

МИНИСТЕРСТВО СЕЛЬСКОГО ХОЗЯЙСТВА
И ПРОДОВОЛЬСТВИЯ РЕСПУБЛИКИ БЕЛАРУСЬ

Учреждение образования
«БЕЛОРУССКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ АГРАРНЫЙ
ТЕХНИЧЕСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ»

Кафедра химии

ХИМИЯ

Учебно-методическое пособие
для студентов заочных факультетов
механизации и электрификации

Минск
БГАТУ
2010

УДК 54(07)
ББК 24я7
Х46

*Рекомендовано научно-методическим советом
агроэнергетического факультета БГАТУ.
Протокол № 1 от 24 сентября 2009 г.*

Авторы:

доктор физико-математических наук,
заведующий кафедрой *С. М. Арабей*;
кандидат химических наук, доцент *И. Б. Бутылина*;
старший преподаватель *С. И. Полушкина*

Рецензенты:

заведующий кафедрой физико-химических технологий
ГО «НПЦ НАН Беларуси по материаловедению» *В. П. Новиков*;
кандидат технических наук,
доцент кафедры химии БГАТУ *Т. В. Соколова*

Химия : учебно-методическое пособие для студентов
Х46 заочных факультетов механизации и электрификации /
С. М. Арабей, И. Б. Бутылина, С. И. Полушкина. – Минск :
БГАТУ, 2010. – 156 с.
ISBN 978-985-519-294-8.

Учебно-методическое пособие содержит основы научно-теоретических знаний, лабораторные работы, вопросы для самоконтроля знаний, примеры тестовых заданий для студентов заочных факультетов механизации и электрификации. Учебно-методическое пособие предназначено для управляемой самостоятельной работы студентов заочных факультетов.

УДК 54(07)
ББК 24я7

ISBN 978-985-519-294-8

© БГАТУ, 2010

ВВЕДЕНИЕ

Химия – одна из фундаментальных естественных наук, знание которой необходимо для современного инженера любой специальности. Научная подготовка будущего инженера приобретает особую значимость в связи с необходимостью использования новых материалов, созданием безотходных, ресурсо- и энергосберегающих технологий, с повышением надежности современной техники, решением экологических проблем.

Химия как учебная дисциплина обладает большими системообразующими возможностями и формирует в сознании студентов основы фундаментальной химической науки.

Системообразующими связями курса химии с общеобразовательными, общетехническими и специальными дисциплинами являются содержательно-логические и структурно-функциональные связи таких научных направлений, как теория строения атома и химической связи, термодинамическая и кинетическая теория растворов и дисперсных систем, теория горения топлива, химические источники тока, коррозия металлов, электролиз, теория строения органических веществ и полимерных материалов.

Дисциплина «Химия» создает теоретическую базу для формирования экспериментальных навыков студентов, умения проводить обобщения и использовать полученные знания в своей практической деятельности.

Изучение химии в инженерно-техническом сельскохозяйственном высшем учебном заведении ставит своей целью:

- сформировать естественнонаучное мировоззрение будущих специалистов;
- дать будущим инженерам базовые научно-теоретические знания, являющиеся основой для понимания и усвоения общеобразовательных, общетехнических и специальных дисциплин, и позволяющие овладеть междисциплинарным подходом при решении теоретических и практических задач в своей деятельности;
- сформировать исследовательские навыки, а также навыки системного и сравнительного анализа.

Задачи дисциплины:

- заложить основы современного химического знания;
- определить основные понятия, теории, законы;
- закрепить и углубить приобретенные в средней школе умения и развить навыки экспериментальной работы.

В процессе обучения химии преподаватель должен руководствоваться принципом воспитывающего обучения и формировать у студента навыки решения следующих компетенций:

академические – владение методами научного познания, системным и сравнительным анализом, проявление творчества в профессиональной деятельности, умение учиться на протяжении всей жизни; социально-личностные – гражданственность, коммуникативность, критическое мышление, способность к социальному взаимодействию, стремление к здоровому образу жизни;

профессиональные – использование химических законов, теорий, закономерностей, следствий, явлений и других понятий для формирования системных и профессионально значимых материаловедческих, термодинамических, кинетических, электрохимических, химиотологических, агрономических, экологических и других знаний и применение их в практической деятельности.

В результате изучения дисциплины студент должен знать:

– основные понятия, законы, теории и сущность химических явлений и процессов, которые являются базой для дальнейшего образования инженера,

– новейшие достижения в области химии и перспективы их использования;

уметь:

– применять основные законы химических систем для решения теоретических и практических задач в инженерной деятельности,

– формулировать в химических терминах конкретные инженерные задачи и находить алгоритмы их решения,

– использовать методы физико-химических исследований в практической деятельности,

– самостоятельно изучать химическую и техническую литературу с целью повышения квалификации.

Изучение современного курса химии требует хорошей школьной подготовки по химии, физике и математике. Взаимосвязь курса химии с другими дисциплинами строится на основе научных теорий и их структурных элементов (понятия, законы, закономерности, следствия, факты, явления) с учетом знаний, приобретенных в средней школе. Содержательно-информационный аспект этой взаимосвязи ведет к формированию системных и профессионально значимых материаловедческих, термодинамических, кинетических, электрохимических, химиотологических, агрономических, экологических и других знаний.

ТЕМАТИЧЕСКИЙ ПЛАН

Темы	Количество аудиторных занятий, часы		
	Всего	Лекции	Лабораторные занятия
1. Строение вещества 1.1. Строение атома и систематика химических элементов. Периодический закон и система химических элементов Д.И. Менделеева. 1.2. Химическая связь и строение молекул. 1.3. Межмолекулярные связи. Агрегатные состояния вещества	4	4	–
2. Основные закономерности протекания химических процессов 2.1. Энергетика химических процессов (лабораторная работа № 1)	2	–	2
3. Вода. Растворы 3.1. Основные характеристики растворов. 3.2. Растворы неэлектролитов и их свойства. 3.3. Растворы электролитов и их свойства. 3.4. Гидролиз солей (лабораторная работа № 2)	4	2	2
4. Основы электрохимии 4.1. Окислительно-восстановительные реакции (лабораторная работа № 3). 4.2. Электродные потенциалы, электродвижущие силы. Химические источники тока. 4.3. Коррозия металлов и сплавов. Методы защиты металлов от коррозии. 4.4. Электролиз водных растворов электролитов (лабораторная работа № 4)	6	2	4
Итого:	16	8	8

1. СТРОЕНИЕ ВЕЩЕСТВА

1.1. Строение атома и систематика химических элементов. Периодический закон и система химических элементов Д. И. Менделеева

Атом – это наименьшая электронейтральная частица химического элемента, обладающая всеми его химическими свойствами. Тем не менее, атом имеет сложное строение. Он состоит из целого ряда еще более мелких частиц, отличающихся по размеру, массе, заряду и продолжительности существования (элементарные частицы). Частицы, которым на современном уровне знаний нельзя приписать определенную внутреннюю структуру, принято называть элементарными.

Название «элементарные» – условное. Долгое время атом также считался элементарной (неделимой) частицей (от греч. *атомос* – неделимый). В конце XIX – начале XX в. были открыты явления (катодные лучи, радиоактивное излучение), заставившие ученых сделать предположение о сложности строения атомов.

В состав атома входят такие элементарные частицы, как протон, нейтрон и электрон. Характеристики протона, нейтрона и электрона представлены в табл. 1.

Таблица 1

Характеристики элементарных частиц

Частица	Символ	Масса		Заряд		Положение в атоме	Количество частиц в атоме
		а.е.м.	кг	абсол. велич. Кл	усл. велич.		
Электрон	\bar{e}	5,4858 10^{-4}	9,109 10^{-31}	-1,602 10^{-19}	-1	Оболочка (вне ядра)	Равно порядковому номеру элемента
Протон	p	1,00728	1,672 10^{-27}	+1,602 10^{-19}	+1	Ядро	То же
Нейтрон	n	1,00866	1,674 10^{-27}	0	0	Ядро	Равно разности между массовым числом и числом протонов

В науку термин «электрон» был введен английским ученым Дж. Стонеем в 1891 г. для обозначения единицы электричества. Электрон был открыт позже (Дж. Дж. Томсон, 1897 г.) благодаря изучению катодных лучей.

В 1909 г. Р. Милликеном был определен заряд электрона, наименьший, известный в природе, равный $-1,602 \cdot 10^{-19}$ Кл. Такой элементарный заряд принят за единицу. Масса электрона крайне мала и составляет $1/1837$ часть массы самого легкого элемента водорода.

$1 \text{ а.е.м.} = 1,66057 \cdot 10^{-27}$ кг (атомная единица массы, равная $1/12$ части массы атома $^{12}_6\text{C}$ – изотопа углерода-12).

Как видно из табл. 1, количество протонов и электронов в атоме одинаково и равно порядковому номеру элемента. Следовательно, атом электронейтрален.

Ядерные частицы – протоны и нейтроны – получили общее название «нуклоны» (от латин. *nucleus* – ядро). В ядре сосредоточена почти вся масса атома (плотность $2,4 \cdot 10^{12}$ г/см³).

Число нейтронов в ядрах одного и того же элемента может быть различным. Атомы, содержащие одинаковое число протонов, но разное число нейтронов в ядре, называются изотопами. Например, изотопы углерода $^{12}_6\text{C}$ и $^{13}_6\text{C}$ имеют по 6 протонов и электронов (порядковый номер атома углерода равен 6), но отличаются по массовым числам (12 и 13), и, соответственно, количеством нейтронов – 6 и 7.

1.1.1. Теория строения атома

Было предложено много моделей относительно взаимного расположения элементарных частиц в атоме, взаимодействия их электрических зарядов. Большинство из них просуществовало недолго. Одной из первых и наиболее близкой к истине оказалась планетарная модель Резерфорда (1911 г.): в центре атома находится положительно заряженное ядро, содержащее протоны и нейтроны. Вокруг ядра вращаются электроны, количество которых определяется положительным зарядом ядра. Это была первая экспериментально обоснованная модель атома. Но она оказалась уязвимой с точки зрения законов классической механики.

Теория Резерфорда не могла объяснить устойчивость атома. Электрон, вращающийся вокруг положительно заряженного ядра, должен, подобно колеблющемуся электрическому заряду, испускать электромагнитную энергию в виде световых волн. Но, излучая свет, электрон должен терять часть своей энергии, что должно

привести к нарушению равновесия между центробежной силой, связанной с вращением электрона, и силой электростатического притяжения электрона к ядру. Для восстановления равновесия электрон должен переместиться ближе к ядру. Таким образом, электрон, непрерывно излучая электромагнитную энергию и двигаясь по спирали, будет приближаться к ядру. Исчерпав всю свою энергию, он должен «упасть» на ядро, и атом должен прекратить свое существование. Этот вывод противоречит реальным свойствам атомов, которые представляют собой устойчивые образования и могут существовать, не разрушаясь, чрезвычайно долго.

Модель Резерфорда приводила к неправильным выводам о характере атомных спектров. Излучение или поглощение света твердыми телами, жидкостями и растворами всегда дает полосатый, а иногда и сплошной спектр, состоящий из широких полос.

В спектрах излучения или поглощения света разреженными газами и парами содержатся только определенные длины волн. Поэтому вместо широких полос в этих спектрах наблюдаются отдельные узкие спектральные линии, и такие спектры называются линейчатыми. Число и расположение этих линий зависят от природы газа или пара. Было установлено, что в таких линейчатых спектрах наблюдаемые линии могут быть объединены в серии (рис. 1).

Идея о квантовании энергии позволила объяснить происхождение линейчатых атомных спектров, состоящих из набора линий, объединенных в серии. Еще в 1885 г. швейцарский физик и математик И.Я. Бальмер установил, что длины волн, соответствующие определенным линиям в спектре атомов водорода, можно выразить как ряд целых чисел. Предложенное им уравнение, позднее модифицированное шведским физиком Ю. Р. Ридбергом, имеет вид:

$$\frac{1}{\lambda} = R \left(\frac{1}{n_1^2} - \frac{1}{n_2^2} \right), \quad (1.1)$$

где λ – длина волны, см;

R – постоянная Ридберга для атома водорода, равная $1,097373 \cdot 10^5 \text{ см}^{-1}$;

n_1 и n_2 – целые числа, причем $n_1 < n_2$.



Рис. 1. Линейчатый спектр атома водорода в видимой области

В каждой серии расположение линий соответствует определенной закономерности. Частоты ν отдельных спектральных линий могут быть описаны формулой Бальмера:

$$\nu = R \left(\frac{1}{n_1^2} - \frac{1}{n_2^2} \right), \quad (1.2)$$

где n_1 и n_2 – целые числа (главные квантовые числа, соответствующие определенным уровням энергии, при этом $n_1 < n_2$);

R – постоянная Ридберга.

При переходах между определенным нижним уровнем (n_1 фиксировано) и последовательными верхними уровнями (n_2 меняется от $n_1 + 1$ до ∞), получаются спектральные серии атома водорода (рис. 1). В тех случаях, когда $n_1 = 1$ и $n_2 = 2, 3, 4, \dots$, формула Бальмера описывает серию линий спектра испускания атомов водорода в ультрафиолетовой области (серию Лаймана), при $n_1 = 2$ и $n_2 = 3, 4, 5, \dots$ – в видимой области (серию Бальмера), при $n_1 = 3$ и $n_2 = 4, 5, 6, \dots$ – в инфракрасной области (серия Пашена) и т. д.

Атомы каждого элемента дают определенный, присущий только этому элементу, спектр, причем интенсивность соответствующих спектральных линий тем выше, чем больше содержание элемента во взятой пробе. Это широко применяется для определения качественного и количественного состава веществ и материалов. Этот метод исследования называется спектральным анализом.

Планетарная модель строения атома оказалась неспособной объяснить линейчатый спектр излучения атомов водорода и, тем более, объединение линий спектра в серии. Электрон, вращающийся вокруг ядра, должен приближаться к ядру, непрерывно меняя скорость своего движения. Частота излучаемого им света определяется частотой его вращения и, следовательно, должна непрерывно

меняться. Это означает, что спектр излучения атома должен быть непрерывным, то есть сплошным.

Согласно данной модели частота излучения атома должна равняться механической частоте колебаний (ν_0) или быть кратной ей: $\nu = n \cdot \nu_0$, что не согласуется с формулой Бальмера.

Таким образом, теория Резерфорда не смогла объяснить ни существование устойчивых атомов, ни наличие у них линейчатых спектров.

В 1900 г. М. Планк показал, что излучательную способность абсолютно черного тела можно правильно количественно описать, предположив, что энергия испускания изменяется не непрерывно, а дискретно, то есть отдельными порциями – квантами. При этом энергия каждой такой порции связана с частотой излучения соотношением, получившим название уравнения Планка:

$$E = h\nu, \quad (1.3)$$

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

В 1905 г. А. Эйнштейн, анализируя явление фотоэлектрического эффекта, пришел к выводу, что электромагнитная (световая) энергия существует только в форме квантов и, следовательно, излучение представляет собой поток неделимых материальных «частиц» (фотонов), энергия которых определяется уравнением Планка.

Выход из создавшихся противоречий между планетарной моделью строения атома Резерфорда и представлениями о дискретной, квантовой природе света нашел датский физик Нильс Бор. В своей теории он исходил из планетарной модели атома. Основываясь на положении квантовой теории света о прерывистой (дискретной) природе излучения и на линейчатом характере атомных спектров, Бор сделал вывод, что энергия электронов в атоме не может меняться непрерывно, а изменяется скачками, то есть дискретно. Поэтому в атоме возможны не любые энергетические состояния электрона, а лишь определенные, «разрешенные» состояния, то есть энергетические состояния электронов в атоме квантованы. Переход из одного разрешенного состояния в другое совершается скачкообразно и сопровождается испусканием или поглощением кванта электромагнитного излучения. Основные положения своей теории Н. Бор сформулировал в виде постулатов (исходное положение, принимаемое без доказательств), содержание которых сводится к следующему.

1. Электрон может вращаться вокруг ядра не по любым, а только по определенным круговым орбитам. Эти орбиты получили название стационарных. Двигаясь по стационарной орбите, электрон не излучает электромагнитной энергии (выход из первого противоречия модели Резерфорда). Радиусы стационарных орбит соотносятся между собой как квадраты чисел натурального ряда: $r_1 : r_2 : r_3 : \dots$, $r_n = 1^2 : 2^2 : 3^2 : \dots, n^2$.

По теории Бора, электрон в атоме водорода движется вокруг ядра по замкнутой круговой орбите. Ближайшая к ядру орбита отличается наименьшим запасом энергии и отвечает нормальному (основному), наиболее устойчивому состоянию атома. Шведским физиком был вычислен радиус первой орбиты, равный 53 пм («пика» – 10^{-12} м). Скорости движения электрона на стационарных орбитах выражаются соотношением:

$$v_1 : v_2 : v_3 : \dots : v_n = \frac{1}{1} : \frac{1}{2} : \frac{1}{3} : \dots : \frac{1}{n}, \quad (1.4)$$

где $v_1 = 2,187 \cdot 10^6$ м/с.

По мере удаления от ядра скорость движения электрона снижается.

2. Излучение происходит при скачкообразном переходе электрона с одной стационарной орбиты на другую. При этом испускается или поглощается квант электромагнитного излучения, энергия которого равна разности энергий атома в конечном и исходном состояниях.

Поскольку наименьшей энергией электрон обладает, находясь на ближайшей к ядру орбите, то, чтобы перевести его на более удаленную от ядра орбиту, нужно преодолеть притяжение электрона к положительно заряженному ядру, что требует затраты энергии. Этот процесс осуществляется при поглощении кванта света. Соответственно, энергия атома при таком переходе увеличивается, он переходит в *возбужденное* состояние. Переход электрона с более удаленной орбиты на более близкую к ядру приводит к уменьшению энергии атома; освободившаяся энергия выделяется в виде кванта электромагнитного излучения. Если обозначить начальную энергию атома при нахождении электрона на более удаленной от ядра орбите через E_1 , а конечную энергию атома для более близкой к ядру орбиты через E_2 , то энергия кванта, излучаемого при перескоке электрона, выразится разностью:

$$E = E_2 - E_1. \quad (1.5)$$

Исходя из уравнения Планка $E = hv$, получаем:

$$hv = E_2 - E_1, \quad (1.6)$$

откуда

$$v = \frac{(E_2 - E_1)}{h}, \quad (1.7)$$

где v – частота колебаний, равная отношению скорости света c к длине волны λ , $v = \frac{c}{\lambda}$. (1.8)

Это уравнение частот Бора $v = (E_2 - E_1)/h$, позволяет вычислить возможные частоты (или длины волн) излучения атома и рассчитать спектр излучения. Важно отметить, что атом способен поглощать или излучать квант света, если энергия этого кванта в точности равна разности энергий каких-либо двух стационарных состояний атома.

Теория Бора была важным этапом в развитии представлений о строении атома. Она показала, что нельзя автоматически распространять законы природы, справедливые для больших тел – объектов макромира, на ничтожно малые объекты микромира – электроны, фотоны, атомы. Однако эта теория не описывала электронную структуру многоэлектронных атомов и молекул, интенсивности их спектральных линий и т. д. Возникла задача разработки новой теории, пригодной для описания свойств и поведения иных объектов микромира.

Эта задача была решена в 20-х гг. XX в., после возникновения и развития нового направления теоретической физики – квантовой механики.

1.1.2. Корпускулярно-волновая природа электрона

Изучение природы и распространения света показало, что он обладает как корпускулярными, так и волновыми свойствами. На первые указывает явление фотоэффекта, на вторые – явление интерференции и дифракции света. Корпускулярные свойства фотона выражаются уравнением Планка $E = hv$, согласно которому фотон неделим и существует в виде дискретного образования. Волновые же свойства фотона находят выражение в уравнении $v\lambda = c$, связывающими длину волны λ электромагнитного колебания с его

частотой ν и скоростью распространения c . Из этих уравнений получаем соотношение, связывающее корпускулярную характеристику фотона E с его волновой характеристикой λ :

$$E = \frac{hc}{\lambda}. \quad (1.9)$$

Но фотон с энергией E обладает и некоторой массой m в соответствии с уравнением Эйнштейна: $E = mc^2$.

Из двух уравнений следует, что $mc^2 = (hc)/\lambda$. Откуда находим, что длина волны и масса фотона связаны выражением:

$$\lambda = \frac{h}{mc}. \quad (1.10)$$

Полученное выражение описывает соответствие волновых (λ) и корпускулярных (m) свойств фотона. Произведение массы тела на его скорость называется количеством движения тела, или его импульсом (p). Заменяя в уравнении, получим

$$\lambda = \frac{h}{p}. \quad (1.11)$$

В 1924 г. Луи де Бройль распространил идею о двойственности природы света и на вещество, предположив, что поток материальных частиц должен обладать волновыми свойствами:

$$\lambda = \frac{h}{mv}, \quad (1.12)$$

где v – скорость движения частицы с массой m .

1.1.3. Квантово-механическая модель атома

Описание движения электрона (микрочастицы) в атоме должно учитывать его двойственный характер.

В классической механике для любой частицы можно записать следующее выражение для ее полной энергии E :

$$E = E_k + E_{п}, \quad (1.13)$$

где E_k – кинетическая энергия, равная $E_k = mv^2/2 = p^2/2m$, где $p = mv$ – импульс;

$E_{п}$ – потенциальная энергия.

Если ввести функцию: $H = E_k + E_{п} = p^2/(2m) + E_{п}$, то ее нахождение эквивалентно расчету полной энергии системы. Данная функция H называется функцией Гамильтона (гамильтонианом). *Вычислить гамильтониан – значит найти полную энергию частицы.*

В классической механике для определения траектории движения и скорости частицы требуется знание начального импульса и пространственных координат ее положения. В квантовой механике дело обстоит иначе. С увеличением точности измерения увеличивается воздействие прибора на микросистему, и измерение одной физической величины вносит неконтролируемые изменения в численные значения других измеряемых величин. То есть в квантовой механике доказывалось, что существует ограничение на точность одновременного определения нескольких величин. Это ограничение получило название соотношения неопределенностей Гейзенберга. В частности, согласно этому соотношению нельзя одновременно точно измерить импульс и координату электрона в атоме. Можно показать, что неопределенность (погрешность) в определении импульса Δp и координаты частицы Δx связаны соотношением $\Delta p \cdot \Delta x \geq h$. Если бы удалось измерить координату частицы так точно, что $\Delta x = 0$, то ошибка в измерении импульса стала бы бесконечно большой. Невозможность точного одновременного измерения двух физических величин есть результат того, что электрон по своей двойственной природе не допускает одновременной локализации в координатном и в импульсном пространстве. Из этого следует, что движение электрона не может быть описано с помощью понятия о траектории. В самом деле, чтобы начертить траекторию частицы, надо знать в каждый момент времени ее положение в пространстве и скорость (или импульс), что в квантовой механике невозможно. С квантово-механических позиций говорить об электронных орбитах в атомах не имеет никакого смысла.

В связи с этим в квантовой механике состояние микрочастицы полностью описывается не ее координатой и скоростью (импульсом), а волновой функцией ψ («пси»), которая носит вероятностный характер. Эта функция должна удовлетворять уравнению Шредингера, описывающему состояние электрона, движущегося в трехмерном пространстве:

$$H\psi = E\psi, \quad (1.14)$$

где H – оператор Гамильтона (гамильтониан).

Величина ψ^2 всегда положительна, а квадрат модуля волновой функции $|\psi(x, y, z, t)|^2$ определяет вероятность обнаружения электрона в момент времени t в точке пространства с координатами (x, y, z) . Иными словами, выражение $|\psi(x, y, z, t)|^2 dV$ есть вероятность локализации электрона к моменту времени t в элементе объема dV окрестности точки (x, y, z) . Таким образом, величина ψ^2 выражает плотность вероятности нахождения электрона в окрестности точки (x, y, z) к моменту времени t , а $\psi^2 \cdot \Delta V$ – вероятность нахождения электрона в элементе объема ΔV .

Часто вероятность локализации электрона в пространстве изображают наглядно с помощью множества точек, похожего на облако. Физики и химики часто употребляют выражения «электронное облако, распределение электронной плотности». Однако надо помнить, что электронное облако характеризует состояние движения электрона. Так, на рис. 2 изображено электронное облако атома водорода.

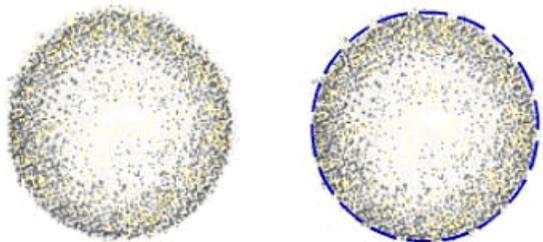


Рис. 2. Распределение электронной плотности в атоме водорода, находящемся в основном состоянии

Плотность размещения точек на рис. 2 пропорциональна значению ψ^2 в соответствующем месте: чем больше величина ψ^2 , тем гуще расположены точки. Однако представление об электроны как о материальной точке не соответствует его истинной физической природе. Поэтому рис. 2 необходимо рассматривать как схематическое изображение электрона, «размазанного» в некотором объеме, то есть в виде электронного облака с плотностью, пропорциональной квадрату волновой функции ψ^2 . Область пространства, где наиболее вероятно нахождение электрона, определяет форму электронного облака.

Подобно тому, как в классической механике имеют место фундаментальные законы Ньютона, описывающие движение макротел, для движения электрона и других микрочастиц сформулированы свои, квантово-механические законы.

1.1.4. Квантовые числа, их физический смысл

К числу наиболее важных следствий из квантовой механики относится положение о том, что вся совокупность сложных движений электронов в атоме описывается четырьмя квантовыми числами: главным (n), орбитальным (l), магнитным (m_l) и спиновым (m_s).

Главное квантовое число (n) характеризует радиальную зависимость волновой функции ψ , определяет энергию электрона в атоме и размер электронного облака. Чем больше n , тем дальше от ядра атома располагается область наиболее вероятного нахождения электрона. Главное квантовое число принимает положительные целочисленные значения от единицы до бесконечно больших чисел: 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, ..., ∞ . В некотором случае используются прописные латинские буквы: K, L, M, N, O, P, Q, ..., ∞ .

Наименьшей энергией электрон обладает при $n = 1$; с увеличением n энергия электрона возрастает. Поэтому состояние электрона, характеризующееся определенным значением главного квантового числа, принято называть энергетическим уровнем электрона в атоме: при $n = 1$ электрон находится на первом энергетическом уровне, при $n = 2$ – на втором и т. д. Увеличение значения n ведет к повышению энергии электрона. При этом электрон оказывается бесконечно удаленным от ядра и не испытывает к нему какого-либо притяжения. Поэтому, чем меньше значение n , тем отрицательнее энергия электрона, тем большее притяжение он испытывает к ядру, находясь в устойчивом состоянии связи с ядром.

Орбитальное (побочное) квантовое число (l) определяет угловую зависимость волновой функции, то есть форму электронного облака. Квантовое число l , целое и неотрицательное, а его возможные значения данного числа зависят от значения главного квантового числа и, не превышая значения $(n - 1)$, изменяются в ряду: 0, 1, 2, 3, ..., $(n - 1)$. Различным значениям n отвечает разное число возможных значений l , представленных в табл. 2.

Таблица 2

Разрешенные значения орбитального квантового числа

Значения n (численные и буквенные)	1 (K)	2 (L)	3 (M)	4 (N)
Разрешенные значения l	0 s	0, 1 s, p	0, 1, 2 s, p, d	0, 1, 2, 3 s, p, d, f

Электроны, характеризующиеся значениями орбитального квантового числа 0, 1, 2 и 3, называют, соответственно, s-электронами, p-электронами, d-электронами, f-электронами. При данном значении главного квантового числа n наименьшей энергией обладают s-электроны, затем p-, d- и f-электроны.

Поэтому состояния электрона, характеризующиеся различными значениями l , принято называть энергетическими подуровнями электрона в атоме: s-подуровень, p-подуровень, d-подуровень и f-подуровень.

Так же как и энергия, произвольной не может быть и форма электронного облака. Формы электронных облаков представлены на рис. 3.

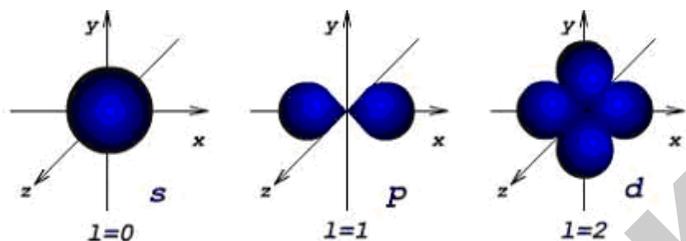


Рис.3. Формы s-, p-, d-электронных облаков

Магнитное квантовое число (m_l) определяет возможные ориентации электронного облака в пространстве. Число таких ориентаций равно количеству возможных значений магнитного квантового числа, принимающего целочисленные значения, и по модулю не превышающие значение орбитального квантового числа l :

$$m_l = -l, \dots, -2, -1, 0, +1, +2, \dots, +l. \quad (1.15)$$

Число возможных ориентаций электронных облаков конкретного электронного подуровня равно $(2l + 1)$. В табл. 3 приведены возможные значения m_l для конкретных значений l .

