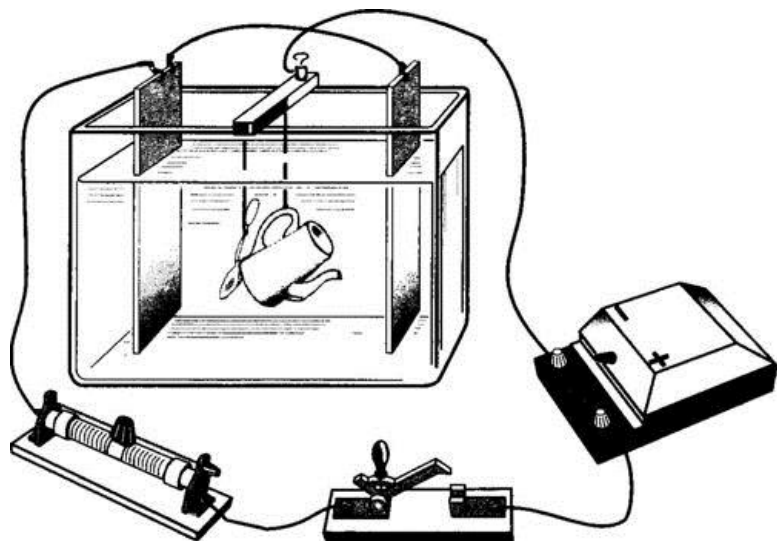


Рис.6.12. Схема - Гальваностегия

Гальваностегия — это электролитическое нанесение определенных металлов с целью защиты изделий от коррозии и для придания им соответствующего эстетического оформления (покрытие производят хромом, никелем, серебром, золотом, платиной и т. п.) (рис.6.12).

Вещь тщательно очищают, обезжиривают, и используют как катод в электролитической ванне, в которую налит раствор соли того металла, которым необходимо покрыть изделие

В качестве анода применяют пластину из этого же металла. Как правило применяют пару анодных пластин, а подлежащий гальваностегии предмет располагают между ними.

Получение чистых металлов из руд путем электролиза

Благодаря электролизу многие металлы извлекается из руд и подвергается дальнейшей переработке. Так, когда руду или обогащенную руду — концентрат — подвергают обработке реагентами, металл переходит в раствор, затем путем электроэкстракции металл выделяют из раствора. Чистый металл выделяется при этом на катоде. Таким путем получают цинк, медь, кадмий.

Электрорафинированию металлы подвергают для устранения примесей и чтобы перевести содержащиеся примеси в удобную для дальнейшей переработки форму. Металл, подлежащий очистке, отливают в виде пластин, и применяют эти пластины в качестве анодов при электролизе.

Когда ток проходит, металл анода растворяется, переходит в виде катионов в раствор, затем катионы разряжаются на катоде, и образуют осадок чистого металла. Примеси анода не растворяются - выпадают анодным шламом, или переходят в электролит, откуда непрерывно или периодически удаляются.

Рассмотрим в качестве примера **электрорафинирование меди**(рис.6.13).

Главный компонент раствора - сульфат меди — наиболее распространенная и дешевая соль этого металла. Раствор обладает низкой электрической проводимостью. Для ее увеличения в электролит добавляют серную кислоту. Кроме того, в раствор вводят небольшие количества добавок, способствующих получению компактного осадка металла. Вообще, электролитическому рафинированию подвергают медь, никель, свинец, олово, серебро, золото.

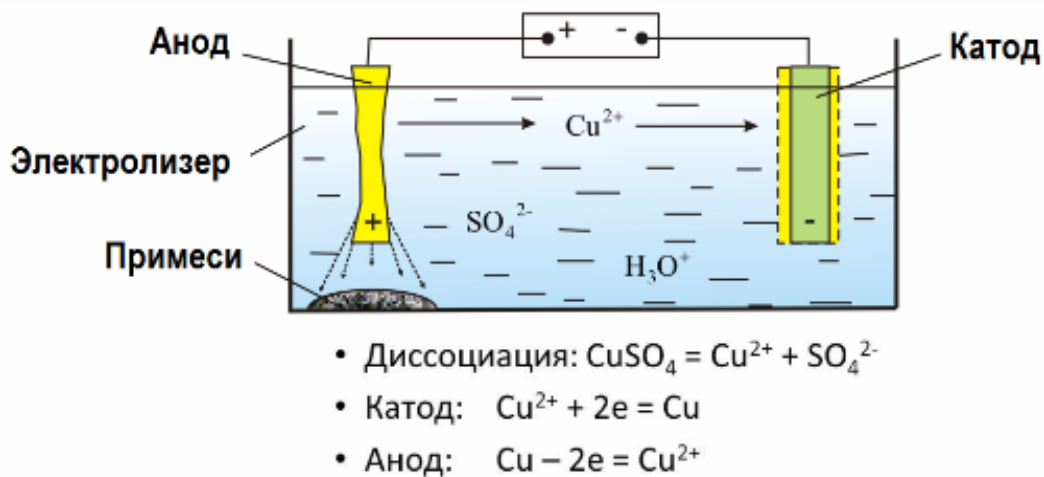


Рис. 6.13. Электрорафинирование меди.

Если, например, взять в качестве анода медь, содержащую примеси цинка и серебра, и опустить в раствор хлорной меди, то при электролизе происходят следующие процессы. С анода в первую очередь переходит в раствор цинк, а затем — медь. Примеси серебра осыпаются на дно ванны в виде осадка, называемого анодным шламом. Из раствора на катоде восстанавливаются практически только ионы меди как ионы менее активного металла, а ионы цинка остаются в растворе.

Очистка сточных вод путем электролиза

Электролиз находит применение в очистке сточных вод (процессы электрокоагуляции, электроэкстракции и электрофлотации, рис. 6.14.). Элек-

трохимический метод очистки — один из наиболее часто применяемых. Для электролиза используют нерастворимые аноды (магнетит, оксид свинца, графит, марганец, которые наносят на титановую основу), или растворимые (алюминий, железо).

Такой метод применяют для выделения из воды токсичных органических и неорганических веществ. К примеру, медные трубы очищают от окарины раствором серной кислоты, и промышленные сточные воды приходится затем очищать путем электролиза с нерастворимым анодом. На катоде выделяется медь, которая снова может использоваться на том же предприятии.

Щелочные сточные воды очищают электролизом от цианистых соединений. С целью ускорения окисления цианидов, повышения электропроводности и экономии электроэнергии, к водам применяют добавку в виде хлорида натрия.

Электролиз проводят с графитовым анодом и стальным катодом. Цианиды разрушаются в ходе электрохимического окисления и хлором, который выделяется на аноде. Результативность такой очистки близка к 100%. Кроме непосредственно электрохимической очистки можно включить в процесс электролиза **коагуляцию**. Исключив добавки солей, электролиз проводят с растворимыми алюминиевыми или железными анодами. Тогда не только разрушаются загрязнители на аноде, но и растворяется сам анод. Образуются активные дисперсные соединения, которые коагулируют (сгущают) коллоидно-дисперсные загрязнения.

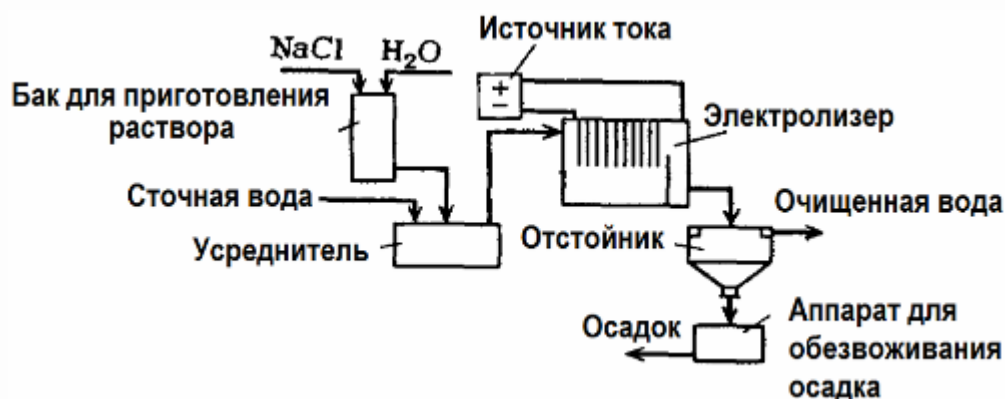


Рис. 6.14. Очистка сточных вод электролизом

Этот метод эффективен при очистке сточных вод от жиров, нефтепродуктов, красителей, масел, радиоактивных веществ и т. д. Он называется электрокоагуляцией.

Гальванопластика

Гальванопластика - осаждение металла на поверхности разных тел для воспроизведения их формы: формы для отливки деталей, скульптур, печатных клише и т.д (рис.6.15.).

Гальваническое осаждение металла на поверхности предмета возможно лишь тогда, когда поверхность эта или весь предмет являются проводниками электрического тока, поэтому для изготовления моделей или форм желательно использовать металлы. Наиболее подходят для этой цели легкоплавкие металлы: свинец, олово, припой, сплав Вуда. Эти металлы мягки, легко обрабатываются слесар-



Рис.6.15. Гальванопластика

ным инструментом, хорошо гравировются и отливаются. После наращивания гальванического слоя и отделки металл формы выплавляют из готового изделия. Однако наибольшие возможности для изготовления моделей все же представляют диэлектрические материалы. Чтобы металлизировать такие модели, нужно придать их поверхности электропроводность. Успех или неудача в конечном итоге зависят в основном от качества токопроводящего слоя. Слой этот может быть нанесен одним из трех способов.

Самый распространенный способ — **графитирование**, он пригоден для моделей из пластилина и других материалов, допускающих растирание графита по поверхности.

Следующий прием — **бронзирование**, способ хорош для моделей относительно сложной формы, для разных материалов, однако за счет толщины бронзового слоя несколько искажается передача мелких деталей.

И, наконец, **серебрение**, пригодное во всех случаях, но особенно незаменимое для хрупких моделей с очень сложной формой — растений, насекомых и т. п.

Контрольные вопросы:

1. Что называется электролизом?
2. Напишите математическую запись закона электролиза.
3. В каких случаях при электролизе водных растворов солей: а) на катоде выделяется водород, б) на аноде выделяется кислород, в) состав электролита не изменяется?
4. Применение электролиза. Примеры.
5. Растворимый и нерастворимый анод

17. ЗАКОНЫ ЭЛЕКТРОЛИЗА. АККУМУЛЯТОРЫ

Реакции электролиза являются такими же химическими реакциями, как и все остальные, т. е. по ним можно производить стехиометрические расчеты. Но для них существуют специфичные количественные соотношения, названные в честь ученого, установившего эти законы.

17.1. Первый и второй законы Фарадея

Первый закон Фарадея: При прохождении одного и того же количества электричества через раствор или расплав электролита массы (объемы) веществ, выделившихся на электродах, прямо пропорциональны их химическим эквивалентам.

$$m = K_E \cdot Q = K_E \cdot I \cdot t, \quad K_E = \frac{\mathcal{E}}{F} \quad \text{где } K_E - \text{электрохимический эквивалент}$$

Второй закон Фарадея: Масса электролита, подвергшаяся превращению при электролизе, а также массы (объемы) образующихся на электродах

веществ прямо пропорциональны количеству электричества, прошедшего через раствор или расплав электролита:

$$m = \frac{\mathcal{E} \cdot I \cdot t}{F} \quad V_{O_2} = \frac{5,6 \cdot I \cdot t}{F} \quad V_{H_2} = \frac{11,2 \cdot I \cdot t}{F}$$

где m – масса выделившегося или подвергнувшегося превращению вещества,

V – объем, выделившегося на электродах вещества, л.

$\mathcal{E}$ – эквивалентная масса вещества (г/моль экв),

I – сила тока (а), t – время (с),

F – постоянная Фарадея (96500 Кл /моль экв), т. е. количество электричества, необходимое для выделения или превращения одного моля эквивалента вещества.

17.2. Поляризационные свойства электролиза

Окислительные и восстановительные процессы, протекающие под действием электрического тока, могут вызвать существенные изменения электродов.

Например, если вести электролиз водного раствора HCl на платиновых электродах (рис. 6.16), то на катоде восстанавливают ионы водорода:



Оба газа активно поглощаются платиной, поэтому, на катоде образуется слой водорода, а на аноде — слой хлора.

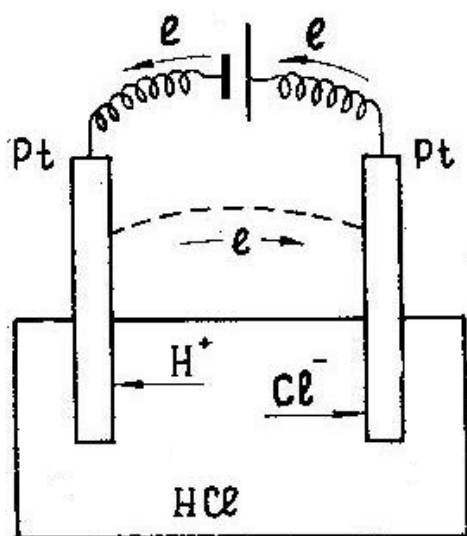


Рис. 6.16. Возникновение тока поляризации

Таким образом, раствор HCl будет непосредственно соприкасаться не с платиной, а с адсорбированными газами. Если теперь удалить источник тока и соединить внешней цепью через гальванометр концы «переродившихся» электродов, на поверхности которых адсорбированы газы, то гальванометр покажет наличие в цепи электрического тока – тока электрохимической

поляризации; его направление окажется обратным тому, которое давал источник тока. Электродвижущая сила образовавшегося гальванического элемента равна разности потенциалов газовых электродов. Если исходить из стандартных потенциалов хлора $E_{\text{Cl}_2/2\text{Cl}^-}^0 = 1,36\text{В}$ и водорода ($E_{\text{H}_2/2\text{H}^+}^0 = 0\text{В}$), Э.д.с. $= 1,36 - 0 = 1,36\text{В}$

Ток поляризации, препятствует электролизу. Чтобы электролиз продолжал идти с нужной интенсивностью, к электродам прикладывают напряжение источника тока несколько выше, чем э.д.с. тока поляризации. Наименьшая разность потенциалов, необходимая для непрерывного электролиза, называется *потенциалом разложения*.

При электролизе раствора CuCl_2 на катоде восстанавливаются ионы меди: $\text{Cu}^{2+} + 2\bar{e} = \text{Cu}^0$, и на аноде окисляются ионы хлора: $2\text{Cl}^- - 2\bar{e} = \text{Cl}_2^0$

Следовательно, при этом возникает гальванический элемент, выражаемый схемой: $\text{Cu} / \text{CuCl}_2 / \text{Cl}_2(\text{Pt})$

Для него, если исходить из стандартных потенциалов,

$$\text{Э. д. с.} = E_{\text{Cl}_2/2\text{Cl}^-}^0 - E_{\text{Cu}/\text{Cu}^{2+}}^0 = 1,36 - 0,34 = 1,02\text{В}$$

При электролизе раствора CuSO_4 на катоде также восстанавливаются ионы меди: $\text{Cu}^{2+} + 2\bar{e} = \text{Cu}^0$,

а на аноде выделяется кислород: $2\text{H}_2\text{O} - 4\bar{e} = \text{O}_2 + 4\text{H}^+$

Таким образом, возникает гальванический элемент:

$\text{Cu} / \text{CuSO}_4 // \text{H}_2\text{SO}_4 / \text{O}_2 (\text{Pt})$, для которого э.д.с. $= 1,23 - 0,34 = 0,89\text{В}$.

Как уже было сказано, потенциал разложения электролита всегда несколько больше, чем э.д.с. поляризации. Соотношение между потенциалом разложения V и э.д.с. поляризации E_n можно выразить неравенством: $V > E_n$

или равенством: $V = E_n + \Delta V$.

Величина ΔV , т. е. разность между потенциалом разложения и э.д.е. поляризации, обусловлена *перенапряжением*. Перенапряжение зависит от ряда факторов, в частности: а) от материала, из которого сделаны электроды; б) от

состояния поверхности электродов; в) от агрегатного состояния веществ, выделяющихся на электродах; г) от плотности тока; д) от температуры.

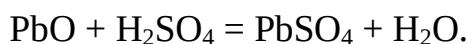
Явление поляризации электродов используется на практике в приборах, служащих для накопления химической энергии, легко превращаемой в нужный момент в электрическую энергию. Такие приборы называются *аккумуляторами*.

17.3. Аккумуляторы. Кислотные (свинцовые) аккумуляторы

Аккумуляторы различаются между собой химической природой электродов и электролита, а также конструкцией.

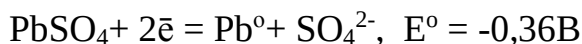
Практическое применение имеют, главным образом, кислотные (свинцовые) и щелочные аккумуляторы.

Свинцовый аккумулятор (рис. 6.17.) состоит из решетчатых свинцовых пластин, заполненных пастой из оксида свинца PbO и погружений 25-30%-ный раствор серной кислоты (плотность=1-1,22). В результате взаимодействия оксида свинца с серной кислотой на поверхности пластин образуется слой труднорастворимого сульфата свинца:



Чтобы зарядить аккумулятор, т. е. накопить в нем химическую энергию, надо одну из его свинцовых пластин соединить с отрицательным, а другую с положительным полюсом источника постоянного электрического тока. Происходящие при этом процессы можно выразить следующими уравнениями:

отрицательный электрод — катод:



положительный электрод — анод:

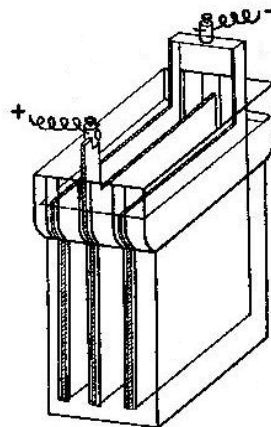
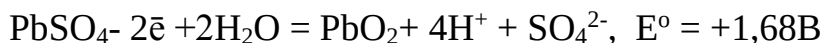


Рис. 6.17. Свинцовый аккумулятор

Как показывают приведенные уравнения, на отрицательном полюсе ионы Pb^{+2} , присоединяя по два электрона, превращаются в металлический свинец. На положительном электроде окислительный процесс приводит к превращению PbSO_4 в PbO_2 . Если сложить уравнения реакций, протекающих на катоде и на аноде, то общее выражение процессов примет вид:



При заряде аккумулятора образуется серная кислота, а вода вступает в реакцию. Это значит, что концентрация серной кислоты в растворе повышается. Аккумуляторы заряжают до тех пор, пока не начнется электролиз воды, с энергичным делением водорода на катоде и кислорода на аноде (так называемое «кипение» аккумулятора).

Итак, при заряде аккумулятора на одном электроде образуется диоксид свинца PbO_2 , обладающий окислительными свойствами, а на другом — свинец; который по отношению PbO_2 является восстановителем. Electrodes становятся химически различными и между ними появляется разность потенциалов. Электрохимическая схема, характеризующая полученный гальванический элемент, имеет вид: $(-)\text{Pb}|\text{H}_2\text{SO}_4|\text{PbO}_2(\text{Pb})(+)$.

Если соединить пластины заряженного аккумулятора проводником, то от пластины, покрытой свинцом, к пластине, покрытой диоксидом свинца, будут перемещаться электроны, т. е. появится электрический ток. При разряде аккумулятор работает как гальванический элемент. На его электродах происходят следующие процессы:

отрицательный электрод — анод: $\text{Pb} - 2\bar{e} + \text{SO}_4^{2-} = \text{PbSO}_4$,

положительный электрод — катод: $\text{PbO}_2 + 2\bar{e} + 4\text{H}^+ + \text{SO}_4^{2-} = \text{PbSO}_4 + 2\text{H}_2\text{O}$.

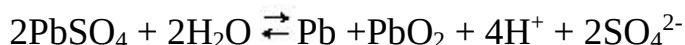
Суммарное выражение окислительного и восстановительного процессов, протекающих при разряде аккумулятора:



Так как при разряде аккумулятора образуется вода, а ионы H^+ и SO_4^{2-} расходуются, то концентрация серной кислоты в растворе уменьшается.

Это изменение концентрации кислоты может служить показателем степени разряженности аккумулятора.

Сравнивая между собой процессы заряда и разряда аккумулятора, легко заметить, что они являются обратными друг другу и поэтому могут быть выражены одним общим уравнением:



Электродвижущая сила свинцового аккумулятора немного больше 2 В. Если принять для электродов стандартные потенциалы, то э.д.с. = 1,68 - (- 0,36) = 2,04 В.