Таблица 3

Значения магнитного квантового числа

Орбитальное квантовое число l	Подуровень	Значения магнитного квантового числа m_l	Число орбиталей и их графическое изображение
0	s	0	1; □
1	p	-1, 0, +1	3; □□□
2	d	-2, -1, 0, +1, +2	5; □□□□□
3	f	-3, -2, -1, 0, +1, +2, +3	7; □□□□□□□

Волновая функция, описывающая состояние электрона в атоме и полностью характеризующая конкретными значениями квантовых чисел n , l и m_l , называется пространственной атомной орбиталью или просто атомной орбиталью (АО). В большинстве случаев АО принято обозначать графически в виде квадрата (квантовой ячейки) □. В табл. 3 показано такое изображение орбиталей для энергетических s-, p-, d- и f-подуровней.

Каждая орбиталь характеризуется определенной зависимостью распределения ψ -функции в пространстве и знаком, то есть она, как обычная математическая функция, может быть положительной либо отрицательной в конкретной точке пространства; орбиталь обладает определенной симметрией. Ориентация и форма 1s-, 2p- и 3d-атомных орбиталей представлена на рис. 4.

Теоретически было показано Дираком, а экспериментально подтверждено исследованиями атомных спектров, что (помимо квантовых чисел n , l , m_l) электрон характеризуется спиновым квантовым числом (m_s), не связанным с движением электрона вокруг ядра, а определяющим его собственное состояние.

Спин (от латин. *spin* – кручение, вращение) – это внутренняя степень свободы электрона, имеющая сугубо квантовый характер. При переходе к классической механике спин обращается в нуль, и в этом смысле он не имеет классического аналога.

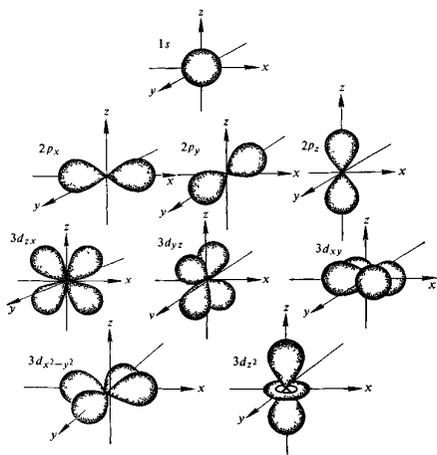


Рис. 4. Ориентация и форма 1s-, 2p- и 3d-атомных орбиталей

Однако с целью наглядной иллюстрации этого понятия электрон уподобляют вращающемуся вокруг своей оси заряженному шарик (это крайне грубая аналогия). Таким образом, спин отражает наличие у электрона собственного момента количества движения. Спиновое квантовое число принимает значения $+1/2$ и $-1/2$. Положительное и отрицательное значения спина связаны с его направлением.

Поскольку спин – величина векторная, его условно обозначают стрелкой, направленной: вверх \uparrow (вращение по часовой стрелке), вниз \downarrow (вращение против часовой стрелки).

Электроны, имеющие одинаковое направление спина ($m_s = +1/2 \uparrow\uparrow$ или $m_s = -1/2 \downarrow\downarrow$), называются параллельными, при противоположных направлениях спинов – антипараллельными $\uparrow\downarrow$.

Волновая функция, описывающая состояние электрона в атоме конкретными значениями квантовых чисел n, l, m_l, m_s , называется спин-орбиталью.

1.1.5. Распределение электронов в атоме

Распределение электронов в многоэлектронных атомах основано на трех положениях:

- 1) принцип минимума энергии,
- 2) принцип Паули,
- 3) правило Хунда.

Принцип минимума энергии заключается в том, что электрон располагается, в первую очередь, в пределах подуровня с наименьшей энергией. Электроны заполняют энергетические подуровни в порядке увеличения их энергии, то есть электрон в первую очередь занимает ту из незаполненных орбиталей, энергия которой минимальна.

Очередность подуровней по энергии определяется с помощью правил Клечковского. *Первое правило*: электрон обладает наименьшей энергией на том электронном подуровне, где сумма квантовых чисел ($n + l$) минимальна. Таким образом, энергия подуровней увеличивается в порядке возрастания суммы квантовых чисел ($n + l$).

В тех случаях, когда сумма ($n + l$) одинакова для рассматриваемых электронных подуровней, то распределение электронов подчиняется *второму правилу*: если для разных подуровней сумма ($n + l$) одинакова, то электрон обладает меньшей энергией на подуровне с меньшим значением главного квантового числа n .

Положение энергетических подуровней в многоэлектронном атоме определяется порядком возрастания их энергии (табл. 4).

Таблица 4

Заполнение электронами уровней и подуровней атомов

Энергия	Энергия увеличивается						Энергии подуровней близки												
	1s	2s	2p	3s	3p	4s													
Подуровень	1s	2s	2p	3s	3p	4s	3d	4p	5s	4d	5p	6s	4f	5d	6p	7s	5f	6d	7p
n	1	2	2	3	3	4	3	4	5	4	5	6	4	5	6	7	5	6	7
l	0	0	1	0	1	0	2	1	0	2	1	0	3	2	1	0	3	2	1
$n + l$	1	2	3	3	4	4	5	5	5	6	6	6	7	7	7	7	8	8	8

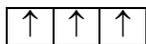
При заполнении электронами атомных орбиталей соблюдается *принцип Паули*: в атоме не может быть электронов, имеющих одинаковый набор всех четырех квантовых чисел.

Согласно принципу Паули, на одной орбитали, характеризуемой определенными значениями трех квантовых чисел n , l , m_l , может находиться только два электрона, отличающихся значением спинового квантового числа m_s . Два таких электрона, находящиеся на одной орбитали и обладающие противоположно направленными спинами, называются спаренными, в отличие от одиночного (неспаренного) электрона, занимающего какую-либо орбиталь.

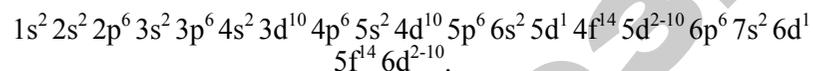
Из принципа Паули вытекает следствие: максимально возможное число электронов на каждом энергетическом уровне равно удвоенному квадрату главного квантового числа $N_n = 2n^2$. Максимально возможное количество электронов на каждом энергетическом подуровне определяется по формуле: $N_l = 2(2l + 1)$.

При заполнении электронами энергетических подуровней соблюдается *правило Хунда*: в пределах одного электронного подуровня абсолютный суммарный спин электронов должен быть максимальным ($\sum m_s = \max$).

Это значит, что в пределах данного подуровня электроны заполняют максимальное количество орбиталей. Например, р-подуровень будет иметь максимальный суммарный спин, когда электроны будут заполнять орбитали следующим образом:



Порядок размещения электронов в атоме выражается электронными формулами, в которых уровни обозначаются цифрами, подуровни – буквами, а количество электронов на подуровне – индексами над буквами. Реальный порядок заполнения электронами уровней и подуровней установлен на основании спектроскопических, химических и рентгеноскопических данных и выглядит следующим образом:



Из табл. 4 видно, что после 3р-подуровня наблюдается отступление в последовательности заполнения подуровней электронами (4s-, 3d-, ...). Причина этого в неодинаковом экранировании электронов в сложных атомах: например, 4s-электроны экранированы от ядра внутренними электронами в меньшей степени, чем 3d-электроны. Меньшее экранирование 4s-электронов обуславливает

большую прочность их связи с ядром, то есть 4s-электроны в атоме обладают меньшим запасом энергии (энергетически более выгодны) по сравнению с 3d-электронами.

Подуровни, величины энергий электронов на которых мало отличаются, называются конкурирующими (см. табл. 4):



Порядок размещения электронов в атоме можно выразить:

- электронной формулой;
- электронно-графической схемой, в которой условно атомную орбиталь изображают в виде квантовой ячейки, а электроны на ней – в виде стрелок. Электронно-графическая схема показывает распределение электронов по уровням, подуровням и атомным орбиталям, а также взаимную ориентацию спинов электронов.

1.1.6. Периодический закон Д. И. Менделеева.

Структура периодической системы химических элементов

Физико-химические и химические свойства элементов зависят от строения внешних электронных подуровней. Поэтому главной причиной периодичности свойств элементов является периодическое появление однотипных электронных конфигураций внешних электронных подуровней с ростом заряда ядра атома элемента. В связи с этим современная формулировка периодического закона гласит: *свойства атомов химических элементов, а также состав и свойства образуемых ими веществ находятся в периодической зависимости от зарядов атомных ядер*. Ее графическим изображением является таблица, которая называется *периодической системой химических элементов (ПСЭ)*.

Фундаментальный принцип построения ПСЭ заключается в выделении в ней периодов (горизонтальные ряды) и групп (вертикальные ряды) элементов. Периодическая система элементов отражает электронное строение атомов.

Элементы, в атомах которых последним заполняется s-подуровень, называются s-элементами (элементы s-семейства), р-подуровень – р-элементами (элементы р-семейства), d-подуровень – d-элементами (элементы d-семейства), f-подуровень – f-элементами (элементы f-семейства).

Принадлежность элементов к группе определяется суммой электронов на заполняющихся подуровнях последнего или последнего и предпоследнего (конкурирующие подуровни) уровней.

Группа – вертикальный ряд элементов, расположенных в порядке возрастания зарядов ядер их атомов, имеющих сходное электронное строение внешних энергетических подуровней.

Физический смысл номера группы состоит в следующем:

- номер группы показывает число валентных электронов, то есть число электронов, которые могут участвовать в образовании химических связей;
- номер группы показывает число электронов на последнем уровне для элементов этой группы.

Группы делятся на подгруппы: главная и побочная.

К главным подгруппам каждой группы принадлежат элементы, в атомах которых происходит заполнение электронами последнего энергетического уровня с n , равным номеру периода. Главные подгруппы включают элементы, у которых последними заполняются электронами s - и p -подуровни (IA и IIA – s -элементы; IIIA и VIIA – p -элементы).

К побочным подгруппам (IB–VIIIB) принадлежат элементы, в атомах которых происходит заполнение электронами конкурирующих d - и f -подуровней предвнешних ($n - 1$) уровней (d - и f -элементы).

Элементы главных подгрупп называются непериодическими элементами, у которых заполняются ns - и np -подуровни. Элементы побочных подгрупп называются переходными, в атомах которых происходит заполнение ($n - 1$) d - или ($n - 2$) f -подуровней.

Период – горизонтальный ряд элементов, расположенных в порядке возрастания зарядов их атомов, электронная конфигурация внешнего энергетического уровня которых изменяется от ns^1 до ns^2np^6 .

Физический смысл номера периода: номер периода показывает число энергетических уровней, на которых расположены электроны, для атомов любого элемента данного периода.

Выделяют малые (1–3) периоды (элементы только главных (A) подгрупп) и большие (4–7) периоды (элементы как главных (A), так и побочных (B) подгрупп).

Каждый период начинается элементом, в атоме которого появляется электрон с новым значением главного квантового числа n . Номер периода совпадает со значением n внешнего энергетического уровня.

Электроны, обладающие одним и тем же значением n , образуют электронные уровни. Главное квантовое число может принимать значения $n = 1, 2, 3, 4, \dots$, которые часто обозначают буквами K, L,

M, N, ... Уровни, в свою очередь, имеют подуровни, заполненные электронами с одинаковыми значениями числа l . Таким образом, каждый период открывается щелочным металлом с валентной электронной конфигурацией ns^1 , а завершается инертным газом с конфигурацией ns^2np^6 (кроме гелия ${}^2\text{He}$ – его электронная конфигурация $1s^2$).

Таким образом, физический смысл периодического закона – одинаковое количество электронов на одноименных подуровнях при разных значениях главного квантового числа n .

1.1.7. Изменение свойств элементов в периодической системе

Среди важнейших периодических свойств атома выделяют следующие:

- количество электронов на внешнем электронном уровне;
- атомный и ионный радиусы – r , определяемые из экспериментальных данных по средним межатомным расстояниям в различных соединениях;
- энергия ионизации – $E_{и}$;
- сродство к электрону – $E_{\bar{e}}$;
- электроотрицательность – χ (греч. буква «хи»);
- восстановительная активность – ВА, определяемая способностью атома отдавать электрон другому атому. Количественной мерой ВА является энергия ионизации. Если энергия ионизации увеличивается, то ВА уменьшается и наоборот;
- окислительная активность – ОА, определяемая способностью атома присоединять электрон от другого атома. Количественной мерой окислительной активности является сродство к электрону. Если $E_{\bar{e}}$ увеличивается, то ОА также увеличивается и наоборот.

Периодичность в изменении заполненности внешнего электронного уровня определяет периодичность в изменении важной характеристики состояния атома – валентности (степени окисления – в молекуле).

1.1.8. Радиусы и их изменение

Понятие о размере атома не является строгим, так как электронные облака не имеют резко очерченных границ. Но если представить, что в молекулах или кристаллах простого вещества атомы имеют форму шаров и соприкасаются друг с другом, то половину расстояния между центрами (ядрами) двух смежных атомов можно

принять за радиус атома. Полученная величина является условной и называется эффективным радиусом атома. Она зависит не только от природы атомов, но и от характера химической связи между ними, от агрегатного состояния вещества.

В периодах атомные радиусы элементов уменьшаются. Это связано с тем, что постепенно прибавляющиеся электроны находятся только на внешнем энергетическом уровне с постоянным главным квантовым числом n и описываются орбиталями с почти равными характеристиками (главное квантовое число электронов внешнего энергетического уровня n – постоянно). Поэтому увеличивающийся по периоду заряд ядра притягивает электроны с большей силой, что и уменьшает радиус. Объяснение в том, что с увеличением заряда ядра увеличивается сила кулоновского притяжения электронов (они находятся на одном и том же внешнем слое) к ядру – происходит сжатие электронной оболочки. Особенно четко эта зависимость прослеживается в коротких малых периодах, что представлено в табл. 5.

Таблица 5

Изменение радиуса атомов элементов в периодах

Элементы 2 периода	Li	Be	B	C	N	O	F
$r_{\text{атома}}$, пм	159	104	78	60	49	41	36
Элементы 3 периода	Na	Mg	Al	Si	P	S	Cl
$r_{\text{атома}}$, пм	171	128	131	107	92	81	72

Уменьшение радиуса атомов от прибавления d- и f-электронов несущественно, так как происходит заполнение внутренних подуровней. Такое закономерное, хотя и малое, уменьшение радиусов в ряду лантаноидов получило название лантаноидного сжатия.

В группах (главных подгруппах) при переходе к большему периоду, атомные радиусы возрастают, так как возрастает число электронных уровней (увеличивается главное квантовое число n). Электроны наружного энергетического уровня, наименее прочно связанные с ядром, могут отрываться от атома и присоединяться к другим атомам, входя в состав их наружного энергетического уровня. Образующиеся заряженные частицы называются ионами. Атомы, лишившиеся одного или нескольких электронов (катионы), становятся заряженными положительно, так как заряд ядра атома превышает сумму зарядов оставшихся электронов. Наоборот, атомы,

присоединившие к себе лишние электроны (анионы), заряжаются отрицательно. Наиболее характерным радиусом для иона так же, как и для атома можно считать его орбитальный радиус. Потеря атомом электронов приводит к уменьшению его эффективного радиуса, а присоединение избыточных электронов – к его увеличению.

Поэтому радиус катиона всегда меньше, а радиус аниона всегда больше радиуса соответствующего электронейтрального атома:

$$r_{\text{аниона}} > r_{\text{атома}} > r_{\text{катиона}}$$

Например, орбитальный радиус атома калия составляет 216 пм, а радиус катиона K^+ равен 59 пм; радиусы атома хлора и аниона Cl^- соответственно равны 72 и 74 пм. При этом радиус иона тем сильнее отличается от радиуса атома, чем больше заряд иона. Например, орбитальные радиусы атома хрома и его ионов Cr^{2+} и Cr^{3+} составляют соответственно 43, 41 и 40 пм.

В пределах одной подгруппы радиусы ионов одинакового заряда возрастают с увеличением заряда ядра атома.

Орбитальные радиусы ионов приведены в табл. 6.

Таблица 6

Изменение радиусов ионов в главных подгруппах (пм)

Элементы IA группы	$r_{\text{иона}}$, пм	Элементы VIIA группы	$r_{\text{иона}}$, пм
Li^+	19	F^-	37
Na^+	28	Cl^-	74
K^+	59	Br^-	87
Rb^+	73	I^-	106

Такая закономерность объясняется увеличением числа электронных энергетических уровней и растущим удалением внешних электронов от ядра.

1.1.9. Окислительная и восстановительная активность

Способность атомов элементов окисляться или восстанавливаться, то есть быть восстановителем или окислителем, зависит от способности «отдавать» или «присоединять» электроны. Мерами этого являются энергия ионизации и сродство к электрону.

Энергией ионизации ($E_{\text{и}}$) называется энергия, необходимая для удаления электрона из атома, без передачи освобожденному элек-

тронку кинетической энергии. Величина минимальной энергии, которая затрачивается для отрыва одного электрона от нейтрального атома в основном состоянии, называется энергией ионизации данного атома. Она позволяет судить о том, насколько прочно связаны электроны в атоме. Выражают энергию ионизации в Дж, кДж или электронвольтах (эВ) ($1 \text{ эВ} = 96,5 \text{ кДж/моль}$).

Энергию ионизации можно определить путем бомбардировки атомов электронами, ускоренными в электрическом поле. То наименьшее напряжение поля, при котором скорость электронов становится достаточной для ионизации атомов, называется потенциалом ионизации атомов данного элемента и выражается в вольтах. Энергия ионизации, выраженная в электронвольтах, численно равна потенциалу ионизации, выраженному в вольтах.

При затрате достаточной энергии можно оторвать от атома 2, 3 и более электронов. Поэтому говорят о первой энергии ионизации (энергия отрыва от атома первого электрона, $E_{и1}$), второй энергии ионизации (энергия отрыва второго электрона, $E_{и2}$) и т. д.

По мере последовательного удаления электронов от атома положительный заряд образующегося иона возрастает. Поэтому для отрыва каждого следующего электрона требуется большая затрата энергии, то есть энергии ионизации атома возрастают.

У элементов одного периода при переходе от щелочного металла к инертному газу (то есть в периодах) заряд ядра постепенно возрастает, радиус атома уменьшается, энергия ионизации увеличивается, а восстановительные свойства ослабевают. В группах (то есть при увеличении n) энергия ионизации понижается вследствие экранирующего действия внутренних электронов. Иллюстрацией этой закономерности могут служить значения первых энергий ионизации элементов второго и третьего (малых) периодов, представленные в табл. 7.

Таблица 7

Значения $E_{и1}$ элементов 2 и 3 периодов

2 период	Эле-мент	Li	Be	B	C	N	O	F	Ne
	$E_{и1}$	5,39	9,32	8,30	11,26	14,53	13,62	17,42	21,56
3 период	Эле-мент	Na	Mg	Al	Si	P	S	Cl	Ar
	$E_{и1}$	5,14	7,65	5,99	8,15	10,40	10,36	12,97	15,76

Атомы могут не только отдавать, но и присоединять электроны. Энергия, поглощаемая или выделяемая при присоединении электрона к атому без передачи кинетической энергии, называется сродством атома к электрону (E_e). Сродство атома к электрону – это энергия, которая выделяется или затрачивается при присоединении электрона к нейтральному атому. Сродство к электрону, как и энергия ионизации, выражается в электронвольтах. Сродство к электрону атомов s-, d- и f-элементов близко к нулю или отрицательно. Из этого следует, что присоединять электроны им энергетически невыгодно. Сродство же к электрону атомов p-элементов – неметаллов всегда положительно и тем больше, чем ближе к инертному газу расположен неметалл в периодической системе, что свидетельствует об усилении окислительных свойств к концу периода.

Энергия ионизации и сродство к электрону зависят от радиуса атома. В каждом периоде радиусы атомов уменьшаются, а заряд ядра увеличивается. В то же время главное квантовое число электронов внешнего энергетического уровня остается постоянным. В результате энергия ионизации и сродство к электрону в этом направлении увеличиваются. Поэтому восстановительная активность атомов по периоду уменьшается, а окислительная – увеличивается.

В главных подгруппах и III побочной подгруппе по тем же самым причинам следует, что при переходе от легких элементов к тяжелым ($r_{ат}$ – увеличивается, Z – увеличивается и n увеличивается) энергия ионизации и сродство к электрону уменьшаются. Значит, восстановительная активность атомов элементов увеличивается, а окислительная, если проявляется, то уменьшается.

В побочных подгруппах, кроме III-й, переход от элементов 4-го периода к элементам 5-го периода также приводит к некоторому уменьшению энергии ионизации. Однако дальнейший переход к элементам 6-го периода из-за лантаноидного сжатия радиусов атомов вызывает увеличение энергии ионизации и понижение восстановительной активности атомов элементов. Атомы элементов побочных подгрупп (d- и f-элементов), как уже отмечалось, характеризуются малыми значениями E_e и поэтому их окислительную активность не обсуждают.

В соответствии с вышеизложенным следует, что:

– самыми сильными восстановителями являются элементы, находящиеся в начале каждого периода и в конце I главной подгруппы (цезий $_{55}\text{Cs}$, франций $_{82}\text{Fr}$). Их атомы имеют самые низкие значения энергии ионизации;

– самыми сильными окислителями являются элементы, располагающиеся в правом верхнем углу периодической системы (фтор, кислород, хлор). Атомы этих элементов обладают наивысшими значениями сродства к электрону.

1.1.10. Электроотрицательность

Электроотрицательность (χ) – характеризует способность атомов химического элемента притягивать к себе электроны от атомов других элементов (оттягивать к себе общую электронную плотность), с которыми они непосредственно связаны в химическом соединении. Электроотрицательность – комплексная характеристика атомов, учитывающая как способность атомов отдавать, так и способность принимать электроны.

$$\chi = \frac{(E_{\text{и}} + E_{\bar{e}})}{2}. \quad (1.16)$$

Чем более типичным металлом является элемент, тем ниже его электроотрицательность; чем более типичным неметаллом является элемент, тем выше его электроотрицательность.

Таблица 8

Значения относительных электроотрицательностей элементов

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

Электроотрицательность элемента не является постоянной величиной: она зависит от валентности, проявляемой атомом в соответствующем соединении, и от того, с какими атомами других элементов соединен данный атом. Электроотрицательность зависит от заряда иона. Электроотрицательность характеризует способность атома в молекуле смещать к себе общую электронную пару.

Следовательно, в отличие от энергии сродства к электрону, она не является свойством изолированного атома. Часто вместо абсолютных значений χ пользуются значениями относительной электроотрицательности (ОЭО): отношение χ данного элемента к χ атома лития (или кальция, или стронция), принятой за 1. Значения ОЭО некоторых элементов приведены в табл. 8.

1.1.11. Энергия ионизации

Энергия (потенциал) ионизации атома $E_{\text{и}}$ – минимальная энергия, необходимая для удаления электрона из атома на бесконечность в соответствии с уравнением

$$\mathfrak{E} = \mathfrak{E}^+ + \bar{e}. \quad (1.17)$$

Ее значения известны для атомов всех элементов ПСЭ. Например, энергия ионизации атома водорода соответствует переходу электрона с 1s-подуровня энергии (–1312,1 кДж/моль) на подуровень с нулевой энергией и равна +1312,1 кДж/моль.

В изменении первых потенциалов ионизации атомов, соответствующих удалению одного электрона, явно выражена периодичность при увеличении порядкового номера атома.

При движении слева направо по периоду энергия ионизации постепенно увеличивается, при увеличении порядкового номера в пределах группы – уменьшается. Минимальные первые потенциалы ионизации имеют щелочные металлы, максимальные – благородные газы.

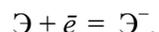
Для одного и того же атома вторая, третья и последующие энергии ионизации всегда увеличиваются, так как электрон приходится отрывать от положительно заряженного иона. Например, для атома лития первая, вторая и третья энергии ионизации равны 520,3; 7298,1 и 11 814,9 кДж/моль.

Последовательности отрыва электронов характерна обратная последовательность заселения орбиталей электронами в соответствии с

принципом минимума энергии. Однако элементы, у которых заселяются d-орбитали, являются исключениями – в первую очередь они теряют не d-, а s-электроны.

1.1.12. Сродство к электрону

Сродство атома к электрону $E_{\bar{e}}$ – способность атомов присоединять добавочный электрон и превращаться в отрицательный ион. Мерой сродства к электрону служит энергия, выделяющаяся или поглощающаяся при этом:



Наибольшим сродством к электрону обладают атомы галогенов. Например, для атома фтора присоединение электрона сопровождается выделением 327,9 кДж/моль энергии. Для ряда элементов сродство к электрону близко к нулю или отрицательно, что означает отсутствие устойчивого аниона для данного элемента.

Обычно сродство к электрону для атомов различных элементов уменьшается параллельно с ростом энергии их ионизации. Однако для некоторых пар элементов существуют исключения. Значения $E_{\text{и}}$ и $E_{\bar{e}}$ приведены в табл. 9.

Таблица 9

Значения $E_{\text{и}}$ и $E_{\bar{e}}$ для пар элементов

Элемент	$E_{\text{и}}$, кДж/моль	$E_{\bar{e}}$, кДж/моль
F	1681	-238
Cl	1251	-349
N	1402	7
P	1012	-71
O	1314	-141
S	1000	-200

Объяснение этому можно дать, основываясь на меньших размерах первых атомов и большем электрон-электронном отталкивании в них.

1.1.13. Значение периодического закона и периодической системы

Периодический закон – инструмент научного предвидения. Он позволил систематизировать и обобщить все сведения о химических элементах и их соединениях, обосновать различные виды периодической зависимости, предсказать существование неоткрытых элементов и явился базой в изучении строения ядер и электронных оболочек атомов.

Периодическая система элементов оказала и сейчас оказывает большое влияние на последующее развитие химии. Она является естественной классификацией химических элементов, показывающей, что они образуют стройную систему и находятся в тесной связи друг с другом. Периодическая система – могучее орудие для дальнейших исследований.

В то время, когда Д. И. Менделеев на основе открытого им периодического закона составлял свою таблицу, многие элементы были еще неизвестны. Так, был неизвестен элемент 4 периода – скандий. По атомной массе вслед за кальцием располагался титан, но титан нельзя было поставить сразу после кальция, так как он попал бы в IIIA группу, тогда как титан образует высший оксид TiO_2 , да и по другим свойствам должен быть отнесен к IVB группе. Поэтому Менделеев пропустил одну клетку, то есть оставил свободное место между кальцием и титаном. На том же основании в 4 периоде между цинком и мышьяком были оставлены две свободные клетки, занятые теперь элементами галлием и германием. Свободные места остались и в других рядах. Менделеев был не только убежден, что должны существовать неизвестные еще элементы, которые займут эти места, но и заранее предсказал свойства этих элементов, основываясь на их положении среди других элементов периодической системы. В течение следующих 15 лет предвидение Менделеева блестяще подтвердилось.

Большое значение имела периодическая система также при установлении валентности и атомных масс некоторых элементов. Так, элемент бериллий долгое время считался аналогом алюминия, и его оксиду приписывали формулу Be_2O_3 . Исходя из процентного состава и предполагаемой формулы оксида бериллия, его атомную массу считали равной 13,5. Периодическая система показала, что для бериллия в таблице есть только одно место, а именно – над магнием, так что его оксид должен иметь формулу BeO , откуда атомная мас-

са бериллия получается равной десяти. Этот вывод вскоре был подтвержден определениями атомной массы бериллия по плотности пара его хлорида.

Точно так же периодическая система дала толчок к исправлению атомных масс некоторых элементов. Например, цезию раньше приписывали атомную массу 123,4. Менделеев же, располагая элементы в таблицу, нашел, что по своим свойствам цезий должен стоять в главной подгруппе первой группы под рубидием и потому будет иметь атомную массу около 130. Современные определения показывают, что атомная масса цезия равна 132,9054. На основе периодического закона были искусственно созданы трансурановые элементы, расположенные в ПСЭ после урана. Открытие периодического закона и создание системы химических элементов имело основополагающее значение не только для химии, но и для других естественных наук.

Периодический закон – фундаментальный закон о взаимосвязи и взаимообусловленности явлений природы.

1.2. Химическая связь и строение молекул

1.2.1. Типы и характеристики химической связи

Химическая связь – это взаимодействие, связывающее отдельные атомы в более сложные системы (молекулы, кристаллы). Условием образования химической связи является уменьшение внутренней энергии образованной системы по сравнению с суммой энергий исходных изолированных атомов. Следовательно, при образовании химической связи всегда должна выделяться энергия.

Стремление атомов к понижению своей энергии, то есть к достижению более устойчивого, стабильного состояния, и является основной причиной образования химической связи между атомами. Это еще одна иллюстрация всеобщего принципа природы – стремление системы к максимально устойчивому состоянию, то есть состоянию с минимально возможным значением энергии.

По теории Гейтлера и Лондона (1927 г.), выделение энергии при образовании молекулы водорода происходит при взаимодействии двух атомов водорода, имеющих электроны с антипараллельными спинами (рис. 5).