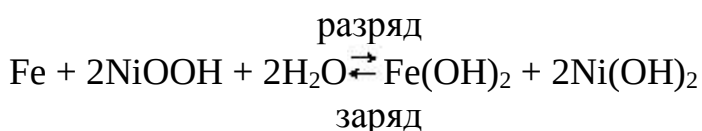
17.4. Щелочные аккумуляторы

Из щелочных аккумуляторов наибольшее практическое значение имеют железо - никелевые и кадмиево-никелевые аккумуляторы. В заряженном железо-никелевом аккумуляторе активной массой отрицательного электрода является порошкообразное железо, спрессованное с небольшим количеством оксида ртути; активная масса положительного электрода — тригидроксид никеля с небольшой примесью графита; электролитом служит 23%-ный раствор едкого кали (плотность-1,21). При разряде происходят следующие химические процессы:

отрицательный электрод — анод: $\text{Fe} + 2\text{OH}^- - 2\bar{e} = \text{Fe}(\text{OH})_2$;

положительный электрод — катод: $\text{NiOOH} + \text{H}_2\text{O} + \bar{e} = \text{Ni}(\text{OH})_2 + \text{OH}^-$

Реакции, протекающие при заряде аккумулятора, имеют обратное направление, и поэтому оба процесса — разряд и заряд можно выразить одним общим уравнением:



Электродвижущая сила такого аккумулятора — около 1,2 В. Щелочные аккумуляторы имеют срок службы больший чем свинцовые аккумуляторы, и более устойчивы по отношению к сотрясениям.

Контрольные вопросы:

1. Что называется электролизом?
2. Напишите математическую запись закона электролиза.
3. Аккумуляторы.
4. Виды аккумуляторов.
5. В каких случаях при электролизе водных растворов солей:
 - а) на катоде выделяется водород, б) на аноде выделяется кислород,
 - в) состав электролита не изменяется?

18. КОРРОЗИЯ МЕТАЛЛОВ. ХИМИЧЕСКАЯ КОРРОЗИЯ И ЕЁ ВИДЫ

Материалы из металлов под химическим или электрохимическим воздействием окружающей среды подвергаются разрушению, которое называется коррозией. **Коррозия металлов** (от лат. *corrosio* — разъедание) вызывается окислительно-восстановительными реакциями, в результате которых металлы переходят в окисленную форму и теряют свои свойства, что приводит в негодность металлические материалы. Можно выделить 3 признака, характеризующих **коррозию**:

- **Коррозия** – это с химической точки зрения процесс окислительно-восстановительный.
- **Коррозия** – это самопроизвольный процесс, возникающий по причине неустойчивости термодинамической системы металл – компоненты окружающей среды.

Коррозия – это процесс, который развивается в основном на поверхности металла. Однако, не исключено, что коррозия может проникнуть и вглубь металла. В терминах окислительно-восстановительных реакций сущность этого взаимодействия сводится к окислению металла и восстановлению окислителя среды.

$\text{Me} - n\bar{e} = \text{Me}^{n+}$ окисление (ионизация) металла

$\text{Ox} + n\bar{e} = \text{Red}$ восстановление окислителя среды

Коротко можем записать: коррозия = окисление металла + восстановление окислителя. Окислитель- “Ох” всегда принимает электроны. Поэтому в качестве окислителя среды может выступать любое вещество, способное принимать на себя электроны от атомов металла.

Ох- окислитель среды = захватчик электронов

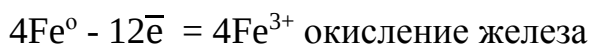
Red-восстановитель среды = поставщик электронов

Примеры коррозии металлов в различных средах:

Атмосферная коррозия - окисление железа кислородом воздуха



В этой реакции железо поставляет электроны, а кислород их захватывает



Коррозия железа в водных средах, содержащих ионы водорода



В этой реакции железо также отдает электроны, а принимают их ионы водорода $2\text{Fe}^0 - 6\bar{e} = 2\text{Fe}^{3+}$ окисление железа



Коррозия наносит огромный ущерб почти всем отраслям народного хозяйства, при этом основные убытки определяются даже не потерей металла, а порчей дорогостоящих металлических изделий, конструкций, машин и аппаратов, что в первую очередь связано с утратой функциональных возможностей их отдельных узлов. Достаточно упомянуть разрывы нефте- и газопроводов, а также разрывы труб городского водоснабжения. Коррозия металлической арматуры железобетонных конструкций приводит к потере их прочности и разрушению промышленных и жилых зданий. О масштабах коррозии черных металлов можно судить хотя бы по тому, что примерно каждая шестая домна в мире работает на восполнение коррозионных потерь.

18.1. Виды коррозии металлов

По характеру коррозионной среды различают следующие типы коррозии:

газовая, атмосферная, электролитная, грунтовая.

Другими словами - коррозия в небе, на суше и на море.

Газовая коррозия - химическая коррозия металлов в газах при высоких температурах (например, в камере сгорания реактивных двигателей).

Атмосферная коррозия - коррозия в атмосфере воздуха (при наличии конденсированной пленки влаги и атмосферных осадков).

Электролитная коррозия - коррозия в речной и морской воде, а также в растворах солей, кислот, щелочей.

Грунтовая коррозия - коррозия металлических изделий при контакте с грунтово-почвенным электролитом.

Наиболее часто встречаются следующие **виды коррозии металлов** (рис.6.18)

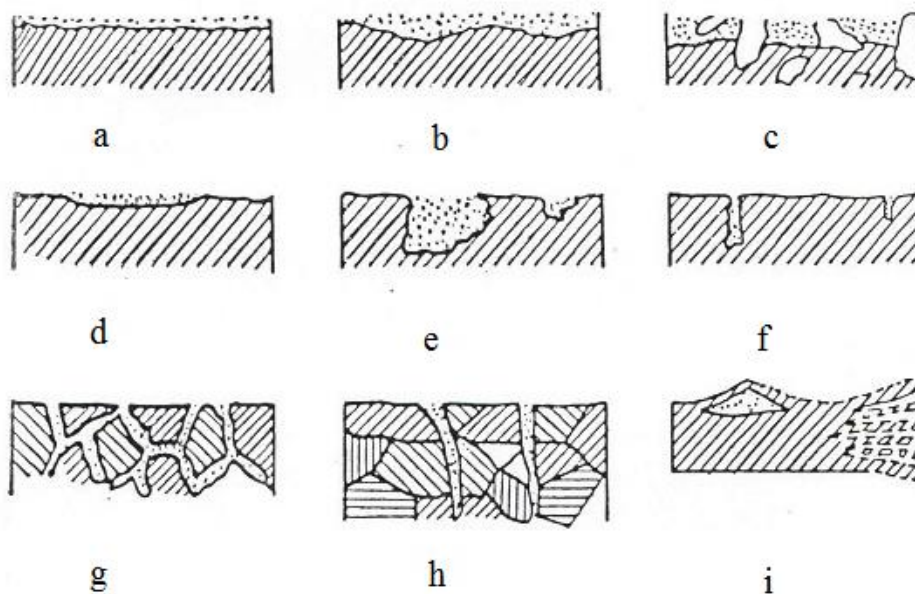


Рис.6.18. Основные виды коррозии: а) Равномерная – охватывает всю поверхность равномерно; б) Неравномерная; в) Избирательная; д) Местная пятнами – корродируют отдельные участки поверхности; е) Язвенная (или питтинг); ф) Точечная; г) Межкристаллитная – распространяется вдоль границ кристалла металла; h) Растрескивающая; и) Подповерхностная.

С точки зрения механизма коррозионного процесса можно выделить два основных типа коррозии: **химическую и электрохимическую.**

18.2. Химическая коррозия

Химическая коррозия металлов — это результат протекания таких химических реакций, в которых после разрушения металлической связи, атомы металла и атомы, входящие в состав окислителей, образуют химическую связь. Электрический ток между отдельными участками поверхности металла в этом случае не возникает. Такой тип коррозии присущ средам, которые не способны проводить электрический ток — это газы, жидкие неэлектролиты. Химическая коррозия металлов бывает газовой и жидкостной.

Газовая коррозия металлов — это результат действия агрессивных газовых или паровых сред на металл при высоких температурах, при отсутствии конденсации влаги на поверхности металла. Это, например, кислород, диоксид серы, сероводород, пары воды, галогены. Такая коррозия в одних случаях может привести к полному разрушению металла (если металл активный), а в других случаях на его поверхности может образоваться защитная пленка (например, алюминий, хром, цирконий).

Жидкостная коррозия металлов — может протекать в таких неэлектролитах, как нефть, смазочные масла, керосин и др. Этот тип коррозии при наличии даже небольшого количества влаги, может легко приобрести электрохимический характер.

При химической коррозии скорость разрушения металла пропорциональна скорости химической реакции и той скорости с которой окислитель проникает сквозь пленку оксида металла, покрывающую его поверхность. Оксидные пленки металлов могут проявлять или не проявлять защитные свойства, что определяется сплошностью (табл.6.4.).

Сплошность такой пленки оценивают величине **фактора Пиллинга—Бэдвордса**: ($\alpha = V_{\text{ок}}/V_{\text{Ме}}$) по отношению объема образовавшегося оксида или другого какого-либо соединения к объему израсходованного на образование этого оксида металла

$$\alpha = V_{\text{ок}}/V_{\text{Ме}} = M_{\text{ок}} \cdot \rho_{\text{Ме}} / (n \cdot A_{\text{Ме}} \cdot \rho_{\text{ок}}),$$

где $V_{\text{ок}}$ — объем образовавшегося оксида; $V_{\text{ме}}$ — объем металла, израсходованный на образование оксида; $M_{\text{ок}}$ — молярная масса образовавшегося оксида; $\rho_{\text{ме}}$ — плотность металла; n — число атомов металла; $A_{\text{ме}}$ — атомная масса металла; $\rho_{\text{ок}}$ — плотность образовавшегося оксида

Таблица 6.4.

Значения α для некоторых оксидов металлов

металл	оксид	α	металл	оксид	α
K	K ₂ O	0,45	Zn	ZnO	1,55
Na	Na ₂ O	0,55	Ag	Ag ₂ O	1,58
Li	Li ₂ O	0,59	Zr	ZrO ₂	1,60
Ca	CaO	0,63	Ni	NiO	1,65
Sr	SrO	0,66	Be	BeO	1,67
Ba	BaO	0,73	Cu	Cu ₂ O	1,67
Mg	MgO	0,79	Cu	CuO	1,74
Pb	PbO	1,15	Ti	Ti ₂ O ₃	1,76
Cd	CdO	1,21	Cr	Cr ₂ O ₃	2,07
Al	Al ₂ O ₂	1,28	Fe	Fe ₂ O ₃	2,14
Sn	SnO ₂	1,33	W	WO ₃	3,35
Ni	NiO	1,52			

Оксидные пленки, у которых $\alpha < 1$, не являются сплошными и сквозь них кислород легко проникает к поверхности металла. Такие пленки не защищают металл от коррозии. Они образуются при окислении кислородом щелочных и щелочно-земельных металлов (исключая бериллий).

Оксидные пленки, у которых $1 < \alpha < 2,5$ являются сплошными и способны защитить металл от коррозии.

При значениях $\alpha > 2,5$ условие сплошности уже не соблюдается, вследствие чего такие пленки не защищают металл от разрушения.

18.3. Электрохимическая коррозия

Причиной электрохимической коррозии является образование на поверхности металла большого количества микрогальванических пар, которые возникают по следующим причинам:

- 1) наличие примесей металлов или других веществ, отличающихся по активности от основного металла;
- 2) структурная неоднородность поверхности металла, что определяет наличие участков с разной активностью;
- 3) неравномерность распределения деформаций в металле после термической и механической обработки и др.

Электрохимическая коррозия металлов – это процесс разрушения металлов в среде различных электролитов, который сопровождается возникновением внутри системы электрического тока.

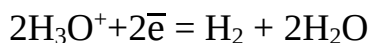
При таком типе коррозии атом удаляется из кристаллической решетки результате двух сопряженных процессов:

- **Анодного** – металл в виде ионов переходит в раствор.
- **Катодного** – образовавшиеся при анодном процессе электроны, связываются деполяризатором (вещество — окислитель).

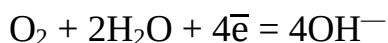
Сам процесс отвода электронов с катодных участков называется деполяризацией, а вещества способствующие отводу – **деполяризаторами**.

Наибольшее распространение имеет **коррозия металлов с водородной и кислородной деполяризацией**.

Водородная деполяризация осуществляется на катоде при электрохимической коррозии в кислой среде



Кислородная деполяризация осуществляется на катоде при электрохимической коррозии в нейтральной среде



По значению стандартного потенциала металла все металлы можно расположить в **ряд напряжений**: Li, Cs, K, Na, Nd, La, Mg, U, Ti, Hf, Be, Al, Zr, V, Nb, Mn, Cr(II), Zn, Cr(III), Ga, Fe(II), Cd, In, Tl, Co, Ni, Mo, Pb, Fe(III), H, Cu, Hg, Ag, Pd, Pt, Au. Все металлы левее водорода могут корродировать с водо-

родной деполяризацией, а все металлы правее водорода не могут корродировать с водородной деполяризацией.

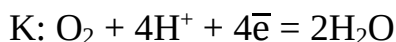
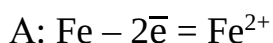
Все металлы, по их отношению к *электрохимической коррозии*, можно разбить на 4 группы, которые определяются величинами их стандартных электродных потенциалов:

- 1) **активные металлы** (высокая термодинамическая нестабильность) – это все металлы, находящиеся в интервале щелочные металлы — кадмий ($E^0 = -0,4 \text{ В}$). Их коррозия возможна даже в нейтральных водных средах, в которых отсутствуют кислород или другие окислители;
- 2) **металлы средней активности** (термодинамическая нестабильность) – располагаются между кадмием и водородом ($E^0 = 0,0 \text{ В}$). В нейтральных средах, в отсутствие кислорода, не корродируют, но подвергаются коррозии в кислых средах;
- 3) **малоактивные металлы** (промежуточная термодинамическая стабильность) – находятся между водородом и родием ($E^0 = +0,8 \text{ В}$). Они устойчивы к коррозии в нейтральных и кислых средах, в которых отсутствует кислород или другие окислители;
- 4) **Благородные металлы** (высокая термодинамическая стабильность) – золото, платина, иридий, палладий. Могут подвергаться коррозии лишь в кислых средах при наличии в них сильных окислителей.

Электрохимическая коррозия может протекать в различных средах. В зависимости от характера среды выделяют следующие виды электрохимической коррозии:

- **Коррозия в растворах электролитов** — в растворах кислот, оснований, солей, в природной воде.
- **Атмосферная коррозия** – в атмосферных условиях и в среде любого влажного газа. Это самый распространенный вид коррозии.

Например, при взаимодействии железа с компонентами окружающей среды, некоторые его участки служат анодом, где происходит окисление железа, а другие – катодом, где происходит восстановление кислорода:



Катодом является та поверхность, где больше приток кислорода.

- **Почвенная коррозия** – в зависимости от состава почв, а также ее аэрации, коррозия может протекать более или менее интенсивно. Кислые почвы наиболее агрессивны, а песчаные – наименее.
- **Аэрационная коррозия** — возникает при неравномерном доступе воздуха к различным частям материала.
- **Морская коррозия** – протекает в морской воде, в связи с наличием в ней растворенных солей, газов и органических веществ.
- **Биокоррозия** – возникает в результате жизнедеятельности бактерий и других организмов, вырабатывающих такие газы как CO_2 , H_2S и др., способствующие коррозии металла.
- **Электрокоррозия** – происходит под действием блуждающих токов на подземных сооружениях, в результате работ электрических железных дорог, трамвайных линий и других агрегатов.

Электрохимическая коррозия = окисление металла + восстановление окислителя с переходом заряженных частиц через границу металл - коррозионная среда. Скорость электрохимической коррозии зависит от потенциала металла.

Явление пассивности. Пассивностью называют состояние относительно высокой коррозионной стойкости, вызванное торможением анодной реакции электрохимической коррозии в условиях термодинамической возможности ее протекания.

Пассивацией называют процесс перехода незапассивированного металла или сплава в пассивное состояние, что сопровождается резким снижением скорости коррозии металла.

Ряд металлов и сплавов могут самопассивироваться в ряде сред (например, Al в воде, Ti в морской воде и т.д.), что является одним из важнейших факторов защиты металлических изделий от коррозии.

18.4. Методы защиты от коррозии металла

Основной способ защиты от коррозии металла – это **создание защитных покрытий** – металлических, неметаллических или химических.

Металлические покрытия

Металлическое покрытие наносится на металл, который нужно защитить от коррозии, слоем другого металла, устойчивого к коррозии в тех же условиях(рис.6.19.).

Если металлическое покрытие изготовлено из металла с *более отрицательным потенциалом* (более активный), чем защищаемый, то оно называется **анодным покрытием**.

Если металлическое покрытие изготовлено из металла с *более положительным потенциалом* (менее активный), чем защищаемый, то оно называется **катодным покрытием**.



Например, при нанесении слоя цинка на железо, при нарушении целостности покрытия, цинк выступает в качестве анода и будет разрушаться, а железо защищено до тех пор, пока не израсходуется весь цинк.

Рис.6.19. Виды металлических покрытий.

Цинковое покрытие является в данном случае **анодным**.

Катодным покрытием для защиты железа, может, например, быть медь или никель. При нарушении целостности такого покрытия, разрушается защищаемый металл.

Неметаллические покрытия

Такие покрытия могут быть неорганические (цементный раствор, стекловидная масса) и органические (высокомолекулярные соединения, лаки, краски, битум) (рис.6.20.- 6.21.).



Рис.6.20. Вид разрушения органического покрытия (краски)



Рис.6.21. Вид покрытия стекловидной-массой

Химические покрытия

В этом случае защищаемый металл подвергают химической обработке с целью образования на поверхности пленки его соединения, устойчивой к коррозии. Сюда относятся:

оксидирование – получение устойчивых оксидных пленок (Al_2O_3 , ZnO и др.);

фосфатирование – получение защитной пленки фосфатов ($\text{Fe}_3(\text{PO}_4)_2$, $\text{Mn}_3(\text{PO}_4)_2$);

азотирование – поверхность металла (стали) насыщают азотом;

воронение стали – поверхность металла взаимодействует с органическими веществами;

цементация – получение на поверхности металла его соединения с углеродом.

Изменение состава технического металла также способствует повышению стойкости металла к коррозии. В этом случае в металл вводят такие соединения, которые увеличивают его коррозионную стойкость.

Изменение состава коррозионной среды (введение ингибиторов коррозии или удаление примесей из окружающей среды) тоже является средством защиты металла от коррозии.

Электрохимическая защита основывается на присоединении защищаемого сооружения катоду внешнего источника постоянного тока, в результате чего оно становится катодом. Анодом служит металлический лом, который разрушаясь, защищает сооружение от коррозии.

Протекторная защита – один из видов электрохимической защиты – заключается в следующем. К защищаемому сооружению присоединяют пластины более активного металла, который называется **протектором** (рис.6.22.). Протектор – металл с более отрицательным потенциалом – является анодом, а защищаемое сооружение – катодом.

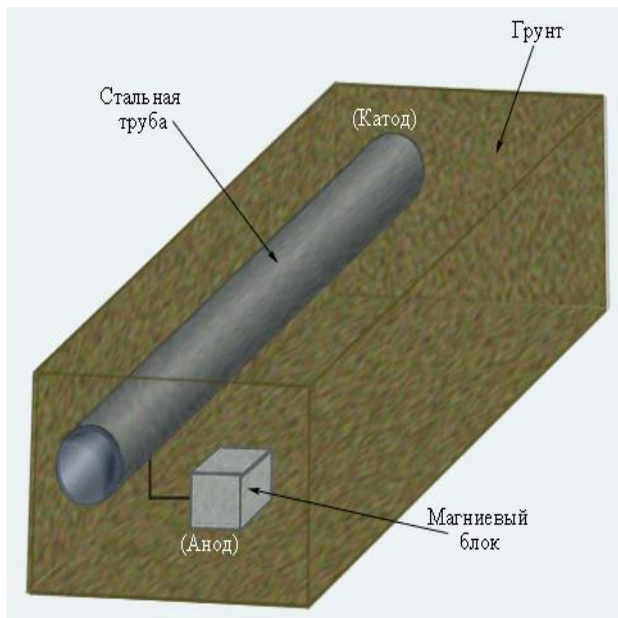


Рис.6.22. Протекторная защита

Соединение протектора и защищаемого сооружения проводником тока, приводит к разрушению протектора.

18.5. Ингибиторы коррозии

Ингибиторы (замедлители) коррозии – вещество, способное в определенной концентрации приостановить или прекратить процесс ржавления деталей. В состав замедлителя может входить как один, так и несколько элементов, образующих целое соединение (рис.6.23.).



Рис.6.23. Виды различных ингибиторов коррозии

В зависимости от типа среды они подразделяются на:

1. Ингибиторы кислотной среды - применяется в кислых средах в небольших концентрациях. Как правило, не более 5 грамм на 1 литр. Обязательными и активными элементами вещества являются азот, сера, кислород, которые применяются при травлении.

2. Ингибиторы нефтяной среды - в нефтедобыче активно применяются ингибиторы нефтяной среды. Поскольку в нефти присутствуют примеси и сероводород, то и она является сильной коррозионной средой. Для уменьшения агрессивности нефтяной среды в нее добавляют антивоспламенители и смесь парафинообразования. На само изделие, взаимодействующий с нефтью, наносят замедлители на аминной основе, а также вещества, образующие на нем пленку с водоотталкивающим эффектом.

3. Ингибиторы атмосферной среды - разделяются на: летучие и контактные.

Летучие средства представляют собой соли органических или неорганических кислот, концентрация которых увеличивается у поверхности детали, и тем самым происходит его защита. К летучим замедлителям относят бензоаты, нитробензоаты, фосфаты, нитриты и другие. Предъявляется особое требование к упаковке, в которой они содержатся. Она должна быть герметичной и непроницаемой. Ими пропитывают бумагу, которой обертывают металлические изделия. Пары ингибиторов адсорбируются на поверхности металла и образуют на ней защитную пленку.

Контактные ингибиторы наносят на сам металл, в результате чего на нем образуется пленка, не пропускающая влагу. Такой вид замедлителей не отличается высокой испаряемостью с поверхности. Чаще всего в основе используют бензотриазол, являющийся канцерогенным веществом и требующий особой осторожности при работе с ним. Также используются хроматы и серосодержащий каптакс. Этими веществами обрабатывают медь, бронзу, се-

ребро. Пример такого замедлителя коррозии – гексаметилентетрамин $(\text{CH}_2)_6\text{N}_4$.

4. Ингибиторы нейтральной среды подразделяются на три вида средств:

- образующие плохо растворимые соединения (бораты, карбонат натрия, фосфаты, силикаты);
- с окислительным воздействием (хроматы и нитрит натрия);
- со слабым окислением (например, вольфраматы).

Контрольные вопросы:

1. Понятия химической и электрохимической коррозии. Их подвиды.
2. Методы защиты металлов от коррозии.
3. Требуется скрепить железные детали. Какими заклепками следует пользоваться медными или цинковыми, чтобы замедлить коррозию железа? Ответ обоснуйте.
4. Как называются вещества, замедляющие коррозию?
5. Введение каких элементов в сталь повышает ее коррозионную стойкость? К стальному днищу машины была предложена протекторная защита. Какой металл для этого лучше применить: Zn, Cu или Ni?
6. Почему многие детали быстрее корродируют вблизи предприятий?
7. Лист железа, покрытый цинком, и лист железа, покрытый оловом, процарапали до железа. Будет ли подвергаться коррозии железо в обоих случаях?

ГЛОССАРИЙ

Абсорбция – поглощение вещества из газа или жидкости жидкостью (абсорбентом, поглотителем).

Агрегатное состояние вещества – состояние вещества, характеризующееся определёнными качественными свойствами: способностью или неспособностью сохранять объём и форму, наличием или отсутствием дальнего и ближнего порядка и др. В земных условиях вещество может находиться в четырёх агрегатных состояниях: твёрдое тело, жидкость, газ и плазма.

Аккумуляторы (накопители) – химические источники тока, которые могут многократно накапливать электрическую энергию и отдавать ее для потребления.

Адсорбция – концентрирование вещества из газа или раствора на поверхности твердого вещества – адсорбента.

Активность(а)– действующая эффективная концентрация электролита, т.е. концентрация, при которой электролит проявляет свои химические и физические свойства. Активность электролита связана с его аналитической концентрацией (C) соотношением: $a = f \cdot C$, где f – коэффициент активности, который всегда меньше единицы.

Активные молекулы – молекулы, обладающие избыточной энергией, достаточной для участия в химической реакции.

Активный центр – атом, ион или радикал, обладающий неспаренными электронами и проявляющий, вследствие этого, очень высокую реакционную активность;

Акцептор (лат. Acceptor – получатель). При образовании ковалентной химической связи по донорно-акцепторному механизму акцептором называется частица, имеющая свободную орбиталь, которая объединяется с парой валентных электронов донора.

Алебастр – высокодисперсный сульфат кальция. Используется как вяжущий материал. При смешивании с водой быстро затвердевает, превращаясь в кристаллогидрат $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$.

Аллотропия – свойство химического элемента существовать в виде нескольких простых веществ (аллотропных модификаций), которые могут отличаться: 1) числом атомов в молекулах (O_2 и O_3 ; P_2 и P_4 ; S_2 , S_4 , S_6 и S_8); 2) кристаллическим строением (углерод – графит, алмаз, карбин, графен и фуллерены, олово серое и белое, сера ромбическая и моноклинная).

Алмаз – одна из аллотропных модификаций углерода; бесцветное вещество, сильно преломляющее лучи света.

Алюминотермия (алюмотермия) – восстановление металла из его оксида с помощью алюминия при высоких температурах; применяется для получения хрома, марганца, ванадия, титана и др.

Аммиак NH_3 – газообразное соединение, которое в больших количествах получают синтезом из водорода и азота по обратимой реакции $3H_2 + N_2 = 2NH_3$; $\Delta H^\circ = -92$ кДж.

Аммиачная селитра (нитрат аммония NH_4NO_3) – хорошо растворимое в воде высококонцентрированное (содержание азота не менее 34%) азотное удобрение, получаемое при нейтрализации азотной кислоты аммиаком.

Аммоний – название катиона NH_4^+ , при соединении которого с кислотными остатками образуются соли аммония: NH_4Cl – хлорид аммония, $(NH_4)_2SO_4$ – сульфат аммония и др.

Аморфность – твердое состояние вещества, в котором отсутствуют признаки кристаллического строения; характерно для стекла и многих твердых органических веществ.

Амфотерность – свойство некоторых соединений проявлять, в зависимости от «партнера» по реакции, как основные, так и кислотные свойства.

Ангидриды – кислотные оксиды, которые при взаимодействии с водой образуют кислоты: SO_3 – серный ангидрид, SO_2 – сернистый, N_2O_5 – азотный, N_2O_3 – азотистый и т.д.

Анод – электрод в электрохимических устройствах (гальванические элементы, аккумуляторы, электролизеры), на котором происходит процесс окисления.

Анодирование – электрохимическое окисление поверхности изделий из алюминия, хрома и других металлов.

Анодное покрытие – способ защиты железа и других металлов от коррозии путем электролитического нанесения на поверхность тонкой пленки другого металла (Cr, Ni, Cd, Zn, Al, Sn). Защищаемое изделие при нанесении покрытия является катодом, а наносимый металл – анодом.

Антифризы – жидкости с низкой температурой замерзания, заменяющие воду в радиаторах автомобильных моторов в зимнее время.

Ареометр – прибор для измерения плотности жидкостей и растворов, выполненный в виде поплавка (трубка с делениями и грузом внизу). По глубине погружения ареометра в жидкость или раствор находят их относительную плотность.

Ассоциаты – относительно малостойкие группы частиц. Ассоциаты молекул образуются за счет водородной связи и сил Ван-дер-Ваальса.

Атмосфера – газообразная оболочка земли (воздух) с постоянноубывающей по высоте концентрацией газов. Их содержание в сухом воздухе у поверхности Земли составляет (в об.%): азот N_2 – 78,09; кислород O_2 – 20,95; аргон Ar – 0,93; углекислый газ CO_2 – 0,03. Кроме них, в небольших количествах в воздухе присутствуют гелий, неон, криптон, ксенон, водород и озон.

Атом – электронейтральная частица, состоящая из положительно заряженного ядра и отрицательно заряженных электронов, вращающихся вокруг него.

Атомная масса абсолютная – масса одного атома химического элемента (выраженная в кг или г). Значения абсолютных атомных масс чрезвычайно малы и неудобны для непосредственного использования (от $1 \cdot 10^{-27}$ до $1 \cdot 10^{-25}$ кг), поэтому вместо них используются относительные атомные массы.

Атомная масса относительная – число, показывающее во сколько раз масса одного атома данного элемента больше 1/12 части массы атома изотопа углерода–12 (^{12}C).

Атомная орбиталь (электронная орбиталь) – геометрический образ ограниченного объема пространства вокруг ядра атома, в котором с вероятностью 90% неравномерно распределен заряд электрона.

Атомно-молекулярное учение – обобщение научных представлений об атомах и молекулах, полученных в результате экспериментальных исследований, проводимых в XVII–XVIII в.в.

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

Атомные спектры – спектры, возникающие при испускании или поглощении света свободными или слабо взаимодействующими атомами.

Атомный номер – порядковый номер элемента в Периодической системе. Ему равны: положительный заряд ядра атома, число протонов в ядре атома и число электронов в электронной оболочке атома.

Аэрозоли – дисперсные системы, состоящие из взвешенных в воздухе мелких твердых (дым, пыль) или жидких (туман) частиц.

Берлинская лазурь (железная лазурь, турнбулева синь, прусский синий, парижская лазурь, прусская лазурь, гамбургская синь, нейблау, милори) – синий пигмент, смесь гексацианоферратов (II) от $\text{KFe}[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ до $\text{Fe}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]_3$.

Бертоллиды (термин в память К. Бертолле) – соединения переменного состава, не подчиняющиеся законам постоянства состава и кратных отношений.

Бета-излучение – поток электронов или позитронов (β -частиц), испускаемых при бета-распаде радиоактивных изотопов.

Бинарные соединения (бориды, галогениды, гидриды, карбиды, оксиды, пниктогениды, силициды, халькогениды) – химические вещества, образованные, как правило, двумя химическими элементами.

Бронза – сплав меди с различными металлами (олово, алюминий, бериллий, свинец, кадмий, хром и др.).

Броуновское движение – беспорядочное движение малых (размерами в нескольких мкм и менее) частиц, взвешенных в жидкости или газе, происходящее под действием толчков со стороны молекул окружающей среды.

Валентность (от лат. *Valentia* сила) – способность атома присоединять или замещать определенное число других атомов или атомных групп с образованием химической связи.

Вещество – физическая субстанция со специфическим химическим составом.

Взаимодействие донорно-акцепторное – включает случаи переноса заряда между молекулами донора и акцептора без образования между ними химической связи и передачи неподеленной электронной пары от донора к акцептору, приводящей к образованию связи.

Взаимодействие обменное – перекрывание атомных орбиталей соседних атомов с антипараллельными спинами, в результате чего образуется химическая связь.

Взаимодействие электростатическое (кулоновское) – взаимодействие неподвижных электрических зарядов.

Влажность – показатель содержания воды в физических телах или средах; зависит от природы вещества, а в твердых телах, кроме того, от степени измельченности или пористости.

Вода (оксид водорода) H_2O – химическое вещество в виде прозрачной жидкости, не имеющей цвета (в малом объеме), запаха и вкуса (при нормальных условиях).

Водородная связь – форма ассоциации между электроотрицательным атомом и атомом водорода Н, связанным ковалентно с другим электроотрицательным атомом.

Водородный показатель рН – мера активности (в очень разбавленных растворах она эквивалентна концентрации) ионов водорода в растворе, и количественно выражающая его кислотность; вычисляется как отрицательный (взятый с обратным знаком) десятичный логарифм активности водородных ионов, выраженной в молях на литр. Если $[H^+] > [OH^-]$, то раствор является кислым, а при $[OH^-] > [H^+]$ – щелочным. Таким образом, рН – показатель кислотности раствора. Обратная величина рОН – показатель основности: $pOH = -\lg[OH^-]$, $pH + pOH = 14$.

Водяной пар – газообразное состояние воды, образуется молекулами воды при ее испарении.

Возгонка – переход твердого тела в парообразное состояние и обратно (из парообразного в твердое), минуя жидкую фазу.

Воздух – естественная смесь газов, составляющая земную атмосферу. Состав воздуха, % масс.: N – 75,50; O – 23,15; Ar – 1,292; CO₂ – 0,046; Ne – 0,0014; CH₄ – 0,000084; He – 0,000073; Kr – 0,003; H₂ – 0,00008; Xe – 0,00004. Средняя молярная масса – 28,98 г/моль.

Восстановители – вещества, отдающие электроны в окислительно-восстановительных реакциях; это простые вещества (водород, графит, металлы) и соединения, содержащие элементы в минимальных (или близких к минимальным) отрицательных степенях окисления: H₂S, NH₃, N₂H₄ и др.

Восстановление – процесс приема электронов, протекающий в окислительно-восстановительных реакциях.

Выпаривание – процесс концентрирования растворов путём испарения растворителя;

Вырожденные орбитали – орбитали одного подуровня, имеющие одинаковую энергию; так, p-орбитали – трехкратно, d-орбитали – пятикратно, а f-орбитали – семикратно вырождены.

Выход по току – отношение практической массы продукта электролиза к теоретической, рассчитанной по законам Фарадея.

Выход реакции – отношение величины практически полученной порции вещества, к величине порции, рассчитанной теоретически.

Газ(ы) – агрегатное состояние вещества, в котором кинетическая энергия теплового движения его частиц значительно превосходит потенциальную энергию взаимодействий между ними, в связи с чем частицы движутся свободно, равномерно заполняя весь предоставленный им объем.

Идеальный газ – абстрактная модель газа, в которой частицы газа рассматриваются как безразмерные геометрические точки, не взаимодействующие друг с другом.

Электронный газ – совокупность делокализованных (свободных) валентных электронов в кристаллических решетках металлов.

Газовые законы – законы термодинамических процессов, протекающих в системе с неизменным количеством вещества при постоянном значении одного из параметров: закон Шарля, закон Гей-Люссака, закон Бойля-Мариотта, закон Авогадро, закон Дальтона.

Газовые растворы – смеси любых количеств и любого числа газов, например воздух.

Галогены – групповое название химических элементов главной подгруппы седьмой группы Периодической системы элементов Д.И. Менделеева: фтор F, хлор Cl, бром Br, иод I, астат At.

Гальванический элемент – источник электрического тока, в котором электрическая энергия вырабатывается в результате протекания самопроизвольной окислительно-восстановительной реакции.

Гальванопластика – получение точных металлических копий методом электролитического осаждения металла на металлическом или неметаллическом оригинале.

Гальваностегия – нанесение металлических покрытий на поверхность металлических и других изделий методом электролитического осаждения.

Гальванотехника – область прикладной электрохимии, охватывающая процессы электрического осаждения металлов на поверхность металлических и неметаллических изделий; включает гальванопластику и гальваностегию.

Гамма-излучение (гамма-лучи, γ -лучи) – вид электромагнитного излучения с чрезвычайно малой длиной волны $< 5 \cdot 10^{-3}$ нм.

Гель – коллоидный раствор в виде желатинообразной студенистой массы (в отличие от золя – жидкого коллоидного раствора).

Гетерогенное равновесие – равновесие в системе, компоненты которой находятся в разных агрегатных состояниях, например, в реакции разложения карбоната кальция $\text{CaCO}_3(\text{т}) \rightarrow \text{CaO}(\text{т}) + \text{CO}_2(\text{г})$ два компонента находятся в твердом состоянии, а один – в газообразном. При этом в константу гетерогенного равновесия не входят члены, относящиеся к твердым веществам, участвующим в реакции: $K_p = P(\text{CO}_2)$.

Гетерогенные реакции – химические реакции с участием веществ, находящихся в разных фазах и составляющих в совокупности гетерогенную систему.

Гибридизация орбиталей – гипотетический процесс смешения разных (s, p, d) орбиталей центрального атома многоатомной молекулы с возникновением того же числа орбиталей, эквивалентных по своим характеристикам. В зависимости от вида и количества смешиваемых орбиталей различают sp-гибридизацию (смешивается одна s- и одна p-орбитали), sp²-гибридизацию (одна s- и две p-орбитали), sp³-гибридизацию, sp³d-, sp³d²- и т.д.

Гидратация – образование в водных растворах оболочек из молекул воды вокруг молекул или ионов растворенного вещества.

Гидраты – продукты гидратации: соединения молекул или ионов растворенного в воде вещества с молекулами воды.

Гидриды – бинарные соединения водорода со всеми металлами и с теми неметаллами, электроотрицательность которых ниже, чем электроотрицательность водорода.

Гидроксид-ион – ион OH^- в составе щелочей (NaOH , KOH , $\text{Ba}(\text{OH})_2$ и др.), а также нерастворимых типичных и амфотерных оснований.

Гидроксиды – вещества, формульная единица которых содержит одну или несколько OH -групп. Некоторые из них проявляют свойства оснований (основные гидроксиды, основания: KOH , $\text{Ca}(\text{OH})_2$ и др.), другие проявляют свойства кислот (кислотные гидроксиды, кислоты: H_2SO_4 , H_2CO_3 и др.); существуют гидроксиды, проявляющие в зависимости от условий свойства и оснований, и кислот – амфотерные гидроксиды или амфолиты ($\text{Al}(\text{OH})_3$ или H_3AlO_3).

Гидроксогруппа – группа OH ; содержит неспаренный электрон, поэтому является радикалом.

Гидроксокомплексы – комплексные анионы, содержащие в качестве лигандов гидроксид-анионы, например, $\text{K}_3[\text{Al}(\text{OH})_6]$ – гексагидроксоалюминат калия.

Гидролиз – обменная реакция вещества с водой. В неорганической химии рассматривается гидролиз солей, при протекании которого смещается равновесие электролитической диссоциации воды и изменяется среда раствора.

Гидрометаллургия – извлечение металлов из руд в виде их соединений водными растворами различных реагентов с последующим выделением металла из раствора.

Гидросоли – продукт неполного замещения атомов водорода в кислоте на металл, например, KHSO_4 – гидросульфат калия.

Гидрофильность – характеристика интенсивности молекулярного взаимодействия вещества с водой, способность хорошо впитывать воду, а также высокая смачиваемость поверхностей водой.

Гидрофобность – это физическое свойство молекулы, которая «стремится» избежать контакта с водой.

Гипертонический раствор – раствор с большим осмотическим давлением, чем осмотическое давление эталонного раствора.

Гипотонический раствор – раствор с меньшим осмотическим давлением, чем осмотическое давление эталонного раствора.

Гомогенные реакции – химические реакции, протекающие полностью в одной фазе. Примеры гомогенных реакций в газовой фазе: термическое разложение оксида азота $2\text{N}_2\text{O}_5 \rightarrow 4\text{NO}_2 + \text{O}_2$.

Горение – быстрое окисление кислородом, сопровождаемое появлением пламени.

Графит – одна из аллотропных модификаций углерода. Хорошо проводит электрический ток; цвет тёмно-серый, блеск металлический; неплавкий, устойчив при нагревании в отсутствие воздуха; в кислотах не растворяется; жирный (скользкий) на ощупь.

Гремучая смесь – смесь водорода с кислородом, в которой на один объём кислорода приходится два объёма водорода (смесь очень взрывоопасна)

Давление – характеристика подвижности молекул (или ионов) в газах, жидких веществах, растворах; определяется силой действия частиц на стенки сосуда.

Парциальное давление – характеристика отдельного газа в смеси газов; оно равно тому давлению, которое производило бы имеющееся в смеси количество данного газа, если бы оно одно занимало при той же температуре весь объём, занимаемый смесью.

Осмотическое давление раствора – давление, которое оказывают молекулы воды, самопроизвольно переходящие в раствор через полупроницаемые перегородки (мембраны) клеточного или животного происхождения, либо полученные искусственным путем.

Дальтониды – соединения постоянного состава независимо от способа их получения.

Двойная связь – ковалентная химическая связь, обусловленная двумя общими электронными парами.

Двойной электрический слой – слой катионов около поверхности электрода, образующийся вследствие электростатического взаимодействия с электронами в приповерхностном слое металла.

Диполь – совокупность двух точечных электрических зарядов, равных по величине и противоположных по знаку, находящихся на некотором расстоянии друг от друга.

Дипольный момент (электрический момент диполя) – количественная характеристика диполя, равная произведению положительного заряда диполя на расстояние между зарядами;

Дисмутация (диспропорционирование) – окислительно-восстановительная реакция, при протекании которой окисляются и восстанавливаются атомы одного элемента.

Диспергирование – тонкое измельчение твердых тел или жидкостей, в результате чего получают порошки, суспензии, эмульсии.

Дисперсные системы – гетерогенные системы, в которых одно вещество (дисперсная фаза) в виде очень мелких частиц равномерно распределено в сплошной непрерывной среде (дисперсионная среда). К дисперсным системам относятся туман, дым, молоко, сплавы, цветные стекла, известковый раствор и т.д.

Диссоциация – распад частицы на несколько более мелких частиц; в зависимости от воздействия, вызывающего диссоциацию.

Термическая диссоциация – разложение вещества при его нагревании.

Фотохимическая диссоциация – разложение вещества, вызываемое действием света.