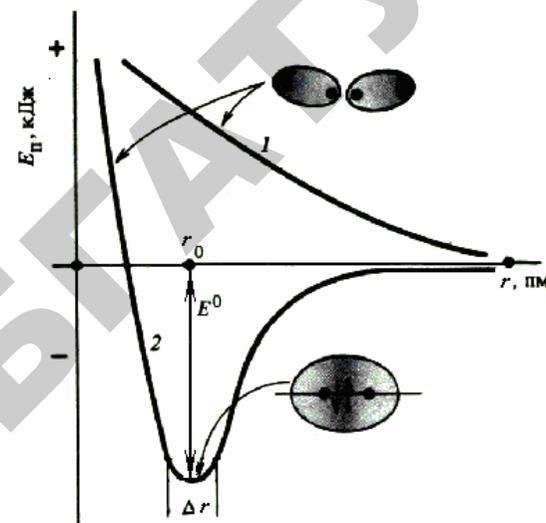


Рис. 5. Зависимость потенциальной энергии молекулы из 2-х атомов водорода от расстояния между ядрами

При сближении атомов происходит уменьшение потенциальной энергии системы, и при $r = r_0$ силы притяжения становятся равными силам отталкивания, а энергия системы принимает минимальное значение E_{\min} и, следовательно, в этой ситуации образуется устойчивая химическая связь. При дальнейшем сближении атомов силы отталкивания будут больше сил притяжения, и потенциальная энергия системы начинает резко возрастать.

В случае, когда спины параллельны, потенциальная энергия системы при любом расстоянии между сближающимися атомами больше, чем сумма энергий двух отдельных атомов – и образование химической связи невозможно.

В рамках этой теории, ядра атомов не закрепляются неподвижно в точке минимума потенциальной энергии, а постоянно колеблются. Молекула все время как бы растягивается и сжимается. При этом при r_0 – среднее расстояние между ядрами, а E^0 – минимальная энергия молекулы с учетом колебания ядер.

Различают три основных типа химической связи.

1. Ковалентная:

- неполярная, $E_{\text{связи}} \approx 200\text{--}450$ кДж/моль,
- полярная, $E_{\text{связи}} \approx 450\text{--}600$ кДж/моль,

в) донорно-акцепторная (разновидность ковалентной связи по механизму образования).

2. Ионная, $E_{\text{связи}} \approx 590-1050$ кДж/моль.

3. Металлическая, $E_{\text{связи}} \approx 110-350$ кДж/моль.

При определении типа связи учитываются:

- природа взаимодействующих атомов,
- разность относительных электроотрицательностей ($\Delta\text{ОЭО}$) взаимодействующих атомов.

Существуют условные критерии для оценки типа связи между атомами:

а) ковалентная неполярная – связь между неметаллами, имеющими

$$0 < \Delta\text{ОЭО} < 0,4;$$

б) ковалентная полярная – связь между неметаллами, имеющими

$$\Delta\text{ОЭО} > 0,4,$$

а также между неметаллом и металлом, имеющими

$$0,4 < \Delta\text{ОЭО} < 1,7;$$

в) ионная – связь между неметаллом и металлом, имеющими

$$\Delta\text{ОЭО} \geq 1,7.$$

Сравнительные критерии для оценки типа связи представлены в табл. 10.

Таблица 10

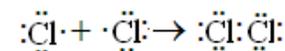
Сравнительные критерии для оценки типа связи

Природа атомов	неметалл-неметалл	неметалл-металл	металл-металл	металл-неметалл
$\Delta\text{ОЭО}$	от 0 до 0,4	>0,4	от 0,4 до 1,7	$\geq 1,7$
Тип связи	К о в а л е н т н а я			Ионная
	неполярная	полярная		
Пример ($\chi_1 - \chi_2 = \Delta\text{ОЭО}$)	H – H (2,1–2,1 = 0)	H – O (2,1–3,5 = 1,4) H – F (2,1–4,0 = 1,9)	Be – Cl (1,5–3,0 = 1,5)	Na – Cl (0,9–3,0 = 2,1)

1.2.2. Ковалентная связь

Ковалентная связь – это химическая связь, возникающая при образовании общих электронных пар между двумя атомами в результате объединения валентных электронов реагирующих атомов. Такой механизм образования ковалентной связи предложил Г. Льюис (1916 г.). При этом каждый из двух атомов, вступающих в химическую связь, предоставляет в общее пользование одинаковое количество валентных электронов. Образовавшиеся электронные пары принадлежат одновременно обоим атомам. В итоге на внешних электронных уровнях каждого из взаимодействующих атомов возникает устойчивая восьмиэлектронная оболочка (октет), то есть формируется электронная конфигурация ближайшего инертного газа.

Например, точками показаны электроны, расположенные на внешнем электронном слое атома хлора:

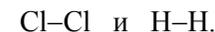


Их семь ($3s^2 3p^5$), один из них (3p) – неспаренный. Формулы, в которых изображаются все электроны внешних электронных слоев атомов в виде точек, называют электронными формулами. Каждый атом хлора, обобществляя с другим атомом связывающую пару электронов, дополняет свой внешний электронный слой до восьми электронов и приобретает устойчивую электронную конфигурацию ближайшего инертного газа – аргона: $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6$.

Исключение составляет молекула водорода H_2 . Атомы водорода, вступающая в химическую связь, формируют электронный слой гелия (He) $1s^2$, содержащий два электрона:



При записи структурных формул молекул принято каждую обобществленную пару электронов показывать одной чертой – (валентным штрихом):

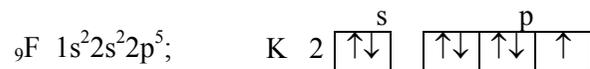


Когда атомы обобществляют две электронные пары, в структурной формуле молекулы между ними показывают две черты ($\text{O}=\text{C}=\text{O}$), если три электронных пары – три черты ($\text{N} \equiv \text{N}$). Такие связи называются кратными (соответственно: двойная, тройная).

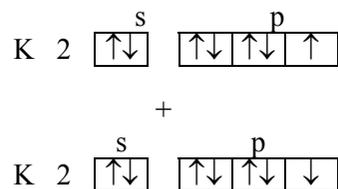
Теория Льюиса в принципе оказалась правильной, но она не объясняла причину образования общих электронных пар и природу сил этой связи. Все это удалось объяснить с позиций квантовой механики: при образовании химической связи между атомами их электронные орбитали перекрываются. В результате в межъядерной области создается повышенная электронная плотность по сравнению с электронной плотностью в изолированных атомах, которая увеличивает электростатическое взаимодействие с ядрами и стягивает тем самым ядра в единую устойчивую систему (образование химической связи).

Одним из основных положений современной теории химической связи является понятие спин-валентности. С точки зрения спин-валентности, общая электронная пара в молекуле может образоваться только в том случае, если эти электроны – неспаренные и имеют антипараллельные спины.

Рассмотрим это положение на примере молекулы F_2 . Электронная формула и электронно-графическая схема атома фтора ${}_9F$ имеют вид соответственно:



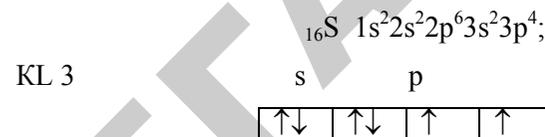
При сближении двух атомов фтора неспаренные электроны с антипараллельными спинами образуют общую электронную пару:



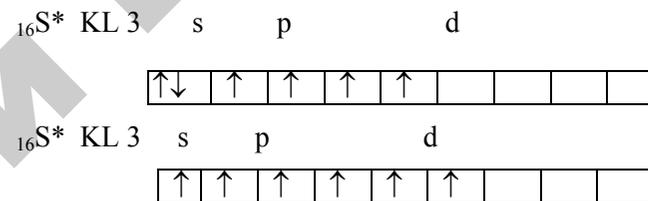
Валентность атомов элементов в соединениях с ковалентной связью определяется числом неспаренных электронов на внешнем уровне (спин-валентность) или общих электронных пар (ковалентность). Правда, она не всегда соответствует числу неспаренных электронов в атоме, находящемся в нормальном состоянии. Так, атом серы может проявлять в соединениях валентность 2, 4, 6, хотя неспаренных электронов у него только два. Объясняется это возможностью увеличения числа неспаренных электронов путем воз-

буждения атома и разъединением одной или нескольких электронных пар за счет энергии химических реакций.

Сера в нормальном состоянии имеет два неспаренных электрона (спин-валентность равна 2):



В возбужденном состоянии спин-валентность равна 4, 6:



1.2.3. Характеристики и свойства химической связи

Энергия и длина связи

При сближении двух атомов между ними начинают действовать и возрастают по мере сближения как силы притяжения (взаимодействие ядер с электронами), так и силы отталкивания (ядер между собой и электронов сближающихся атомов). На определенном расстоянии эти силы уравновешиваются. Но это еще не означает, что образовалась устойчивая химическая связь. Для ее образования необходимо, чтобы энергия новой системы атомов была меньше, чем суммарная энергия двух свободных атомов. Следовательно, необходимо, чтобы при образовании химической связи выделилась энергия. Чем больше энергии выделилось, тем прочнее связь. При этом происходит увеличение электронной плотности между ядрами, то есть электронные облака сближающихся атомов перекрываются друг другом. Положительно заряженные ядра атомов притягиваются к этой области повышенной электронной плотности. В результате, длина связи –

как расстояние между центрами ядер атомов в молекуле – оказывается меньше суммы радиусов атомов.

К примеру, в молекуле водорода (H_2) расстояние между ядрами атомов водорода (длина связи) составляет 74 пм, а величина удвоенного радиуса атома водорода равна 106 пм (рис. 6).

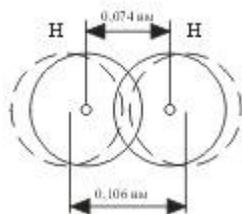


Рис. 6. Перекрывание электронных облаков в молекуле водорода

Энергией связи называется та энергия, которую необходимо затратить на ее разрыв в основном состоянии и при 0 К. Эта величина определяет прочность связи. Единица измерения энергии связи – кДж/моль. Для молекулы водорода (H_2) она составляет 431,4 кДж/моль, для молекулы хлора (Cl_2) – 239,1 кДж/моль.

Насыщаемость и направленность ковалентной связи

Ковалентная связь характеризуется насыщаемостью и направленностью. Насыщаемость ковалентной связи – это способность атомов образовывать ограниченное число химических связей. Это объясняется тем, что электронные пары, за счет которых объединяются атомы, не могут дополнительно присоединять другие атомы, поэтому молекулы с ковалентными связями имеют строго определенный состав. Насыщаемость определяется валентными возможностями атомов.

Ковалентная связь возникает в направлении максимального перекрывания электронных облаков взаимодействующих атомов и, следовательно, определенным образом ориентирована в пространстве.

Направленность ковалентной связи – это расположение связей в молекуле под определенными углами относительно друг друга (определяет геометрию молекулы, то есть пространственное расположение атомов). Направленность ковалентной связи – одно из важнейших ее свойств, зависящих от типа взаимодействующих электронов и числа атомов. Причина направленности в том, что перекрывание электронных орбиталей возможно только при их

определенной взаимной ориентации, обеспечивающей наибольшую электронную плотность в области их перекрывания. Направленность химических связей объясняется различным расположением перекрывающихся электронных облаков в пространстве.

Молекула будет иметь линейную форму (рис. 7), если взаимодействуют (перекрываются) s-s-, s-p- или p-p-электронные облака атомов.

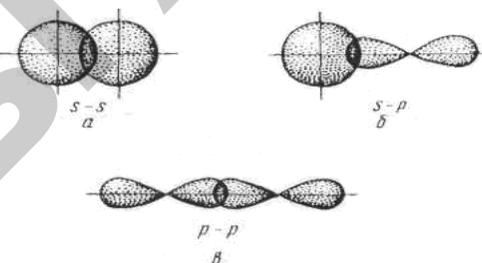


Рис. 7. Линейная форма молекул H_2 (а), HCl (б) и Cl_2 (е)

В этом случае возникает простая одинарная σ -связь – как связь, образующаяся при перекрывании электронных облаков вдоль прямой, соединяющей центры атомов.

Молекулы с ковалентными связями могут также иметь угловую, пирамидальную и другие формы. В этом случае помимо σ -связей, в молекуле образуется и π -связь, то есть связь, возникающая при перекрывании электронных облаков в плоскости, перпендикулярной прямой, соединяющей центры атомов (рис. 8).

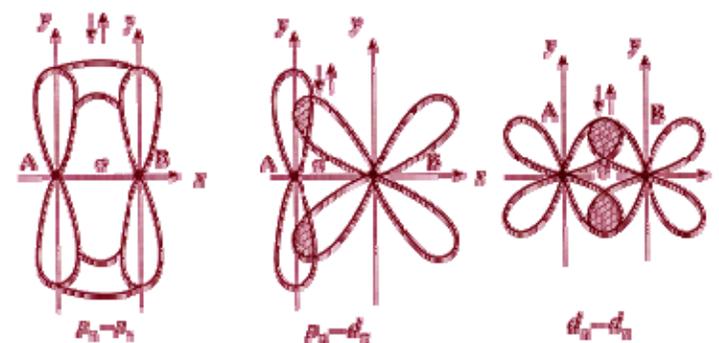


Рис. 8. Схема образования π -связи

Например, молекула сероводорода H_2S имеет угловую форму (рис. 9).

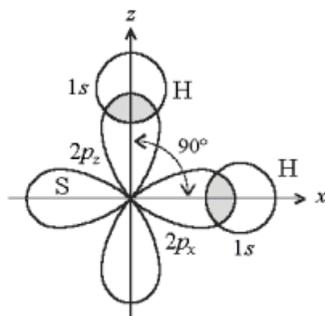
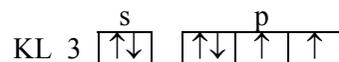
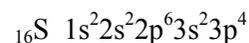


Рис. 9. Угловая форма молекулы H_2S

Молекула H_2S образуется из атома серы и двух атомов водорода. Атом серы имеет два неспаренных валентных электрона на р-подуровне:



В этом случае, две гантелевидных р-орбитали располагаются под прямым углом друг к другу.

Атомы водорода имеют по одному неспаренному 1s-электрону:



Две шарообразные s-орбитали атомов водорода частично перекрываются с р-орбиталями атома серы, образуя плоскую молекулу угловой формы. Угол, образованный двумя связями S–H, называется валентным.

Рассмотрим молекулу фосфористого водорода (фосгена) PH_3 , которая имеет пирамидальную форму. Атом фосфора на внешнем электронном уровне имеет три неспаренных (валентных) р-электрона:



При образовании молекулы PH_3 происходит перекрывание трех р-электронных облаков с s-электронными облаками 3-х атомов водорода в трех плоскостях, то есть образуется пространственная (объемная) молекула пирамидальной формы (рис. 10).

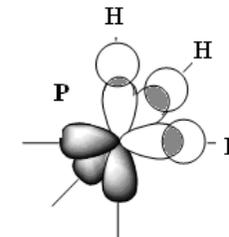


Рис. 10. Пирамидальная форма молекулы PH_3

1.2.4. Гибридизация атомных орбиталей

С исторической точки зрения необходимость введения концепции гибридизации была обусловлена потребностью объяснить такие явления, как направленность химических связей в пространстве и их равноценность, аддитивность ассоциируемых с отдельными связями молекулярных свойств, а также геометрию молекул. При этом геометрическим аспектам придавалось особое значение.

Для атомов энергия уровней зависит как от главного квантового числа n , так и от орбитального квантового числа l . Если расстояние между энергетическими уровнями с энергиями E_{nl} и $E_{n'l'}$ достаточно мало, то в этом случае можно ожидать эффективного смешения атомных орбиталей одного уровня (АО с одинаковым n , но разным l). Возможность гибридизации АО различных слоев представляется сомнительной ввиду большой разности в соответствующих энергиях. Исключение могут представлять атомы переходных металлов, в которых энергии $(n-1)d$ -АО сопоставимы с энергиями ns - и np -АО.

Некоторые атомы в результате образования химической связи переходят в возбужденные состояния. Энергия, выделяемая атомом при образовании связи, затрачивается на его возбуждение.

При этом появляется дополнительное число неспаренных электронов, и атом может образовать больше связей. В возбужденном состоянии атома, при образовании химической связи молекулы, и происходит гибридизация атомных орбиталей.

Гибридизация атомных орбиталей – это процесс смешивания (взаимодействия) АО различного типа (s-, p- и d-орбиталей), в результате которого образуются одинаковые по форме и энергии гибридные орбитали. В итоге связи в молекуле становятся равноценными.

Рассмотрим несколько примеров гибридизации АО для некоторых молекул.

sp-гибридизация: гибридизуется одна s-орбиталь и одна p-орбиталь. Образуются две гибридные sp-АО (рис. 11).

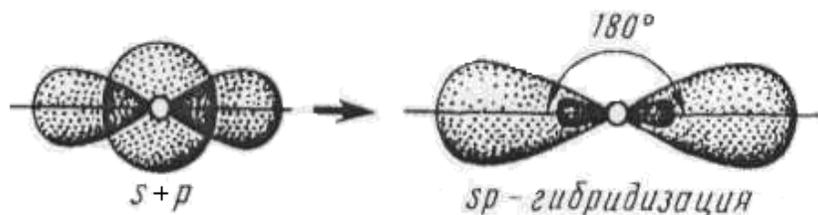
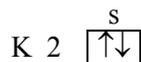
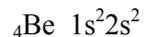
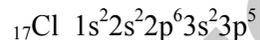


Рис. 11. sp-гибридизация

Такой тип гибридизации наблюдается, к примеру, при образовании молекулы хлорида бериллия BeCl_2 . Для бериллия в нормальном состоянии электронная формула и электронно-графическая схема имеют вид:



Для атома хлора в нормальном состоянии:



В возбужденном состоянии для атома бериллия электронная формула и электронно-графическая схема имеют вид:



В итоге, для ${}_4\text{Be}^*$ комбинация одной 2s- и одной 2p-орбитали приводит к образованию двух идентичных по форме и энергии sp-орбиталей. Энергия, затраченная на возбуждение атома и гибридизацию орбиталей, компенсируется энергией, которая выделяется при образовании химических связей.

При образовании молекулы BeCl_2 происходит частичное перекрывание двух гибридных sp-орбиталей атома бериллия с 3p-орбиталями двух атомов хлора. Форма молекулы линейная (угол между связями 180°). Образование химических связей в молекуле BeCl_2 схематически показано на рис. 12.

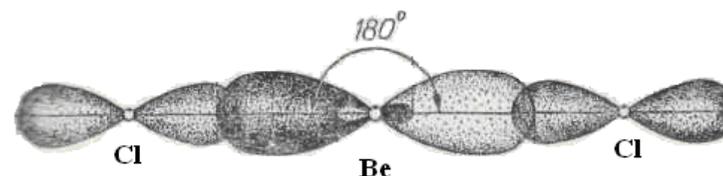
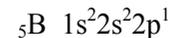


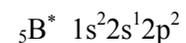
Рис. 12. Образование химических связей в молекуле BeCl_2

sp²-гибридизация: рассмотрим на примере образования молекулы хлорида бора BCl_3 .

Атом бора в нормальном состоянии:



Атом бора в возбужденном состоянии:



Одна 2s-орбиталь и две 2p-орбитали атома бора в возбужденном состоянии претерпевают sp^2 -гибридизацию (рис. 13).

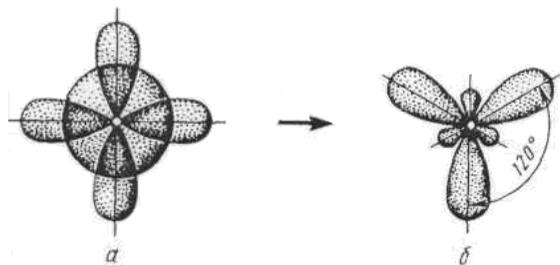


Рис. 13. sp^2 -гибридизация

При образовании молекулы BCl_3 происходит перекрывание трех гибридных sp^2 -орбиталей атома бора с 3p-орбиталями трех атомов хлора. Форма молекулы – плоская, треугольная, угол между связями – 120° (рис. 14).

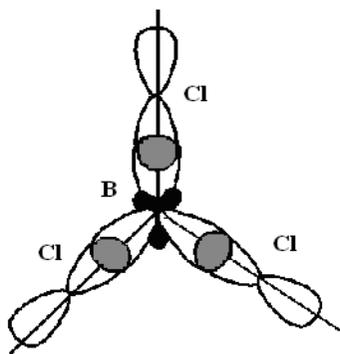
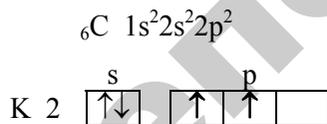


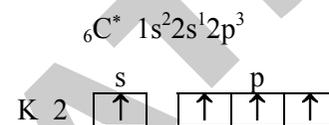
Рис. 14. Образование химических связей в молекуле BCl_3

sp^3 -гибридизация: рассмотрим на примере образования молекулы метана CH_4 . Электронная формула и электронно-графическая схема атома углерода в нормальном состоянии:



45

В возбужденном состоянии:



Одна 2s-орбиталь и три 2p-орбитали атома углерода в возбужденном состоянии претерпевают sp^3 -гибридизацию (рис. 15).

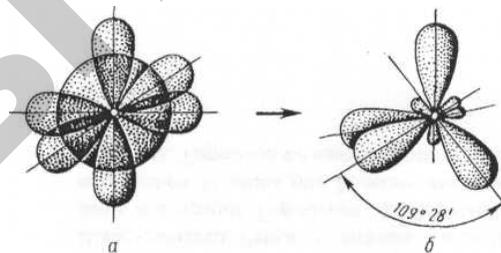


Рис. 15. sp^3 -гибридизация

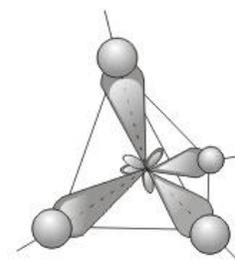


Рис. 16. Образование химических связей в молекуле CH_4

При образовании молекулы CH_4 происходит перекрывание четырех гибридных sp^3 -орбиталей атома углерода в возбужденном состоянии с 1s-орбиталями четырех атомов водорода. Форма молекулы – объемная в виде тетраэдра, угол между связями – $109^\circ 28'$ (см. рис. 16).

1.2.5. Полярность связи

Расположение общей электронной пары (участка повышенной электронной плотности) в пространстве зависит от природы атомов, образующих химическую связь. Если атомы имеют одинаковое значение ОЭО, электронная плотность распределяется

46

симметрично по отношению к ядрам обоих атомов. Такая связь называется неполярной, например, в молекулах H_2 , Cl_2 , O_2 и др. Если атомы отличаются друг от друга значениями ОЭО, то происходит смещение электронной плотности в сторону более электроотрицательного атома. На одном атоме появляется избыток электронной плотности (« \leftarrow »), на другом – недостаток (« \rightarrow ») (рис. 17):

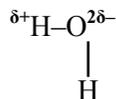


Рис. 17. Схема образования диполя в молекуле воды

То есть возникает диполь – система, в которой имеются два равных по величине и противоположных по знаку заряда δ , расположенных на определенном расстоянии l друг от друга. Такая связь называется полярной. Она характерна для таких молекул, как HCl , HI , H_2O , H_2S и др.

Таким образом, *полярность химической связи – неравномерное распределение между атомами электронной плотности, образованной общими электронными парами*. Количественной мерой полярности химической связи служит электрический дипольный момент (μ) и эффективный заряд (δ) атомов. Дипольный момент определяется как произведение заряда (δ), находящегося на каждом конце диполя, на расстояние (l) между центрами зарядов: $\mu = \delta l$. Единицей измерения дипольного момента является дебай (Кл·м). Полярная связь является векторной величиной и характеризуется направленностью.

Дипольный момент молекулы представляет собой векторную сумму моментов всех связей. Молекулы, имеющие полярные связи, не всегда являются полярными (может быть компенсация дипольных моментов связей).

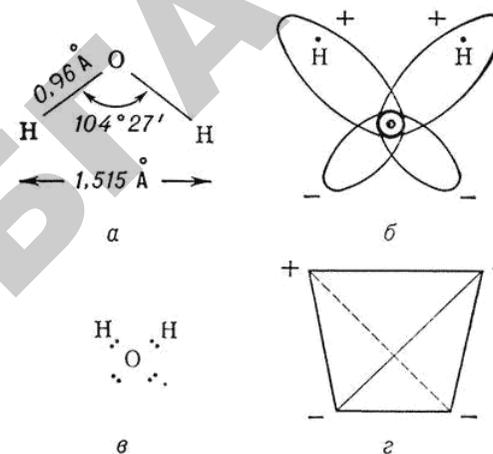
Для неполярных молекул длина диполя $l = 0$, и дипольный момент молекулы $\mu = 0$, значит, они не обладают дипольным моментом.

Для полярных молекул дипольный момент $\mu > 0$.

Для двухатомных молекул понятия полярность связи и полярность молекул совпадают, чего нельзя сказать о многоатомных молекулах.

Если связи направлены так, что их полярности взаимно компенсируются (результатирующая равна нулю), то молекула как целое не обладает дипольным моментом. Подобная ситуация наблюдается для

линейной молекулы CO_2 ($O \leftarrow C \rightarrow O$; $\mu_{C=O} = 9 \cdot 10^{-30}$ Кл·м; μ_{CO_2}). Стрелками показано направление смещения электронной плотности к более электроотрицательному атому.



Строение молекулы воды

Рис. 18. Векторы полярности молекулы H_2O и связей $O-H$:

a – угол связей $O-H$; b – электронная плотность связей $O-H$; c – электронные пары в молекуле воды; d – электронная плотность в молекуле воды

В молекуле воды также имеются две одинаковые полярные связи, но они расположены под углом. Их полярности не компенсируются (результатирующая не равна нулю) и молекула – полярная (рис. 18). Дипольный момент молекулы воды равен векторной сумме дипольных моментов связей $O-H$.

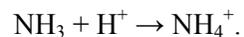
1.2.6. Механизмы образования ковалентной связи

Известны два механизма образования ковалентной связи (общих электронных пар): обменный и донорно-акцепторный.

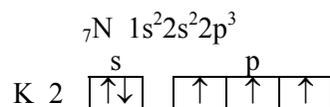
Обменный механизм – это механизм, при котором каждый атом предоставляет для образования связи свои неспаренные электроны. Обменный механизм объясняет образование ковалентной химической связи участием в ней двух электронов с антипараллельными спинами (по одному от каждого атома).

Донорно-акцепторный – это механизм, предполагающий образование ковалентной донорно-акцепторной (координационной) связи, возникающей между двумя атомами за счет неподеленной электронной пары одного из них (донора) и вакантной свободной орбитали другого (акцептора).

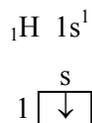
В качестве примера образования донорно-акцепторной связи рассмотрим механизм образования иона аммония NH_4^+ :



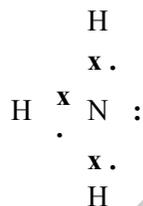
Атом азота имеет на внешнем энергетическом уровне 5 электронов, из них 3 – неспаренных:



Атом водорода имеет один неспаренный электрон:



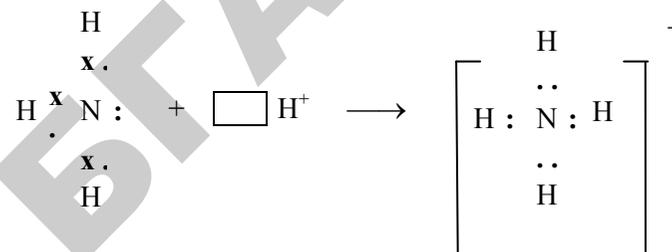
В молекуле аммиака NH_3 – три полярных ковалентных связи, на образование которых каждый атом водорода дает по одному неспаренному электрону (электроны атомов водорода обозначены символом (x), а электроны атома азота изображены точками). При этом у атома азота на внешнем электронном слое остается еще два спаренных электрона, так называемая неподеленная пара электронов:



У иона водорода свободна (не заполнена) одна s-орбиталь, что можно обозначить так:



При взаимодействии молекулы аммиака с ионом водорода, атом азота (донор) предоставляет свою неподеленную электронную пару на свободную орбиталь иона водорода (акцептор). Схематически этот процесс можно изобразить следующим образом:



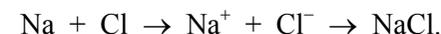
Азот в ионе аммония имеет спин-валентность равную 3, а ковалентность (насыщаемость) равна 4.

Донорно-акцепторный механизм образования ковалентной связи характерен для комплексных соединений.

1.2.7. Ионная связь

Ионная связь – это химическая связь, образованная за счет электростатического притяжения между катионами и анионами.

Процесс образования молекулы NaCl можно выразить следующей схемой:



Сущность процесса сводится к тому, что натрий, имеющий малую относительную электроотрицательность ($\text{OЭO}_{\text{Na}} = 0,9$) и отличающийся высокими восстановительными свойствами, отдает свой электрон хлору, превращается в положительно заряженный ион (катион) Na^+ . Хлор имеет высокую относительную электроотрицательность ($\text{OЭO}_{\text{Cl}} = 3,0$) и обладает ярко выраженными окислительными свойствами. Он принимает электрон и превращается в отрицательно заряженный ион (анион) Cl^- . В результате электростатического взаимодействия ионов Na^+ и Cl^- образуется молекула NaCl .

Механизм образования такой связи с точки зрения электронной структуры атомов сводится к формированию электронных оболочек ближайших инертных газов. Катион натрия приобретает электронную конфигурацию неона (Ne), а анион хлора – аргона (Ar):



атом натрия (Na^0) атом хлора (Cl^0) ион Na^+ (Ne) ион Cl^- (Ar)

Вещества с ионной связью имеют кристаллическую решетку ионного типа, в узлах которой находятся положительные и отрицательные ионы, чередующиеся друг с другом.

Однако полный переход электронов от одного атома к другому никогда не происходит, то есть 100%-й ионной связи не бывает. Даже в таком «идеальном» ионном соединении, как фторид франция (FrF), связь носит ионный характер лишь на 93–94 %.