Электролитическая диссоциация – распад вещества (электролита) на ионы при его растворении в воде.

Дистилляция – (лат. distillatio стекание каплями) – испарение жидкости с последующим охлаждением и конденсацией паров.

Диффузия – (лат. diffusio распространение, растекание, рассеивание, взаимодействие) – процесс взаимного проникновения молекул одного вещества между молекулами другого, приводящий к самопроизвольному выравниванию их концентраций по всему занимаемому объёму.

Диэлектрик (изолятор) – вещество, плохо проводящее или совсем не проводящее электрический ток.

Массовая доля растворенного вещества (ω) – отношение массы растворенного вещества к массе раствора.

Мольная доля растворенного вещества (χ) – отношение количества растворенного вещества к сумме количеств всех компонентов раствора.

Объемная доля растворенного вещества (Y) – отношение объема растворенного (жидкого) вещества к объему раствора.

Доменный процесс – получение всех видов чугуна в домнах путем восстановления железа из железной руды оксидом углерода (II).

Донор электронов – атом, молекула или ион, поставляющий пару электронов на образование химической связи по донорно-акцепторному механизму.

Донорно-акцепторный механизм образования ковалентной химической связи – объединение пары электронов атома – донора и свободной орбитали атома – акцептора.

Дым – дисперсная система с газообразной дисперсионной средой и твердой дисперсной фазой.

Дюраль (дюралюмин, дюралюминий) – сплав, содержащий алюминий, а также медь (до 5 %) и магний (до 2 %).

Жесткость воды – свойство природной воды, обусловленное присутствием в ней растворимых солей кальция и магния. По содержанию ионов Ca^{2+} и Mg^{2+} (ммоль-экв/л) природные воды делятся на мягкие (менее 4 ммоль-экв/л),

средней жесткости (4–8), жесткие (8–12) и очень жесткие (выше 12 ммоль-экв/л).

Закон Авогадро: в равных объемах различных газов, взятых при одинаковых условиях, содержится одинаковое число молекул. (1811 г А. Авогадро)

Из закона Авогадро вытекают два следствия: 1. Равные количества любых газообразных веществ при одинаковых условиях занимают равные объемы. 2. Масса одного газа во столько раз больше другого, во сколько раз больше его молярная масса;

Закон Бойля-Мариотта: при постоянной температуре объем данной массы газа обратно пропорционален давлению;

Закон Вант-Гоффа: осмотическое давление разбавленных идеальных растворов численно равно тому давлению, которое оказывало бы растворенное вещество, если бы при данной температуре оно в виде газа занимало объем раствора;

Закон Гей-Люссака: при постоянном давлении объем данной массы газа пропорционален абсолютной температуре;

Закон Генри: при данной температуре концентрация растворенного газа пропорциональна его парциальному давлению;

Закон Гесса (основной закон термохимии): энтальпия реакции и физикохимического процесса зависит только от состояния исходных и конечных веществ и не зависит от пути перехода, то есть числа и последовательности промежуточных стадий;

Закон Дальтона: в смеси идеальных газов каждый газ имеет такое давление, какое он имел бы, если бы один занимал весь объем;

Закон Дюлонга и Пти (закон постоянства теплоемкости) – эмпирический закон, согласно которому молярная теплоемкость твердых тел при комнатной температуре близка к $3R$: $C \approx 3R$, где R – молярная газовая постоянная.

Закон действующих масс для скорости простой гомогенной реакции: скорость простой (элементарной) химической реакции при постоянной тем-

пературе пропорциональна произведению концентраций реагентов в степенях, равных их стехиометрическим коэффициентам;

Закон действующих масс для скорости сложной реакции: скорость сложной реакции при постоянной температуре пропорциональна произведению концентраций реагентов в степенях, которые называются кинетическими порядками реакции по этим реагентам;

Закон действующих масс для химического равновесия: отношение произведения равновесных концентраций продуктов реакции в степенях, равных стехиометрическим коэффициентам, к произведению равновесных концентраций исходных веществ в степенях, равных стехиометрическим коэффициентам, при постоянной температуре – постоянная величина, называемая константой химического равновесия;

Закон кратных отношений: если два элемента образуют между собой несколько соединений, то на одну и ту же массу одного из них приходятся такие массы другого, которые относятся между собой как небольшие целые числа;

Закон Лавуазье-Лапласа: тепловые эффекты (энтальпии) прямой и обратной реакций равны по величине и противоположны по знаку;

Закон объемных отношений: объемы взаимодействующих газов относятся друг к другу и к объемам газообразных продуктов как небольшие целые числа;

Закон периодический: свойства элементов, а также состав, строения и свойства их соединений находятся в периодической зависимости от заряда ядра атомов и определяются периодически повторяющимся однотипным электронным состоянием атома (установлен Д.И. Менделеевым в 1869 г, приведен в современной формулировке);

Закон постоянства состава: состав чистого вещества не зависит от способа получения этого вещества;

Закон разбавления: при уменьшении концентрации раствора слабого электролита (при разбавлении раствора) степень его электролитической диссоци-

ации увеличивается (или: степень диссоциации слабого электролита обратно пропорциональна квадратному корню его концентрации);

Закон Рауля первый: давление насыщенного пара над раствором неэлектролита равно его давлению над чистым растворителем, умноженному на мольную долю растворителя или относительное понижение давления насыщенного пара растворителя над раствором равно мольной доле растворенного вещества;

Закон Рауля второй: повышение температуры кипения и понижение температуры замерзания разбавленных растворов неэлектролитов пропорционально концентрации (моляльности) растворенного вещества и не зависит от его природы;

Закон сохранения массы: масса веществ, вступивших в реакцию, равна массе веществ, образующихся в результате реакции;

Закон сохранения энергии: при любых взаимодействиях в изолированной системе энергия этой системы остается постоянной и возможны лишь переходы из одного вида энергии в другой;

Законы стехиометрические: сохранения массы, постоянства состава, эквивалентов, кратных отношений, объемных отношений, Авогадро;

Закон термодинамики первый (первое начало термодинамики): изменение внутренней энергии системы равно разности между количеством теплоты, полученной системой из среды, и количеством работы, произведенной системой над средой;

Закон термодинамики второй (второе начало термодинамики): в изолированной системе самопроизвольно могут протекать только такие процессы, которые ведут к росту энтропии;

Закон термодинамики третий (третье начало термодинамики): энтропия идеального кристалла при абсолютном нуле равна нулю;

Закон Шарля: давление данной массы идеального газа при постоянном объеме прямо пропорционально абсолютной температуре;

Закон эквивалентов: вещества взаимодействуют друг с другом в количествах, пропорциональных их эквивалентам или: массы (объемы) взаимодействующих веществ пропорциональны их эквивалентным массам (эквивалентным объемам);

Закон электролиза первый: масса вещества, образующегося или разлагающегося при электролизе, прямо пропорциональна количеству электричества, прошедшего через раствор;

Закон электролиза второй: массы различных веществ, образующихся при пропускании одного и того же количества электричества, пропорциональны электрохимическим эквивалентам этих веществ.

Земли – старое название оксидов: щелочные земли (CaO , SrO , BaO), редкие земли (оксиды лантана и лантаноидов), цирконовая земля (ZrO_2).

Золь – высокодисперсная коллоидная система (коллоидный раствор) с жидкой (лиоэль) или газообразной (аэроэль) дисперсионной средой, в объеме которой распределена другая (дисперсная) фаза в виде капелек жидкости, пузырьков газа или мелких твердых частиц, размер которых лежит в пределах от 1 до 100 нм (10^{-9} – 10^{-7} м).

Негашеная (жженая) известь – оксид кальция CaO , получаемый при прокаливании («обжигании») известняка при 1000–1200 °С;

Гашеная известь – гидроксид кальция Ca(OH)_2 , получаемый при взаимодействии оксида кальция с водой;

Известковая вода – насыщенный водный раствор гидроксида кальция (гашеной извести) Ca(OH)_2 .

Измельчение – разрушение твердых веществ с получением частиц размером от миллиметра и меньше. По размерам (дисперсности) образующихся частиц различают грубое (0,1–1 мм), среднее (0,01–0,1 мм) и тонкое (менее 0,01 мм) измельчение.

Изотонические (изоосмотические) растворы – растворы с одинаковым осмотическим давлением. Обычно это растворы, осмотическое давление кото-

рых равно осмотическому давлению крови или внутриклеточной жидкости живых организмов.

Ингибиторы (стабилизаторы, пассиваторы) – вещества, тормозящие химические процессы.

Индикаторы – вещества, с помощью которых определяется pH и среда раствора, которые изменяют свою окраску при определенном значении pH раствора.

Инертные (благородные) газы – химические элементы главной подгруппы восьмой группы Периодической системы Д.И. Менделеева. В группу входят гелий, неон, аргон, криптон, ксенон, радон, отличаются крайне низкой химической активностью.

Интерметаллические соединения (интерметаллиды) – химические соединения металлов друг с другом. Их состав обычно не соответствует стехиометрическим законам постоянства состава и кратных отношений. Химическая связь в этих соединениях металлическая.

Ион(ы) – заряженные частицы, представляющие собой атом или группу химически связанных атомов с избытком электронов (анионы) или с недостатком их (катионы). Заряд иона указывается справа в верхнем индексе, например H^+ , Ca^{2+} , F^- , SO_4^{2-} .

Ионизационный потенциал – наименьший потенциал, необходимый для отрыва электрона от атома, молекулы, иона; обозначается I , единица измерения эВ/атом;

Иониты (ионообменные смолы) – твердые нерастворимые в воде и в органических растворителях вещества, способные к ионному обмену с находящимися в растворе электролитами.

Ионная связь – прочная химическая связь, образующаяся между атомами с большой разностью ($>1,7$ по шкале Полинга) электроотрицательностей, при которой общая электронная пара полностью переходит к атому с большей электроотрицательностью, например, соединение CsF , в котором «степень ионности» составляет 97 %. Характерным свойством подобных соединений

является хорошая растворимость и электролитическая диссоциация в полярных растворителях.

Ионная сила раствора (I) – мера интенсивности электрического поля, создаваемого ионами в растворе, вычисляется по формуле:

$I = \frac{1}{2} (C_1 \cdot z_1^2 + C_2 \cdot z_2^2 + \dots + C_n \cdot z_n^2)$, где $C_1, C_2, \dots, C_n$ – молярность каждого иона; $z_1, z_2, \dots, z_n$ – заряд иона в абсолютном выражении без учета его знака.

Испарение (парообразование) – переход вещества из твердого или жидкого состояния в газообразное. Испарение твердого вещества называется сублимацией, а жидкости – кипением.

Испарение – эндотермический процесс; количество теплоты, поглощающейся при испарении, называется энтальпией фазового перехода.

Калория (кал) – устаревшая единица измерения количества теплоты. Одна калория равна количеству теплоты, которая поглощается одним граммом воды при нагревании её на один градус.

Кальцинированная сода – карбонат натрия Na_2CO_3 .

Карбин – аллотропная модификация углерода, состоящая из цепей $\dots - \text{C} \equiv \text{C} - \text{C} \equiv \text{C} - \dots$ (α -карбин), либо $\dots = \text{C} = \text{C} = \text{C} = \dots$ (β -карбин), между которыми осуществляется слабое взаимодействие.

Карбонаты – соли неустойчивой угольной кислоты H_2CO_3 : нормальные (с анионом CO_3^{2-}) и гидрокарбонаты (с анионом HCO_3^-).

Катализ – увеличение скорости химической реакции в присутствии веществ (катализаторов), многократно вступающих в промежуточное химическое взаимодействие с участниками реакции, но восстанавливающих после каждого цикла промежуточных взаимодействий свой состав.

Гетерогенный катализ – увеличение скорости реакции под воздействием катализатора, отделенного от реагирующей системы границей раздела.

Гомогенный катализ – увеличение скорости реакции под воздействием катализатора, который образует однородную (жидкую или газовую) систему с реагирующими веществами.

Катод – положительный электрод (полус) гальванического элемента, на котором имеется недостаток электронов.

Катодное покрытие – покрытие поверхности металла (для защиты от коррозии) другим металлом, который является менее активным восстановителем.

Каустическая сода (едкий натр, едкий каустик) – тривиальное название гидроксида натрия NaOH.

Квантовая химия – наука, объясняющая валентность химических элементов, образование химической связи между атомами и межмолекулярное взаимодействие, строение и свойства молекул, радикалов, ионов, комплексов и кристаллов.

Квантовые числа – безразмерные числа, с помощью которых при решении уравнения Шредингера определяются характеристики состояния электронов атомах.

Главное квантовое число n определяет энергию и размеры электронных атомных орбиталей. Оно имеет значения натурального ряда чисел (1, 2, 3,...) и характеризует энергетический уровень электронов: чем больше n , тем большее значение имеет собственная энергия электрона и тем меньшее – энергия его связи с ядром.

Орбитальное квантовое число l определяет форму атомной орбитали, оно принимает значения от 0 до $(n-1)$, т.е. на первом энергетическом уровне ($n = 1$), орбитальное квантовое число $l = 0$, на втором ($n = 2$) оно имеет два значения: $l = 0$ и 1, на третьем ($n = 3$) – три значения: $l = 0$, 1 и 2 и т.д. Каждому значению l соответствует своя форма атомной орбитали, обозначаемая буквами s ($l = 0$), p ($l = 1$), d ($l = 2$), f ($l = 3$).

Магнитное квантовое число m_l характеризует ориентацию орбитали в пространстве и имеет целочисленные значения от $-l$ до $+l$, включая ноль.

Спиновое квантовое число m_s характеризует собственное движение электрона, не связанное с его орбитальным движением, принимает только два значения ($+1/2$ и $-1/2$).

Кипение – переход вещества из жидкого в газообразное состояние

Кислоты и основания – важнейшие классы химических соединений:

Кислотами являются вещества, диссоциирующие при растворении в воде на катионы водорода H^+ и анионы – кислотные остатки, **кислоты** подразделяются на бескислородные (HCl и др.) и кислородсодержащие ($HClO_4$ и др.), на одноосновные (HNO_3), двухосновные (H_2SO_4), трехосновные (H_3PO_4) и многоосновные (H_5IO_6), на сильные (диссоциирующие нацело) и слабые (диссоциирующие обратимо).

Основания – вещества, диссоциирующие на гидроксид-анионы OH^- и катионы металлов или аммония NH_4^+ . **Основания** подразделяются на однокислотные ($NaOH$), двухкислотные ($Ca(OH)_2$), трехкислотные ($Al(OH)_3$) и четырехкислотные ($Pb(OH)_4$), на типичные ($Mg(OH)_2$) и амфотерные ($Zn(OH)_2$). Типичные основания подразделяются на растворимые и нерастворимые, а растворимые, в свою очередь, на сильные (щелочи) и слабые (NH_4OH).

Ковалентная связь – химическая связь, образованная обобществлением (перекрыванием) пары валентных электронных облаков. Обеспечивающие связь электронные облака (электроны) называются общей электронной парой.

Характерные свойства ковалентной связи – направленность, насыщенность, полярность, поляризуемость – определяют химические и физические свойства соединений.

Неполярной ковалентной связью называется связь между одинаковыми атомами, истинные заряды в молекуле также одинаковы, они в равной степени владеют общей электронной парой, например: O_2 , N_2 , Cl_2 .

Полярной ковалентной связью называется связь между различными атомами, степень владения общей парой электронов определяется различием в электроотрицательностях атомов. Атом с большей электроотрицательностью сильнее притягивает к себе пару электронов связи, и его истинный заряд становится отрицательным. Атом с меньшей электроотрицательностью приобретает, соответственно, такой же по величине положительный заряд.

Количество вещества – число структурных элементов (атомов, молекул, ионов) в данной массе или в данном объеме вещества. Единицей измерения является моль.

Один моль – это количество вещества, в котором содержится столько структурных элементов (молекул, атомов, ионов, формульных единиц и т.д.) сколько атомов содержится в 12 г углерода ^{12}C . Это число (**постоянная Авогадро**) $= 6,02 \cdot 10^{23}$

Количество теплоты – энергия, которую получает или теряет тело при теплотеплопередаче. Единицы измерения: Дж.

Комплексное соединение – соединение, в узлах кристаллической решетки которого находятся сложные частицы, сохраняющие свой состав и в растворе.

Конденсация – переход вещества из газообразного состояния в жидкое; в природе происходит при образовании росы, тумана, облаков, инея.

Конденсированное состояние – общее название жидкого и твердого состояний вещества.

Константа равновесия – величина, определяющая для данной химической реакции соотношение между термодинамическими активностями (либо, в зависимости от условий протекания реакции, парциальными давлениями или концентрациями) исходных веществ и продуктов в состоянии химического равновесия (в соответствии с законом действующих масс).

Константа скорости реакции – коэффициент пропорциональности в кинетическом уравнении: k численно равна скорости реакции при концентрации каждого из реагирующих веществ равной 1 моль/л.

Концентрация раствора – содержание растворенного вещества в единице массы или объема раствора или растворителя.

Массовая доля растворенного вещества ω – отношение массы растворенного вещества к общей массе раствора; выражается в массовых процентах или в долях единицы.

Мольная доля χ – отношение количества одного растворенного компонента раствора к общему количеству всех компонентов; обычно безразмерная величина, хотя может быть выражена в процентах.

Объемная доля – отношение объема жидкого растворенного вещества к общему объему раствора; выражается в объемных процентах.

Молярная концентрация C_M – количество растворенного вещества в одном литре раствора; выражается в моль/л.

Нормальная концентрация (эквивалентная концентрация) C_N – количество (моль) эквивалентов растворенного вещества в одном литре раствора; выражается в моль экв/л.

Титр Т – масса растворенного вещества в одном миллилитре раствора; выражается в г/мл.

Моляльность C_m – количество растворенного вещества в одном килограмме растворителя; выражается в моль/кг.

Концентрационные элементы (концентрационные цепи) – вид гальванических элементов, электродвижущая сила которых обусловлена различной концентрацией электролита в полуэлементах;

Координационная связь – химическая связь между комплексообразователем и лигандами в комплексах; образуется по донорноакцепторному механизму: донорами электронных пар являются лиганды, а акцептором – комплексообразователь.

Коррозия металлов – разрушение металлов вследствие физикохимического воздействия внешней среды; при этом металл переходит в окисленное состояние и теряет присущие ему свойства.

Химическая коррозия - протекает при взаимодействии металлов с растворами неэлектролитов и с сухими газами при повышенных температурах.

Электрохимическая коррозия протекает в водных растворах, во влажной атмосфере и почве; является результатом возникновения на поверхности металла микрогальванических элементов.

Криоскопия – метод определения молекулярной массы вещества по измерению понижения температуры замерзания его раствора по сравнению с чистым растворителем.

Криоскопическая постоянная – величина, постоянная для растворителя, равная понижению температуры его замерзания, когда в нем растворен неэлектролит с моляльностью, равной единице.

Кристаллизация – процесс образования и роста кристаллов из раствора, расплава или газа.

Кристаллическая решетка – модель кристаллического состояния, отражающая строгую повторяемость в расположении частиц (дальний порядок). По типу химической связи между частицами кристаллические решетки подразделяются на атомные, ионные, металлические, молекулярные, слоистые.

Кристаллогидраты – кристаллы, включающие молекулы воды, например $\text{CoCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ и др.

Кровяная соль – тривиальные названия двух комплексных соединений железа: желтая кровяная соль $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$; красная кровяная соль $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$.

Купорос(ы) – техническое название некоторых кристаллогидратов солей серной кислоты: $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ – железный купорос, $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ – медный купорос и др.

Лакмус – индикатор для кислотно-основных реакций, интервал pH перехода окраски (красная – синяя) 5,0–8,0.

Латунь – сплав меди (60–65 %) с цинком.

Легирование – введение в железо других металлов с целью получения легированных сталей.

Лед – вода в твердом состоянии (молекулярная кристаллическая решетка); «сухой лед» – твердый CO_2 .

Летучие вещества – вещества с низкими температурами кипения и плавления; как правило, это вещества с молекулярной кристаллической решеткой.

Молярная масса эквивалентов вещества – масса одного моля эквивалентов, равная молярной массе вещества, поделенной на эквивалентное число этого вещества;

Относительная молекулярная масса (M_r) – число, показывающее, во сколько раз абсолютная масса одной молекулы или формульной единицы данного вещества больше а.е.м. – атомной единицы массы ($1/12$ части массы атома углерода ^{12}C , равной $1,66 \cdot 10^{-24}$ г); обозначается символом M_r ; вычисля-

ется сложением относительных атомных масс всех атомов, входящих в химическую формулу вещества;

Эквивалентная масса – относительная масса одного эквивалента данного вещества;

Электрохимическая эквивалентная масса – масса простого или сложного вещества, разлагающегося или выделяющегося при электролизе при пропускании через электролизер одного кулона электричества; равна молярной массе эквивалентов этого вещества, деленной на 96500 Кл (число Фарадея); единица измерения г/Кл.

Межмолекулярное взаимодействие – притяжение (силы Ван-дерВаальса) или отталкивание между молекулами.

Межъядерное расстояние – расстояние между ядрами атомов в молекуле или кристаллической решетке.

Металлическая связь – химическая связь, обусловленная наличием относительно свободных электронов; характерна как для чистых металлов, так и их сплавов и интерметаллических соединений.

Металлы – простые вещества, основной отличительной особенностью которых является наличие в конденсированном состоянии свободных, не связанных с определенными атомами электронов (металлическая связь).

Благородные (окисляются с большим трудом): золото, платина, серебро и др. и **неблагородные** (легко окисляются): натрий, алюминий, железо и др.

Щелочные (металлы первой группы главной подгруппы), **щелочноземельные** (Ca, Sr, Ba и Ra), **редкоземельные** (Y, La и все лантаноиды), **платиновые** (Ru, Rh, Pd, Os, Ir, Pt), **металлы семейства железа** (Fe, Co, Ni).

Распространенные (Al, Ca, Mg, Fe, Na, K), **редкие** (Co, Ni, Cu, Cr, Mo, W), **рассеянные**, не имеющие собственных минералов (V, Re, Ge и др.), **самородные**, встречающиеся в природе в виде простых веществ (Au, Ag, Pt, Hg, Cu и др.).

Тугоплавкие, температура плавления которых превышает температуру плавления хрома (1857 °C) и **легкоплавкие** – все остальные.

По расположению в ряду напряжений и «поведению» при электролизе растворов солей металлы можно разделить на три группы: 1) **активные**, не восстанавливающиеся из растворов солей – металлы отлития до титана включи-

тельно; 2) **металлы средней активности**, они восстанавливаются на катоде, но одновременно идет восстановление водорода из воды (это металлы, расположенные в ряду напряжений между титаном и водородом); 3) **малоактивные металлы** восстанавливаются из растворов солей, восстановление водорода при этом не происходит (эти металлы расположены в ряду напряжений после водорода).

Металлотермия – восстановление металлов из их соединений другими металлами, химически более активными, при повышенных температурах; в зависимости от применяемого восстановителя различают алюмотермию, магниитермию, кальцийтермию и т.д.

Металлургия – наука о промышленном получении металлов из природного сырья; также называется соответствующая отрасль промышленности.

черная металлургия – производство чугуна, стали, ферросплавов;

цветная металлургия – производство других («цветных») металлов;

порошковая металлургия – производство металлических порошков и изделий из них;

электрометаллургия – получение металлов и сплавов с использованием электрической энергии.

Минералы – химические соединения или простые вещества, возникающие в ходе спонтанно идущих химических реакций и физических процессов и естественно входящие в природный круговорот веществ.

Руда(ы) – минералы и горные породы, содержащие соединения металлов и пригодные для их получения. Чаще всего руды содержат оксиды, сульфиды и карбонаты металлов.

Алюмосиликаты – природные соединения (минералы), содержащие алюминий и кремний. Их состав принято выражать в виде соединений оксидов. Самые распространенные алюмосиликаты – полевые шпаты (на их долю приходится более половины массы земной коры): альбит $\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 6\text{SiO}_2$, ортоклаз $\text{K}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 6\text{SiO}_2$, анортит $\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$. К алюмосиликатам относятся слюда $\text{K}_2\text{O} \cdot 3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 6\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, каолин (глина) $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, нефелин $\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$, а также цеолиты.

Апатит – природное соединение (минерал), содержащее $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$, CaF_2 или CaCl_2 .

Асбест – природное соединение (минерал) $\text{CaO} \cdot 3\text{MgO} \cdot 4\text{SiO}_2$. Имеет волокнистую структуру, обладает высокой термической стойкостью и небольшой теплопроводностью, используется как теплоизоляционный материал.

Берилл – природное соединение (минерал) $3\text{BeO} \cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 6\text{SiO}_2$, главный источник бериллия и его соединений (изумруд, аквамарин).

Боксит (фр. bauxite) (по названию местности Ваух на юге Франции) – алюминиевая руда, состоящая из гидроксида алюминия, оксидов железа и кремния; сырьё для получения глинозёма и глиноземсодержащих огнеупоров.

Галенит (свинцовый блеск) – природное соединение (минерал) PbS .

Галит (каменная соль) – природное соединение (минерал) NaCl .

Гематит (красный железняк) – природное соединение (минерал), химическая формула Fe_2O_3 .

Гипс – природное соединение (минерал) $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$.

Глинозем – природное соединение (минерал), мелкокристаллический оксид алюминия; крупнокристаллический Al_2O_3 – корунд.

Горная порода – агломерат нескольких различных по составу минералов; основные горные породы – гранит, гнейс, базальт, порфир.

Горный хрусталь – природный диоксид кремния (кварц) SiO_2 в виде прозрачных бесцветных кристаллов кварца, имеющих форму шестигранных призм с шестигранными пирамидами на концах.

Доломит – природное соединение (минерал) $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$.

Известняк – широко распространенная горная порода, состоящая в основном из минерала кальцита (CaCO_3).

Кальцит – природное соединение (минерал), карбонат кальция CaCO_3 . Разновидности природного кальцита – известняк, мел, мрамор, исландский шпат, ракушечник, жемчуг.

Каменная соль – природное соединение (минерал), химическая формула NaCl – хлорид натрия.

Каолин – тонкодисперсная пластичная порода (глина), состоящая в основном из минерала каолинита $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ с примесями кварца, слюды, полевого шпата и др.

Карналлит – природное соединение (минерал) $\text{KCl} \cdot \text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$.

Касситерит (оловянный камень) – природное соединение (минерал), химическая формула SnO_2 .

Кизерит – природное соединение (минерал) $\text{MgSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$.

Киноварь – природное соединение (минерал) HgS .

Кремнезем – тривиальное название SiO_2 .

Лимонит (бурый железняк) – природное соединение (минерал) $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$.

Ляпис (адский камень) – тривиальное название нитрата серебра AgNO_3 .

Магнезит – природное соединение (минерал) MgCO_3 .

Магнезия (жженая магнезия) – тривиальное название оксида магния MgO .

Магнетит (магнитный железняк) – природное соединение (минерал) Fe_3O_4 ($\text{FeO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$).

Малахит – природное соединение (минерал) $(\text{CuOH})_2\text{CO}_3$.

Мел – разновидность минерала кальцита CaCO_3 .

Мрамор – разновидность минерала кальцита CaCO_3 .

Обманка(и) – сульфидные минералы: цинковая обманка ZnS (сфалерит), мышьяково-серебряная обманка Ag_3AsS_3 (прустит) и др.

Пирит (серный колчедан, железный колчедан) – природное соединение (минерал) FeS_2 .

Рубин – природное соединение (минерал) корунд (Al_2O_3) с примесью Cr_2O_3 , драгоценный камень.

Сильвин – природное соединение (минерал) KCl .

Сильвинит – горная порода, содержащая KCl и NaCl .

Сфалерит – природное соединение (минерал) ZnS .

Молекула – наименьшая частица данного вещества, обладающая его основными химическими свойствами, способная к самостоятельному существованию и состоящая из одинаковых или различных атомов, соединенных в одно целое химическими связями.

Молекулярная орбиталь – важнейшее понятие квантовой химии – область пространства, в котором наиболее вероятно нахождение электрона(ов).

Моль – единица количества вещества. Один моль – такое количество вещества, в котором содержится $6,02 \cdot 10^{23}$ структурных единиц этого вещества (атомов, молекул, ионов и т.п.).

Молярный объем V_m – объем одного моля вещества, величина, получающаяся от деления молярной массы на плотность. Согласно закону Авогадро, один моль любого газа при нормальных условиях имеет один и тот же объем, численное значение 22,413 л/моль.

Нано (от греч. nanos – карлик) – приставка в наименованиях дольных единиц, равных одной миллиардной доле исходных единиц, например, 1 нм = 10^{-9} м. В химии приставка нано используется в следующих наименованиях.

Нанокристалл – твердая частица с размерами от 10 до 100 нм с выраженной кристаллической структурой.

Нanomатериал – материал, изготовленный из наночастиц.

Нанотехнология – технология получения и обработки наночастиц, а также изготовления наноматериалов и изделий из них.

Наночастица – твердая частица с размерами от 10 до 100 нм.

Нейтрализация – реакция между раствором сильной кислоты и щелочи, в результате протекания которой кислотная или щелочная среда раствора становится нейтральной.

Нейтральная среда раствора – раствор с $\text{pH} = 7$.

Нейтрон n – элементарная нейтральная частица (с нулевым зарядом), входящая в состав ядер атомов; масса равна 1,008665 а.е.м.

Неметаллы – химические элементы, простые вещества которых не обладают свойствами, характерными для металлов. К неметаллам относятся 22 элемента: водород, кислород, азот, фтор, хлор, бром, йод, бор, углерод, кремний, фосфор, мышьяк, сера, селен, теллур, астат, все благородные газы (гелий, неон, аргон, криптон, ксенон, радон).

Неэлектролиты – вещества, которые при плавлении и растворении в воде не диссоциируют на ионы, вследствие чего их расплавы или растворы не проводят электрический ток.

Нуклоны – общее название элементарных частиц в составе ядер атомов: протонов и нейтронов.

Обменное взаимодействие – взаимодействие атомов, имеющих неспаренные валентные электроны; это взаимодействие приводит к образованию общих электронных пар и понижению энергии спаренных электронов, что является, согласно методу валентных связей, главной причиной образования ковалентной химической связи.

Обратимые реакции – химические реакции, протекающие при данных условиях одновременно в прямом и обратном направлениях.

Обрыв цепи – стадия цепной реакции, в результате протекания которой исчезает активная частица (радикал).

Окисление – процесс отдачи электронов, протекающий в окислительно-восстановительных реакциях.

Окислители – вещества, принимающие электроны в окислительно-восстановительных реакциях – простые вещества неметаллы (кислород, галогены, сера и др.) и соединения, содержащие элементы в максимальных (или близких к максимальным) положительных степенях окисления: HNO_3 , H_2SO_4 , HClO_4 , HClO_3 , KMnO_4 , $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ и др.

Окислительно-восстановительные реакции (ОВР) – химические реакции, протекающие с изменением степеней окисления атомов, входящих в состав реагирующих веществ, вследствие перераспределения электронов между атомом-окислителем и атомом-восстановителем.

восстановитель отдаёт электроны, то есть окисляется;

окислитель присоединяет электроны, то есть восстанавливается.

Межмолекулярные – реакции, в которых окисляющиеся и восстанавливающиеся атомы находятся в молекулах разных веществ, например: $\text{H}_2\text{S} + \text{Cl}_2 = \text{S} + 2\text{HCl}$.

Внутримолекулярные – реакции, в которых окисляющиеся и восстанавливающиеся атомы находятся в молекулах одного и того же вещества, например: $2\text{H}_2\text{O} \rightarrow 2\text{H}_2 + \text{O}_2$.

Диспропорционирование (самоокисление-самовосстановление, дисмутация) – реакции, в которых один и тот же элемент выступает и как окислитель, и как восстановитель, например: $\text{Cl}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{HClO} + \text{HCl}$

Конпропорционирование (конмутация) – реакции, в которых из двух различных степеней окисления одного и того же элемента получается одна степень окисления, например: $\text{NH}_4\text{NO}_3 \rightarrow \text{N}_2\text{O} + 2\text{H}_2\text{O}$.

Окислительно-восстановительный потенциал – показатель (мера) окислительной способности окислителя и восстановителя в растворах; измеряется при стандартных условиях как разность потенциалов данного электрода и стандартного водородного электрода, потенциал которого считается равным нулю; обозначается φ° (или E°), является справочной величиной.

Оксиды – соединения элементов с кислородом, в которых кислород имеет степень окисления -2 ; подразделяются на основные (оксиды типичных металлов), кислотные (оксиды неметаллов и металлов в степенях окисления $+5$, $+6$, $+7$, $+8$), амфотерные (оксиды амфотерных элементов).

Основные оксиды взаимодействуют с кислотами, **кислотные** – со щелочами, **амфотерные** – и с кислотами, и с щелочами; в этих реакциях образуются соли и вода, поэтому такие оксиды называются **солеобразующими**. Несколько оксидов (CO , N_2O , NO) с кислотами и щелочами не взаимодействуют; они называются **несолеобразующими**.

Основания – в теории электролитической диссоциации вещества, диссоциирующие в водном растворе с образованием гидроксид-ионов OH^- .

Основные соли (гидроксосоли) – продукты неполного замещения гидроксидных групп в молекулах многокислотных оснований кислотными остатками, например: ZnOHCl , $(\text{CuOH})_2\text{CO}_3$, FeOHCl_2 и др.

Осмоз – процесс самопроизвольного перехода растворителя в раствор через полупроницаемую перегородку.

Осмотическое давление – давление, которое нужно приложить к раствору, чтобы прекратился осмос.

Относительная плотность по газу (D) – отношение молярной массы данного газа к молярной массе того газа, по которому она находится. Например, относительная плотность газа по воздуху равна молярной массе газа, деленной на 29 (молярную массу воздуха): $D(\text{возд}) = M/29$.

Пена – дисперсная система, содержащая газ в жидкости.

Переходные элементы – химические элементы побочных подгрупп Периодической системы: d- и f-элементы.

Период полураспада – промежуток времени, в течение которого разлагается половина первоначального количества радиоактивного элемента.

Периодическая система химических элементов – классификация химических элементов, устанавливающая зависимость различных свойств элементов от заряда атомного ядра. Система является графическим выражением периодического закона, установленного Д.И. Менделеевым в 1869 г.

Порядковый номер элемента в периодической системе (атомный номер) равен положительному заряду ядра атома этого элемента, **номер периода**

определяет число электронных оболочек атома, а **номер группы** – число валентных электронов в атомах, что объясняет сходство химических свойств элементов группы.

Периодические свойства – свойства элементов и химических соединений, периодически повторяющиеся по мере увеличения заряда ядра атомов. К таким относятся следующие свойства.

- ☐ число электронов на внешней электронной оболочке;
- ☐ валентность элемента;
- ☐ атомный и ионный радиусы;
- ☐ ионизационный потенциал и энергия ионизации;
- ☐ металлические и неметаллические свойства элементов;
- ☐ восстановительная и окислительная активность простых веществ;
- ☐ степень окисления элементов в соединениях;
- ☐ электроотрицательность;
- ☐ составы высших водородных соединений;
- ☐ составы высших кислородных соединений;
- ☐ физические свойства простых веществ;
- ☐ термодинамические свойства одготипных соединений;
- ☐ основные и кислотные свойства оксидов и гидроксидов;
- ☐ гидролизуемость солей и др.

Пиролиз – один из способов переработки твердого топлива (угля, торфа, древесины) с целью извлечения из него ценных компонентов и придания более удобного для использования вида; заключается в нагревании топлива до определенной температуры (зависящей от вида топлива и цели пиролиза) без доступа воздуха.

Пирометаллургия – получение металлов с помощью процессов, протекающих при высоких температурах: восстановление углеродом, оксидом углерода (II), водородом, другими металлами.

Плавление – процесс перехода кристаллического вещества в жидкость, который совершается при постоянной температуре (температуре плавления) и сопровождается поглощением теплоты, которая называется теплотой плавления.

Пластичность – свойство металлов деформироваться под действием нагрузки, не разрушаясь при этом. Она обусловлена особым типом химической связи в металлах (металлическая связь).

Плотность вещества (ρ) – отношение массы вещества к его объему.

Поверхностные явления – явления, связанные с особенностями свойств поверхностей твердых и жидких веществ.

Адсорбция – повышение концентрации одного вещества (газ, жидкость) у поверхности другого вещества (жидкость, твердое тело). Поглощаемое вещество, ещё находящееся в объёме фазы, называют адсорбтив, поглощённое – адсорбат. Твердое вещество или жидкость, поглощающее адсорбат, называется адсорбентом.

Поверхностное натяжение – сила, действующая на поверхности и стремящаяся сократить ее до наименьших возможных пределов

Подуровень энергетический – совокупность орбиталей одного вида на энергетическом уровне. **Число подуровней на энергетическом уровне равно его номеру:** на первом – один (s), на втором – два (s и p), на третьем – три (s, p и d) и т.д.

Позитрон – элементарная частица, аналогичная электрону, но имеющая положительный заряд, обозначается β^+ .

Полимеры – природные или синтетические высокомолекулярные соединения.

Полупроводники – вещества с узкой запрещенной зоной между валентной зоной и зоной проводимости (в соответствии с зонной теорией твердых веществ)

Полуреакции – способ раздельной записи окислительно-восстановительных реакций в виде двух полуреакций: полуреакции окисления и полуреакции восстановления.

Полюс – электрод гальванического элемента.

Полярная связь – ковалентная химическая связь, при которой электроны смещены от одного атома к другому.

Постоянная Авогадро – физико-химическая константа, показывающая число молекул, атомов, ионов или других формульных единиц в одном моле вещества; определена с высокой точностью: $N_A = 6,022045 \cdot 10^{23}$ моль⁻¹.

Постоянная Планка – наименьшая неделимая порция электромагнитного излучения $h = 6,626 \cdot 10^{-34}$ Дж·с.

Постоянная Фарадея – количество электричества, необходимое для получения или разложения с помощью электролиза 1 моля эквивалентов простого или сложного вещества; обозначается символом F ($F = 96484,56$ Кл/моль ≈ 96500 Кл/моль). Эту постоянную часто называют числом Фарадея.

Универсальная газовая постоянная R (молярная газовая постоянная) – постоянная величина, равная работе, производимой одним молем идеального газа при нагревании на один градус; входит в состав многих уравнений. Численное значение $R = 8,3147$ Дж/моль.

Постулаты Бора – три постулата, являющиеся основными положениями теории, разработанной Н. Бором (1913 г.) для объяснения физической природы линейчатых спектров атомов:

1. Атом может находиться только в особенных стационарных, или квантовых, состояниях, каждому из которых отвечает определенная энергия. В стационарном состоянии атом не излучает электромагнитных волн.
2. Электрон в атоме, не теряя энергии, движется по определённым дискретным круговым орбитам для которых момент импульса квантуется. Пребывание электрона на орбите определяет энергию этих стационарных состояний.
3. При переходе электрона с орбиты (энергетический уровень) на орбиту излучается или поглощается квант энергии. При переходе с верхнего уровня на нижний энергия излучается, при переходе с нижнего на верхний – поглощается

Поташ – тривиальное название карбоната калия K_2CO_3 .

Потенциал ионизации I – энергия, затрачиваемая на отрыв электрона от атома или молекулы; единица измерения эВ/атом.

Правило Вант-Гоффа: при повышении температуры на каждые 10 градусов скорость гомогенной реакции увеличивается обычно в 2–4 раза.

Правило Дюлонга и Пти: атомная теплоемкость простого вещества (произведение удельной теплоемкости на атомную массу) – величина приблизительно постоянная, равная 26 Дж/(моль·К).

Правило Клечковского: заполнение энергетических уровней и подуровней в атомах электронами происходит по возрастанию суммы квантовых чисел $n + l$; при равенстве этой суммы сначала заполняются орбитали с меньшим значением главного квантового числа n .

Правило Хунда: на энергетическом подуровне электроны размещаются на орбиталях так, чтобы их суммарный спин был максимальным.

Принцип Ле Шателье (принцип подвижного равновесия): если на систему, находящуюся в равновесии, оказывается какое-либо воздействие, то в результате протекающих в ней процессов равновесие смещается в сторону уменьшения оказанного воздействия.

Принцип наименьшей энергии: в наиболее устойчивом (основном) состоянии атома электроны распределяются по энергетическим уровням, подуровням и орбиталям таким образом, что их потенциальная энергия минимальна, а энергия связи с атомом максимальна.

Принцип неопределенности: невозможно одновременно определить положение и импульс микрочастицы с одинаково высокой точностью.

Принцип Паули (принцип запрета): в атоме не может быть электронов, имеющих одинаковый набор всех четырех квантовых чисел.

Провал электрона (проскок электрона) – переход электрона (в атомах хрома, молибдена, меди, серебра, золота) или двух электронов (в атоме палладия) с ns -подуровня на $(n-1)d$ -подуровень. При этом достигается состояние минимальной энергии, так как энергетические подуровни d^{10} и d^5 обладают повышенной энергетической устойчивостью.

Проводники – вещества, проводящие электрический ток благодаря движению электронов (проводники первого рода – металлы и их сплавы) или ионов (проводники второго рода – электролиты).

Продукты реакции – вещества, образующиеся в результате протекания реакции; в уравнении реакции формулы продуктов записываются в правой части.