Следовательно, при объяснении механизма образования ионной связи правильнее говорить не о передаче, а об очень сильном смещении электронов в сторону более электроотрицательного атома. Для ионной связи эффективный заряд (δ) близок к 1, но не равен ей. В молекуле NaCl , например, $\delta_{\text{Cl}} = -0,8$, а $\delta_{\text{Na}} = +0,8$ заряда электрона. Степень ионности составляет 80 %.

Характерными признаками ионной связи являются ненаправленность и ненасыщаемость. Отсутствие направленности объясняется сферической симметрией электрического поля иона, в связи с чем силы притяжения и отталкивания между ионами действуют одинаково, независимо от направления. Ненасыщаемость ионной связи обуславливается тем, что разноименно заряженные ионы, притягиваясь друг к другу, сохраняют способность к электростатическому взаимодействию с другими ионами.

1.2.8. Металлическая связь

Металлам свойственна металлическая связь. Она имеет некоторое сходство с ковалентной связью, так как в основе ее лежит обобщение валентных электронов.

Атомы металлов отличаются от атомов других элементов тем, что сравнительно слабо удерживают свои внешние электроны. Поэтому в кристаллической решетке металла эти электроны покидают свои атомы, превращая их в положительно заряженные ионы. «Обобществленные» электроны передвигаются в пространстве между катионами и удерживают их вместе. Межатомные расстояния в металлах больше, чем в их соединениях с ковалентной связью. Такая связь существует не только в твердых кристаллах металлов, но и в расплавах, и в аморфном состоянии. Она называется металлической.

Металлическая связь – химическая связь, обусловленная наличием большого количества не связанных с ядрами подвижных электронов.

В узлах кристаллической решетки металла находятся положительно заряженные ионы (катионы). В промежутках между ними располагаются свободные электроны. Они образуют своеобразный подвижный «электронный газ», так как не закреплены за отдельными катионами (рис. 19).

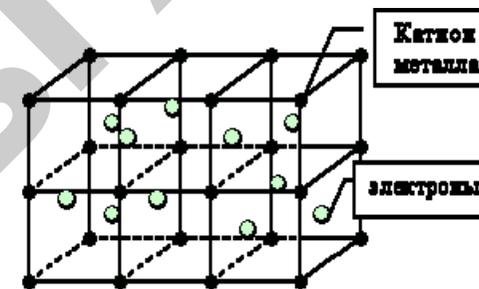
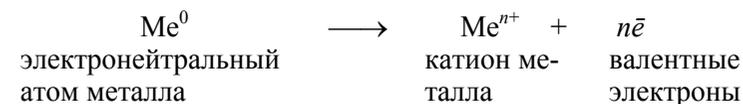


Рис.19. Схема металлической решетки

Такая структура обусловлена способностью атомов металла обратимо диссоциировать на катион и электроны:



Электроны играют роль как бы цемента, который скрепляет одноименно заряженные ионы металла в кристаллической решетке, придавая ей прочность. Электроны достаточно сильно удерживаются катионами металла и не могут свободно покинуть решетку.

Металлическая связь не имеет направленности и является ненасыщенной. Особенности металлической связи обуславливают целый ряд специфических свойств металлов: высокая электро- и теплопроводность, пластичность, своеобразный металлический блеск, отражательная способность, восстановительная активность и т. п.

Исследования показали, что в чистом виде металлическая связь характерна лишь для щелочных и щелочноземельных металлов. Для других металлов, и особенно переходных, часть валентных электронов локализована, то есть осуществляет ковалентные связи между соседними атомами.

1.3. Межмолекулярные связи. Агрегатные состояния вещества

1.3.1. Водородная связь

Водородная связь (Н-связь) – это связь между атомом водорода одной молекулы (или отдельной части молекулы) и сильно электроотрицательным атомом (F, O, N) другой молекулы (межмолекулярная Н-связь) или другой части молекулы (внутримолекулярная Н-связь). Она менее прочна ($E_{\text{связи}} \approx 11 - 30$ кДж/моль), чем обычная ковалентная связь, и разрывается уже при нагревании. Для образования водородной связи необходимо наличие в одной молекуле связи Н–О, N, F (то есть связи атома водорода с сильно электроотрицательными элементами).

В основе механизма образования водородной связи лежит как электростатическое взаимодействие диполей, так и донорно-акцепторное взаимодействие положительно поляризованного атома водорода одной молекулы и неподеленной электронной пары сильно электроотрицательного элемента другой молекулы:



где точками обозначена водородная связь;

Э – атом элемента (F, O, N).

Водородная связь проявляется тем сильнее, чем больше электроотрицательность атома-партнера и чем меньше его размеры. Следовательно, она характерна, прежде всего, для соединений водорода с фтором, кислородом и азотом. Водородная связь графически обозначается тремя точками.

Свойство водородной связи – направленность, что свидетельствует о ее сходстве с ковалентной связью.

Возникновение водородной связи приводит к ассоциации молекул, то есть их объединению в димеры или полимеры.

Например, наиболее прочная водородная связь возникает между молекулами фтороводорода, при этом образуется кристаллическая структура HF:



Водородная связь между молекулами воды приводит к их ассоциации:



Водородная связь весьма распространена и играет важную роль в процессах кристаллизации, растворения, сольватации (гидратации), электролитической диссоциации и пр. Она определяет ажурную структуру, рыхлость и небольшую плотность льда. Объясняет аномалию поведения фтористоводородной кислоты (HF), которая, в отличие от ее аналогов (HCl, HBr, HI), является слабой кислотой ($K_a = 7,2 \cdot 10^{-4}$).

Большое значение имеет водородная связь и в химии органических соединений, полимеров, белков. Сотни водородных мостиков, например, скручивают молекулу белка и придают ей прочность.

1.3.2. Межмолекулярные взаимодействия (силы Ван-дер-Ваальса)

Отличие реальных газов от идеальных, существование жидкостей и молекулярных кристаллов являются результатом того, что *между молекулами существуют взаимодействия, несмотря на то, что молекулы в целом электронейтральны*. Их принято называть межмолекулярными взаимодействиями (ММВ), то есть взаимодействиями между молекулами, не сопровождающимися дополнительным обобществлением электронной плотности (образованием новых химических связей). Понятие о ММВ было введено голландским ученым Ван-дер-Ваальсом, поэтому их еще называют и ван-дер-ваальсовыми силами. ММВ имеют электростатическую природу, однако их энергия на один-два порядка ниже энергии химической связи.

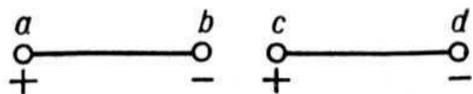
Ван-дер-ваальсовы силы зависят, прежде всего, от расстояния между центрами взаимодействующих молекул. На больших расстояниях эти силы ничтожно малы. Например, в газах при нормальном давлении они почти полностью отсутствуют, так как им препятствует беспорядочное тепловое движение молекул. В газах, находящихся под высоким давлением, силы межмолекулярного взаимодействия уже следует учитывать.

Ван-дер-ваальсовы силы обусловлены полярностью (наличием дипольного момента) и поляризуемостью (способностью изменять полярность под действием внешнего электрического поля) молекул.

Различают следующие три вида межмолекулярных взаимодействий:

- ориентационное, $E_{\text{связи}} \approx 40$ кДж/моль,
- индукционное, $E_{\text{связи}} \approx 20$ кДж/моль,
- дисперсионное, $E_{\text{связи}} \approx 2$ кДж/моль.

Ориентационное ММВ реализуется между полярными (дипольными) молекулами, а величина такого взаимодействия зависит, прежде всего, от взаимной молекулярных диполей. При этом происходит деформация (увеличение полярности) молекул за счет действия ван-дер-ваальсовых сил:



Чем полярнее молекулы, тем больше энергия ориентационного ММВ.

Индукционное ММВ реализуется при встрече полярной молекулы с неполярной, когда последняя поляризуется (деформируется), и в ней индуцируется наведенный дипольный момент (μ). Неполярная молекула становится индуцированно-полярной.

Дисперсионное ММВ реализуется между двумя неполярными молекулами. Для неполярных молекул дипольный момент (μ) равен нулю. Но вследствие пульсирующего движения электронного облака (движение электронов внутри молекулы) в одной из молекул на мгновение может возникнуть незначительный дипольный момент. Он индуцирующе действует на другую молекулу. Мгновенные диполи «расшатывают» (деформируют) молекулы и делают их кратковременно полярными.

На этом виде взаимодействия основан процесс сжижения благородных и двухатомных газов, молекулы которых не имеют дипольного момента. Следует заметить, что для реальных молекул установить какой-либо единственный вид ММВ не представляется возможным. Практически проявляются в определенной степени все 3 вида ММВ.

Ван-дер-ваальсовы силы имеют большое практическое значение. Они оказывают значительное влияние на скорость химических реакций, кристаллизацию веществ, адсорбцию и другие процессы. Они обуславливают то или иное агрегатное состояние вещества при изменении физических условий. Так, в ряду галогенов возрастание сил ММВ приводит к изменению агрегатного состояния веществ:



1.3.3. Кристаллическое состояние вещества

Большинство твердых веществ имеет кристаллическое состояние, для которого характерно строго определенное расположение частиц (атомов, ионов, молекул) во всем объеме кристалла. *Кристаллическая решетка* – трехмерный план расположения частиц в пространстве, полученный путем соединения частиц. Элементарная ячейка кристалла – это повторяющееся пространственное расположение частиц во всех направлениях в кристалле. Вершины элементарной ячейки, в которых располагаются частицы, называются узлами кристаллической решетки. Кристаллы характеризуются симметрией в расположении частиц, которая выражается наличием трех элементов симметрии – центра, оси и плоскости симметрии.

По характеру частиц, находящихся в узлах кристаллической решетки, и типу их взаимодействия (химической связи) кристаллы делятся на атомные, молекулярные, ионные и металлические (табл. 11).

Таблица 11

Тип кристалла	Структурные частицы	Связь и силы, действующие между частицами	Свойства	Примеры
Атомный	Атомы	Дисперсионные ван-дер-ваальсовы силы	Мягкость, низкая температура плавления, плохие тепло- и электропроводность	Благородные газы: Ar, Kr
Молекулярный	Полярные или неполярные молекулы	Ван-дер-ваальсовы силы, водородная связь	Мягкость, малая механическая прочность, большая летучесть, низкая температура плавления, плохие тепло- и электропроводность	Сахар $C_{12}H_{22}O_{11}$, «сухой» лед (CO_2), лед (H_2O)

Окончание табл. 11

Тип кристалла	Структурные частицы	Связь и силы, действующие между частицами	Свойства	Примеры
Ионный	Катионы и анионы	Электростатическое притяжение	Твердость, хрупкость, небольшая летучесть, высокая температура плавления, плохие тепло- и электропроводность	Типичные соли, например, NaCl, CsF, Ca(NO ₃) ₂
Металлический	Катионы, электроны	Металлическая связь	Степень твердости самая различная, температура плавления от низкой до очень высокой, высокие тепло- и электропроводность, ковкость и пластичность	Все металлы (Cu, Fe, Al и др.)

Классификация кристаллов по типу химической связи

Все многообразие кристаллических форм по сочетанию элементов симметрии сводится к шести системам, или так называемым сингониям: кубическая, гексагональная, тетрагональная, ромбическая, моноклинная и триклинная.

Вопросы для самоконтроля по теме «Строение вещества»:

1. Почему атом является сложным образованием?
2. Какие частицы входят в состав ядра атома?
3. Чем отличаются изотопы?
4. Что представляет собой химический элемент?
5. Что объясняют постулаты Бора?

6. Какими свойствами обладает электрон?
7. Какая функция характеризует вероятное нахождение электрона в пространстве?
8. Что характеризуют квантовые числа?
9. Что характеризует главное квантовое число, и какие значения оно может принимать?
10. Что характеризует орбитальное (побочное) квантовое число, и какие значения оно может принимать?
11. Что характеризует магнитное квантовое число, и какие значения оно может принимать?
12. Что характеризует спиновое квантовое число, и какие значения оно может принимать?
13. Какому принципу подчиняется распределение электронов в многоэлектронном атоме?
14. В чем смысл принципа Паули, и что он позволяет определить?
15. В чем смысл правила Хунда, и что оно позволяет определить?
16. Что показывает электронная формула?
17. Что показывает электронная схема?
18. Как определяются: номер периода, группы, подгруппа, семейство атома элемента по электронной формуле?
19. Что указывают: номер периода и номер группы в периодической системе?
20. Как изменяется радиус атома в периоде и в главной подгруппе?
21. Что такое энергия ионизации и сродство к электрону?
22. Что характеризует электроотрицательность и как она изменяется в периоде и в главной подгруппе?
23. Какие атомы элементов способны проявлять окислительные свойства (неметаллические) и какие – восстановительные (металлические)?
24. Как изменяются свойства атомов элементов в периоде и в главной подгруппе?
25. Какое значение имеет периодический закон и периодическая система элементов?
26. Какие типы связей существуют между атомами?
27. Какова природа химической связи?
28. Какая связь называется ковалентной?
29. Чем отличаются обменный и донорно-акцепторный механизмы образования ковалентной связи?
30. Каким соединениям присущ донорно-акцепторный механизм?
31. Каково строение комплексного соединения?

32. Что такое энергия и длина химической связи?
33. Что определяет насыщенность химической связи?
34. Какое свойство химической связи определяет форму молекулы?
35. Что такое валентность с позиции метода валентных связей?
36. Каким элементам свойственна sp -гибридизация, и какая форма молекулы при этом образуется?
37. Каким элементам свойственна sp^2 -гибридизация, и какая форма молекулы при этом образуется?
38. Каким элементам свойственна sp^3 -гибридизация, и какая форма молекулы при этом образуется?
39. Чем отличаются σ - и π -связи?
40. При каких условиях возникает полярная ковалентная связь?
41. Что характеризует дипольный момент?
42. Почему полярность связи не всегда является условием полярности молекулы?
43. При каких условиях возникает ионная связь?
44. Какова природа ионной связи?
45. Какая связь характерна для металлов, какие свойства она им сообщает?
46. Каков характер сил при межмолекулярном взаимодействии?
47. Между какими молекулами возникает водородная связь?
48. Какое влияние на свойства веществ оказывает водородная связь?
49. Между какими молекулами возникают ориентационные взаимодействия?
50. Между какими молекулами возникают индукционные взаимодействия?
51. Между какими молекулами возникают дисперсионные взаимодействия?
52. Как классифицируют кристаллические вещества?
53. Какими свойствами обладают молекулярные, атомные, ионные и металлические кристаллы?

**Тестовые задания для контроля знаний
по теме «Строение атома»:**

1. Количество нейтронов у атома ${}_{42}^{96}\text{Mo}$ равно:
 - 1) 42;
 - 2) 54;
 - 3) 96.

2. Изотопы элемента отличаются числом:
 - 1) электронов;
 - 2) протонов;
 - 3) нейтронов.

3. Энергия при переходе электрона со второй боровской орбиты на третью ($n = 2 \rightarrow n = 3$):

- 1) выделяется;
- 2) не изменяется;
- 3) поглощается.

4. Главное квантовое число (n) характеризует энергию электрона:

- 1) на уровне;
- 2) на подуровне;
- 3) в атомной орбитали.

5. Орбитальное квантовое число (l) характеризует энергию электрона:

- 1) на уровне и форму электронного облака;
- 2) на подуровне и форму электронного облака;
- 3) на подуровне и ориентацию электронного облака в пространстве.

6. При $l = 2$ магнитное квантовое число (m_l) принимает значения:

- 1) 0, 1, 2;
- 2) -2, 1, 0;
- 3) -2, -1, 0, 1, 2.

7. Электронная конфигурация марганца ($Z = 25$) с учетом реального порядка заполнения:

- 1) $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2 3d^5$;
- 2) $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^7$;
- 3) $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^5 4s^2$.

8. Элемент, электронная конфигурация которого заканчивается $3d^1 4s^2$, находится в группе и подгруппе периодической системы:

- 1) II, побочной;
- 2) III, главной;
- 3) III, побочной.

9. Электронная конфигурация $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^2$ соответствует в возбужденном состоянии гибридизации:

- 1) sp ;
- 2) sp^2 ;
- 3) sp^3 .

10. Радиусы атомов элементов в периоде с увеличением заряда ядра:

- 1) уменьшаются;
- 2) увеличиваются;
- 3) не изменяются.

11. Радиусы атомов элементов в главной (A) подгруппе сверху вниз:

- 1) уменьшаются;
- 2) увеличиваются;
- 3) не изменяются.

12. Окислительные свойства атомов элементов в периоде с увеличением заряда ядра:

- 1) ослабевают;
- 2) не изменяются;
- 3) усиливаются.

13. Восстановительные свойства атомов элементов в главной подгруппе (A) сверху вниз:

- 1) ослабевают;
- 2) не изменяются;
- 3) усиливаются.

14. Металлические свойства атомов элементов в периоде с увеличением заряда ядра:

- 1) ослабевают;
- 2) не изменяются;
- 3) усиливаются.

15. Металлические свойства атомов элементов в главной подгруппе (A) сверху вниз:

- 1) ослабевают;
- 2) не изменяются;
- 3) усиливаются.

16. Электроотрицательность атомов элементов в главной (A) подгруппе сверху вниз:

- 1) уменьшается;
- 2) увеличивается;
- 3) не изменяется.

17. Электроотрицательность атомов элементов в периоде с увеличением заряда ядра:

- 1) уменьшается;
- 2) увеличивается;
- 3) не изменяется.

18. Энергия при образовании молекулы:

- 1) поглощается;
- 2) высвобождается;
- 3) равняется сумме энергий образующих ее атомов.

19. Расстояние между ядрами атомов, образующих молекулу с ковалентной связью:

- 1) больше;
- 2) равно;
- 3) меньше суммы радиусов атомов.

20. Спин-валентность атома элемента определяется числом электронов:

- 1) неспаренных;
- 2) спаренных;
- 3) на последнем уровне.

21. Ковалентная связь осуществляется за счет образования:

- 1) ионов;
- 2) общих пар электронов;
- 3) ионов и общих пар электронов.

22. Ковалентная полярная связь имеется в молекуле (ОЭО (P) = 2,1; ОЭО (Cl) = 2,83; ОЭО (H) = 2,1):

- 1) PH_3 ;
- 2) PCl_3 ;
- 3) Cl_2 .

23. Линейную форму имеет молекула:

- 1) H_2O ;
- 2) HCl ;
- 3) PCl_3 .

24. Форма молекулы H_2S :

- 1) линейная;
- 2) угловая;
- 3) пирамидальная.

25. Ионная связь имеется в молекуле:

- 1) SeCl_2 ;
- 2) FeS ;
- 3) BaO .

26. Для металлической связи характерно наличие в узлах кристаллической решетки:

- 1) положительных и отрицательных ионов;
- 2) положительных ионов и нейтральных атомов;
- 3) положительных ионов.

27. Электропроводность и теплопроводность металла объясняется наличием свободных:

- 1) положительных ионов;
- 2) отрицательных ионов;
- 3) электронов.

28. Водородная связь возникает между молекулами:

- 1) $\text{HCl} \dots \text{HCl}$;
- 2) $\text{PH}_3 \dots \text{PH}_3$;
- 3) $\text{HF} \dots \text{HF}$.

29. Взаимодействие между полярной (H_2O) и неполярной (O_2) молекулами называется:

- 1) индукционное;
- 2) ориентационное;
- 3) дисперсионное.

2. ОСНОВНЫЕ ЗАКОНОМЕРНОСТИ ПРОТЕКАНИЯ ХИМИЧЕСКИХ ПРОЦЕССОВ

2.1. Энергетика химических процессов. Лабораторная работа № 1

Цели работы:

- 1) изучить вопросы энергетики химических процессов;
- 2) определить теплоту растворения соли.

Контрольные вопросы:

1. Что называется системой и фазой?
2. Какие бывают системы?
3. Какими параметрами характеризуют состояние системы?
3. Что такое внутренняя энергия системы? Можно ли определить ее абсолютное значение?
4. Что такое энтальпия?
5. Как формулируется закон Гесса, и каково его значение?
6. Что называется стандартной энтальпией образования, и каковы единицы ее измерения?
7. Что называется тепловым эффектом химической реакции?
8. Как определяется тепловой эффект химической реакции?
9. Что называется стандартной энтропией вещества, и в каких единицах она измеряется?
10. Как определить абсолютное значение энтропии вещества?
11. Как определяется изменение энтропии химической реакции?
12. Как изменяется энтропия системы при фазовых переходах?
13. Что называется свободной энергией Гиббса?
14. Каким соотношением связана свободная энергия Гиббса с энтальпией и энтропией?
15. Какие значения изменений энтальпии и энтропии химического процесса соответствуют возможности его протекания?
16. Каково условие самопроизвольного протекания химических процессов?
17. Как определить изменение изобарно-изотермического потенциала химической реакции?
18. Какие термодинамические процессы протекают при растворении кристаллических солей?
19. Что собой представляет теплота растворения соли?

Теоретическая часть

2.1.1. Система, ее параметры и функции

Превращения одних видов энергии и работы в другие изучает наука термодинамика. Химическая термодинамика изучает энергетические эффекты химических процессов, направление и пределы их самопроизвольного протекания.

Совокупность веществ, находящихся во взаимодействии, мысленно или реально выделенная из окружающей среды, называется системой. Примерами систем могут быть различные объекты: атом водорода (система из ядра и электрона), водный раствор различных солей, смесь газов над поверхностью катализатора в химической реакции и др.

В зависимости от характера взаимодействия системы с окружающей средой различают открытые, закрытые и изолированные системы. Открытой системой называется система, которая может обмениваться энергией и массой с окружающей средой. Закрытой системой называется система, которая может обмениваться с окружающей средой только энергией. Изолированной системой называется система постоянного объема, в которой не происходит обмена с окружающей средой ни массой, ни энергией.

Состояние системы определяется ее параметрами. В химической термодинамике мы будем рассматривать только системы, в которых отсутствуют направленные потоки теплоты, концентрации, давления, – системы, находящиеся в термодинамическом равновесии. И в качестве термодинамических параметров фигурируют температура, давление, объем и концентрация.

Набор параметров (p , V , T) есть состояние системы. Изменение состояния системы называется процессом. Различают процессы:

- изохорный (постоянный объем);
- изобарный (постоянное давление);
- изотермический (постоянная температура);
- адиабатный (теплота $Q = 0$).

Процесс не может находиться в положении равновесия, но если процесс идет так медленно, что после каждого небольшого изменения параметров система успевает достичь термодинамического равновесия, то можно считать процесс «почти равновесным». Такие процессы называются квазистатическими. К ним применимы все формулы, характерные для равновесных систем. Можно показать,

что равновесные процессы обратимы, что система может возвратиться в начальное состояние тем же путем. Понятие обратимого процесса будет важно при введении понятия энтропии.

Изменение отдельных свойств системы определяется только значениями параметров в конечном и исходном состояниях системы. Они не зависят от того, как были достигнуты исходное и конечное состояния. Такие свойства однозначно характеризуют систему и называются характеристическими функциями состояния системы.

2.1.2. Внутренняя энергия. Энтальпия

Химические реакции протекают с выделением или с поглощением энергии, в основном, в виде теплоты. Вещества в скрытой форме обладают определенной энергией. *Форма энергии, скрытая в веществах и частично освобождающаяся при химических, а также при некоторых физических процессах, называется внутренней энергией вещества* (например, при конденсации пара в жидкость или при кристаллизации жидкости). Внутренняя энергия U вещества (или системы) – это кинетическая и потенциальная энергия всех частиц, составляющих вещество (или систему), за вычетом потенциальной и кинетической энергии системы как целого. Кинетическая энергия – это сумма кинетических энергий поступательного, колебательного и вращательного движения частиц. Потенциальная энергия обусловлена силами притяжения и отталкивания (ядерными, электромагнитными, гравитационными и т. п.), действующими между частицами. Внутренняя энергия системы зависит от природы вещества ее компонентов, массы и параметров состояния системы. Ее нельзя измерить. Она представляет собой способность системы к совершению работы или передаче теплоты. Однако можно определить ее изменение ΔU при переходе из одного состояния в другое:

$$\Delta U = U_2 - U_1, \quad (2.1)$$

где U_2 и U_1 – внутренняя энергия системы в конечном и начальном состояниях соответственно.

Изменение внутренней энергии (ΔU) не зависит от способа проведения процесса, а определяется только начальным и конечным состояниями системы, то есть функцией состояния (*И начало термодинамики*). Изменение внутренней энергии можно измерить с помощью работы и теплоты, так как система может обмениваться

с окружающей средой веществом или энергией в форме теплоты Q и работы A .

Теплота Q представляет собой количественную меру хаотического движения частиц данной системы или тела. Энергия более нагретого тела в форме теплоты передается менее нагретому телу. При этом не происходит переноса вещества от одной системы к другой или от одного тела к другому.

Работа A является количественной мерой направленного движения частиц, мерой энергии, передаваемой от одной системы к другой за счет перемещения вещества от одной системы к другой под действием тех или иных сил, например, гравитационных.

Теплота и работа измеряются в джоулях (Дж), килоджоулях (кДж), мегаджоулях (МДж). Положительной ($A > 0$) считается работа, совершаемая системой против действия внешних сил, и теплота ($Q > 0$), подводимая к системе. В отличие от внутренней энергии, работа и теплота зависят от способа проведения процесса – являются функциями пути.

Количественное соотношение между изменением внутренней энергии, теплотой и работой устанавливает первый закон термодинамики:

$$Q = \Delta U + A. \quad (2.2)$$

Выражение означает, что теплота, подведенная к системе, расходуется на приращение внутренней энергии системы и на работу системы, совершаемую против действия внешних сил.

Первый закон термодинамики является формой выражения закона сохранения энергии. Согласно этому закону, энергия не может ни создаваться, ни исчезать, но может превращаться из одной формы в другую.

Работу A можно разделить на два слагаемых: работу расширения $p\Delta V$ ($p = \text{const}$) и другие виды работ A' , кроме работы расширения:

$$A = A' + p \Delta V, \quad (2.3)$$

где p – внешнее давление;

ΔV – изменение объема ($\Delta V = V_2 - V_1$);

V_2 – объем продуктов реакции;

V_1 – объем исходных веществ.

Соответственно, первый закон термодинамики при постоянном давлении запишется в виде:

$$Q_p = \Delta U + A' + p \Delta V. \quad (2.4)$$

Если на систему не действуют никакие другие силы, кроме постоянного давления, то есть при протекании химического процесса единственным видом работы является работа расширения, то $A' = 0$.

В этом случае выражение будет иметь вид:

$$Q_p = \Delta U + p \Delta V. \quad (2.5)$$

Подставим

$$\Delta U = U_2 - U_1, \text{ и } \Delta V = V_2 - V_1, \quad (2.6)$$

получим

$$Q_p = U_2 - U_1 + p V_2 - p V_1 = (U_2 + p V_2) - (U_1 + p V_1). \quad (2.7)$$

Характеристическая функция $U + p \Delta V = H$ называется энтальпией системы. Это одна из термодинамических функций, характеризующих систему, находящуюся при постоянном давлении. С учетом данной функции:

$$Q_p = H_2 - H_1 = \Delta H. \quad (2.8)$$

Как видно из уравнения, в случае изобарического процесса ($p = \text{const}$), теплота, подведенная к системе, равна изменению энтальпии системы. Характеристические функции системы зависят от количества вещества, поэтому изменение энтальпии (ΔH) выражают в кДж/моль.

Изменение энергии системы при протекании в ней химической реакции (при условии, что система не совершает никакой другой работы, кроме работы расширения) называется тепловым эффектом (Q_p) химической реакции, или энтальпией (ΔH) реакции.

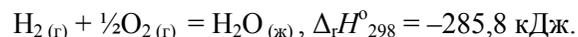
Если исходные вещества и продукты реакции находятся в стандартном состоянии (газообразное вещество – парциальное давление 101,325 кПа = 1 бар; простое твердое вещество – кристаллическое твердое вещество; простое жидкое вещество – чистая жидкость; растворенное вещество – молярная концентрация 1 моль/л), то тепловой эффект реакции называется стандартной энтальпией реакции и обозначается ΔH° . Стандартное состояние веществ не зависит от температуры. Если в результате реакции теплота выделяется, то есть энтальпия системы понижается ($\Delta H < 0$), то реакция называется экзотермической. Реакция, протекающая с поглощением теплоты, то есть с повышением энтальпии системы ($\Delta H > 0$), называется эндотермической.

Тепловой эффект реакции зависит (хотя и относительно мало) от температуры; поэтому в индексе обычно указывается температура, например, $\Delta_f H^\circ_{298}$.

Раздел химии, изучающей тепловые эффекты химических реакций и фазовых превращений, получил название термодимии.

Уравнения процессов, в которых указаны тепловые эффекты, называются термодимическими.

Тепловой эффект записывается, например, таким образом:



В термодимических уравнениях записываются также агрегатные состояния (или модификации) исходных веществ и продуктов реакции: г, п – газ, пар; ж – жидкое; т – твердое; к – кристаллическое; р – растворенное; аq («аква») – водный раствор и т. д.

Таблица 12

Стандартные энтальпии образования веществ

Вещество, состояние	$\Delta_f H^\circ$ (298), кДж/моль	Вещество, состояние	$\Delta_f H^\circ$ (298), кДж/моль
$\text{NO}_{(\text{r})}$	90,2	$\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2(\text{к})$	-4137,6
$\text{NO}_{2(\text{r})}$	33,0	$\text{C}_2\text{H}_{4(\text{r})}$	52,3
$\text{CaO}_{(\text{r})}$	-635,5	$\text{H}_2\text{O}_{(\text{т})}$	-241,8
$\text{P}_2\text{O}_5(\text{к})$	-2984,0	$\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}_{(\text{r})}$	-235,3
$\text{Ca}(\text{OH})_{2(\text{r})}$	-986,2	$\text{H}_2\text{O}_{(\text{ж})}$	-285,8
$\text{Fe}_2\text{O}_3(\text{к})$	-822,2	$\text{CO}_{(\text{r})}$	-110,5
$\text{CO}_{2(\text{r})}$	-393,5	$\text{CH}_{4(\text{r})}$	-74,9
$\text{MgCO}_3(\text{к})$	-1113,0	$\text{MgO}_{(\text{к})}$	-601,8
$\text{CaCO}_3(\text{к})$	-1206,9	$\text{NH}_3(\text{r})$	-46,2
$\text{NiCl}_2(\text{к})$	-304,2	$\text{HCl}_{(\text{r})}$	-91,8
$\text{PdO}_{(\text{r})}$	-115,5	$\text{NH}_4\text{Cl}_{(\text{к})}$	-314,2
$(\text{NH}_2)_2\text{CO}_{(\text{r})}$	-319,2	$\text{NH}_4\text{NO}_3(\text{r})$	-365,4
$\text{C}_2\text{H}_2(\text{r})$	226,8		

Тепловой эффект образования 1 моля сложного вещества из простых веществ, устойчивых при 298 К и давлении 101,325 кПа (стандартные условия), называют стандартной энтальпией (теплотой) образования вещества и обозначают $\Delta_f H^\circ$. Эти величины для нескольких тысяч веществ определены и сведены в справочники. Энтальпию образования простых веществ, устойчивых при 298 К и давлении 101,325 кПа, принимают равной нулю. В табл. 12 приведены некоторые значения $\Delta_f H^\circ$.

2.1.3. Закон Гесса и следствия из него

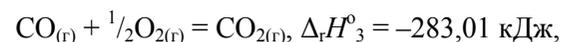
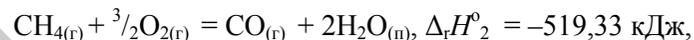
Тепловой эффект реакции зависит от природы и состояния исходных веществ и конечных продуктов, но не зависит от пути реакции, то есть от числа и характера промежуточных стадий (закон Г. И. Гесса, 1841 г.).

Закон Гесса лежит в основе термодимических расчетов, но рамки его действия ограничены изобарно-изотермическими и изохорно-изотермическими процессами.

Проиллюстрируем закон Гесса на примере реакции сгорания метана:



Эту же реакцию можно провести через промежуточную стадию образования $\text{CO}_{(\text{r})}$:



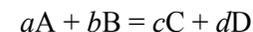
$$\Delta_f H^\circ_1 = \Delta_f H^\circ_2 + \Delta_f H^\circ_3 = (-519,33) + (-283,01) = -802,34 \text{ кДж.}$$

Как видно, тепловой эффект реакции, протекающей по двум путям, одинаков.

Согласно следствию из закона Гесса, энтальпия химической реакции ($\Delta_f H^\circ$) равна сумме энтальпий образования продуктов реакции ($\sum \Delta_f H^\circ$ продуктов реакции) за вычетом суммы энтальпий образования исходных веществ ($\sum \Delta_f H^\circ$ исходных веществ) с учетом стехиометрических коэффициентов (i, j).

$$\Delta_f H^\circ_{298} = \sum j \Delta_f H^\circ_{\text{продуктов реакции}} - \sum i \Delta_f H^\circ_{\text{исходных веществ}} \quad (2.9)$$

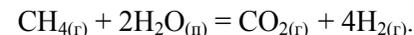
Тепловой эффект реакции в общем виде



рассчитывается по уравнению:

$$\Delta_f H^\circ_{298} = (c\Delta_f H^\circ_C + d\Delta_f H^\circ_D) - (a\Delta_f H^\circ_A + b\Delta_f H^\circ_B) \quad (2.10)$$

Например, тепловой эффект реакции получения водорода из природного газа:



Определяется по уравнению:

$$\Delta_r H^\circ_{298} = (\Delta_f H^\circ \text{CO}_2 + 4 \Delta_f H^\circ \text{H}_2) - (\Delta_f H^\circ \text{CH}_4 + 2 \Delta_f H^\circ \text{H}_2\text{O}). \quad (2.11)$$

Подставив значения величин стандартных энтальпий образования из справочника (в кДж/моль), получаем:

$$\Delta_r H^\circ_{298} = [(-393,51) + 4 \cdot 0] - [(-74,85) + 2 \cdot (-241,82)] = 164,98 \text{ кДж.}$$

Следовательно, реакция является эндотермической.

Тепловой эффект реакции окисления кислородом элементов, входящих в состав 1 моля вещества, до образования высших оксидов называется теплотой сгорания этого вещества $\Delta H^\circ_{\text{сг}}$. Расчет теплоты сгорания проводится с использованием следствия из закона Гесса.

Во многих случаях расчет теплового эффекта химической реакции невозможен, поэтому его определяют экспериментально в специальных приборах, называемых калориметрами.

При протекании химических реакций могут происходить фазовые и полиморфные превращения, сопровождающиеся энергетическими эффектами.

Процессы перехода (твердое тело – в жидкость (плавление) и газ (сублимация), жидкость – в газ (парообразование), из кристаллического состояния – в аморфное, менее устойчивой модификации – в более устойчивую) являются эндотермическими. Обратные процессы – кристаллизация, конденсация, переход из аморфного состояния в кристаллическое – протекают экзотермически.

Многие химические реакции протекают самопроизвольно. Чтобы понимать химические процессы и управлять ими, необходимо знать ответ на вопрос: каковы движущие силы и критерии самопроизвольных химических процессов?

Одной из движущих сил химической реакции является уменьшение энтальпии системы, то есть экзотермический тепловой эффект реакции. Однако условие $\Delta H < 0$ не может быть единственным критерием самопроизвольного течения химических реакций, так как существуют самопроизвольные эндотермические химические реакции, у которых $\Delta H > 0$, например, растворение некоторых солей (KCl, NH_4NO_3 и др.) в воде.

2.1.4. Энтропия

Кроме уменьшения энтальпии системы (энтальпийного фактора) имеется другая движущая сила самопроизвольного процесса. Такой силой является стремление частиц (молекул, ионов, атомов) к хаотичному движению, а системы – к переходу от более упорядоченного состояния к менее упорядоченному. *Мерой неупорядоченности состояния системы служит термодинамическая функция – энтропия.*

Состояние системы можно характеризовать микросостояниями составляющих ее частиц, то есть их мгновенными координатами и скоростями различных видов движения в различных направлениях. *Число микросостояний системы называется термодинамической вероятностью системы (W).* Так как число частиц в системе огромно (например, 1 моль содержит $6,02 \cdot 10^{23}$ частиц), то термодинамическая вероятность системы выражается огромными числами. Поэтому пользуются логарифмом термодинамической вероятности $\ln W$. Величина

$$S = k \ln W \quad (2.12)$$

называется энтропией системы, отнесенной к одному молю вещества. Как и газовая постоянная R , энтропия имеет единицу измерения Дж/(моль·К), так как $k = R/N_A$. Энтропия вещества в стандартном состоянии называется стандартной энтропией S° . В табл. 13 приведены значения стандартных энтропий вещества при 298,15 К.

Таблица 13

Абсолютные стандартные энтропии веществ

Вещество, состояние	$S^\circ(298)$, Дж/(моль·К)	Вещество, состояние	$S^\circ(298)$, Дж/(моль·К)
$\text{N}_{2(\text{г})}$	191,5	$\text{H}_{2(\text{г})}$	130,5
$\text{NH}_{3(\text{г})}$	192,6	$\text{CO}_{2(\text{г})}$	213,7
$\text{CO}_{(\text{г})}$	197,6	$\text{H}_2\text{O}_{(\text{ж})}$	70,1
$\text{H}_2\text{O}_{(\text{н})}$	188,7	$\text{NH}_4\text{Cl}_{(\text{к})}$	95,8
$\text{HCl}_{(\text{г})}$	186,8	$\text{NO}_{(\text{г})}$	210,6
$\text{O}_{2(\text{г})}$	205,0	$\text{NO}_{2(\text{г})}$	240,2
$\text{Ni}_{(\text{к})}$	29,9	$\text{NiCl}_{2(\text{к})}$	98,1
$\text{PdO}_{(\text{г})}$	38,9	$\text{Pd}_{(\text{г})}$	37,7
$(\text{NH}_2)_2\text{CO}_{(\text{т})}$	173,8	$\text{NH}_4\text{NO}_{3(\text{т})}$	151,0
$\text{CH}_{4(\text{г})}$	186,2	$\text{C}_2\text{H}_{2(\text{г})}$	200,8
$\text{C}_{(\text{графит})}$	5,7	$\text{Fe}_2\text{O}_{3(\text{к})}$	87,5
$\text{Fe}_{(\text{к})}$	27,2	$\text{CH}_3\text{OH}_{(\text{г})}$	126,8

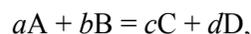
В отличие от других термодинамических функций, можно определить не только изменение, но и абсолютное значение энтропии. Это вытекает из постулата М. Планка (1911 г.), согласно которому «...при абсолютном нуле энтропия идеального кристалла равна нулю». Этот постулат получил название третьего закона термодинамики.

По мере повышения температуры растет скорость различных видов движений частиц, то есть число их микросостояний, соответственно, термодинамическая вероятность и энтропия вещества. При переходе вещества из твердого состояния в жидкое значительно увеличивается неупорядоченность, значит, энтропия вещества ($\Delta S_{пл}$). Особенно резко растет неупорядоченность (и энтропия) вещества при его переходе из жидкого в газообразное состояние ($\Delta S_{кип}$). Энтропия увеличивается при превращении вещества из кристаллического в аморфное состояние.

Изменение энтропии системы в результате протекания химической реакции ($\Delta_r S^\circ$ – энтропия реакции) равно сумме энтропий продуктов реакции за вычетом суммы энтропий исходных веществ с учетом стехиометрических коэффициентов (следствие из закона Гесса):

$$\Delta_r S^\circ = \sum j S^\circ_{\text{продуктов реакции}} - \sum i S^\circ_{\text{исходных веществ}}, \quad (2.13)$$

или для реакции в общем виде:



рассчитывается по уравнению:

$$\Delta_r S^\circ = (c S^\circ_C + d S^\circ_D) - (a S^\circ_A + b S^\circ_B). \quad (2.14)$$

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

Системы, в которых протекают химические реакции, не бывают изолированными, так как они сопровождаются изменением внутренней энергии системы (тепловым эффектом реакции) – система обменивается энергией с окружающей средой. Химические реакции могут протекать самопроизвольно и без возрастания энтропии, но при этом увеличивается энтропия окружающей среды. Например, химические реакции в организме любого существа сопровождаются уменьшением энтропии (происходит упорядочение системы). Однако организм получает энергию из окружающей среды (пища, воздух). Получение пищевых продуктов сопровождается возрастанием энтропии окружающей среды, то есть жизнь каждого существа связана с возрастанием энтропии.

В химических процессах проявляются две тенденции:

- а) стремление к образованию прочных связей между частицами, к возникновению более сложных веществ, сопровождающееся понижением энергии системы;
- б) стремление к разъединению частиц, к беспорядку, характеризующееся возрастанием энтропии.

2.1.5. Энергия Гиббса

Первая тенденция в изобарно-изотермических условиях характеризуется энтальпийным фактором процесса и количественно выражается через ΔH (кДж). Вторая тенденция характеризуется энтропийным фактором и количественно выражается произведением абсолютной температуры на энтропию процесса, то есть $T \Delta S^\circ$ (Дж). Энтальпийный и энтропийный факторы, характеризующие две противоположные тенденции процессов, взятые по отдельности, не могут быть критериями самопроизвольного течения химических реакций. Для изобарно-изотермических процессов их объединяет функция, называемая энергией Гиббса процесса (ΔG°), равная:

$$\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T \Delta S^\circ. \quad (2.15)$$

Первый член этого уравнения равен максимальной работе (A_p^{\max}), которую может совершить система при равновесном проведении процесса в изобарно-изотермических условиях. Следовательно, энергия Гиббса – это часть энергетического эффекта химической энергии, которую можно превратить в работу против внешних сил при уменьшении энергии Гиббса в результате реакции:

$$-\Delta G_T = A_p^{\max}. \quad (2.16)$$

Поскольку энергию Гиббса можно превратить в работу, то ее также называют свободной энергией.

Второй член правой части уравнения – энтропийный фактор, представляет собой часть энергетического эффекта, которую невозможно превратить в работу. Эта часть эффекта рассеивается в окружающую среду в виде теплоты. Поэтому энтропийный фактор $T \Delta S^\circ$ называют связанной энергией.

Энергия Гиббса служит критерием самопроизвольного протекания химической реакции при изобарно-изотермических процессах. Химическая реакция принципиально возможна в прямом направлении, если энергия Гиббса уменьшается, то есть $\Delta G^\circ < 0$. Химическая

реакция не может протекать самопроизвольно в прямом направлении, если энергия Гиббса системы возрастает, то есть $\Delta G^0 > 0$, но служит термодинамическим условием возможности самопроизвольного протекания обратной реакции. Если $\Delta G^0 = 0$, то реакция может протекать как в прямом, так и в обратном направлении – реакция обратима (химическое равновесие).

Для определения температуры, выше которой происходит смена знака энергии Гиббса реакции, можно воспользоваться условием:

$$T_p = \Delta H^0 / \Delta S^0, \quad (2.17)$$

где T_p – температура, при которой устанавливается равновесие.

Изменение энергии Гиббса системы при образовании 1 моля сложного вещества из простых веществ, устойчивых при 298 К и находящихся в стандартных условиях, называется стандартной энергией Гиббса образования вещества $\Delta_f G^0$. Например, энергия Гиббса образования аммиака $\Delta_f G^0 \text{NH}_3(\text{r})$ равна энергии Гиббса реакции:



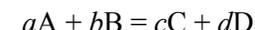
Энергия Гиббса образования простых веществ принимается равной нулю. В табл. 14 приведены значения стандартных энергий Гиббса образования некоторых веществ (при 298 К).

Таблица 14

Стандартные энергии Гиббса образования веществ

Вещество, состояние	$\Delta_f G^0$ (298), кДж/моль	Вещество, состояние	$\Delta_f G^0$ (298), кДж/моль
$\text{NO}(\text{r})$	86,6	$\text{ZnO}(\text{к})$	-320,7
$\text{NO}_2(\text{r})$	51,5	$\text{BeCO}_3(\text{к})$	-944,7
$\text{CaO}(\text{к})$	-604,2	$\text{Fe}(\text{OH})_3(\text{к})$	-699,6
$\text{Fe}(\text{OH})_2(\text{к})$	-479,7	$\text{Cr}_2\text{O}_3(\text{к})$	-1059,0
$\text{Al}_2\text{O}_3(\text{к})$	-1582,0	$\text{H}_2\text{O}(\text{ж})$	-237,2
$\text{BeO}(\text{к})$	-582,0	$\text{CO}(\text{r})$	-137,1
$\text{CO}_2(\text{r})$	-394,4	$\text{CuO}(\text{к})$	-129,4
$\text{MgCO}_3(\text{к})$	-1029,3	$\text{MgO}(\text{к})$	-569,6
$\text{CaCO}_3(\text{к})$	-1128,8	$\text{HCl}(\text{r})$	-94,8
$\text{ZnCl}_2(\text{к})$	-369,4	$\text{WO}_3(\text{к})$	-763,9
$\text{CaC}_2(\text{r})$	-67,8	$\text{C}_2\text{H}_2(\text{r})$	208,4
$\text{Ca}(\text{OH})_2(\text{r})$	-896,8	$\text{H}_2\text{O}(\text{л})$	-228,6

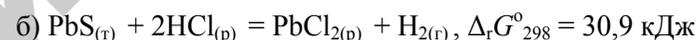
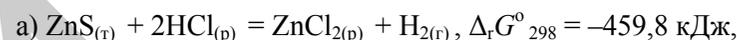
Как и любая термодинамическая функция, энергия Гиббса является функцией состояния: ее значение не зависит от пути протекания процесса, а лишь определяется исходным и конечным состояниями системы. Поэтому энергию Гиббса химической реакции $\Delta_r G^0$ можно рассчитать как сумму энергий Гиббса образования продуктов реакции за вычетом суммы энергий Гиббса образования исходных веществ с учетом стехиометрических коэффициентов. Энергия Гиббса химической реакции



рассчитывается по уравнению:

$$\Delta_r G^0_{298} = (c \Delta_f G^0_C + d \Delta_f G^0_D) - (a \Delta_f G^0_A + b \Delta_f G^0_B). \quad (2.18)$$

Сопоставление значений $\Delta_r G^0_{298}$ для двух реакций:



показывает, что первая возможна в стандартных условиях в прямом направлении, а вторая – нет.

При химических превращениях происходят глубокие качественные изменения в системе, которые сопровождаются поглощением или выделением энергии в различных формах. В большинстве случаев этой энергией является теплота.

Растворение кристаллических солей представляет собой сложный процесс, зависящий от природы растворяемого вещества и растворителя, температуры и концентрации раствора.

При растворении соли в воде протекают два основных процесса: *эндотермический*, связанный с физическим разрушением кристаллической решетки соли молекулами воды, и *экзотермический*, обусловленный химическим взаимодействием частиц растворенного вещества (молекул, ионов) с молекулами воды и образованием гидратированных частиц. В зависимости от того, энергетический эффект какого процесса преобладает по абсолютной величине при растворении соли в воде, раствор будет охлаждаться или разогреваться.

Количественно процесс растворения солей оценивается стандартной теплотой растворения $\Delta_{\text{раст.}} H^0$ – изменением энтальпии при растворении одного моля соли в большом количестве молей растворителя.

Теплота растворения соли ($\Delta_{\text{раст.}} H^0$) представляет собой алгебраическую сумму энтальпий разрушения кристаллической решетки

соли молекулами растворителя ($\Delta_{\text{разр. кр. реш.}}H^{\circ}$) и энтальпий образования гидратированных частиц – гидратации ($\Delta_{\text{гидр.}}H^{\circ}$):

$$\Delta_{\text{раст.}}H^{\circ} = \Delta_{\text{разр. кр. реш.}}H^{\circ} + \Delta_{\text{гидр.}}H^{\circ}. \quad (2.19)$$

Экспериментальная часть

Опыт. Определение теплоты растворения соли

Выполнение опыта

Получить соль, записать в отчет массу соли $m_{\text{соли}}$ и массу стеклянных частей прибора $m_{\text{ст.}}$ (указана на штативе калориметра).

Работа проводится на приборе – калориметре, схема которого изображена на рис. 20. На металлическом основании 5 калориметра установлена стойка 1 с кронштейнами для крепления термометра и электродвигателя мешалки 3.

Основными частями калориметра являются три емкости 4 – стаканы, вставленные один в другой. Внутренний стакан предназначен для растворения соли, два других – для термоизоляции. В крышке калориметра имеются три отверстия: для термометра 2, воронки 6 и мешалки 7.

Отмерить цилиндром и влить через воронку во внутренний стакан калориметра 200 см³ дистиллированной воды, после чего воронку заменить на другую – для сыпучих материалов.

Включить мешалку и произвести 5-6 измерений температуры воды до ее постоянного значения с интервалом 0,5 мин.

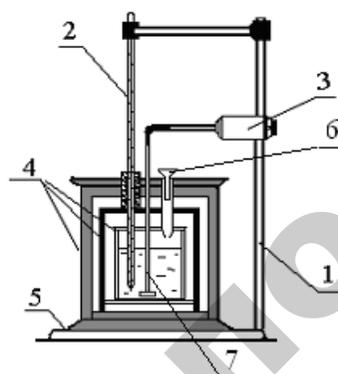


Рис. 20. Схема калориметра:

1 – стойка с кронштейнами; 2 – термометр; 3 – электродвигатель мешалки; 4 – стаканы; 5 – металлическое основание; 6 – воронка; 7 – мешалка

Продолжая измерение температуры через каждые полминуты, всыпать в воду подготовленную навеску соли и произвести 15–20 измерений температуры. Данные внести в таблицу.

Результаты измерений

τ , мин									
t , °C									

Наблюдения и выводы:

1. По полученным данным построить график $t = f(\tau)$, откладывая на оси абсцисс время τ (мин), а на оси ординат – температуру t (°C), например, как на рис. 21а.

Весь калориметрический процесс делится на 3 периода:

- 1) предварительный;
- 2) главный – процесс растворения соли;
- 3) заключительный.

После внесения всех опытных данных при экзотермическом растворении на графике получается кривая $ABDE$, где AB – предварительный период, BC – главный, DE – заключительный. Время главного периода разделить пополам (точка C). Из точки C восстановить перпендикуляр и произвести экстраполяцию прямолинейных участков AB и DE на этот перпендикуляр. Отрезок между точками KF , выраженный в градусах, есть изменение температуры Δt , вызванное процессом. Аналогично строится график при эндотермическом растворении соли (рис. 21б).

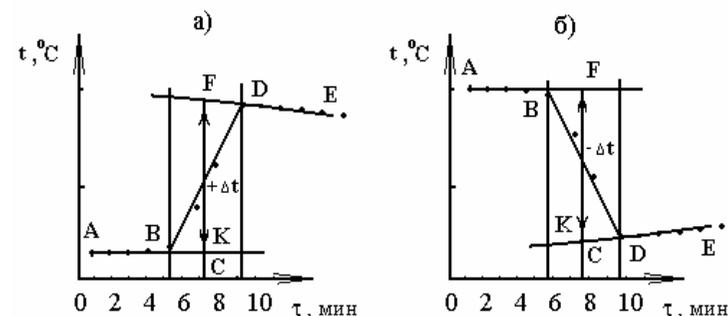


Рис. 21. Графический метод определения изменения температуры во время калориметрического опыта:

а) – экзотермическое растворение; б) – эндотермическое растворение

2. На основании полученных данных рассчитать количество теплоты, выделившейся или поглощенной в калориметре в процессе растворения соли Q , по формуле:

$$Q = [C_{\text{ст.}} \cdot m_{\text{ст.}} + C_{\text{р-ра}}(m_{\text{H}_2\text{O}} + m_{\text{соли}})] \Delta t, \quad (2.20)$$

где $m_{\text{ст.}}$ – масса стеклянных частей прибора, г;

$C_{\text{ст.}}$ – удельная теплоемкость стекла, равная 0,753 Дж/(г·К);

$m_{\text{H}_2\text{O}}$ – масса воды, г;

$m_{\text{соли}}$ – масса соли, г;

$C_{\text{р-ра}}$ – удельную теплоемкость раствора считать равной 4,18 Дж/(г·К);

Δt – изменение температуры при растворении соли.

3. Рассчитать стандартную теплоту растворения соли $\Delta_{\text{раст}} H^{\circ}(298 \text{ К})$ по формуле:

$$\Delta_{\text{раст}} H^{\circ}_{298} = -\frac{QM_{\text{соли}}}{m_{\text{соли}} 1000}, \quad \text{кДж/моль}, \quad (2.21)$$

где $M_{\text{соли}}$ – молярная масса соли, г/моль.

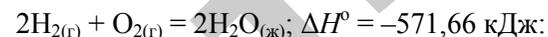
4. Полученный результат сравнить с теоретически рассчитанным значением $\Delta_{\text{раст}} H^{\circ}_{298}$ соли и рассчитать абсолютную и относительную ошибки опыта.

Тестовые задания для контроля знаний по теме «Энергетика химических процессов»:

1. Внутренняя энергия системы складывается:
1) из кинетической энергии всех частиц;
2) кинетической и потенциальной энергий всех частиц, составляющих данную систему;
3) кинетической и потенциальной энергий системы как единого целого.

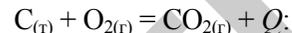
2. Энтальпия представляет собой:
1) сумму кинетических энергий всех частиц, составляющих систему;
2) сумму кинетической и потенциальной энергий всех частиц, составляющих систему;
3) полную энергию системы.

3. Теплота (Q) в реакции:



- 1) поглощается;
- 2) не изменяется;
- 3) выделяется.

4. Изменение энтальпии (ΔH°) реакции горения угля:



- 1) $\Delta H^{\circ} = 0$;
- 2) $\Delta H^{\circ} < 0$;
- 3) $\Delta H^{\circ} > 0$.

5. Энтропия в результате реакции: $2\text{CO}_{(\text{r})} + \text{O}_{2(\text{r})} = 2\text{CO}_{2(\text{r})}$:

- 1) уменьшается;
- 2) не изменяется;
- 3) увеличивается.

6. Энтропия увеличивается при фазовом переходе:

- 1) $\text{H}_2\text{O}_{(\text{ж})} \rightarrow \text{H}_2\text{O}_{(\text{т})}$;
- 2) $\text{H}_2\text{O}_{(\text{т})} \rightarrow \text{H}_2\text{O}_{(\text{ж})}$;
- 3) $\text{H}_2\text{O}_{(\text{т})} \rightarrow \text{H}_2\text{O}_{(\text{н})}$.

7. Критерием направленности процессов в условиях закрытых систем (P и $T = \text{const}$) является изменение:

- 1) энтальпии (ΔH°);
- 2) энтропии (ΔS°);
- 3) свободной энергии Гиббса (ΔG°).

8. Реакция возможна (н.у.), если:

- 1) $\Delta H^{\circ} < 0$; $\Delta S^{\circ} > 0$;
- 2) $\Delta H^{\circ} < 0$; $\Delta S^{\circ} < 0$;
- 3) $\Delta H^{\circ} > 0$; $\Delta S^{\circ} > 0$.

9. Легче получить железо из его оксидов методом:

- 1) карботермии ($\Delta G^{\circ} = -31,4 \text{ кДж}$);
- 2) восстановления водородом ($\Delta G^{\circ} = +54,47 \text{ кДж}$);
- 3) металлотермии (алюмотермия: $\Delta G^{\circ} = -841,7 \text{ кДж}$).

3. ВОДА. РАСТВОРЫ

3.1. Основные характеристики растворов

Растворы имеют большое значение в жизни и практической деятельности человека. *Раствором называется гомогенная система, состоящая из двух или более компонентов (составных частей), относительные количества которых могут изменяться в широких пределах.* Всякий раствор состоит из растворенных веществ и растворителя, то есть среды, в которой эти вещества равномерно распределены в виде молекул или ионов. Если раствор представляет собой смесь жидкостей, то растворителем принято считать жидкость, которая содержится в большем количестве. Растворитель – преобладающий компонент в растворе, остальные компоненты – растворенные вещества. Однородность растворов делает их очень сходными с химическими соединениями. Отличие растворов от химических соединений состоит в том, что состав раствора может изменяться в широких пределах. Наиболее важный вид растворов – жидкие.

Для выражения количественного состава раствора используют величину – концентрацию. *Концентрация – относительное количество растворенного вещества в растворе.* Количество растворенного вещества и растворителя могут измеряться в разных единицах. Существуют следующие способы выражения количественного состава растворов (концентрации).

1. Массовая доля растворенного вещества – ω – безразмерная величина, равная отношению массы растворенного вещества $m_{в-ва}$ к массе раствора $m_{р-ра}$:

$$\omega = \frac{m_{в-ва}}{m_{р-ра}}. \quad (3.1)$$

Массовая доля может быть выражена в процентах:

$$\omega = \frac{m_{в-ва}}{m_{р-ра}} \cdot 100 \%. \quad (3.2)$$

2. Молярная доля растворенного вещества – χ – безразмерная величина, равная отношению количества вещества $n_{в-ва}$ к суммарному количеству всех веществ, входящих в состав раствора, в том числе и растворителя:

$$\chi = \frac{n_{в-ва}}{\sum n_i}; \quad \sum n_i = n_1 + n_2 + n_3 + \dots + n_n, \quad (3.3)$$

где n_i – количество вещества i -компонента.

Для двухкомпонентного раствора:

$$\chi = \frac{n_{в-ва}}{n_{в-ва} + n_{р-ля}}, \quad (3.4)$$

где $n_{р-ля}$ – число моль растворителя.

Молярная доля может быть выражена в процентах:

$$\chi = \frac{n_{в-ва}}{\sum n_i} \cdot 100 \%. \quad (3.5)$$

3. Молярная концентрация вещества – C – равна отношению количества растворенного вещества ($n_{в-ва}$) к объему раствора ($V_{р-ра}$):

$$C = \frac{n_{в-ва}}{V_{р-ра}} = \frac{m_{в-ва}}{M_{в-ва} V_{р-ра}}. \quad (3.6)$$

Растворы различной молярности принято называть следующим образом: 1 М – одномолярный; 0,1 М – децимолярный. Единицы измерения молярной концентрации – моль/дм³, моль/л.

4. Молярная концентрация эквивалента вещества – $C_э$ – равна отношению количества эквивалентов ($n_э$) вещества к объему раствора $V_{р-ра}$:

$$C_э = \frac{n_э}{V_{р-ра}} = \frac{m_{в-ва}}{M_э(X) V_{р-ра}}. \quad (3.7)$$

Обозначение 1 н. относится к раствору с молярной концентрацией эквивалента, равной 1 моль/л либо 1 моль/дм³.