Произведение растворимости (ПР) – произведение молярных концентраций (активностей) ионов в насыщенном растворе малорастворимого электролита в степенях стехиометрических коэффициентов в уравнении электролитической диссоциации.

Промоторы (активаторы) – вещества, добавление которых к катализатору увеличивает его активность, избирательность или устойчивость.

Протекторная защита (катодная защита) – покрытие поверхности металла (для защиты от коррозии) другим металлом с более отрицательным электродным потенциалом.

Протий – изотоп водорода, ядро которого состоит из одного протона; его называют легким водородом в отличие от дейтерия и трития.

Протон – стабильная элементарная частица, входящая в состав всех атомных ядер, ядро протия, ион H^+ . Заряд протона положительный, элементарный; абсолютная масса $1,673 \cdot 10^{-27}$ кг, относительная масса 1,007276 а.е.м.

Процесс адиабатный – процесс в изолированной системе, протекающий без обмена теплотой с окружающей средой.

Процесс изобарный – процесс, протекающий при постоянном давлении.

Процесс изотермический – процесс, протекающий при постоянной температуре.

Процесс изохорный – процесс, протекающий при постоянном объеме.

Процесс каталитический – процесс, протекающий при участии в нем катализатора.

Процесс необратимый – односторонний процесс, протекающий до полного превращения исходных веществ.

Процесс обратимый – процесс, который, начиная протекать в одном направлении, затем идет в обоих направлениях за счет взаимодействия продуктов реакции.

Процесс самопроизвольный – процесс, протекающий сам по себе без затраты энергии.

Процесс фотохимический – процесс, протекающий под действием света.

Процесс экзотермический – процесс, протекающий с выделением теплоты.

Процесс эндотермический – процесс, протекающий с поглощением теплоты.

Процесс электрохимический – химический процесс, протекающий с выделением или поглощением электроэнергии.

Пыль – дисперсная система (аэрозоль), в которой дисперсионной средой является газ, а дисперсной фазой – твердое вещество.

Равновесие ионное – равновесие электролитической диссоциации слабого электролита.

Равновесие химическое (истинное равновесие) – состояние обратимой реакции, когда скорости прямой и обратной реакции равны (кинетический подход); состояние, при котором реагирующая система характеризуется минимумом энергии Гиббса (термодинамический подход).

Равновесные концентрации – постоянные концентрации реагентов и продуктов обратимой реакции в состоянии ее химического равновесия; обычно обозначаются формулами веществ в квадратных скобках.

Радиоактивность – самопроизвольное превращение неустойчивого изотопа одного химического элемента в изотоп другого элемента, сопровождающееся испусканием элементарных частиц. Радиоактивность подразделяется на пять типов.

Альфа-распад – распад атомных ядер, сопровождающийся испусканием альфа-частиц (ядер ${}^4\text{He}$).

Бета-распад – распад атомного ядра, сопровождающийся вылетом из ядра электрона или позитрона.

Гамма-излучение – электромагнитное излучение, принадлежащее наиболее высокочастотной (коротковолновой) части спектра электромагнитных волн.

Протонная радиоактивность – самопроизвольный распад нейтронно дефицитных атомных ядер, сопровождающийся испусканием протонов.

Спонтанное деление – радиоактивный распад тяжелых атомных ядер, происходящий без внешнего возбуждения.

Рассеянные элементы – химические элементы, относительно равномерно распределенные в земной коре и не образующие скоплений своих минералов, в их число входят Rb, Cd, Ga, Tl, In, Ge и др.

Раствор(ы) – однородные гомогенные системы, состоящие из двух или более компонентов (составных частей), относительные количества которых могут изменяться в широких пределах. Любой раствор состоит из одного или нескольких растворенных веществ и растворителя – среды, в которой эти вещества равномерно распределены в виде молекул или ионов.

Буферный раствор – раствор слабой кислоты и ее соли (или слабого основания и его соли), концентрация катионов водорода в которых почти не меняется при введении в них сильной кислоты или сильного основания.

Жидкие растворы – растворы, растворителем в которых является жидкое вещество; подразделяются на водные (растворитель – вода) и неводные (растворитель – спирт, ацетон, жидкий аммиак и др.).

Идеальный раствор – раствор, образование которого не сопровождается тепловыми и объемными эффектами; воображаемое понятие, используемое в научных целях; к идеальному раствору близки по свойствам лишь очень разбавленные растворы неэлектролитов.

Истинные растворы – растворы, в которых растворенное вещество содержится в виде молекул или ионов.

Коллоидные растворы – растворы с размерами частиц растворенного вещества от $1 \cdot 10^{-9}$ до $5 \cdot 10^{-5}$ м, занимают промежуточное положение между истинными растворами и дисперсными системами.

Насыщенные растворы – растворы, в которых растворенное вещество и раствор находятся в состоянии химического равновесия:

Нейтральный, кислый и щелочной растворы отличаются концентрацией катионов водорода (гидроксония), т.е. водородным показателем: в нейтральном растворе $\text{pH} = 7$, в кислом $\text{pH} < 7$, в щелочном $\text{pH} > 7$.

Ненасыщенные растворы – растворы, в которых процесс растворения преобладает над процессом кристаллизации, поэтому содержание растворенного вещества в растворе увеличивается.

Пересыщенные растворы – образуются при осторожном охлаждении насыщенных, содержат избыток растворенного вещества, поэтому такие растворы неустойчивы.

Разбавленные и концентрированные растворы – качественное разделение растворов по содержанию в них растворенного вещества: в разбавленных его мало, в концентрированных – много.

Растворы неэлектролитов – растворы, которые не проводят электрический ток, так как растворенные вещества находятся в них в виде молекул.

Растворы электролитов – растворы, проводящие электрический ток, так как растворенные вещества в них находятся в виде ионов вследствие протекания при растворении процесса электролитической диссоциации.

Твердые растворы – однородные смеси твердых веществ; такие растворы являются следствием изоморфизма.

Растворимость – свойство вещества, количественным показателем которого является его концентрация в насыщенном растворе.

Реакции замещения – химические реакции, в которых одни функциональные группы, входящие в состав химического соединения, меняются на другие группы. Общий вид реакций замещения: $R-X + Y-Z \rightarrow R-Y + X-Z$.

Редкие элементы – химические элементы, мало используемые в технике по причинам небольшого содержания в земной коре и технологических трудностей получения в чистом виде; к ним относятся Li, Rb, Cs, Be, Zr, Hf, Nb, Ta, Ga, In, Tl, Ge, Se, Te, Re и др.

Редкоземельные элементы (РЗЭ) – иттрий, лантан и лантаноиды, иногда в число РЗЭ включают скандий.

Ржавчина – продукт коррозии железа и углеродистых сталей в воде или во влажной атмосфере; содержит, в основном, гидроксид-оксид железа (III) FeOОН.

Силикагель – пористый оксид кремния SiO₂, получаемый при обезвоживании гелеобразного осадка ортокремниевой кислоты; используется в качестве адсорбента.

Силикаты – соли кремниевых кислот, получаемые химическим путем (метасиликаты, ортосиликаты, дисиликаты) и широко распространенные в природе (оливин, тальк, асбест, и другие минералы).

Силы Ван-дер-Ваальса – силы межмолекулярного взаимодействия; подразделяются на силы ориентационного взаимодействия между полярными молекулами, индукционного – между полярной и неполярной молекулами и дисперсионного – между неполярными молекулами.

Скорость химической реакции – число актов взаимодействия, происходящих в единицу времени в единице объема (для гомогенных реакций) или на единице поверхности раздела фаз (для гетерогенных реакций); измеряется изменением концентрации реагирующих веществ в единицу времени.

Смеси веществ – системы, состоящие из двух и более веществ, сохраняющих присущие им свойства; различают гомогенные (однородные), например, воздух, истинные растворы, и гетерогенные, например, дисперсные системы.

Смещение химического равновесия – изменение состояния химического равновесия в результате изменения внешних условий.

Смог – туман, содержащий ядовитые вещества: продукты сгорания угля, торфа и нефтепродуктов, выхлопные газы автомобилей и т.п.; образуется в крупных городах при неблагоприятных погодных условиях.

Сода(ы) – общее техническое название карбонатов натрия: кальцинированная – Na_2CO_3 , кристаллическая – $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$, питьевая (пищевая) – NaHCO_3 .

Соли – класс химических соединений. Соли можно рассматривать как продукты замещения катионов водорода в кислотах катионами металлов или NH_4^+ , или как продукты замещения гидроксид-анионов в основаниях кислотными остатками. Соли подразделяются на нормальные (K_2SO_4 , AlCl_3 и др.), кислые (NaHCO_3 , K_2HPO_4 и др.), основные (ZnOHCl , $\text{Fe}(\text{OH})_2\text{NO}_3$ и др.), оксо-соли (SbOCl , TiOCl_2 и др.), двойные ($\text{KAl}(\text{SO}_4)_2$, $\text{NH}_4\text{Cr}(\text{SO}_4)_2$ и др.), смешанные ($\text{CaCl}(\text{ClO})$, CaOCl_2 и др.), комплексные ($\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$, $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]\text{SO}_4$ и др.).

Сольватация – взаимодействие растворенных частиц с растворителем; сольваты – продукты этого взаимодействия.

Соляная кислота – хлороводородная кислота HCl .

Сплавы – системы, состоящие из двух или нескольких металлов; однородные твердые растворы. Сплавы подразделяются по основному компоненту (медные, цинковые, никелевые и др.), по числу компонентов (двойные, тройные и т.д.), по свойствам (твердые, жаропрочные и др.), по назначению (ювелирные, антифрикционные, литейные и др.).

Сродство к электрону – энергия, которая выделяется при присоединении дополнительного электрона к атому, иону или молекуле; единица измерения кДж/моль или эВ/атом.

Стандартные электроды – электроды, для которых потенциал точно определен, например, стандартный водородный электрод, потенциал которого равен 0,00 В.

Степень гидролиза – показатель полноты протекания процесса гидролиза.

Степень дисперсности – показатель измельченности (раздробленности) частиц твердого вещества, величина, обратная размеру дисперсных частиц.

Степень диссоциации – показатель полноты протекания процесса электролитической диссоциации.

Степень окисления – заряд атома в соединении, вычисленный из предположения, что соединение состоит из простых ионов, это число оттянутых от атома связывающих электронных пар (положительная степень окисления) или притянутых к атому электронных пар (отрицательная степень окисления), стехиометрическая валентность элементов в соединении, взятая со знаком «плюс» для элемента с меньшей и со знаком «минус» для элемента с большей электроотрицательностью.

Стехиометрические коэффициенты – коэффициенты, стоящие перед формулами веществ в химических уравнениях.

Сухой лед – твердый углекислый газ CO_2 .

Твердое состояние – одно из агрегатных состояний, в котором вещество имеет собственный объем и собственную форму.

Твердость – свойство материала сопротивляться проникновению в него другого, более твердого тела.

Температура критическая – температура, при которой исчезает различие в свойствах жидкого и газообразного состояния вещества; такое состояние (флюидное состояние) наблюдается при высоких давлениях.

Температура критическая растворения – температура, начиная с которой две жидкости неограниченно растворяются одна в другой.

Температура кипения – температура, при которой давление насыщенного пара над жидкостью равно нормальному атмосферному давлению, т.е. 101325 Па.

Температура кристаллизации – температура, при которой происходит переход жидкого вещества в твердое состояние.

Температура плавления – температура перехода твердого кристаллического вещества в жидкое состояние.

Температура термодинамическая (абсолютная) (K), в которой за абсолютный нуль температуры (0 K) принята температура на 273,160 °C ниже тройной точки воды (на фазовой диаграмме), в которой сходятся линии плавления, кипения и сублимации. Соответствующая температурная шкала называется шкалой Кельвина.

Температура стандартная (T°) равна $25^\circ\text{C} = 298,16\text{ K}$.

Тепловой эффект химической реакции (изменение энтальпии) – количество теплоты, полученное системой, в которой прошла химическая реакция, и продукты реакции приняли температуру реагентов.

Теория валентных связей (метод валентных связей, метод локализованных электронных пар) – приближённый квантово-химический расчётный метод, основанный на представлении о том, что при образовании молекулы из атомов последние в значительной мере сохраняют свою электронную конфигурацию, а связывание атомов достигается в результате обмена электронов между ними и спаривания спинов двух электронов, находящихся на атомных орбиталях исходных атомов; разработана в 1927 г В. Гайтлером и Ф. Лондоном.

Теория гибридизации предложена американским химиком Л. Полингом для ответа на вопрос, почему при наличии у центрального атома разных (s, p, d) валентных орбиталей, образованные им связи в многоатомных молекулах с одинаковыми лигандами оказываются эквивалентными по своим энергетическим и пространственным характеристикам.

Теория молекулярных орбиталей дает представление о распределении электронной плотности и объясняет свойства молекул, все электроны данной молекулы распределяются по молекулярным орбиталям (МО). Характер распределения электронов по МО определяет порядок связи, её энергию, межъядерные расстояния (длину связи), магнитные свойства молекул и др.

Теория электролитической диссоциации была разработана С. Аррениусом в 1887 г для объяснения особенностей водных растворов электролитов.

1. Электролиты при растворении в воде распадаются (диссоциируют) на ионы – положительные и отрицательные.
2. Под действием электрического тока ионы приобретают направленное движение: положительно заряженные ионы движутся к катоду, отрицательно заряженные – к аноду. Поэтому первые называются катионами, вторые – анионами.
3. Диссоциация – обратимый процесс: параллельно с распадом молекул на ионы (диссоциация) протекает процесс соединения ионов (ассоциация).

Термодинамика – наука, изучающая превращения одних видов энергии и работы в другие.

Химическая термодинамика изучает эти превращения при протекании химических реакций и физикохимических процессов.

Термохимия – раздел химической термодинамики, изучающий тепловые эффекты химических реакций.

Титрование – метод определения содержания вещества в растворе по объему другого (рабочего) раствора, затраченного на реакцию с анализируемым раствором.

Трансурановые элементы – все химические элементы, атомные номера которых больше атомного номера урана-92.

Тритий – изотоп водорода, ядро которого состоит из одного протона и двух нейтронов.

Туман – дисперсная система, аэрозоль: дисперсионная среда – газ, дисперсная фаза – жидкость.

Угарный газ – тривиальное название оксида углерода (II) CO.

Углекислый газ – оксид углерода (IV) CO₂.

Углеродная единица – масса 1/12 части изотопа углерода-12, равная $1,66 \cdot 10^{-24}$ г; – атомная единица массы (а.е.м.).

Удобрения – вещества, вносимые в почву для питания растений и улучшения её структуры и свойств; удобрения подразделяются на следующие типы.

Органические удобрения (перегной, торф, компосты).

Минеральные удобрения простые:

1) **азотные удобрения** – NaNO_3 , $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$, $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$, NH_4Cl , NH_4NO_3 , аммиачная вода, мочеви́на (карба́мид) $(\text{NH}_4)_2\text{CO}$;

2) **калийные удобрения** – сильвинит $\text{KCl} \cdot \text{NaCl}$, хлорид калия и сульфат калия;

3) **фосфорные удобрения** – простой суперфосфат (смесь $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$ и CaSO_4), двойной суперфосфат $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$ и др.;

4) **микроудобрения** – удобрения, содержащие в небольших количествах микроэлементы (Mg, Fe, B, Mo, Mn, Cu, Zn и C), необходимые для нормального развития растений.

Минеральные удобрения комплексные:

1) **сложные** – калийная селитра KNO_3 , аммофос $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$, фосфат магния-аммония $\text{Mg}(\text{NH}_4)\text{PO}_4$;

2) **комбинированные и смешанные** – нитрофоска (тройное удобрение, содержащее азот, фосфор и калий, получаемое сплавлением $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$, NH_4NO_3 и KCl) и др.

Нормальные условия для газов – температура $0\text{ }^\circ\text{C}$ или $273,15\text{ K}$, давление 101325 Па .

Обычные (или комнатные) условия – температура около $20\text{ }^\circ\text{C}$, давление атмосферное, то есть около 101 кПа , ускорение силы тяжести $9,8\text{ м}\cdot\text{с}^{-2}$.

Стандартные условия – температура $25\text{ }^\circ\text{C}$ (298 K), давление 101325 Па , концентрация в растворе 1 моль/л .

Фаза – часть химической системы, отделенная от других ее частей поверхностью раздела.

Фазовое равновесие – одновременное сосуществование вещества в двух или трех фазах (агрегатных состояниях).

Фенолфталеин – кислотно-щелочной индикатор, изменяющий окраску от бесцветной (при $\text{pH} < 8,2$) до красно-фиолетовой, «малиновой» (в щелочной); но в концентрированной щелочи – вновь бесцветен.

Фотоэффект – испускание электронов веществами под действием света;

Халькогены – групповое название химических элементов главной подгруппы шестой группы Периодической системы элементов Д.И.Менделеева: кислород O, сера S, селен Se, теллур Te, полоний Po.

Химическая кинетика – раздел физической химии, изучающий закономерности протекания химических реакций во времени, зависимости этих закономерностей от внешних условий, а также механизмы химических превращений.

Химическая реакция (химическое взаимодействие) – превращение одного или нескольких исходных веществ (реагентов) в отличающиеся от них по химическому составу или строению вещества (продукты реакции). Химические реакции классифицируются по нескольким признакам.

По изменению состава реагентов – реакции присоединения, разложения, замещения и взаимного обмена.

По степеням окисления – без изменения степеней окисления элементов и с изменением степеней окисления (окислительно-восстановительные реакции).

По тепловому эффекту – экзотермические (с выделением тепла) и эндотермические (с поглощением тепла).

По условиям проведения – при нагревании (термолиз), действии света (фотолиз), радиации (радиолиз), электричества (электролиз), при участии катализаторов (каталитические реакции), механического воздействия (механохимические реакции), в низкотемпературной плазме (плазмохимические реакции).

По признаку самопроизвольности – самопроизвольные и несамопроизвольные.

По механизму – простые (моно-, би- и тримолекулярные) и сложные (последовательные, параллельные, цепные).

Химическая система – часть пространства, содержащая взаимодействующие вещества, реально или мысленно обособленная от окружающей (внешней) среды.

Химическая связь – взаимодействие атомов, приводящее к образованию молекул, радикалов, молекулярных ионов, комплексов, кристаллов, продуктов поверхностной хемосорбции и др. Химическая связь подразделяется на ковалентную (неполярную и полярную), ионную и металлическую.

Химическая формула – способ выражения качественного и количественного состава химических соединений с помощью символов химических элементов.

Простейшая (эмпирическая) формула, которая показывает соотношение элементов в соединении, например, HO , CH , NH и т.д.

Молекулярная формула, которая выражает состав реальных молекул: H_2O_2 , C_2H_6 , N_2H_4 и т.д.

Структурная (графическая) формула, которая несет информацию о взаимных связях атомов. В структурных формулах связь между атомами обозначается черточкой, а число черточек соответствует электронной валентности атома.

Химические источники тока (ХИТ) – устройства, предназначенные для получения электрической энергии за счет протекания химической окислительно-восстановительной реакции.

Химический элемент – вид атомов с определенным зарядом ядра; каждому химическому элементу соответствует определенный вид атомов, каждый элемент имеет атомный номер и определенное место в Периодической системе химических элементов Д.И. Менделеева.

По типу атомных орбиталей, заполненных валентными электронами, химические элементы подразделяются на s-элементы, p-элементы, d-элементы, f-элементы.

По распространенности в природе химические элементы подразделяются на распространенные, редкие, рассеянные и отсутствующие в земной коре.

По химическим свойствам различают металлические, неметаллические и амфотерные элементы.

По близости химических свойств существуют групповые названия элементов: щелочные элементы, щелочноземельные элементы, редкоземельные элементы, элементы-лантаноиды, элементы-актиноиды, платиновые элементы, элементы «семейства» железа.

Химическое равновесие – состояние химической системы, в котором обратимо протекает одна или несколько химических реакций, причём скорости прямой и обратной реакции равны между собой.

Химия – область естествознания и наука о веществах, их превращениях и явлениях, сопровождающих эти превращения.

Хромирование – нанесение хрома на поверхность других металлов с целью повышения их коррозионной устойчивости, а также для облагораживания поверхности изделий; хромирование проводится гальваническим методом.

Царская водка – смесь концентрированных азотной и соляной кислот в соотношении 1 : 3-4 (по объёму), с которой взаимодействует золото, платина и платиновые металлы.

Цепные реакции – химические реакции, в которых возникает промежуточная активная частица (свободный радикал), вызывающая большое число (цепь) превращений неактивных молекул вследствие регенерации активной частицы в каждом элементарном акте реакции (в каждом звене цепи).

Цинкование – покрытие цинком изделий из железа и стали для защиты от коррозии.

Частица(ы) вещества – атомы (благородные газы, металлы и неметаллы с атомной кристаллической решеткой), ионы (вещества ионного строения) или молекулы.