Если два вещества (X_1 и X_2) реагируют в растворе, то молярные концентрации эквивалентов веществ и их объемы (V_1 и V_2) связаны соотношением (закон эквивалентов):

$$C_э(X_1) V_1 = C_э(X_2) V_2. \quad (3.8)$$

5. Молярность вещества в растворе – C_m (моль/кг) – равна отношению количества вещества ($n_{в-ва}$) к массе растворителя ($m_{р-ля}$):

$$C_m = \frac{n_{\text{в-ва}}}{m_{\text{р-ля}}} = \frac{m_{\text{в-ва}}}{M_{\text{в-ва}} m_{\text{р-ля}}} \quad (3.9)$$

Растворение представляет собой физико-химический процесс взаимодействия частиц растворителя с частицами растворяемого вещества, приводящий к равномерному распределению частиц растворяемого вещества во всем объеме раствора.

Обычно вещества, состоящие из полярных молекул, и вещества с ионным типом связи лучше растворяются в полярных растворителях, а неполярные вещества – в неполярных растворителях (подобное растворяется в подобном).

3.1.1. Теории растворения

В основу физической теории (Вант-Гофф, Аррениус) растворения легли следующие положения:

- растворитель и растворенное вещество индифферентны (безразличны), то есть между ними нет химического взаимодействия;
- равномерное распределение растворенного вещества между молекулами растворителя происходит за счет диффузии.

Такие растворы называются идеальными. К идеальным растворам по своим свойствам приближаются лишь очень разбавленные растворы – растворы с очень низкой концентрацией растворенного вещества.

Но такие явления, как энергетический эффект при растворении, явление контракции (сжатие раствора), образование окрашенных ионов свидетельствуют о химическом взаимодействии растворенного вещества и растворителя.

В 1887 г. Д. И. Менделеев предложил химическую, или сольватную, теорию растворения, которая основана на том, что между растворенным веществом и растворителем существуют межмолекулярные и ионные взаимодействия, возможно возникновение водородной связи и др., что приводит к образованию сольватов (или гидратов, если растворителем является вода).

Рассмотрим основные положения современной теории растворения, которая исходит из необходимости учета всех видов взаимодействий между частицами – как физических, так и химических:

1. Благодаря притяжению со стороны молекул растворителя и собственным колебательным движениям молекулы растворяемого

вещества отделяются от поверхности кристалла, то есть происходит разрушение химических и межмолекулярных связей в растворяемом веществе (газообразное, жидкое, твердое), требующее затрат энергии. Энтальпия системы при этом (изобарно-изотермические условия) растет: $\Delta H_{\text{разр.св.}} > 0$. Энтропия системы так же увеличивается: $\Delta S_{\text{разр.св.}} > 0$.

2. Химическое взаимодействие молекул растворителя с молекулами растворяемого вещества, сопровождающееся выделением энергии, приводит к образованию устойчивых соединений – сольватов (или гидратов). Энтальпия и энтропия системы при этом уменьшаются: $\Delta H_{\text{сольв.}} < 0$; $\Delta S_{\text{сольв.}} < 0$.

3. Самопроизвольное перемешивание раствора или равномерное распределение сольватов (гидратов) в растворителе обусловлено диффузией и требует затрат энергии. Энтальпия и энтропия системы при этом увеличиваются: $\Delta H_{\text{диффуз.}} > 0$; $\Delta S_{\text{диффуз.}} > 0$.

В итоге суммарный энергетический эффект при растворении будет выглядеть следующим образом:

$$\Delta H_{\text{раствор.}} = \Delta H_{\text{разр.св.}} + \Delta H_{\text{сольв.}} + \Delta H_{\text{диффуз.}} \quad (3.10)$$

Он может быть положительным (эндотермическое растворение) и отрицательным (экзотермическое растворение). Например, если в воде растворяются газы или жидкости, то энергия, затрачиваемая на разрыв межмолекулярных связей, невелика, и процесс растворения сопровождается выделением теплоты ($\Delta H_{\text{раствор.}} < 0$). Если растворяются кристаллические вещества, то разрушение решетки требует значительной затраты энергии. Поэтому растворение твердых веществ в воде часто проходит с поглощением теплоты ($\Delta H_{\text{раствор.}} > 0$) и является эндотермическим процессом. *Изменение энтальпии при растворении одного моля вещества, называется энтальпией (теплотой растворения) этого вещества.* Процесс растворения сопровождается значительным возрастанием энтропии системы, так как в результате равномерного распределения частиц одного вещества в другом резко увеличивается число микросостояний системы:

$$\Delta S_{\text{раствор.}} = \Delta S_{\text{разр.св.}} + \Delta S_{\text{сольв.}} + \Delta S_{\text{диффуз.}} \quad (3.11)$$

Растворение газов – процесс экзотермический, поэтому с увеличением температуры их растворимость уменьшается. Растворимость газов в жидкости пропорционально их парциальному давлению над жидкостью (закон Генри).

Явление контракции (сжатие раствора) также свидетельствует о химическом взаимодействии растворенного вещества и растворителя. Сжатие раствора происходит за счет образования Н-связей между молекулами растворенного вещества и растворителя.

При выделении многих растворенных веществ из их водных растворов вода входит в состав их кристаллов (образование кристаллогидратов), настолько прочны гидраты. *Вещества, в кристаллы которых входят молекулы воды, называются кристаллогидратами, а содержащаяся в них вода – кристаллизационной.* Например, $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ – пентакристаллогидрат сульфата меди (II).

3.2. Растворы неэлектролитов и их свойства

Неэлектролиты – вещества, которые не диссоциируют на ионы ни в растворах, ни в расплавах и не проводят электрический ток. К неэлектролитам относятся в основном органические соединения, например, сахар, этанол, формальдегид и др.

Свойства растворов неэлектролитов зависят от количества частиц растворенного вещества (их концентрации) и не зависят от их природы. Такие свойства называются коллигативными. К общим свойствам растворов относятся: осмотическое давление, понижение давления насыщенного пара растворителя над раствором, а также понижение температуры замерзания и повышение температуры кипения раствора. Эти свойства проявляются в случае растворов нелетучих растворенных веществ, не создающих давления паров.

3.2.1. Осмос. Осмотическое давление

Осмосом называется самопроизвольная диффузия молекул растворителя в раствор через полупроницаемую мембрану, разделяющую раствор и растворитель или два раствора с различной концентрацией растворенного вещества.

Молекулы растворителя диффундируют из растворителя в раствор или из менее концентрированного раствора в более концентрированный, поэтому концентрированный раствор разбавляется – концентрация молекул растворителя в двух объемах выравнивается. Наглядно осмотический процесс наблюдают на осмометре – приборе для измерения осмотического давления (рис. 22). Количество осмос характеризуется осмотическим давлением, равным

такому давлению, которое нужно приложить к раствору для предотвращения проникновения в него растворителя. В осмометре это давление равно давлению столба раствора высотой h (см. рис. 22) во внутреннем сосуде, при котором подъем раствора прекратится.

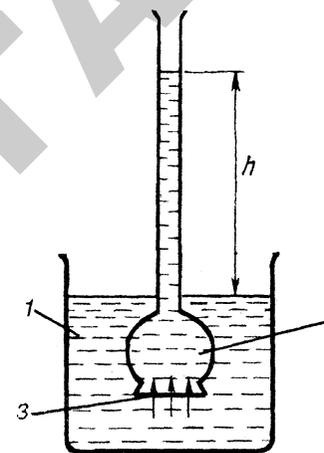


Рис. 22. Схема простейшего осмометра:
1 – растворитель; 2 – раствор; 3 – полупроницаемая мембрана

Таким образом, оно равно той силе, которую нужно приложить, чтобы прекратить осмос. При измерениях осмотического давления различных растворов было установлено, что величина осмотического давления зависит от концентрации раствора и от его температуры, но не зависит ни от природы растворенного вещества, ни от природы растворителя. Для растворов неэлектролитов невысоких концентраций зависимость осмотического давления от концентрации и температуры раствора подчиняется закону Вант-Гоффа и выражается уравнением:

$$P_{\text{осм}} = CRT, \quad (3.12)$$

где $P_{\text{осм}}$ – осмотическое давление раствора, кПа или атм;

C – молярная концентрация раствора, моль/л;

R – универсальная газовая постоянная, равная $8,314 \text{ Дж}/(\text{моль} \cdot \text{К})$ или $0,082 \text{ атм} \cdot \text{л}/(\text{моль} \cdot \text{К})$;

T – абсолютная температура раствора, К.

Молярная концентрация раствора C представляет собой отношение количества растворенного вещества к объему раствора,

а количество вещества равно его массе, деленной на молярную массу. Отсюда для молярной концентрации раствора получаем:

$$C = \frac{n_{\text{в-ва}}}{V_{\text{р-ра}}} = \frac{m_{\text{в-ва}}}{M_{\text{в-ва}} V_{\text{р-ра}}}. \quad (3.13)$$

Подставляя значение C в закон Вант-Гоффа, получаем:

$$P_{\text{осм}} V = \frac{m_{\text{в-ва}} RT}{M_{\text{в-ва}}}. \quad (3.14)$$

Полученное уравнение по форме напоминает уравнение состояния идеального газа Клапейрона-Менделеева. Это уравнение позволяет по величине осмотического давления раствора определять молярную массу растворенного вещества.

Явления осмоса играют очень важную роль в жизни человека, животных и растительных организмов. Ряд биологических процессов обмена в живых организмах происходит благодаря осмосу. Оболочки клеток представляют собой полупроницаемые мембраны, через которые легко проникает вода, но не проникают вещества, растворенные во внутриклеточной жидкости. Проникая в клетки, вода создает в них избыточное давление, которое слегка растягивает оболочки клеток и поддерживает их в напряженном состоянии. Вот почему такие мягкие органы растения, как травянистые стебли, листья, лепестки цветов обладают упругостью. Клеточный сок растений характеризуется осмотическим давлением от 5 до 10 атм. Среднее осмотическое давление крови при 36 °С равно 6,08 атм (780 кПа).

Концентрированные растворы сахара (сироп) и соли (рассол) широко применяются для консервирования продуктов, так как вызывают удаление воды из микроорганизмов (плазмолиз) и их гибель.

Растворы с одинаковым осмотическим давлением называются *изотоническими*.

3.2.2. Понижение давления насыщенного пара растворителя. Первый закон Рауля

Известно, что чистый растворитель в закрытом сосуде находится в равновесии с его парами. При этом газообразное состояние (насыщенный пар) характеризуется давлением насыщенного пара P° . Молекулы нелетучего растворенного вещества в растворе препятствуют улетучиванию из раствора молекул растворителя, так как

концентрация свободных молекул растворителя уменьшается за счет образования устойчивых сольватов. При этом давление насыщенного пара уменьшается до P . Французский ученый Р. Рауль установил закон, согласно которому понижение давления насыщенного пара растворителя над раствором ΔP пропорционально молярной доле растворенного нелетучего вещества χ :

$$\frac{\Delta P}{P^{\circ}} = \frac{P^{\circ} - P}{P^{\circ}} = \chi, \quad (3.15)$$

где ΔP – разность между давлениями насыщенного пара над растворителем P° и над раствором P .

Отношение величины этого понижения к давлению насыщенного пара над чистым растворителем называется относительным понижением давления пара над раствором: $\frac{P^{\circ} - P}{P^{\circ}}$ или $\frac{\Delta P}{P^{\circ}}$.

В итоге, первый закон Рауля гласит, что относительное понижение давления насыщенного пара растворителя над раствором равно молярной доле растворенного вещества:

$$\frac{\Delta P}{P^{\circ}} = \chi. \quad (3.16)$$

Молярная доля растворенного вещества (χ) – отношение количества растворенного вещества ($n_{\text{в-ва}}$) к суммарному количеству всех веществ ($\sum n_i$), составляющих раствор, включая количество вещества растворителя ($n_{\text{р-ля}}$):

$$\chi = \frac{n_{\text{в-ва}}}{\sum n_i} \cdot 100\%, \quad (3.17)$$

где $\sum n_i = n_{\text{в-ва}} + n_{\text{р-ля}}$.

3.2.3. Повышение температуры кипения и понижение температуры замерзания раствора. Второй закон Рауля

Температура кипения растворителя – это температура, при которой давление насыщенного пара над растворителем равно атмосферному давлению. Из первого закона Рауля следует, что с увеличением содержания нелетучего растворенного вещества давление насыщенного пара растворителя над раствором уменьшается.

Следовательно, чтобы давление стало равным атмосферному, раствор надо нагреть до более высокой температуры. Таким образом, согласно следствию из первого закона Рауля: температура кипения раствора выше температуры кипения растворителя (рис. 23).

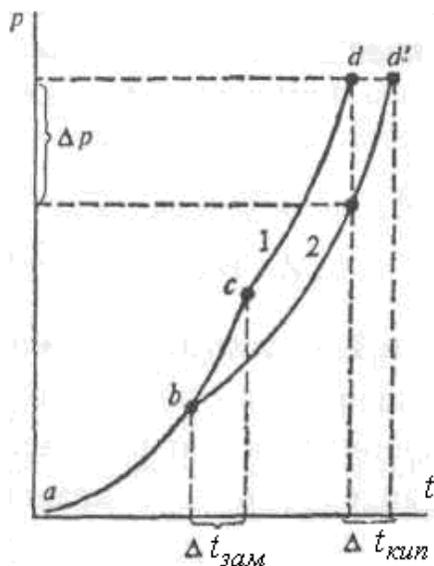


Рис. 23. Температурная зависимость давления насыщенного пара растворителя над чистым растворителем (1) и над раствором вещества (2)

Второй закон Рауля для растворов неэлектролитов: повышение температуры кипения $\Delta t_{\text{кип}}$ пропорционально моляльности раствора C_m :

$$\Delta t_{\text{кип}} = \mathcal{E}_T C_m, \quad (3.18)$$

где \mathcal{E}_T – эбуллиоскопическая постоянная, зависящая только от природы растворителя, но не зависящая от природы растворенного вещества, которая показывает, на сколько градусов изменяется температура кипения растворителя, при моляльности раствора равной 1 моль/кг растворителя. Например, для воды эбуллиоскопическая постоянная равна 0,52, а для бензола – 2,6;

$\Delta t_{\text{кип}}$ – повышение температуры кипения раствора, равно разности между температурами кипения раствора и чистого растворителя.

С другой стороны, наличие растворенного вещества понижает температуру замерзания раствора неэлектролитов по сравнению с температурой замерзания чистого растворителя.

В этой части второй закон Рауля формулируется так: понижение температуры замерзания раствора $\Delta t_{\text{зам}}$ пропорционально моляльности раствора C_m :

$$\Delta t_{\text{зам}} = K_T C_m, \quad (3.19)$$

где K_T – криоскопическая постоянная, зависящая только от природы растворителя, но не зависящая от природы растворенного вещества, которая показывает, на сколько градусов изменяется температура замерзания (кристаллизации) раствора, при его моляльности равной 1 моль/кг растворителя. Например, для воды криоскопическая постоянная равна 1,86, а для бензола – 5,07;

$\Delta t_{\text{зам}}$ – понижение температуры замерзания раствора, равно разности между температурами замерзания чистого растворителя и раствора.

Моляльность C_m – отношение количества ($n_{\text{в-ва}}$) растворенного вещества к массе растворителя:

$$C_m = \frac{n_{\text{в-ва}}}{m_{\text{р-ля}}} = \frac{m_{\text{в-ва}}}{M_{\text{в-ва}} m_{\text{р-ля}}}, \quad (3.20)$$

где $M_{\text{в-ва}}$ – молярная масса растворенного вещества, г/моль;

$m_{\text{в-ва}}$ – масса растворенного вещества, г;

$m_{\text{р-ля}}$ – масса растворителя, г.

На измерениях температур кипения и замерзания растворов основаны эбуллиоскопический и криоскопический методы определения молярных масс веществ. Это видно, если подставить выражение для моляльности в формульное выражение второго закона Рауля:

$$M_{\text{в-ва}} = \frac{K_T m_{\text{в-ва}} \cdot 1000}{\Delta t_{\text{зам}} m_{\text{р-ля}}}. \quad (3.21)$$

Кроме того, используя второй закон Рауля, можно рассчитать массу вещества (например, этиленгликоля), которую необходимо добавить к определенной массе растворителя, чтобы получить раствор с определенной температурой замерзания или кипения

3.3. Растворы электролитов и их свойства

Электролиты – вещества, диссоциирующие в растворах и расплавах на ионы и проводящие электрический ток. Электролитическая диссоциация – процесс распада молекулы электролита на ионы под действием полярных молекул растворителя. В неполярных растворителях (органические вещества) потенциальный электролит не диссоциирует. Потенциальными электролитами являются вещества с ионной и ковалентной полярной связями.

3.3.1. Электролитическая диссоциация и ее причины

Рассмотрим механизм процесса диссоциации в зависимости от структуры растворяющегося вещества. При внесении кристалла хлорида калия (KCl), имеющего ионный тип связи, в воду происходит следующее.

1. Полярные (дипольные) молекулы воды ориентируются относительно положительных ионов калия K^+ своими отрицательными полюсами, а положительными полюсами – относительно отрицательных хлорид-ионов Cl^- . В результате взаимного притяжения ионов соли и молекул воды, а также теплового колебания ионов в кристалле происходит отделение ионов от кристалла – разрушение связи в кристалле. Этот этап характеризуется увеличением энтальпии и энтропии системы (эндотермический процесс).

2. Ионы переходят в раствор, их со всех сторон окружают дипольные молекулы воды, то есть происходит образование гидратированных ионов (гидрат-ион). В результате образования гидрат-ионов происходит уменьшение энтальпии и энтропии системы (экзотермический процесс).

3. Вслед за первым слоем ионов в раствор переходят следующие слои, идет постепенная диссоциация ионного кристалла. Гидрат-ионы в результате диффузии равномерно распределяются по всему объему. Энтальпия и энтропия системы при этом увеличиваются (эндотермический процесс).

Как происходит диссоциация полярных молекул? Молекулы воды, притянувшиеся к концам полярной молекулы (диполь-дипольное взаимодействие), вызывают расхождение ее полюсов – поляризуют молекулу.

Такая поляризация в сочетании с колебательным тепловым движением атомов в рассматриваемой молекуле, а также

с непрерывным тепловым движением окружающих ее молекул воды приводит, в конечном счете, к распаду полярной молекулы на ионы. Как и в случае диссоциации ионного кристалла, эти ионы гидратируются.

3.3.2. Отклонение от законов Вант-Гоффа и Рауля для растворов электролитов. Изотонический коэффициент

Растворы электролитов являются ионными проводниками (проводники второго рода). В них наблюдаются отклонения от законов Вант-Гоффа и Рауля. Например, согласно второму закону Рауля, при растворении 1 моля вещества в 1000 г воды температура замерзания раствора должна снижаться на $1,86\text{ }^\circ\text{C}$, а фактически снижается на $3,18\text{ }^\circ\text{C}$ для раствора NaCl и на $5,2\text{ }^\circ\text{C}$ – для раствора $MgCl_2$. Вант-Гофф ввел поправочный коэффициент i , называемый изотоническим коэффициентом. Он установил, что коэффициент i выражается дробными числами, которые с разбавлением раствора возрастают, приближаясь к целым числам. Было показано, что на свойства раствора оказывают одинаковое воздействие как ионы, так и непродиссоциированные молекулы. Подстановка изотонического коэффициента в уравнения Вант-Гоффа и Рауля позволяет применять их и для разбавленных растворов электролитов.

Изотонический коэффициент характеризует отклонение от законов идеальных растворов вследствие электролитической диссоциации электролитов, то есть показывает, во сколько раз увеличивается число частиц в растворе электролита в результате его диссоциации. Изотонический коэффициент равен отношению суммы числа ионов и непродиссоциированных молекул электролита к начальному числу молекул электролита, и он всегда больше единицы ($i > 1$).

Закон Вант-Гоффа для разбавленных растворов электролитов:

$$P_{\text{осм}} = i C R T. \quad (3.22)$$

Первый закон Рауля для разбавленных растворов электролитов:

$$\Delta P = i P^0 \chi. \quad (3.23)$$

Второй закон Рауля для разбавленных растворов электролитов:

$$\Delta t_{\text{зам}} = i K_T C_m \quad (3.24)$$

$$\Delta t_{\text{кип}} = i \mathcal{E}_T C_m \quad (3.25)$$

3.3.3. Сильные и слабые электролиты

Аррениус объяснил, что лишь часть электролита диссоциирует в растворе на ионы, и ввел для количественной характеристики электролитической диссоциации понятие степени диссоциации. Степенью диссоциации α называется отношение числа молекул, продиссоциированных на ионы, к общему числу молекул растворенного электролита:

$$\alpha = \frac{C_{\text{прод.}}}{C}, \quad (3.26)$$

где $C_{\text{прод}}$ – молярная концентрация молекул вещества, продиссоциировавших на ионы, моль/л;

C – исходная молярная концентрация вещества, взятого для приготовления раствора, моль/л.

Степень электролитической диссоциации принято выражать либо в долях единицы, либо в процентах.

В растворе устанавливается динамическое равновесие между недиссоциированными молекулами и ионами.

Степень электролитической диссоциации электролита в водных растворах зависит от природы электролита и природы растворителя, его концентрации и температуры.

По своей природе все электролиты условно можно разделить на три группы: *сильные, средние и слабые*. Отнесение электролита к той или иной группе основано на экспериментально определяемом по электропроводности его 0,1 н. раствора при 25 °С значении степени электролитической диссоциации.

Сильные электролиты в водных растворах диссоциируют практически полностью. Истинная степень их диссоциации близка к 1 (100 %), хотя экспериментально наблюдаемая (кажущаяся) находится в пределах от 30 % и выше. К сильным электролитам относятся:

- кислоты – HNO_3 , HCl , HBr , HI , H_2SO_4 , HClO_4 ;
- гидроксиды металлов 1А и 2А групп (кроме $\text{Be}(\text{OH})_2$ и $\text{Mg}(\text{OH})_2$) – LiOH , NaOH , KOH , RbOH , CsOH , FrOH , $\text{Ca}(\text{OH})_2$, $\text{Sr}(\text{OH})_2$, $\text{Ba}(\text{OH})_2$;
- соли, растворимые в воде, – NaCl , CuSO_4 и др.

Средние электролиты в водных растворах диссоциируют частично. Для них $3\% < \alpha < 30\%$. Например, к средним электролитам относятся HNO_2 , H_3PO_4 , HF , H_2SO_3 , $\text{Mg}(\text{OH})_2$ и др.

Слабые электролиты диссоциируют на ионы в очень малой степени. В растворах они находятся, в основном, в недиссоциированном состоянии (в молекулярной форме); для них $\alpha < 3\%$. Например, к слабым электролитам относятся H_2CO_3 , H_2S , HCN , CH_3COOH , NH_4OH , $\text{Cu}(\text{OH})_2$, $\text{Fe}(\text{OH})_3$, $\text{Mg}(\text{CN})_2$, $\text{Fe}(\text{SCN})_3$ и др.

Уравнение процесса электролитической диссоциации сильного электролита записывается с указанием ее практически полной необратимости: приводится лишь одна стрелка (\rightarrow), направленная от молекулярной формы электролита к его ионам: $\text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow \text{H}^+ + \text{HSO}_4^-$.

Электролитическая диссоциация средних и слабых электролитов записывается с указанием ее обратимости: используются противоположно направленные стрелки (\rightleftharpoons): $\text{H}_3\text{PO}_4 \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{H}_2\text{PO}_4^-$.

С уменьшением концентрации электролита степень его электролитической диссоциации возрастает, так как при разбавлении раствора уменьшается вероятность эффективного столкновения разнородных ионов (обратного процесса).

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

Диссоциация сильных электролитов. Степень электролитической диссоциации α для сильных электролитов и изотонический коэффициент i связаны соотношением:

$$\alpha = \frac{i-1}{k-1}, \quad (3.27)$$

где k – количество ионов, на которое диссоциирует 1 молекула электролита. Например, $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \rightarrow 2\text{Al}^{3+} + 3\text{SO}_4^{2-}$, следовательно, $k = 5$.

В водных растворах сильные электролиты полностью диссоциированы, и среднее расстояние между гидратированными ионами вследствие значительной концентрации сравнительно мало. При этом силы межйонного притяжения и отталкивания довольно велики, и ионы не вполне свободны, так как движение их стеснено взаимным притяжением друг к другу. Чем больше концентрация раствора, тем сильнее проявляется тормозящее действие гидратированных ионов на электрическую проводимость раствора. В связи с этим определяемое по электрической проводимости значение степени диссоциации сильных электролитов называется кажущейся степенью диссоциации.

Для оценки состояния ионов сильных электролитов в водном растворе пользуются величиной, называемой активностью. Под активностью иона понимают ту эффективную, условную концентрацию его, соответственно которой он действует при химических реакциях. Активность иона (a) равна его молярной концентрации C , умноженной на коэффициент активности f :

$$a = fC. \quad (3.28)$$

Значение коэффициента активности f меньше единицы и указывает на взаимодействие между ионами, приводящее к их взаимному связыванию. В очень разбавленных растворах средние расстояния между ионами настолько велики, что действие сил между ними почти не проявляется.

Диссоциация слабых электролитов. К равновесию, которое устанавливается в растворе слабого электролита между молекулами и ионами (равновесие между диссоциацией молекул на ионы и соединение разноименно заряженных ионов в молекулы), применимы законы химического равновесия.

Например, электролитическую диссоциацию уксусной кислоты, описываемую уравнением:



можно охарактеризовать величиной, называемой константой электролитической диссоциации:

$$K_{\text{д}} = \frac{[\text{H}^+][\text{CH}_3\text{COO}^-]}{[\text{CH}_3\text{COOH}]}. \quad (3.29)$$

Величина константы электролитической диссоциации зависит от природы электролита, растворителя и температуры, но не зависит от концентрации раствора (в отличие от степени диссоциации α). Она характеризует способность данного электролита распадаться на ионы: чем выше значение константы, тем легче электролит диссоциирует, то есть тем меньше недиссоциированных молекул в растворе и тем сильнее электролит.

Многоосновные кислоты, а также основания двухвалентных (и более) металлов диссоциируют в несколько стадий – ступенчато. Например, диссоциация угольной кислоты происходит в 2 ступени:



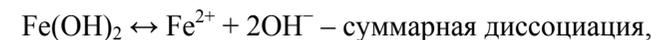
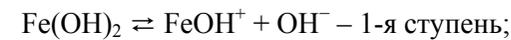
Каждой ступени процесса диссоциации соответствует определенное выражение и численное значение константы диссоциации, которое является справочным данным:

$$K_{\text{д1}} = \frac{[\text{H}^+][\text{HCO}_3^-]}{[\text{H}_2\text{CO}_3]} = 4,4 \cdot 10^{-7}; \quad (3.30)$$

$$K_{\text{д2}} = \frac{[\text{H}^+][\text{CO}_3^{2-}]}{[\text{HCO}_3^-]} = 5,6 \cdot 10^{-11}. \quad (3.31)$$

Суммарная константа диссоциации равна $K_{\text{д}} = K_{\text{д1}} \cdot K_{\text{д2}}$.

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



отвечают константы диссоциации:

$$K_{\text{д1}} = \frac{[\text{FeOH}^+][\text{OH}^-]}{[\text{Fe}(\text{OH})_2]}; \quad (3.32)$$

$$K_{\text{д2}} = \frac{[\text{Fe}^{2+}][\text{OH}^-]}{[\text{FeOH}^+]}. \quad (3.33)$$

При ступенчатой диссоциации веществ распад по следующей ступени всегда происходит в меньшей степени, чем по предыдущей:

$$K_{\text{д1}} > K_{\text{д2}} > K_{\text{д3}} > \dots$$

Это объясняется тем, что энергия, которую нужно затратить для отрыва иона, минимальна при его отрыве от нейтральной молекулы и становится больше при диссоциации по каждой следующей ступени.

3.3.4. Закон разбавления Оствальда

Константа диссоциации K не зависит от концентрации раствора, в отличие от степени диссоциации α . Это позволяет вывести математическую зависимость между K и α электролита в растворе с общей молярной концентрацией C . Если учесть, что α – это доля молекул, распавшихся на 2 иона, то концентрация каждого из ионов будет $\alpha \cdot C$, а концентрация недиссоциированных молекул – $C(1 - \alpha)$. Тогда уравнение константы диссоциации примет вид:

$$K = \frac{(\alpha C)^2}{C(1 - \alpha)}; \quad \text{или} \quad K = \frac{\alpha^2}{1 - \alpha} C. \quad (3.34)$$

Последнее уравнение выражает закон разбавления Оствальда. Для очень слабых электролитов ($\alpha \ll 1$) уравнение принимает вид:

$$K = \alpha^2 C \quad \text{или} \quad \alpha = \sqrt{\frac{K}{C}}. \quad (3.35)$$

Поскольку K не зависит от концентрации, то с разбавлением раствора, то есть с уменьшением концентрации степень диссоциации слабого электролита увеличивается.

Вопросы для самоконтроля по теме «Вода. Растворы»:

1. Что называется раствором?
2. Что такое концентрация?
3. Какая концентрация называется массовой долей?
4. Чему равна молярная доля растворенного вещества?
5. Какая концентрация называется молярной, и каковы единицы ее измерения?
6. Что показывает молярная концентрация эквивалента вещества, и каковы единицы ее измерения?
7. Какая концентрация называется моляльной?
8. Какие существуют теории растворения?
9. Какое положение в сольватной теории Д. И. Менделеева является основным?
10. Из каких этапов складывается процесс растворения?