Число Авогадро – постоянная Авогадро без указания единиц измерения: $6,02 \cdot 10^{23}$ – число структурных единиц (число частиц) в одном моле вещества.

Число гидратации – число молекул воды, связанное с одним ионом в водном растворе электролита; для неводных растворов – сольватное число.

Число Фарадея – постоянная Фарадея без указания единиц измерения: 96486,4 или ≈ 96500 .

Эквивалентное число z – число, показывающее, во сколько раз эквивалентная масса меньше атомной массы элемента в данном соединении или молекулярной массы вещества в данной реакции.

Щелочноземельные элементы (щелочноземельные металлы) – химические элементы кальций, стронций, барий и радий.

Щелочные элементы (щелочные металлы) – элементы главной подгруппы первой группы (IA-группы) литий, натрий, калий, рубидий, цезий, франций.

Эбуллиоскопия – метод определения молекулярной массы растворенного вещества по повышению температуры кипения раствора.

Эбуллиоскопическая постоянная – постоянная величина для растворителя, не зависящая от свойств и концентрации растворенного вещества, равная понижению температуры его замерзания, когда в нем растворен неэлектролит с молярностью растворенного вещества, равной единице.

Эквивалент – это реальная или условная частица, которая может присоединять, высвобождать или другим способом быть эквивалентна катиону водорода в ионообменных реакциях или электрону в окислительно-восстановительных реакциях.

Электрод(ы) – проводник первого рода в растворе электролита, который является проводником второго рода.

Металлический электрод – металл в растворе своей соли, причем металл участвует в электродном процессе.

Окислительно-восстановительный электрод – металлический проводник в растворе, содержащем окислитель и восстановитель;

Водородный электрод – электрод, использующийся в качестве электрода сравнения при различных электрохимических измерениях и в гальванических элементах; является эталоном, относительно которого ведется отсчет электродного потенциала определяемой химической реакции. При давлении водорода 1 атм., концентрации протонов в растворе 1 моль/л и температуре 298 К потенциал водородного электрода принимается равным 0 В.

Электродвижущая сила ЭДС – максимальное значение напряжения гальванического элемента; способность источника электрической энергии создавать и поддерживать определенную разность потенциалов. Для химических

источников тока теоретическое значение ЭДС равно разности электродных потенциалов катода и анода.

Электродный потенциал – разность электрических потенциалов между электродом и находящимся с ним в контакте электролитом (чаще всего между металлом и раствором электролита).

Электроды сравнения – электроды, применяемые при измерении электродных потенциалов; к таким относятся водородный, каломельный, хлор-серебряный и др. электроды.

Электролиз – совокупность процессов, протекающих при прохождении постоянного электрического тока через растворы или расплавы электролитов.

Электролит(ы) – вещества, которые при плавлении и растворении распадаются на катионы и анионы, вследствие чего их расплавы или растворы проводят электрический ток. Электролитами являются все соли, кислоты и основания. Электролиты подразделяются на сильные (распадаются на ионы полностью) и слабые (распадаются на ионы частично).

Электролитическая диссоциация – самопроизвольный распад вещества на ионы при плавлении или растворении.

Электрон(ы) – стабильная элементарная частица с массой покоя $9,11 \cdot 10^{-31}$ кг и отрицательным зарядом $1,602 \cdot 10^{-19}$ Кл; обозначается e^- . электроны являются составной частью любого атома, образуя в нем электронную оболочку, в которой различают внутренние и внешние, спаренные и неспаренные, s-, p-, d- и f-электроны:

Электронная конфигурация – распределение электронов по атомным орбиталям (электронная конфигурация атома) или по молекулярным орбиталям (электронная конфигурация молекулы).

Электронная формула – краткая запись расположения электронов по энергетическим уровням и подуровням в атоме или молекуле.

Электронный слой – совокупность электронов одного и того же энергетического уровня в атоме.

Электроотрицательность – характеристика способности атома, находящегося в соединении, притягивать к себе общие электроны.

Электропроводность – способность веществ проводить электрический ток под действием внешнего электрического поля.

Электрохимия – раздел химии, в котором рассматриваются системы и межфазные границы при протекании через них электрического тока, исследуются процессы в проводниках, на электродах (из металлов или полупроводников, включая графит) и в ионных проводниках(электролитах).

Эмульсия – дисперсная система, в которой дисперсной фазой и дисперсионной средой являются жидкие вещества, например, молоко, майонез и др.

Энергетические подуровни – совокупность энергетических состояний электрона в атоме, характеризующихся одними и теми же значениями главного и орбитального квантовых чисел (n и l). Подуровни обозначают буквами: $s, p, d, f...$ Первый энергетический уровень имеет один подуровень, второй – два подуровня, третий – три подуровня и т.д.

Энергетические уровни – состояния электронов в атомах, которым соответствуют определенные значения энергии, определяемые главным квантовым числом; имеют буквенные обозначения $K (n = 1), L (n = 2), M (n = 3)$ и т.д.

Внутренняя энергия системы U – полный запас ее энергии, который складывается из внутриядерной энергии, энергии взаимодействия электронов с ядрами, атомов между собой, колебаний атомов в молекулах или ионах, колебаний частиц в кристаллической решетке твердого вещества или движения молекул в газах и т.д.

Энергия Гиббса (изобарный потенциал, свободная энергия) G – функция состояния термодинамической системы. В химической термодинамике вычисляется ее изменение ($\Delta G = \Delta H - T\Delta S$), по которому определяется возможность самопроизвольного протекания химической реакции.

Энергия активации E_a – избыточная энергия по сравнению со средней энергией, которой обладают молекулы, вступающие в химическое взаимодействие; или энергия, необходимая для образования промежуточного активированного комплекса.

Энергия химической связи $E_{\text{св}}$ – количество энергии, выделяющееся при образовании химической связи.

Энтальпия H – функция состояния термодинамической системы, равная сумме внутренней энергии U этой системы и произведения давления P на объем V : $H = U + PV$.

Стандартная энтальпия образования сложного вещества $\Delta_f H^\circ$ – энтальпия реакции образования 1 моль этого вещества из простых веществ при стандартных условиях; равна по величине, но противоположна по знаку тепловому эффекту этой реакции.

Энтальпия химической реакции $\Delta_r H^\circ$ (энтальпийный фактор) – разность между суммой энтальпий образования продуктов реакции и суммой энтальпий образования реагентов с учетом стехиометрических количеств веществ.

Энтальпия нейтрализации – энтальпия взаимодействия сильной кислоты и сильного основания, всегда равна $-57,6$ кДж, так как независимо от вида кислоты и щелочи описывается одним ионным уравнением $H^+ + OH^- = H_2O$.

Энтальпия сгорания $\Delta H^\circ_{\text{сг}}$ – энтальпия реакции сгорания в кислороде 1 моль вещества;

Энтропийный фактор химического процесса – произведение абсолютной температуры на энтропию процесса ($T \cdot \Delta S$).

Энтропия S – термодинамическая функция, которая является мерой беспорядка в строении и состоянии вещества или термодинамической системы.

Стандартная энтропия вещества S° – это его энтропия при стандартных условиях.

Энтропия химической реакции – разность между суммой энтропий продуктов реакции и суммой энтропий реагентов с учетом стехиометрических количеств веществ, участвующих в реакции.

Тепловой эффект реакции Q – количество тепла, выделяющееся или поглощающееся при протекании реакции вследствие изменения внутренней энергии системы.

Ядерная химия – наука, изучающая реакции, в которых происходит превращение элементов, то есть изменение ядер их атомов.

Ядерная энергия (атомная энергия) – энергия, выделяющаяся в процессе превращения атомных ядер.

Ядерное топливо – вещества, используемые в атомных реакторах, способные к ядерному делению при облучении нейтронами. Основное ядерное топливо уран-235, а также плутоний-239 и уран-233.

Ядерные реакции – взаимодействие ядер с элементарными частицами (нейтронами, протонами, электронами, фотонами) или с другими ядрами.

Ядерные силы – силы притяжения между всеми частицами в ядре атома.

Ядро атома – центральная часть атома, в которой сосредоточена основная его масса (более 99,9 %). Атомное ядро состоит из нуклонов – положительно заряженных протонов и нейтральных нейтронов.

СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННОЙ ЛИТЕРАТУРЫ

1. M.S.Silberberg. Principles of general chemistry, 2014.
2. Brown T.L. Chemistry, 2016.
3. Глинка Н.Л. Общая химия. Учебное пособие. –М.: «Интеграл-Пресс», 2007.
4. Карапетьянц М.Х. Дракин С.И. Общая и неорганическая химия. Учебник. – М.: «Химия», 1992.
5. Глинка Н.Л. Задачи и упражнения по общей химии – Ленинград: Химия, 2000. – 280 с.
6. Глебова А.Н. Курс лекций по общей химии: Учебное пособие.– Казань: КГТУ, 2005.– 88с.
7. Севастьянова Г. К., Карнаухова Т. М. Общая химия: учебное пособие. – Тюмень: ТюмГНГУ, 2014. – 210 с.
8. Карякин Н. В. Основы химической термодинамики: Учебное пособие для вузов. –М.: Academia, 2003. – 464 с.
9. Гаршин А.П. Неорганическая химия в схемах, рисунках, таблицах, формулах, химических реакциях. – СПб.: 2000. – 288 с.
10. Коровин Н.В. Общая химия. – М.: Высш. школа, 2003. – 557 с.
11. Харин А.Н. и др. Курс химии. – М.: Высш. школа, 1983. – 511 с.
12. Лучинский Г.П. Курс химии. – М.: Высш. школа, 1985. – 416 с.
13. Фролов В.В. Химия. – М.: Высш. школа, 1986. – 540 с.
14. Ахметов Н.С. Общая и неорганическая химия. – М.: Высш. шк., 1981. – 679 с.; 1988 – 639 с.
15. Дикерсон Р., Грей Г., Хейт Дж. Основные законы химии: В 2 т. – М.: Мир, 1982. – Т. 1. 652 с.; Т. 2. –620 с.
16. Зайцев О.С. Общая химия. Состояние веществ и химические реакции. – М.: Химия, 1990. – 352 с.
17. Общая химия. / Под ред. Е.М. Соколовской, Г.Д. Вовченко, Л.С. Гузея. – М.: Изд-во Моск. ун-та, 1980. – 726 с.
18. Габриелян О.С., Остроумов И.Г. Химия –М.: Дрофа, 2005.–703 с.

- 19.Коровин Н.В., Мингулина Э.И., Рыжова Н.Г. Лабораторные работы по химии. Учебное пособие. –М.: «Высшая школа», 1998.
- 20.Лидин Р.А. Общая и неорганическая химия в вопросах Учебное пособие для ВУЗов. – М.: Изд-во Дрофа, 2005. – 230 с.
- 21.Лидин Р.А. Аликберова Л.Ю. Логинова Г.П. Общая и неорганическая химия в вопросах: Учеб пособие для вузов - 2-е изд перераб и доп. – М.: Изд-во Дрофа, 2004. – 216 с.
- 22.Хомченко И.Г. Общая химия. – М.: Новая волна, 2004. – 464 с.
- 23.Мухитдинов Х.Х. Химия: Конспект лекции. – Ташкент: ТашГТУ, 2004. –211 с.
- 24.Угай Я.А. Общая и неорганическая химия. Учебник. –М.: «Высшая школа», 1998.
- 25.Коржуков Н.Г. Общая и неорганическая химия. Учебное пособие.– М.:МиСиС, 2004.
- 26.Мухитдинов Х.Х. и др. Методическое пособие для лабораторных работ по курсу «Общая химия». – Ташкент: ТашГТУ, 1999. –83 с.
- 27.[http: www.xumuk.ru](http://www.xumuk.ru)
- 28.[http: www.chem-astu.ru](http://www.chem-astu.ru)
- 29.[http: www.dic.academic.ru](http://www.dic.academic.ru)
- 30.[http: www.lomonosov-fund.ru](http://www.lomonosov-fund.ru)
- 31.[http: www.ngpedia.ru](http://www.ngpedia.ru)
- 32.<http://www.muctr.ru/newht>
- 33.<http://www.softline.ua/pr>
- 34.<http://www.chem.msu.su/ru>
- 35.<http://chem.kstu.ru/butlerov>

СОДЕРЖАНИЕ

	ВВЕДЕНИЕ	
ГЛАВА I.	АТОМНО-МОЛЕКУЛЯРНОЕ УЧЕНИЕ. СТРОЕНИЕ АТОМА	5
1.1.	Химия и история её развития. Цели и задачи дисциплины.....	5
1.2.	Основные понятия химии. Атом. Молекула. Валентность. Аллотропия. Агрегатные состояния вещества.....	10
1.3.	Атомно-молекулярное учение.....	17
1.4.	Типы химических реакций.....	23
2	ОСНОВНЫЕ ЗАКОНЫ ХИМИИ.....	28
2.1.	Закон сохранения массы вещества.....	28
2.2.	Закон сохранения энергии.....	30
2.3.	Закон постоянства состава вещества.....	31
2.4.	Закон кратных отношений.....	33
2.5.	Закон объемных отношений.....	34
2.6.	Закон Авогадро	35
2.7.	Закон эквивалентов.....	37
2.8.	Закон Гей-Люссака.....	38
2.9.	Закон Шарля	39
2.10.	Закон Бойля-Мариотта.....	39
2.11.	Объединенный газовый закон.....	40
2.12.	Уравнение Клапейрона-Менделеева.....	40
2.13.	Закон парциальных давлений	41
2.14.	Закон действующих масс.....	41
2.15.	Атомистика Дальтона.....	42
3	ОСНОВНЫЕ КЛАССЫ НЕОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ.....	44
3.1.	Оксиды, номенклатура, способы получения и свойства.	45
3.2.	Гидроксиды.....	51
3.2.1.	Основания, номенклатура, способы получения и свойства.....	52
3.2.2.	Кислоты, номенклатура, способы получения и свойства.....	55
3.3.	Соли, номенклатура, способы получения и свойства....	57
4	СТРОЕНИЕ АТОМА. КВАНТОВЫЕ ЧИСЛА.....	63
4.1.	Общие положения. Развитие представлений о строении атома.....	63
4.2.	Радиоактивность. Основные виды радиоактивного распада. Типы ядерных реакций.....	72
4.3.	Модель строения атома Томсона, Резерфорда.....	76

4.4.	Теория строения атома по Н. Бору. Постулаты Н. Бора. Понятие квантования энергии Планка.....	77
4.5.	Квантовые числа.....	86
ГЛАВА II.	ПЕРИОДИЧЕСКИЙ ЗАКОН И ПЕРИОДИЧЕСКАЯ СИСТЕМА ХИМИЧЕСКИХ ЭЛЕМЕНТОВ Д. И. МЕНДЕЛЕЕВА	96
5	ПЕРИОДИЧЕСКАЯ СИСТЕМА ХИМИЧЕСКИХ ЭЛЕМЕНТОВ.....	96
5.1.	История открытия Периодического закона.....	96
5.2.	Периодическая система химических элементов.....	99
5.3	Значение периодического закона и периодической системы.....	110
6	ТЕОРИЯ ХИМИЧЕСКОЙ СВЯЗИ.....	111
6.1.	Валентность элементов в соединениях.....	113
6.2.	Основные характеристики химической связи.....	117
6.3.	Гибридизация атомных орбиталей и пространственное строение молекул.....	120
6.4.	Теория метода валентных связей.....	125
6.5.	Теория молекулярных орбиталей.....	127
6.6.	Ионная связь.....	131
6.7.	Ковалентная связь. Механизм образования ковалентной связи.....	134
6.8.	Водородная связь.....	138
6.9.	Металлическая связь	139
6.10.	Межмолекулярные взаимодействия.....	141
ГЛАВА III.	ОСНОВНЫЕ ЗАКОНОМЕРНОСТИ ПРОТЕКАНИЯ ХИМИЧЕСКИХ ПРОЦЕССОВ. ХИМИЧЕСКАЯ КИНЕТИКА И ХИМИЧЕСКОЕ РАВНОВЕСИЕ.....	145
7	ВНУТРЕННЯЯ ЭНЕРГИЯ ВЕЩЕСТВА. ТЕРМОХИМИЯ. ЗАКОН ГЕССА.....	145
7.1.	Основные понятия химической термодинамики.....	146
7.2.	Первый закон термодинамики. Понятие энтальпии.....	149
7.3.	Законы термохимии.....	154
7.4.	Направленность химических процессов. Обратимые и необратимые процессы.....	157
7.5.	Энтропия – мера неупорядоченности системы. II-III закон термодинамики.....	158
7.6.	Энергия Гиббса – критерий возможности протекания процесса.....	162
8	ХИМИЧЕСКАЯ КИНЕТИКА И ХИМИЧЕСКОЕ РАВНОВЕСИЕ.....	164
8.1.	Скорость химических реакций.....	165
8.2.	Зависимость скорости реакции от концентрации реагирующих веществ.....	167

8.3.	Влияние поверхности соприкосновения реагирующих веществ на скорость химической реакции.....	168
8.4.	Влияние температуры на скорость химических реакций. Правило Вант-Гоффа.....	169
8.5.	Влияние давления на скорость реакции газообразных веществ.....	171
8.6.	Влияние катализаторов на скорость химической реакции.....	172
8.7.	Химическое равновесие. Принцип Ле-Шателье.....	173
ГЛАВА IV.	ВОДА . РАСТВОРЫ. РАСТВОРЫ ЭЛЕКТРОЛИТОВ.	178
9	Вода. Растворы и их типы. Методы выражения концентрации растворов.....	178
9.1.	Вода. Вода в природе. Физические и химические свойства воды.....	178
9.2.	Понятие о растворах. Растворы и их типы.....	184
9.3.	Методы выражения концентрации растворов.....	188
9.4.	Растворимость веществ.....	190
10	СВОЙСТВА РАЗБАВЛЕННЫХ РАСТВОРОВ. ОСМОТИЧЕСКОЕ ДАВЛЕНИЕ. ЗАКОНЫ РАУЛЯ....	197
10.1.	Свойства разбавленных растворов. Осмос. Осмотическое давление.....	198
10.2.	Законы Рауля.....	201
10.3.	Температура кипения и замерзания растворов.....	203
11	РАСТВОРЫ ЭЛЕКТРОЛИТОВ И ТЕОРИЯ ЭЛЕКТРОЛИТИЧЕСКОЙ ДИССОЦИИАЦИИ.....	206
11.1.	Электролитическая диссоциация. Процессы диссоциации.....	206
11.2.	Степень электролитической диссоциации	209
11.3.	Сильные и слабые электролиты.....	210
11.4.	Константа диссоциации.....	211
11.5.	Кислоты, основания и соли с точки зрения теории электролитической диссоциации.....	212
11.6.	Теория сильных электролитов. Ионная сила.....	213
12	ИОННО-ОБМЕННЫЕ РЕАКЦИИ. ДИССОЦИИАЦИЯ ВОДЫ. ГИДРОЛИЗ СОЛЕЙ.....	215
12.1.	Реакции ионного обмена.....	215
12.2.	Электролитическая диссоциация воды. Водородный показатель. Понятие об индикаторах.....	218
12.3.	Гидролиз солей. Степень гидролиза.....	221
ГЛАВА V.	ОКИСЛИТЕЛЬНО-ВОССТАНОВИТЕЛЬНЫЕ РЕАКЦИИ.....	227
13	ОКИСЛИТЕЛЬНО-ВОССТАНОВИТЕЛЬНЫЕ РЕАКЦИИ.....	227
13.1.	Степень окисления элемента.....	228

13.2.	Окислительно-восстановительные реакции. Окислители и восстановители.....	230
13.3.	Способы уравнивания окислительно-восстановительных реакций.....	233
13.4.	Типы окислительно-восстановительных реакций.....	243
ГЛАВА VI.	МЕТАЛЛЫ. ЭЛЕКТРОХИМИЯ. ТЕОРИЯ ГАЛЬВАНИЧЕСКИХ ЭЛЕМЕНТОВ. КОРРОЗИЯ МЕТАЛЛОВ.....	247
14	МЕТАЛЛЫ. РАСПРОСТРАНЕНИЕ В ПРИРОДЕ И ИХ СПОСОБЫ ПОЛУЧЕНИЯ.....	247
14.1.	Распространение металлов в природе.....	249
14.2.	Физические и химические свойства металлов.....	250
14.2.1.	Физические свойства металлов.....	250
14.2.2.	Химические свойства металлов.....	254
14.3.	Способы получения металлов.....	259
14.3.1	Получение металлов из сульфидов.....	264
14.4.	Сплавы.....	265
15	ЭЛЕКТРОХИМИЯ. ТЕОРИЯ ГАЛЬВАНИЧЕСКИХ ЭЛЕМЕНТОВ.	267
15.1.	Понятие об электродном потенциале. Уравнение Нернста.....	268
15.2.	Стандартный водородный потенциал. Электродные потенциалы металлов.....	270
15.3	Окислительно-восстановительный потенциал.....	273
15.4.	Гальванические элементы и определение их ЭДС.....	276
15.5.	Направление окислительно-восстановительных реакций.....	282
16	ЭЛЕКТРОЛИЗ РАСТВОРОВ И РАСПЛАВОВ СОЛЕЙ.	285
16.1.	Электролиз водных растворов электролитов с нерастворимыми электродами.....	286
16.1.1.	Катодные процессы электролиза.....	287
16.1.2.	Анодные процессы электролиза.....	287
16.2.	Электролиз расплавов солей.....	288
16.3.	Электролиз солей с растворимым анодным электродом.....	289
16.4.	Применение процессов электролиза в промышленности.....	290
17	ЗАКОНЫ ЭЛЕКТРОЛИЗА. АККУМУЛЯТОРЫ.....	295
17.1.	Первый и второй законы Фарадея.....	295
17.2.	Поляризационные свойства электролиза.....	296
17.3.	Аккумуляторы. Кислотные (свинцовые) аккумуляторы.	298
17.4.	Щелочные аккумуляторы.....	300
18	КОРРОЗИЯ МЕТАЛЛОВ.ХИМИЧЕСКАЯ КОРРОЗИЯ И ЕЁ ВИДЫ.....	301