11. Как изменяются энтальпия и энтропия при разрушении связей между частицами растворяемого вещества?

12. Что происходит с энтальпией и энтропией при образовании сольватов (гидратов)?

13. Что называется осмосом, и где он проявляется?

14. Что такое осмотическое давление?

15. Что является основной причиной осмотического давления раствора?

16. Как формулируется закон Вант-Гоффа?

17. Где больше давление насыщенного пара: над растворителем или над раствором?

18. Что является причиной изменения величины давления насыщенного пара над раствором?

19. Как формулируется первый закон Рауля?

20. Почему раствор закипает при большей температуре и замерзает при меньшей, чем чистый растворитель?

21. Каков физический смысл криоскопической и эбуллиоскопической постоянных?

22. Как формулируется второй закон Рауля?

23. Какое практическое значение имеют законы Вант-Гоффа и Рауля?

24. Что называется электролитической диссоциацией?

25. Что такое неэлектролит и электролит?

26. Какие вещества являются потенциальными электролитами?

27. Какие причины электролитической диссоциации?

28. Почему в законы Вант-Гоффа и Рауля вводят изотонический коэффициент?

29. Как отличить сильный и слабый электролиты?

30. Каким соотношением связаны между собой степень диссоциации и изотонический коэффициент?

31. Как диссоциируют слабые электролиты?

32. Что характеризует константа диссоциации?

33. Как связаны между собой степень и константа диссоциации слабого электролита?

34. Почему для сильного электролита степень диссоциации называется кажущейся?

3.4. Гидролиз солей. Лабораторная работа № 2

Цели работы:

- 1) закрепить теоретические знания по химизму гидролиза;
- 2) выработать навыки определения реакции среды (рН) экспресс-методом с помощью универсальной индикаторной бумаги и с помощью рН-метра (потенциометра).

Контрольные вопросы:

1. Что называют ионным произведением воды, чему оно равно и от чего зависит?
2. Какой показатель характеризует количественно реакцию среды? Что такое рН?
3. Что называют процессом гидролиза солей?
4. Какие соли подвергаются гидролизу?
5. В каких случаях наблюдается ступенчатый гидролиз? Как он протекает?
6. Каков характер среды при гидролизе по катиону?
7. Какая реакция среды создается в растворе при гидролизе по аниону?
8. Что определяет реакцию среды при гидролизе солей, образованных слабым гидроксидом и слабой кислотой?
9. Как практически можно определить реакцию среды в результате гидролиза соли?

Теоретическая часть

Гидролиз соли – процесс обменного взаимодействия соли с водой, приводящий к образованию слабого электролита и изменению реакции среды (рН).

Чистая вода очень плохо проводит электрический ток, но все же обладает измеримой электрической проводимостью, которая объясняется очень слабой самодиссоциацией воды на ионы водорода и гидроксид-ионы:



По величине электрической проводимости чистой воды вычислены концентрации ионов водорода и гидроксид-ионов в воде. При 25 °С их равновесные молярные концентрации ($[\text{H}^+] = [\text{OH}^-]$) равны и составляют 10^{-7} моль/л. Для воды и разбавленных водных растворов при постоянной температуре произведение молярных концентраций

ионов водорода и гидроксид-ионов есть величина постоянная, которая называется ионным произведением воды:

$$K_{\text{в}} = [\text{H}^+] \cdot [\text{OH}^-] = 10^{-14} \text{ (моль/л)}^2. \quad (3.36)$$

Раствор, в котором концентрации ионов водорода и гидроксид-ионов равны ($[\text{H}^+] = [\text{OH}^-] = 10^{-7}$ моль/л), называются нейтральными. Кислые растворы имеют концентрацию ионов водорода больше, чем гидроксид-ионов ($[\text{H}^+] > 10^{-7}$ моль/л). В щелочных растворах больше концентрация гидроксид-ионов ($[\text{OH}^-] > 10^{-7}$ моль/л). Кислотность или щелочность разбавленных водных растворов выражают величиной водородного показателя (рН):

$$\text{pH} = -\lg[\text{H}^+]. \quad (3.37)$$

В зависимости от силы кислоты и основания, образуемые ими соли делят на 4 типа. Соль образована:

- а) сильной кислотой и сильным основанием;
- б) сильной кислотой и слабым основанием;
- в) слабой кислотой и сильным основанием;
- г) слабой кислотой и слабым основанием.

Соли, образованные катионом сильного основания и анионом сильной кислоты, гидролизу не подвергаются. Равновесие диссоциации воды не нарушается, и среда таких солей остается нейтральной (рН = 7).

Гидролиз соли, образованной сильной кислотой и слабым основанием. Например, гидролизу подвергается сульфат меди (II) – соль вана сильной кислотой H_2SO_4 и слабым основанием $\text{Cu}(\text{OH})_2$.

Диссоциация молекулы электролита на ионы протекает по уравнению:



Уравнение гидролиза по катиону (I степень, если слабое основание двух- и более кислотное) запишется в виде:

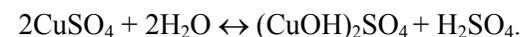
- а) сокращенного ионно-молекулярного:



- б) полного ионно-молекулярного уравнения:



- в) полного молекулярного уравнения



Гидролиз по катиону приводит к связыванию гидроксид-ионов воды и накоплению ионов водорода, образуя кислую среду ($\text{pH} < 7$).

Гидролиз соли, образованной слабой кислотой и сильным основанием. Например, сульфит калия – соль образована сильным основанием KOH и слабой двухосновной кислотой H_2SO_3 . Диссоциация молекулы электролита на ионы протекает по уравнению:

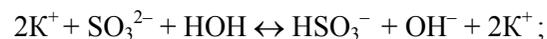


Уравнение гидролиза по аниону (I степень, если слабая кислота двух- и более основная) запишется в виде:

а) сокращенного ионно-молекулярного:



б) полного ионно-молекулярного:



в) полного молекулярного:



Гидролиз по аниону приводит к связыванию ионов водорода воды и накоплению гидроксид-ионов, создавая щелочную среду ($\text{pH} > 7$).

Гидролиз соли, образованной слабой кислотой и слабым основанием. Например, сульфит меди (II): соль образована слабым двухкислотным основанием $\text{Cu}(\text{OH})_2$ и слабой двухосновной кислотой H_2SO_3 . Диссоциация молекулы электролита на ионы протекает по уравнению:



Уравнение гидролиза по аниону и по катиону запишется в виде (I степень):

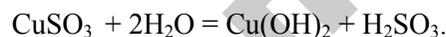
а) полного ионно-молекулярного уравнения по I степени:



по II степени:



б) суммарного молекулярного уравнения:



pH среды определяется относительной силой кислоты и гидроксида по величине константы диссоциации:

$$K_{d2}(\text{H}_2\text{SO}_3) = 6 \cdot 10^{-8} < K_{d2}(\text{Cu}(\text{OH})_2) = 3,4 \cdot 10^{-7},$$

следовательно, среда будет слабо щелочной ($\text{pH} > 7$).

Знания процессов, протекающих при гидролизе солей, необходимы инженеру сельскохозяйственного профиля в его практической деятельности. Например, при внесении минеральных удобрений в почву может измениться и ее кислотность, которая оказывает большое влияние на развитие растений и почвенных микроорганизмов, на скорость и направленность химических и биохимических процессов в ней.

Установлена связь между урожаем и концентрацией ионов водорода в почве. Картофель дает хороший урожай при $\text{pH} = 5,0 \div 5,5$, для овса оптимально $\text{pH} = 5,3 \div 5,8$, а при $\text{pH} = 4,3$ он гибнет. Из кислых почв растения легко поглощают радиоактивный цезий-137 (^{137}Cs) и другие радионуклиды. Реакция среды имеет большое значение для нормальной жизнедеятельности живых организмов, в электролитических процессах, при коррозии металлов и т. п.

Экспериментальная часть

Опыт 1. Определение реакции среды в результате гидролиза солей: а) хлорида алюминия; б) карбоната натрия

Выполнение опыта

Каплю испытуемого 0,1 М раствора нанести на универсальную индикаторную бумагу. Полученную окраску сравнить со шкалой цветов и установить величину pH .

Наблюдения и выводы:

1. Результаты исследований занести в табл. 15:

Таблица 15

Показания исследуемых растворов

Раствор соли	Молярная концентрация, С, моль/л	Цвет универсальной индикаторной бумаги	Величина pH	Концентрация, моль/л	
				$[\text{H}^+]$	$[\text{OH}^-]$
AlCl_3	0,1				
Na_2CO_3	0,1				

2. Написать молекулярные и ионно-молекулярные (полное и сокращенное) уравнения реакций гидролиза данных солей по I степени.

3. Назвать полученные при гидролизе (по I степени) вещества.

Опыт 2. Совместный гидролиз двух солей

Выполнение опыта

В пробирку влить 6–8 капель 0,1 М раствора карбоната натрия, добавить столько же 0,1 М раствора хлорида алюминия.

Наблюдения и выводы:

1. Отметить выделение пузырьков газа и выпадение осадка.
2. Написать ионные и молекулярные уравнения совместного гидролиза.
3. Что происходит при растворении в воде солей, образованных слабым основанием и слабой кислотой?
4. Почему в таблице растворимостей напротив солей, образованных слабым основанием и слабой кислотой, стоит прочерк?
5. Определить реакцию среды, используя константы диссоциации образовавшихся слабых электролитов:

$$K_{д2}(\text{H}_2\text{CO}_3) = 4,7 \cdot 10^{-11}; K_{д3}(\text{Al}(\text{OH})_3) = 1,4 \cdot 10^{-9}.$$

Опыт 3. Определить реакцию среды (рН) в растворах солей: NH_4NO_3 , Na_3PO_4 , KCl , являющихся удобрениями, с помощью рН-метра

Выполнение опыта

В стакан емкостью 50 см³ налить 40 см³ 0,1 М раствора нитрата аммония NH_4NO_3 . Перед определением рН электроды промыть несколько раз дистиллированной водой.

Определить по шкале ориентировочное значение рН раствора, а затем перейти на более чувствительный диапазон измерений.

Рассмотрите схему установки (рис. 24) для потенциометрического измерения рН растворов.

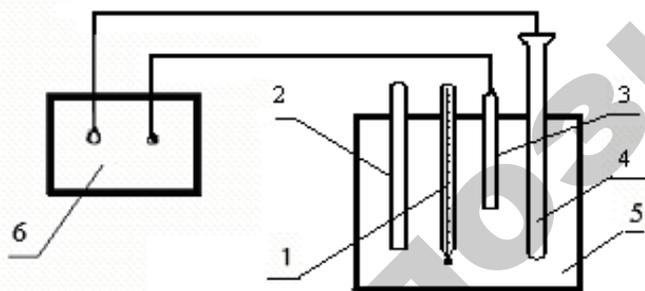


Рис. 24. Схема установки для потенциометрического определения рН растворов: 1 – термометр; 2 – палочка для перемешивания раствора; 3 – стеклянный электрод; 4 – хлорсеребряный электрод; 5 – стакан с раствором соли; 6 – рН-метр

Определить таким же способом рН 0,1 М растворов фосфата натрия Na_3PO_4 и хлорида калия KCl .

Наблюдения и выводы:

1. Записать результаты значений рН для исследуемых растворов (оформить в виде таблицы) и сделать вывод о характере реакции среды в растворах данных солей.
2. Написать молекулярные и ионно-молекулярные реакции гидролиза данных солей по I ступени. Назвать полученные при гидролизе вещества.
3. Рассчитать абсолютную и относительную ошибки, используя рассчитанные и экспериментально измеренные значения рН.
5. Какую из данных солей можно вносить для нейтрализации кислой почвы?

Тестовые задания для контроля знаний по теме «Вода. Растворы»:

1. рН почвы при внесении удобрения NH_4NO_3 (аммиачная селитра) станет:
 - 1) меньше 7 (кислая среда);
 - 2) равен 7 (нейтральная среда);
 - 3) больше 7 (щелочная среда).
2. рН раствора, имеющего $[\text{H}^+] = 10^{-3}$ моль/л, равен:
 - 1) 10;
 - 2) 3;
 - 3) –3.
3. Гидролиз соли K_3PO_4 происходит:
 - 1) по катиону;
 - 2) аниону;
 - 3) катиону и аниону.
4. Изменение температуры замерзания растворителя характеризует константа:
 - 1) криоскопическая;
 - 2) эбуллиоскопическая;
 - 3) равновесия.

5. Изменение температуры кипения раствора прямо пропорционально концентрации:

- 1) молярной;
- 2) молярной доле;
- 3) моляльности.

6. Одномолярный водный раствор ($C_m = 1$ моль/кг) неэлектролита закипает при °C:

- 1) 101,86;
- 2) 100,52;
- 3) 101,00.

7. Молярная концентрация эквивалента (C_3 , моль/л) серной кислоты, в 1 л которого содержится 98 г H_2SO_4 , равна:

- 1) 0,5;
- 2) 1,0;
- 3) 2,0.

8. Одномолярный ($C = 1$ моль/л) раствор гидроксида натрия содержит граммов NaOH в 1 л раствора:

- 1) 40;
- 2) 4,0;
- 3) 0,4.

9. При диссоциации соли K_2SO_4 образуется ионов:

- 1) 2;
- 2) 3;
- 3) 7.

10. Сильным электролитом является:

- 1) H_2CO_3 ;
- 2) HNO_2 ;
- 3) HNO_3 .

11. Второй закон Рауля для растворов электролитов:

- 1) $P = C R T$;
- 2) $\Delta t_{\text{зам}} = i K_T C_m$;
- 3) $\Delta t_{\text{кип}} = \varepsilon_T C_m$.

4. ОСНОВЫ ЭЛЕКТРОХИМИИ

4.1. Окислительно-восстановительные реакции.

Лабораторная работа № 3

Цели работы:

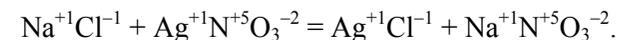
- 1) привить навыки составления окислительно-восстановительных реакций, используя метод электронного баланса;
- 2) сформировать четкое представление о процессах окисления и восстановления, об окислителе и восстановителе.

Контрольные вопросы:

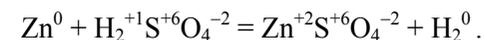
1. Какие реакции называются окислительно-восстановительными (ОВР)?
2. Что называется степенью окисления?
3. Какие элементы имеют постоянную степень окисления?
4. В чем заключается сущность процессов окисления и восстановления?
5. Какие типы ОВР бывают, и что для них характерно?
5. Какие вещества называются окислителями, а какие – восстановителями?
6. Какие типы ОВР бывают, и что для них характерно?
7. Может ли одно и то же вещество быть окислителем и восстановителем?
8. Какова роль ОВР?

Теоретическая часть

При классификации химических реакций часто используют понятие «степень окисления» и различают два типа химических реакций. Одни протекают без изменения степени окисления элементов, например:



Другие реакции сопровождаются изменением степени окисления элементов, например:



Окислительно-восстановительными реакциями (ОВР) называют процессы, которые сопровождаются изменением степеней окисления атомов или ионов. Степень окисления – условный заряд

атома в соединении, вычисленный из предположения, что все связи в соединении носят ионный характер. Иными словами: степень окисления – это условный заряд, который приобрел бы атом элемента, если предположить, что он принял или отдал то или иное число электронов. Изменение степени окисления происходит вследствие перехода электронов от одних атомов или ионов к другим.

Есть элементы, имеющие постоянную степень окисления:

- 1) +1 – металлы I А группы (щелочные);
 - 2) +2 – металлы II А группы (щелочно-земельные);
 - 3) +3 – элементы III А группы;
 - 4) +1 – водород (в гидридах металлов –1: Na^+H^-);
 - 5) 1 – фтор (H^+F^-);
 - 6) 2 – кислород O^{-2} (в пероксидах: H_2^+O_2^- ; в оксиде фтора: $\text{F}_2^-\text{O}^{+2}$).
- Степени окисления простых веществ равны 0.

Остальные степени окисления элементов в соединениях рассчитываются на основании условия электронейтральности молекул. Например, рассчитать степени окисления в серной кислоте H_2SO_4 . Расставляем над элементами известные степени окисления, степень окисления неизвестного обозначаем через x : $\text{H}_2^{+1}\text{S}^x\text{O}_4^{-2}$. Исходя из правила, что сумма всех степеней окисления в соединении должна быть равна нулю, рассчитываем неизвестную степень окисления: $2(+1) + x + 4(-2) = 0$, $x = +6$. Расставляем все степени окисления элементов в соединении $\text{H}_2^{+1}\text{S}^{+6}\text{O}_4^{-2}$.

Окислитель – вещество, атомы которого принимают электроны, восстановитель – вещество, атомы которого отдают электроны. Окисление – процесс отдачи электронов. Восстановление – процесс присоединения электронов. Для определения коэффициентов в ОВР существует несколько способов. Одним из них является метод электронного баланса. Сущность данного метода в следующем: общее количество электронов, отданных восстановителем, должно быть равно общему количеству электронов, принятых окислителем.

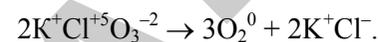
Различают следующие типы окислительно-восстановительных реакций:

- межмолекулярные,
- внутримолекулярные,
- самоокисления-самовосстановления (диспропорционирования).

Межмолекулярными называются реакции, в которых окислитель и восстановитель входят в состав различных молекул:



Внутримолекулярные окислительно-восстановительные реакции – это реакции, в которых и окислитель, и восстановитель, являясь различными элементами, входят в состав одной молекулы:



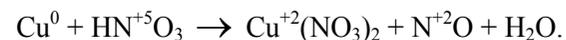
Реакции самоокисления-самовосстановления (диспропорционирования) – реакции, в которых и окислитель, и восстановитель являются атомами одного и того же элемента в одной и той же молекуле:



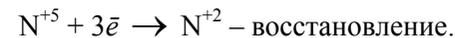
Окисление-восстановление – единый взаимосвязанный процесс, поскольку теряемые восстановителем электроны сейчас же присоединяются к окислителю. Поэтому для определения коэффициентов в окислительно-восстановительных реакциях надо установить такое соотношение между числом молекул окислителя и восстановителя, при котором количество электронов, теряемых восстановителем, равно количеству электронов, принимаемых окислителем. Для установления такого соотношения и составления уравнений окислительно-восстановительных реакций используют метод электронных уравнений и метод ионно-электронных уравнений (ионно-электронных полуреакций).

Рассмотрим правила составления уравнений по первому методу.

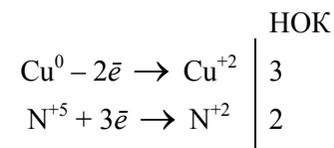
1. Составляем схему реакции и указываем атомы элементов, изменяющие степени окисления:



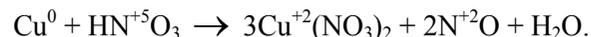
2. Составляем электронные уравнения:



3. В электронных уравнениях подбираем дополнительные множители (коэффициенты) так, чтобы число электронов, отдаваемых восстановителем (Cu), равнялось числу электронов, принимаемых окислителем (HNO_3):



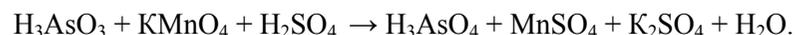
4. Переносим дополнительные множители в уравнение реакции в виде коэффициентов перед продуктами окисления и восстановления:



5. Находим остальные коэффициенты методом подбора, подсчитывая число атомов металлов, неметаллов, водорода и кислорода в левой и правой частях уравнения:

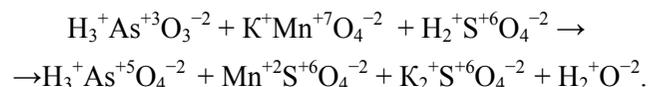


Пример. Расставить коэффициенты методом электронного баланса в уравнении:

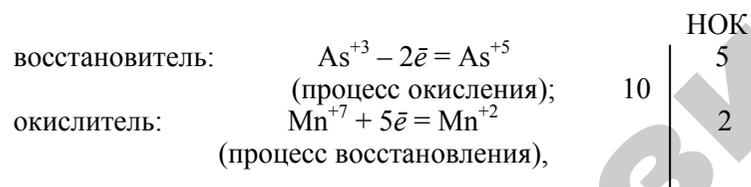


Записать процессы окисления и восстановления. Определить окислитель и восстановитель.

Решение. Напишем схему окислительно-восстановительной реакции, расставив степени окисления над всеми элементами:



Из уравнения следует, что степень окисления мышьяка до реакции была +3, а после реакции стала +5; степень окисления марганца изменилась с +7 до +2. Отражаем это изменение степеней окисления в электронных уравнениях:



исходя из того, что окислитель принимает электроны, а восстановитель их отдает.

Общее число электронов, отданных восстановителем, должно быть равно общему числу электронов, принятых окислителем (электронный баланс). Найдя наименьшее общее кратное (НОК) между числами 2 и 5, определяем, что молекул восстановителя должно быть 5, а молекул окислителя – 2, то есть находим соответствующие

коэффициенты в уравнении реакции перед восстановителем, окислителем и продуктами окисления и восстановления.

Уравнение будет иметь вид:



Роль ОВР трудно переоценить. Процессы превращения химической энергии в электрическую, а также обратные, вызываемые протеканием электрического тока через растворы или расплавы электролитов (проводники второго рода), являются ОВР. Окислительно-восстановительные процессы наблюдаются: в гальванических, топливных элементах, аккумуляторах; в гальванопластике и гальваностегии; при электрохимических методах обработки металлов (ЭХО); коррозии металлов; в ряде биологических процессов (дыхание животных и человека, усвоение углекислого газа и выделение кислорода растениями); обмене веществ; при горении топлива; в получении и рафинировании металлов; в синтезе важнейших химических продуктов.

Экспериментальная часть

Опыт 1. Окислительные свойства перманганата калия KMnO_4

Перманганат калия KMnO_4 (ион MnO_4^-) является сильным окислителем; окисляя другие вещества, он восстанавливается (табл. 16):

Таблица 16

Изменение степеней окисления иона Mn^{+2} в различных средах

Соединение	Степень окисления	Среда	Продукты восстановления	
			Степень окисления	Соединение
KMnO_4	Mn^{+7}	Кислая	Mn^{+2}	Mn^{+2}A^- (бесцв.)
KMnO_4	Mn^{+7}	Щелочная	Mn^{+6}	K_2MnO_4 (зел. цв.)
KMnO_4	Mn^{+7}	Нейтральная	Mn^{+4}	MnO_2 (бур. цв.)

Выполнение опыта

В три пробирки налить 3–4 см³ 0,5 н. раствора перманганата калия KMnO_4 .

В одну пробирку добавить 2–3 см³ 2 н. раствора серной кислоты H₂SO₄, во вторую – такое же количество 2 н. раствора гидроксида калия KOH, в третью – столько же воды. Затем в каждую пробирку добавить несколько кристалликов сульфита натрия Na₂SO₃.

Наблюдения и выводы:

Через несколько секунд отметить изменения, произошедшие в каждой пробирке.

1. Написать молекулярные реакции, используя данные таблицы.

2. Для каждой реакции составить электронные уравнения (метод электронного баланса) и расставить коэффициенты в уравнениях реакций.

3. Указать: окислитель и восстановитель, процесс окисления и восстановления.

Опыт 2. Окислительно-восстановительные свойства азотистой кислоты и ее солей

Ряд химических веществ, в зависимости от того, с чем они реагируют, проявляют либо окислительные, либо восстановительные свойства. Таким веществом является азотистая кислота HNO₂ и ее соли, например, NaNO₂ – нитрит натрия.

Выполнение опыта

В первую пробирку влить 10–20 капель 0,1 н. раствора нитрита натрия, подкислить его 0,2 н. раствором серной кислоты – H₂SO₄ (2–3 капли) и добавить 5–6 капель 0,1 н. раствора иодида калия – KI. Во вторую пробирку влить 5–6 капель перманганата калия – KMnO₄, подкислить его 0,2 н. раствором серной кислоты (2–3 капли) и добавить 10–20 капель 0,1 н. раствора нитрита натрия.

Наблюдения и выводы:

В первой пробирке наблюдать выделение свободного йода (изменение окраски).

1. Написать уравнение реакции в молекулярной форме, учитывая, что восстановление нитрита натрия происходит до NO.

2. Расставить коэффициенты, используя метод электронного баланса (составив электронные уравнения).

3. Сделать вывод: окислителем или восстановителем является нитрит натрия.

Во второй пробирке наблюдать обесцвечивание перманганата калия (см. таблицу 16).

4. Написать молекулярное уравнение ОВР.

5. Составить электронные уравнения (метод электронного баланса).

6. Расставить коэффициенты в уравнении реакции.

7. Сделать вывод: окислителем или восстановителем является нитрит натрия?

8. Почему нитрит натрия способен быть окислителем и восстановителем?

Опыт 3. Окислительные свойства бихромата калия

Бихромат калия – K₂Cr₂O₇ является сильным окислителем. В соединении с серной кислотой он носит название хромовой смеси. В кислой среде хром (VI) восстанавливается до катионов Cr³⁺.

Выполнение опыта

В пробирку влить 5–6 капель 0,5 н. раствора бихромата калия, подкислить его 0,2 н. раствором серной кислоты (2–3 капли) и добавить 10–20 капель 0,1 н. раствора нитрита натрия. Полученную смесь слабо нагреть (соблюдать правила предосторожности).

Наблюдения и выводы:

Наблюдать изменение окраски раствора.

1. Написать уравнение реакции в молекулярном виде.

2. Составить электронные уравнения (метод электронного баланса).

3. Расставить коэффициенты в молекулярном уравнении реакции.

4. Указать: окислитель и восстановитель, процесс окисления и восстановления.

4.2. Электродные потенциалы, электродвижущие силы.

Химические источники тока

4.2.1. Возникновение электродного потенциала

Электрохимия – раздел химии, изучающий взаимосвязь химических и электрических процессов. Современная электрохимия развивается в нескольких направлениях:

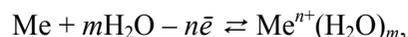
- изучение процессов, связанных с превращением энергии, выделяемой при самопроизвольных химических процессах, в электрическую энергию (электрохимические системы – гальванические элементы);
- изучение коррозионных процессов и разработка эффективных методов защиты металлов от коррозии;

– изучение химических превращений веществ под действием электрического тока (электролиз – выделение и очистка металлов, нанесение металлических покрытий).

Основные химические свойства металлов проявляются в способности их атомов отдавать свои валентные электроны, превращаясь в положительно заряженные ионы (восстановители). Большинство химических реакций происходит в водных растворах электролитов. Восстановительная способность металлов в этих условиях определяется не только строением их атомов, но и рядом других факторов.

Если металлическую пластинку погрузить в воду или водный раствор соли данного металла, то частично положительные ионы металла, находящиеся на поверхности пластинки, под действием полярных молекул воды гидратируются, отрываются от поверхности и переходят в раствор в виде гидратированных катионов $Me^{n+}(H_2O)_m$. В результате на металлической поверхности появится некоторое избыточное количество электронов, зарядив ее отрицательно. Одновременно реализуется и обратный процесс – гидратированные ионы металла, находящиеся в растворе, отбирая у металлической пластинки электроны, образуют атомы металла, которые становятся частью кристаллической решетки. Этот процесс приводит к дефициту электронов на поверхности пластинки и возникновению на ней положительного заряда.

Таким образом, между процессами на металлической пластинке и в растворе устанавливается состояние равновесия:



где $Me^{n+}(H_2O)_m$ – гидратированный катион металла, присоединивший m молекул воды (в растворе);

n – валентность образовавшегося катиона;

$n\bar{e}$ – электроны (в кристалле металла).

В зависимости от того, какой из двух рассматриваемых процессов преобладает, поверхность металла приобретает тот или иной знак и величину электрического заряда относительно прилегающего слоя раствора. Это приводит к тому, что раствор вблизи поверхности приобретает заряд, противоположный по знаку заряду металла – образуется двойной электрический слой. В этой ситуации на границе между металлом и раствором устанавливается определенная разность потенциалов, называемая электродным потенциалом. Величина и знак этого заряда для разных металлов зависят от их способности к отдаче электронов (восстановительной активности), а также от способности катионов этих металлов гидратироваться.

Если металл является активным восстановителем (легко теряет электроны), то часть атомов оставляет свои электроны на поверхности металла и в виде гидратированных катионов переходит в раствор. В результате этого процесса металлическая поверхность заряжается отрицательно, а катионы металла притягиваются к ней, и поэтому приповерхностный слой раствора заряжается положительно ($V_1 > V_2$).

Возникновение такого электродного потенциала показано на примере активного металла – марганцевой пластинки, опущенной в воду (рис. 24).

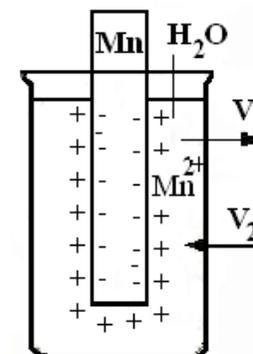


Рис. 24. Пример возникновения электродного потенциала для активного металла:

V_1 – скорость перехода гидратированных катионов металла в раствор;

V_2 – скорость возврата катионов из раствора в металл

Если металл является слабым восстановителем, то его катионы в растворе являются сильными окислителями. Некоторая часть этих катионов подходит к поверхности металлической пластинки и присоединяет имеющиеся на ней свободные электроны (восстанавливается). В результате пластинка металла заряжается положительно и притягивает к себе отрицательно заряженные анионы раствора, значит, приповерхностный слой раствора заряжается отрицательно ($V_1 < V_2$).