18.1.	Виды коррозии металлов.....	302
18.2.	Химическая коррозия.....	304
18.3.	Электрохимическая коррозия.....	305
18.4.	Методы защиты от коррозии металла.....	309
18.5	Ингибиторы коррозии	311
	Глоссарий.....	314
	Список использованной литературы.....	366

ABLE OF CONTENTS

	ANNOTATION	
	INTRODUCTION	
CHAPTER I.	ATOMIC MOLECULAR THEORY. ATOM STRUCTURE.....	5
1.1.	Chemistry and the history of its development. Goals and objectives of the discipline.....	5
1.2.	Basic concepts of chemistry. Atom. Molecule. Valence. Allotropy. Aggregate states of a substance.....	10
1.3.	Atomic molecular theory.....	17
1.4	Types of Chemical Reactions.....	23
2	BASIC LAWS OF CHEMISTRY.....	28
2.1.	Mass conservation law	28
2.2.	Energy conservation law.....	30
2.3.	The law of constancy of the composition of the substance.....	31
2.4.	The law of multiple relations	33
2.5.	The law of volumetric relations	34
2.6.	Avogadro's Law.....	35
2.7.	The law of equivalents.....	37
2.8.	Gay-Lussac's law.....	38
2.9.	Charles's law	39
2.10.	Boyle-Marriotte Law	39
2.11.	United gas law	40
2.12.	Mendeleev-Clapeyron equation.....	40
2.13.	The law of partial pressures.....	41
2.14.	The law of combining weight.....	41
2.15.	Dalton's atomic theory	42
3	BASIC CLASSES OF INORGANIC COMPOUNDS...	44
3.1.	Oxides, nomenclature, methods of preparation and properties.....	45
3.2.	Hydroxides	51
3.2.1.	Bases, nomenclature, methods of preparation and properties.....	52
3.2.2.	Acids, nomenclature, methods of preparation and properties.....	55
3.3	Salts, nomenclature, methods of preparation and properties.....	57
4	ATOM STRUCTURE. QUANTUM NUMBERS.....	63
4.1.	General Provisions. The development of ideas about the structure of the atom	63
4.2.	Radioactivity. The main types of radioactive decay. Types of Nuclear Reactions	72

4.3.	Model of the atomic structure of Thomson, Rutherford ..	76
4.4.	Bohr's theory of the hydrogen atom. Bohr's postulates. Plank's energy quantization.....	77
4.5.	Quantum numbers	86
CHAPTER II.	PERIODIC LAW AND MENDELEEV'S PERIODIC TABLE.....	96
5	PERIODIC SYSTEM OF CHEMICAL ELEMENTS.....	96
5.1.	History of the discovery of the Periodic Law.....	96
5.2.	Periodic system of chemical elements.....	99
5.3	The meaning of the periodic law and the periodic system.....	110
6	THEORY OF CHEMICAL COMMUNICATIONS.....	111
6.1.	The valency of elements in compounds.....	113
6.2.	The main characteristics of chemical bonding.....	117
6.3.	Hybridization of atomic orbitals and the spatial structure of molecules.....	120
6.4.	Valence bond theory.....	125
6.5.	Molecular-orbital theory.....	127
6.6.	Ionic bond	131
6.7.	Covalent bond. Covalent bond formation mechanism....	134
6.8.	Hydrogen bond.	138
6.9.	Metal bond.....	139
6.10.	Intermolecular interactions.....	141
CHAPTER III.	BASIC LAWS OF FLOW CHEMICAL PROCESSES. CHEMICAL KINETICS AND CHEMICAL EQUILIBRIUM	145
7	INTERNAL ENERGY OF SUBSTANCE. THERMOCHEMISTRY. HESS'S LAW.....	145
7.1.	Basic concepts of chemical thermodynamics	146
7.2.	The first law of thermodynamics. Concept of enthalpy...	149
7.3.	The laws of thermochemistry	154
7.4.	The focus of chemical processes. Reversible and irreversible processes	157
7.5.	Entropy is a measure of the disorder of a system. II-III law of thermodynamics	158
7.6.	Gibbs energya criterion for the possibility of a process..	162
8	CHEMICAL KINETICS AND CHEMICAL EQUILIBRIUM.....	164
8.1.	Chemical reaction rate	165
8.2.	The dependence of the reaction rate on concentration of reacting substances.....	167
8.3.	The effect of the contact surface of reacting substances on the rate of a chemical reaction	168

8.4.	The effect of temperature on the rate of chemical reactions. Van't Hoff's law.....	169
8.5.	The effect of pressure on the reaction rate of gaseous substances.....	171
8.6.	The effect of catalysts on the rate of a chemical reaction.	172
8.7.	Chemical equilibrium. Le Chatelier principle	173
CHAPTER IV.	WATER. SOLUTIONS. ELECTROLYTE	
	SOLUTIONS.....	178
9	Water. Solutions and their types. Methods for expressing the concentration of solutions	178
9.1.	Water. Water in nature. Physical and chemical properties of water.....	178
9.2.	The concept of solutions. Solutions and their types.....	184
9.3.	Methods for expressing the concentration of solutions....	188
9.4.	Substances solubility	190
10	PROPERTIES OF DILUTED SOLUTIONS.	
	OSMOTIC PRESSURE. LAWS OF RAUL	197
10.1.	Properties of diluted solutions. Osmos. Osmotic pressure.....	198
10.2.	Raoul's laws.....	201
10.3.	Boiling and freezing points of solutions	203
11	SOLUTIONS OF ELECTROLYTES AND THEORY OF ELECTROLYTIC DISSOCIATION.....	206
11.1.	Electrolytic dissociation. Dissociation processes	206
11.2.	The degree of electrolytic dissociation	209
11.3.	Strong and weak electrolytes.....	210
11.4.	Dissociation constant.....	211
11.5.	Acids, bases and salts from the point of view of the theory of electrolytic dissociation	212
11.6.	Theory of strong electrolytes. Ionic strength	213
12	ION-EXCHANGE REACTIONS. DISSOCIATION OF WATER. SALT HYDROLYSIS.....	215
12.1.	Ion exchange reactions	215
12.2.	Electrolytic dissociation of water. Hydrogen indicator. The concept of indicators.....	218
12.3.	Hydrolysis of salts. Degree of hydrolysis	221
CHAPTER V.	OXIDATIVE - REDUCING REACTIONS.....	227
13	OXIDATIVE - REDUCING REACTIONS.....	227
13.1.	The oxidation rate of an element	228
13.2.	Oxidative - reducing reactions. Oxidizing and reducing agents.....	230
13.3.	Ways to equalize oxidative - reducing reactions.....	233
13.4.	Types of oxidative - reducing reactions.....	243
CHAPTER VI.	METALLS. ELECTROCHEMISTRY. THEORY OF	

	GALVANIC ELEMENTS. CORROSION OF METALLS.	247
14	METALLS. DISTRIBUTION IN NATURE AND METHODS FOR THEIR PRODUCING	247
14.1.	Metalls distribution in nature.....	249
14.2.	Physical and chemical properties of metalls	250
14.2.1.	Physic properties of metalls	250
14.2.2.	Chemical properties of metalls	254
14.3.	Methods for producing metalls.....	259
14.3.1	Production of metals from sulfides	264
14.4.	Alloys.....	265
15	ELECTROCHEMISTRY. THEORY OF GALVANIC ELEMENTS.....	267
15.1.	The concept of electrode potential. Nernst equation.....	268
15.2.	Standard hydrogen potential. Electrode potentials of metalls.....	270
15.3	Oxidative - redox potential.....	273
15.4.	Galvanic elements and determination of their electromotive force	276
15.5.	The direction of oxidative - redox reactions.....	282
16	ELECTROLYSIS OF SOLUTIONS AND MOLTEN SALT.....	285
16.1.	Electrolysis of aqueous solutions of electrolytes with insoluble electrodes	286
16.1.1.	Cathodic electrolysis processes	287
16.1.2.	Anode processes of electrolysis	287
16.2.	Electrolysis of molten salts.....	288
16.3.	Electrolysis of salts with a soluble anode electrode.....	289
16.4.	Application of electrolysis processes in industry.....	290
17	LAWS OF ELECTROLYSIS. ACCUMULATORS.....	295
17.1.	The first and second Faraday laws.....	295
17.2.	The polarization properties of electrolysis.....	296
17.3.	Accumulators. Acid (lead) accumulators.....	298
17.4.	Alkaline accumulators.....	300
18	CORROSION OF METALLS. CHEMICAL CORROSION AND ITS TYPES.....	301
18.1.	Types of metall corrosion.....	302
18.2.	Chemical corrosion.....	304
18.3.	Electrochemical corrosion.....	305
18.4.	Methods of protection against metall corrosion.....	309
18.5	Corrosion inhibitors.....	311
	Glossary.....	314
	List of references	366

MUNDARIJA

ANNOTATSIYA

KIRISH

I. BOB

ATOM – MOLEKULAR TA'LIMOT. ATOM

TUZILISHI..... 5

1.1. Kimyo va uning rivojlanish tarixi. Kimyo fanining maqsadi va vazifalari..... 5

1.2. Kimyoning asosiy tushunchalari. Atom. Molekula. Valentlik. Allotropiya. Moddaning agregat holatlari..... 10

1.3. Atom- molekulyar ta'limot..... 17

1.4 Kimyoviy reaksiyalar turlari..... 23

2 KIMYONING ASOSIY QONUNLARI..... 28

2.1. Moddalar massasining saqlanish qonuni..... 28

2.2. Energiyani tejash qonuni..... 30

2.3. Moddalar tarkibining doimiylik qonuni..... 31

2.4. Karrali nisbatlar qonuni 33

2.5. Hajmiy nisbatlar qonuni 34

2.6. Avogadro qonuni..... 35

2.7. Ekvivalentlar qonuni 37

2.8. Gey-Lussak qonuni 38

2.9. Charlz qonuni 39

2.10. Boyle-Marriot qonuni 39

2.11. Birlashgan gaz qonuni 40

2.12. Klapeyron-Mendeleev tenglamasi. 40

2.13. Parsial bosim qonuni 41

2.14. Massalar ta'siri qonuni 41

2.15. Dalton Atomistikasi 42

3 ANORGANIK BIRIKMALARNING ASOSIY SINFLARI..... 44

3.1. Oksidlar, nomenklaturasi, hosil qilish usullari va xossalari..... 45

3.2. Gidroksidlar..... 51

3.2.1. Asoslar, nomenklaturasi, hosil qilish usullari va xossalari..... 52

3.2.2. Kislotalar, nomenklaturasi, hosil qilish usullari va xossalari 55

3.3 Tuzlar, nomenklaturasi, hosil qilish usullari va xossalari..... 57

4 ATOM TUZILISHI. KVANT SONLAR 63

4.1. Umumiy tushunchalar. Atom tuzilishi haqidagi g'oyalarni rivojlanishi..... 63

4.2. Radioaktivlik. Radioaktiv parchalanishning asosiy turlari. Yadro reaksiyalari va ularning turlari..... 72

4.3.	Tomson, Ruterford atom tuzilishi modellari.....	76
4.4.	N. Borning atom tuzilishi nazariyasi. N. Borning postulatlar. Plankning kvant nazariyasi.....	77
4.5.	Kvant sonlar.....	86
II. BOB	D. I. MENDELEEVNING KIMYOVIY ELEMENTLAR DAVRIY QONUNI VA DAVRIY SISTEMASI.....	96
5	KIMYOVIY ELEMENTLARNING DAVRIY SISTEMASI.....	96
5.1.	Davriy qonunning yaratilish tarixi.....	96
5.2.	Kimyoviy elementlarning davriy sistemasi.....	99
5.3	Davriy qonun va davriy sistemaning ahamiyati.....	110
6	KIMYOVIY BOG'LANISH NAZARIYASI.....	111
6.1.	Elementlarning birikmalardagi valentligi	113
6.2.	Kimyoviy bog'larning asosiy xususiyatlari.....	117
6.3.	Atom orbitalarining gibridlanishi va molekulalarning fazoviy tuzilishi.....	120
6.4.	Valent boglanish usulining nazariyasi.....	125
6.5.	Molekulyar orbitalar nazariyasi	127
6.6.	Ion bog'lanish.....	131
6.7.	Kovalent bog'lanish. Kovalent bog'lanishning shakllantirish mexanizmi.....	134
6.8.	Vodorod bog'lanish.....	138
6.9.	Metall bog'lanish.....	139
6.10.	Molekulyararo ta'sirlar.....	141
III. BOB	KIMYOVIY JARAYONLARDAGI ASOSIY QONUNIYATLAR. KIMYOVIY KINETIKA VA KIMYOVIY MUVAZONAT.....	145
7	MODDANING ICHKI ENERGIYASI TERMOKIMYO. GESS QONUNI.....	145
7.1.	Kimyoviy termodinamikaning asosiy tushunchalari.....	146
7.2.	Termodinamikaning birinchi qonuni. Entalpiya tushunchasi.....	149
7.3.	Termokimyoning qonunlari.....	154
7.4.	Kimyoviy jarayonlarning yo'nalishi. Qaytar va qaytmas jarayonlar.....	157
7.5.	Entropiya - bu tartibsiz harakat o'lchovidir. Termodinamikaning II-III qonuni.....	158
7.6.	Gibbs energiyasi - bu jarayonning borish imkoniyatlari mezoni.....	162
8	KIMYOVIY KINETIKA VA KIMYOVIY MUVAZONAT.....	164
8.1.	Kimyoviy reaksiylar tezligi.....	165
8.2.	Reaksiyaga kirishuvchi moddalar konsentratsiyasining	

	reaksiya tezligiga ta'siri.....	167
8.3.	Reaksiya kirishuvchi moddalar sirt yuzasining kimyoviy reaksiya tezligiga ta'siri.....	168
8.4.	Haroratning kimyoviy reaksiyalar tezligiga ta'siri. Vant Goff qoidasi.....	169
8.5.	Gazsimon moddalarda reaksiya tezligiga bosimning ta'siri.....	171
8.6.	Katalizatorlarning kimyoviy reaksiya tezligiga ta'siri.....	172
8.7.	Kimyoviy muvozanat. Le-Chatelier tamoyili.....	173
IV. BOB	SUV. ERITMALAR. ELEKTROLIT ERITMALAR.....	178
9	Suv. Eritmalar va ularning turlari. Eritmalar konsentratsiyasini ifodalash usullari.....	178
9.1.	Suv. Tabiatdagi suv. Suvning fizik-kimyoviy xususiyatlari.....	178
9.2.	Eritmalar haqida tushuncha. Eritmalar va ularning turlari.....	184
9.3.	Eritmalar konsentratsiyasini ifodalash usullari.....	188
9.4.	Moddalarning eruvchanligi.....	190
10	SUYULTIRILGAN ERITMALARNING XOSSALARI. OSMOTIK BOSIM. RAUL QONUNLARI.....	197
10.1.	Suyultirilgan eritmalarning xossalari. Osmos. Osmotik bosim.....	198
10.2.	Raul qonunlari.....	201
10.3.	Eritmalarning qaynash va muzlash haroratlari.....	203
	ELEKTROLIT ERITMALAR VA ELEKTROLITIK DISSOTSIATSIYALANISH NAZARIYASI.....	206
11	Elektrolitik dissotsiatsiya. Dissotsiatsiyalanish jarayoni....	206
11.1.	Elektrolitik dissotsiatsiyalanish darajasi.....	209
11.2.	Kuchli va kuchsiz elektrolitlar.....	210
11.3.	Dissotsiatsiyalanish konstantasi.....	211
11.4.	Elektrolitik dissotsiatsiya nazariyasi nuqtayi nazaridan kislotalar, asoslar va tuzlar	212
11.5.	Kuchli elektrolitlar nazariyasi. Ion kuchi.....	213
11.6.	ION-ALMASHINISH REAKSIYALARI. SUVNING DISSOTSIATSIYASI. TUZ GIDROLIZI.....	215
12	Ion almashinish reaksiyalari.....	215
12.1.	Suvning elektrolitik dissotsiatsiyasi. Vodorod ko'rsatkichi. Indikatorlar haqida tushuncha.....	218
12.2.	Tuzlarning gidrolizi. Gidroliz darajasi.....	221
12.3.	OKSIDLANISH-QAYTARILISH REAKTSIYALAR.....	227
V. BOB	OKSIDLANISH-QAYTARILISH REAKTSIYALAR.....	227
13	Elementning oksidlanish darajasi.....	228
13.1.	Oksidlanish-qaytarilish reaksiyalar. Oksidlovchi va qaytaruvchilar.....	230
13.2.		

13.3.	Oksidlanish-qaytarilish reaksiyalarini tenglashtirish usullari.....	233
13.4.	Oksidlanish-qaytarilish reaksiyalarining turlari.....	243
VI. BOB	METALLAR. ELEKTROKIYOSI. GALVANIK ELEMENTLAR NAZARIYASI. METALLAR KORROSIYASI.....	247
14	METALLAR. TABIIYATDA TARKALISHI VA ISHLAB CHIQARISH USULLARI.....	247
14.1.	Metallarning tabiiyatda tarqalishi.....	249
14.2.	Metallarning fizik-kimyoviy xossalari.....	250
14.2.1.	Metallarning fizik xossalari.....	250
14.2.2.	Metallarning kimyoviy xossalari.....	254
14.3.	Metallarning olinish usullari.....	259
14.3.1	Sulfidlardan metallarni olinishi.....	264
14.4.	Qotishmalar.....	265
15	METALLAR. ELEKTROKIMYO. GALVANIK ELEMENTLAR NAZARIYASI.....	267
15.1.	Elektrod potentsiali haqida tushuncha. Nernst tenglamasi.	268
15.2.	Standart vodorod potentsiali. Metallarning elektrod potentsiallari.....	270
15.3	Oksidlanish-qaytarilish potentsiali	273
15.4.	Galvanik elementlar va ularning EYKni aniqlash.....	276
15.5.	Oksidlanish-qaytarilish reaksiyalari yo'nalishi	282
16	TUZ ERITMALARINI VA SUYUQLANMALARNING ELEKTROLIZI.....	285
16.1.	Erimaydigan elektrodlar ishtirokdagi elektrolitlarning suvli eritmaları elektrolizi.....	286
16.1.1.	Katodda sodir bo'ladigan jarayonlari.....	287
16.1.2.	Anodda sodir bo'ladigan jarayonlari.....	287
16.2.	Tuz Suyuqlanmalari elektrolizi.....	288
16.3.	eriydigan anodlar ishtirokidagi tuzlar elektrolizi.....	289
16.4.	Elektroliz jarayonlarini sanoatda qo'llash.....	290
17	ELEKTROLIZ QONUNLARI. AKKAMULYATORLAR.....	295
17.1.	Faradeyning birinchi va ikkinchi qonunlari.....	295
17.2.	Elektrolizning polyarizatsiya xususiyatlari.....	296
17.3.	Akkamulyatorlar. Kislotali (qo'rg'oshinli) akkamulyatorlar.....	298
17.4.	Ishqorli akkamulyatorlar.....	300
18	METALLARNING KORROZIYASI. KIMYOVIY KORROZIYA VA UNING TURLARI.....	301
18.1.	Metall korroziyasining turlari.....	302
18.2.	Kimyoviy korroziya.....	304
18.3.	Elektrokimyoviy korroziya.....	305

18.4.	Metallarni korroziyadan himoya qilish usullari.....	309
18.5.	Korroziyon ingibitorlar.....	311
	Glossariy.....	314
	Foydalanilgan adabiyotlar ro'yxati.....	366