Итак, активные металлы в растворах своих солей заряжаются отрицательно, малоактивные – положительно, а разность потенциалов на границе металл–раствор называется электродным потенциалом ϕ .

Методов прямого измерения абсолютной величины электродных потенциалов не существует, поэтому определяют обычно *разность потенциалов* между двумя электродами. Для того, чтобы получить численное значение ϕ для различных металлических электродов и иметь возможность сравнивать их, один из электродов выбирают в качестве эталона и по отношению к его потенциалу измеряют ϕ всех металлов. Таким эталонным электродным потенциалом принимается потенциал газового водородного электрода. Его устройство показано на рис. 25.

Чтобы получить потенциалы для различных металлических электродов, пользуются стандартными, или нормальными, электродными потенциалами, обозначая их ϕ^0 . Это электродные потенциалы, измеренные при стандартных условиях: концентрации ионов металла (точнее – их активности) 1 моль/л и температуре 25 °С (298 К).

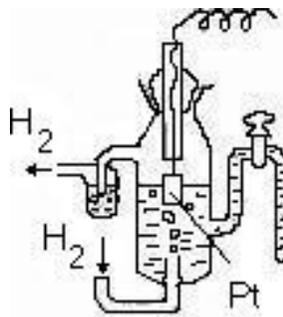


Рис. 25. Стандартный водородный электрод

Принцип действия стандартного водородного электрода сводится к следующему. В сосуд, заполненный H_2SO_4 с активностью $[H^+] = 1$ моль/л, опускают губчатую платиновую пластинку, имеющую высокоразвитую поверхность, чем достигается увеличение контакта металла с водородом, постоянно пропускаемым через сосуд. Газообразный водород, растворяясь в платине, частично диссоциирует на атомы в результате каталитического процесса, и в поверхностном слое такого электрода устанавливается равновесие:



На границе электрод–раствор существует равновесие:



Величина стандартного потенциала водородного электрода $\phi^0_{2H^+/2H}$ условно принимается за 0. Обозначение водородного электрода: $H_2, Pt/H^+$.

Если пластинку металла, погруженную в раствор его соли с активностью ионов, равной единице, соединить со стандартным водородным электродом, то разность потенциалов (ЭДС или $\Delta\phi^0$) между стандартным водородным электродом и пластинкой металла, которую измеряют при стандартных условиях, соответствует величине стандартного электродного потенциала металла ϕ^0 .

4.2.2. Электрохимический ряд напряжений металлов и следствия из него

Располагая металлы в порядке возрастания алгебраической величины их стандартных электродных потенциалов ϕ^0 , получают электрохимический ряд напряжений металлов или, точнее, ряд стандартных электродных потенциалов металлов.

Электрохимический ряд напряжений – ряд металлов, последовательно расположенных в порядке возрастания алгебраической величины их стандартных электродных потенциалов ϕ^0 .

Ряд стандартных электродных потенциалов характеризует химические свойства (восстановительные – атомов и окислительные – ионов) металлов (табл. 17). Он используется: 1) для описания общих свойств металлов; 2) для определения последовательности разряда ионов при электролизе.

Таблица 17

Ряд напряжений металлов

Электрод	Электродная реакция	ϕ^0, V
Li^+/Li	$Li^+ + \bar{e} = Li$	-3,045
K^+/K	$K^+ + \bar{e} = K$	-2,925
Cs^+/Cs	$Cs^+ + \bar{e} = Cs$	-2,923
Ca^{2+}/Ca	$Ca^{2+} + 2\bar{e} = Ca$	-2,866
Na^+/Na	$Na^+ + \bar{e} = Na$	-2,714
Mg^{2+}/Mg	$Mg^{2+} + 2\bar{e} = Mg$	-2,363
Al^{3+}/Al	$Al^{3+} + 3\bar{e} = Al$	-1,662

Окончание табл. 17

Электрод	Электродная реакция	ϕ^0 , В
Mn ²⁺ /Mn	Mn ²⁺ + 2 \bar{e} = Mn	-1,179
Zn ²⁺ /Zn	Zn ²⁺ + 2 \bar{e} = Zn	-0,763
Cr ³⁺ /Cr	Cr ³⁺ + 3 \bar{e} = Cr	-0,744
Fe ²⁺ /Fe	Fe ²⁺ + 2 \bar{e} = Fe	-0,440
Cd ²⁺ /Cd	Cd ²⁺ + 2 \bar{e} = Cd	-0,403
Co ²⁺ /Co	Co ²⁺ + 2 \bar{e} = Co	-0,277
Ni ²⁺ /Ni	Ni ²⁺ + 2 \bar{e} = Ni	-0,250
Sn ²⁺ /Sn	Sn ²⁺ + 2 \bar{e} = Sn	-0,136
2H ⁺ /2H	2H ⁺ + 2 \bar{e} = 2H	0,000
Cu ²⁺ /Cu	Cu ²⁺ + 2 \bar{e} = Cu	+0,337
Ag ⁺ /Ag	Ag ⁺ + \bar{e} = Ag	+0,799
Au ³⁺ /Au	Au ³⁺ + 3 \bar{e} = Au	+1,498

Из электрохимического ряда напряжений металлов вытекает несколько следствий:

1. Чем меньше значение ϕ^0 , тем металл легче окисляется (отдает электроны) и тем труднее он восстанавливается (присоединяет электроны) из растворов своих солей.

2. Металлы, имеющие меньшее значение потенциала, чем водород, способны вытеснить (восстанавливать) его из разбавленных растворов кислот.

3. Каждый металл способен вытеснить из растворов солей те металлы, которые в ряду напряжений металлов стоят правее.

4. Самопроизвольно могут протекать те реакции, в которых восстановитель имеет меньшее значение потенциала, чем окислитель.

4.2.3. Теория гальванических элементов

Гальванический элемент (ГЭ) – это устройство, в котором энергия окислительно-восстановительной реакции преобразуется в электрическую энергию.

ГЭ является невозобновляемым источником электрического тока, образующимся при погружении двух металлов в электролиты. Источником электрической энергии в ГЭ являются электродные потенциалы между каждым электродом и электролитом.

Действие большинства ГЭ основано на реакциях вытеснения одних металлов из растворов их солей другими, более активными металлами. Примером может служить медно-цинковый гальванический элемент, состоящий из цинкового и медного электродов, погруженных в раствор сульфатов соответствующих металлов с концентрацией 1 моль/л (рис. 26).

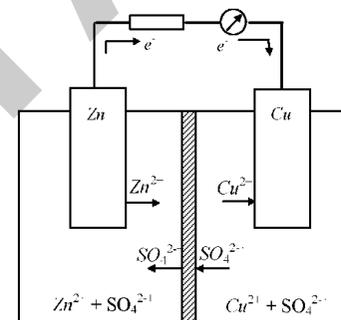


Рис. 26. Медно-цинковый гальванический элемент

Цинковая пластинка (более активный металл) заряжается отрицательно, а медная – положительно. Если их соединить металлическим проводником (проводником первого рода), по нему пойдет электрический ток (направленный поток электронов) от цинка к меди. Это – внешняя цепь.

Основные химические процессы, приводящие к возникновению электрического тока, протекают во внутренней цепи, ограниченной растворами электролитов (проводниками второго рода). Цинковая пластинка во внутренней цепи является анодом – электродом, на котором происходит окисление. Медная пластинка является во внутренней цепи катодом – электродом, на котором происходит восстановление.

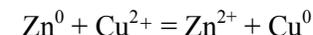
Рассмотрим электрохимические процессы, протекающие во внутренней цепи:

(на аноде) А: $Zn^0 - 2\bar{e} = Zn^{2+}$ (анодное окисление; восстановитель),

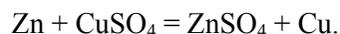
(на катоде) К: $Cu^{2+} + 2\bar{e} = Cu^0$ (катодное восстановление; окислитель).

(Далее в тексте обозначаются: А – анод, К – катод.)

Сложив уравнения анодного и катодного процессов, получим следующее суммарное уравнение в ионно-молекулярном виде:



или в молекулярном виде:



Уменьшение отрицательного заряда на цинковой пластинке по мере перехода электронов во внешней цепи от Zn к Cu вызывает дальнейшее растворение Zn, а частичная нейтрализация положительного заряда на медной пластинке – к дальнейшему осаждению меди из раствора на этой пластинке. Через некоторое время может наступить состояние концентрационной поляризации (в одном сосуде имеется избыток положительных ионов цинка (Zn^{2+}), а в другом – отрицательных сульфат-ионов (SO_4^{2-})), приводящее сначала к уменьшению ЭДС элемента, а затем и к полному прекращению анодного и катодного процессов. Чтобы вернуть систему в рабочее состояние, устранить концентрационную поляризацию, сосуды соединяют пористой перегородкой (или U-образной трубкой, заполненной раствором электролита, например, KCl, K_2SO_4).

Сульфат-ионы проникают через пористую перегородку (или трубку) в цинковый полуэлемент и связывают избыток ионов цинка. Процессы внутренней цепи возобновляются.

Следует твердо усвоить, что более активный металл (с меньшим значением электродного потенциала) во внутренней цепи всегда является анодом.

Существует условная запись гальванической цепи (электрохимическая схема ГЭ), в которой обозначаются электроды и электролит, а также катод и анод внешней цепи. Для рассмотренного цинково-медного ГЭ она имеет следующий вид:



ЭДС ($\Delta\varphi^\circ$) любого гальванического элемента – разность стандартных электродных потенциалов катода и анода в разомкнутом ГЭ, когда они погружены в одномолярные растворы их солей:

$$\Delta\varphi^\circ = \varphi^\circ_{\text{катода}} - \varphi^\circ_{\text{анода}}. \quad (4.1)$$

Величина ЭДС всегда положительна. Так, ЭДС цинково-медного элемента, в котором эти металлы погружены в одномолярные ($C = 1 \text{ M}$) растворы их солей, равна разности между стандартными потенциалами меди и цинка по формуле (4.1), то есть

$$\Delta\varphi^\circ = \varphi^\circ_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}} - \varphi^\circ_{\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}} = 0,34 - (-0,76) = 1,1 \text{ В}.$$

4.2.4. Уравнение Нернста

Если электроды погружены в растворы солей разной концентрации, отличной от стандартной (1 моль/л или 1 M), то такие гальванические элементы называются концентрационными.

Величина электродного потенциала (φ) рассчитывается по формуле Нернста:

$$\varphi = \varphi^\circ + \frac{0,059}{n} \lg[\text{Me}^{n+}], \quad (4.2)$$

где φ – потенциал металла при данной концентрации ионов, В;

φ° – стандартный электродный потенциал металла, В;

n – заряд иона металла;

$[\text{Me}^{n+}]$ – активная концентрация гидратированных ионов металла в растворе, моль/л.

4.2.5. Связь ЭДС ГЭ со стандартным изменением энергии Гиббса ОВР

Существует зависимость между ЭДС ГЭ ($\Delta\varphi^\circ$) и изменением свободной энергии Гиббса (ΔG°):

$$\Delta G^\circ = -n\Delta\varphi^\circ F, \text{ кДж}, \quad (4.3)$$

где n – число электронов, принимающих участие в окислительно-восстановительном процессе (наименьшее общее кратное – НОК);

$\Delta\varphi^\circ$ – ЭДС ГЭ, В;

F – постоянная Фарадея, равная 96 500 Кл.

Величина ΔG° указывает на направление окислительно-восстановительной реакции в ГЭ. Она может протекать самопроизвольно в выбранном направлении, если $\Delta G^\circ < 0$.

4.2.6. Топливные элементы

Топливный элемент – химический источник тока, в котором химическая энергия топлива, подаваемого по мере его расхода, непосредственно преобразуется в электрическую энергию постоянного тока.

В отличие от гальванического элемента (ГЭ), топливный элемент (ТЭ) не может работать без вспомогательных устройств. Для обеспечения непрерывной работы ТЭ необходимы различные устройства.

Система, состоящая из батареи (ТЭ соединяют в батарею для увеличения напряжения или тока) топливных элементов, устройств для подвода топлива и окислителя, вывода из элементов продуктов реакции, поддержания и регулирования температуры и других вспомогательных устройств (например, устройства для обработки топлива и окислителя), называется электрохимическим генератором (ЭХГ).

Рассмотрим принцип работы водородно-кислородного ТЭ который состоит из анода, катода и ионного проводника.

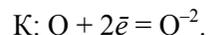
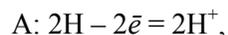
К аноду подводят топливо (восстановитель), в данном случае – водород, к катоду – окислитель, обычно, чистый кислород или кислород воздуха. Между электродами находится раствор щелочи КОН. Ионными проводниками в ТЭ могут служить водные растворы кислот, щелочей или солей.

Электрохимическая схема водородно-кислородного ТЭ:



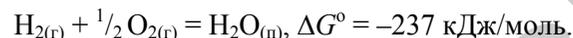
где Me – электрод – проводник I рода (электронная проводимость), играющий роль катализатора электродного процесса и токоотвода. В качестве катализаторов-электродов в ТЭ используют металлы платиновой группы, серебро, специально обработанные никель и кобальт.

Процессы, протекающие на электродах:



В растворе: $H^+ + O^{-2} = OH^-$; $OH^- + H^+ = H_2O$.

Суммарная токообразующая реакция:



Во внешней цепи происходит движение электронов от анода к катоду, а в растворе – движение ионов OH^- от катода к аноду.

Воду удаляют из топливного элемента. После очистки ее можно использовать в качестве питьевой воды, как это делается, например, в космических кораблях.

ЭДС водородно-кислородного ТЭ рассчитаем по уравнению (4.3):

$$\varphi^{\circ} = -\Delta G^{\circ} / (n F);$$

$$\varphi^{\circ} = -(-237 \text{ кДж/моль}) / (2 \cdot 96,5 \text{ кДж/(В моль)}) = 1,23 \text{ В}.$$

Преимуществами топливных элементов являются:

- 1) КПД = 60–80 % (высокий);
- 2) низкие температуры работы («холодное» горение);
- 3) отсутствие вредных отходов;
- 4) бесшумность работы;
- 5) длительность действия.

К недостаткам следует отнести:

- 1) высокую стоимость электродов;
- 2) большие значения давления и объема на единицу мощности.

Топливные элементы применяются в космической промышленности.

4.3. Коррозия металлов и сплавов.

Методы защиты металлов от коррозии

Большинство металлов в природе встречаются в виде руд, то есть в ионном состоянии – оксиды, сульфиды, карбонаты и т. д. Ионное состояние более выгодное – оно характеризуется меньшей внутренней энергией. Очевидно, чтобы получить чистый металл из руд, необходима дополнительная энергия. И наоборот, чистый металл, обладая большей внутренней энергией, в контакте со средой стремится перейти в состояние с меньшей энергией. Коррозия вызывается химической ОВР металла с веществами окружающей среды, протекающей на границе «металл – среда», в результате которой металл окисляется (разрушается). Причиной коррозии является термодинамическая неустойчивость металлов в различных средах. Все коррозионные процессы протекают самопроизвольно с уменьшением свободной энергии Гиббса ($\Delta G^{\circ} < 0$) системы. Химическая энергия реакции коррозионного разрушения металлов выделяется в виде теплоты и рассеивается в окружающем пространстве.

*Самопроизвольное разрушение металлических материалов, происходящее под химическим воздействием окружающей среды, называется коррозией (от лат. *corrodere* – разъедать).*

Вопросы, связанные с коррозией металлов и сплавов и методами защиты от нее, находят отражение в ряде общетехнических и специальных дисциплин: «Технология конструкционных материалов», «Детали машин и подъемно-транспортные машины», «Технология ремонта машин и оборудования», «Технология сельскохозяйственного машиностроения», «Тракторы и автомобили», «Топливо и горюче-смазочные материалы» и др.

4.3.1. Скорость и виды коррозии

Скорость коррозии выражают несколькими способами. Наиболее часто пользуются массовым (весовым) и глубинным показателями коррозии. Массовый показатель коррозии – уменьшение массы металла (в граммах или килограммах) за единицу времени (секунду, час, сутки, год), отнесенную к единице площади (m^2) испытуемого образца. Глубинный показатель коррозии выражается уменьшением толщины металла в единицу времени. Скорость электрохимической коррозии можно также выразить величиной тока, приходящегося на единицу площади металла (токовый показатель).

Поскольку коррозионные процессы отличаются широким пространством и разнообразием условий, в которых протекают, то они имеют условную классификацию.

Принято следующим образом классифицировать основные виды коррозии.

1. По характеру разрушения поверхности металла.

В свою очередь, по характеру разрушения поверхности металла различают сплошную (по всей поверхности металла) и местную (по отдельным ее участкам) коррозию.

Сплошная, или общая, коррозия подразделяется на равномерную (одинаковая глубина коррозии по всей поверхности), неравномерную и избирательную (разрушение одного из компонентов сплава). Наиболее опасной является неравномерная коррозия, так как она вызывает большие изменения механических свойств металлов.

Относительно большое разнообразие конкретных проявлений местной коррозии можно свести к нескольким типичным случаям: коррозия пятнами, язвенная; точечная (питтинг); межкристаллитная; подповерхностная; сквозная. Когда скорость коррозии различна на отдельных участках, могут возникнуть пятна, язвы. Если язвы имеют малое сечение, но сравнительно большую глубину, говорят о точечной коррозии (от англ. *pitted* – рябой, в оспинах). Иногда язва может распространяться вглубь и вширь под поверхностью металла. Такой вид коррозии называется подповерхностным. Он вызывает вспучивание металла и его расслоение. При межкристаллитной коррозии происходит разрушение межзеренных пограничных участков. Сквозная коррозия чаще всего наблюдается при разрушении листового металла. При одновременном воздействии химических реагентов и высоких механических напряжений наблюдается коррозионное растрескивание металла.

2. По условиям протекания процесса и виду коррозионной среды. По этим условиям коррозия делится на газовую, атмосферную, жидкостную, почвенную (в почве, грунте), биокоррозию (под действием продуктов жизнедеятельности биоорганизмов, бактерий), морскую (под действием морской воды).

3. По механизму протекания коррозионного процесса, зависящего от характера внешней среды, с которой взаимодействует металл. Различают химическую и электрохимическую коррозию.

Химическая коррозия характерна для сред, не проводящих электрический ток. При химической коррозии происходит прямое гетерогенное взаимодействие металла с компонентами окружающей среды – сухими газами-окислителями или жидкостями-неэлектролитами. Химическая коррозия в газах и парах без конденсации влаги на поверхности металла протекает обычно при высоких температурах. Такой коррозии подвергаются арматура печей, детали двигателей внутреннего сгорания, лопатки газовых турбин и т. п.

Например, сталь при температурах выше $200\text{ }^\circ\text{C}$ начинает интенсивно корродировать в присутствии многих газов: хлора, оксидов углерода, азота, серы. Медь активно взаимодействует с оксидами углерода и серы, содержащимися в атмосфере. Из цветных металлов устойчив к химической коррозии в воздушных средах никель, а его сплавы с хромом устойчивы к коррозии даже при температурах, превышающих $1000\text{ }^\circ\text{C}$.

Химическая коррозия протекает также и в растворах неэлектролитов: агрессивных органических жидкостях, таких, как сернистая нефть и т. п.

Процесс химической коррозии протекает следующим образом: после разрыва металлической связи атомы металла соединяются химической связью с атомами окислителей, отнимающих валентные электроны.

В итоге, при химической коррозии:

- процесс окисления металла и восстановления окислительного компонента среды протекает одновременно в одном акте;
- продукты взаимодействия пространственно не разделены;
- в системе не возникает электрический ток.

Электрохимическая коррозия характерна для сред, имеющих ионную проводимость (водные растворы солей, кислот, щелочей; морская вода; влажная почва; атмосфера любого влажного газа). При электрохимической коррозии процесс взаимодействия металла

с окислителем включает анодное растворение металла и катодное восстановление окислителя.

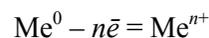
Электрохимическая коррозия протекает по двум различным механизмам и подразделяется, соответственно, на два типа:

– гальванокоррозию (по типу самопроизвольно возникающего коррозионного гальванического элемента);

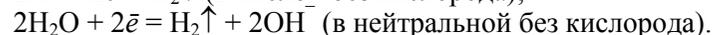
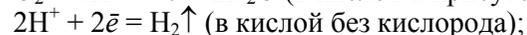
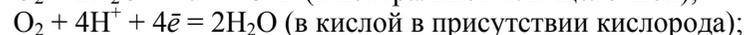
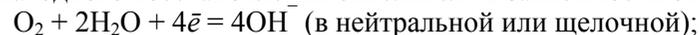
– электрокоррозию – под влиянием электрического тока от внешнего источника (например, блуждающих токов).

Важнейшими окислителями, вызывающими электрохимическую коррозию, являются кислород и ионы водорода.

Механизм электрохимической коррозии связан с возникновением и работой на поверхности металла в токопроводящей среде микрогальванических коррозионных элементов. Коррозия осуществляется в результате анодного окисления металла:



и катодного восстановления окислителя в зависимости от среды:



Коррозия с участием кислорода называется кислородной деполяризацией. Коррозия с участием только ионов водорода называется водородной деполяризацией.

Процессы окисления и восстановления разделены в пространстве и не мешают друг другу.

Основным отличием процессов электрохимической коррозии от процессов в гальваническом элементе является отсутствие внешней цепи. Электроны в процессе коррозии не выходят из корродирующего металла.

Кроме природы металла, окислителя и содержания последнего на скорость коррозии влияет природа и количество различных *примесей*, содержащихся как в самом металле, так и в коррозионной среде – в атмосфере, почве или в растворе.

Контактная коррозия. Рассмотрим коррозию цинка в контакте с железом (контактная коррозия) в растворе соляной кислоты. Поскольку, стандартный электродный потенциал цинка ($\varphi_{\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}}^0 = -0,76 \text{ В}$) меньше, чем у железа ($\varphi_{\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}}^0 = -0,44 \text{ В}$), то поверхность цинка является анодным участком, а железа – катодным.

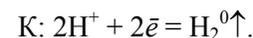
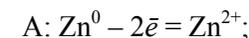
Запишем электрохимическую схему образовавшегося коррозионного гальванического элемента:



в ионной форме



и электродные процессы:

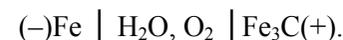


(водородная деполяризация).

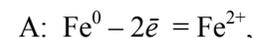
Продуктом коррозии металла в кислой среде будет соль – хлорид цинка ZnCl_2 .

Коррозия технического металла. Техническое железо содержит примеси углерода и цементита (Fe_3C) – они имеют большее значение электродного потенциала, чем железо. Коррозия технического железа в нейтральной среде (H_2O , O_2) происходит следующим образом.

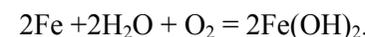
Электрохимическая схема будет иметь вид:



Электродные процессы:



Общий процесс первичной коррозии:



При коррозии протекают вторичные процессы, приводящие к образованию продуктов коррозии:

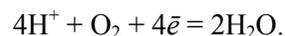


Соединение $\text{Fe}(\text{OH})_3$ теряет молекулу воды и превращается в ржавчину (продукт коррозии) – гидроксид железа (III) – $\text{FeO}(\text{OH})$.

Большое значение имеет состояние поверхности металла: скорость атмосферной коррозии резко возрастает при наличии на поверхности шероховатостей, пор, зазоров, микрощелей и других подобных мест, облегчающих конденсацию влаги.

Коррозия при неравномерной аэрации. Наблюдается в тех случаях, когда деталь или конструкция находится в растворе, но доступ растворенного кислорода к различным ее частям неодинаков. При этом те части металла, доступ кислорода к которым минимален, корродируют значительно сильнее тех частей, доступ кислорода к которым больше.

Такое неравномерное распределение коррозии объясняется следующим образом. При большом доступе кислорода интенсивно расходуются ионы водорода, и раствор несколько подщелачивается:



Металлы, и в частности железо, при подщелачивании раствора легче переходят в пассивное состояние. Пассивностью металла называется состояние его повышенной коррозионной устойчивости, вызванное торможением анодного процесса.

Пассивность в основном вызывается образованием на поверхности металла оксидных или иных защитных слоев, например, на хrome, титане, алюминии, тантале: Cr_2O_3 , TiO_2 , Al_2O_3 , Ta_2O_5 .

Электрокоррозия под действием блуждающих токов. Разновидностью электрохимической коррозии, приводящей к разрушению подземных сооружений, является электрическая (электрокоррозия), возникающая под действием блуждающих токов (токи, ответвляющиеся от своего основного пути). Источниками таких токов служат установки, работающие на постоянном токе: заземления постоянного тока, электросварочные аппараты, трамвайные линии и линии метро, электрифицированные железные дороги, электролизные ванны и пр. Из-за неоднородности рельсовых путей (при наличии, например, стыков на них) при прохождении тока возникают участки с разными потенциалами (анодные и катодные участки рельса). В контакте с проводящей средой (почвой) возможна утечка тока в землю с анодного участка и возвращение его в рельс на катодном участке. Анодные участки, имеющие меньшее значение электродного потенциала, разрушаются. Блуждающий ток достигает порой 300 А.

Биокоррозия металла. Подобная коррозия происходит за счет микроорганизмов, продуцирующих в результате своей жизнедеятельности агрессивные продукты, например, кислоты (молочная, уксусная, серная), которые разрушают защитные пленки на поверхности металла, и он корродирует.

Экономические вопросы, связанные с коррозией металлов. Знание механизма процессов коррозии и методов защиты от нее позволит разрешить две важнейшие проблемы современности: экономика металла и охрана окружающей среды.

Первая проблема актуальна с экономической точки зрения, поскольку общая масса металлических материалов, используемых в виде различных изделий в мировом хозяйстве, очень велика.

Несмотря на то, что скорость коррозии мала, ежегодно из-за нее безвозвратно теряется огромное количество металла. По ориентировочным подсчетам, безвозвратные потери металла от коррозии составляют 10–15 % мировой продукции стали.

Но еще больший вред наносит коррозия, приводящая к порче изделий. Затраты на ремонт или замену деталей судов, автомобилей, аппаратуры химических производств, приборов во много раз превышают стоимость металла, из которого они изготовлены (прямые потери).

Существенными бывают и косвенные потери, вызванные коррозией. К ним можно отнести, например, утечку нефти или газа из подвергшихся коррозии трубопроводов, порчу продуктов питания, потерю здоровья, а иногда – и жизни людей.

Вторая проблема – охрана окружающей среды – обусловлена тем, что интенсивность коррозии в значительной степени зависит от наличия в атмосфере тех же газов, которые вредны для человека, животных и растений.

Снижение выброса вредных продуктов в атмосферу не только уменьшает коррозию, но и ведет к сохранению животного и растительного мира, укреплению здоровья людей.

4.3.2. Способы защиты от коррозии

В соответствии с механизмами протекания процессов коррозии металлов можно затормозить изменением потенциала металла, пассивацией металла, снижением концентрации окислителя, изоляцией поверхности металла от окислителя, изменением состава металла и прочими действиями.

Выбор способа защиты металла от коррозии определяется его эффективностью, а также экономической целесообразностью. Различают следующие способы защиты от коррозии: нанесение изоляционных (защитных) покрытий, электрохимическая защита, изменение свойств коррозионной среды, изменение коррозионных свойств металла, рациональное конструирование.

Изоляционные покрытия. Изоляционные или защитные покрытия – слои, искусственно создаваемые на поверхности металлических изделий и сооружений для предохранения их от коррозии. Если наряду с защитой от коррозии покрытие служит также для декоративных целей, его называют защитно-декоративным. Выбор вида покрытия зависит от условий, в которых используется металл.

Защитные покрытия делятся:

- на неметаллические,
- металлические,
- химические.

Неметаллические покрытия могут быть как неорганическими, так и органическими. В качестве неорганических покрытий применяют неорганические эмали, оксиды металлов, соединения хрома, фосфора. К органическим покрытиям относятся лакокрасочные, покрытия смолами, пластмассами, полимерными пленками, резиной.

Эмалированию подвергаются черные и цветные металлы, которые используют при производстве аппаратуры в фармацевтической, химической, пищевой отраслях промышленности, при производстве изделий домашнего обихода. Эмалирование также применяется для защиты от газовой коррозии. Неорганические эмали по своему составу являются силикатами – соединениями кремния. К основным недостаткам таких покрытий относятся хрупкость и растрескивание при тепловых и механических ударах.

Лакокрасочные покрытия наиболее распространены и поэтому незаменимы. Лакокрасочные покрытия делятся на две большие группы: краски (эмали) и лаки. Краски (эмали) представляют собой смесь нерастворимых частиц пигмента (красителя), взвешенных в однородном органическом связующем. Лаки обычно состоят из смеси смолы или высыхающего масла с летучим растворителем. В процессе сушки происходит полимеризация смолы или масла и испарение растворителя. Пигменты обычно представляют собой оксиды металлов, например, ZnO , TiO_2 , Cr_2O_3 , Fe_2O_3 или такие соединения, как $ZnCrO_4$, $PbSO_4$, $BaSO_4$. Связующими могут быть растительные масла (льняное, древесное, ореховое, конопляное, подсолнечное, соевое и пр.). Если требуется стойкость к кислотам, щелочам или к воздействию высоких температур и, особенно, для работы в условиях постоянного контакта с водой, в качестве связующих или их компонентов используют синтетические смолы.

Металлические покрытия по характеру поведения при коррозии можно разделить на анодные и катодные.

При анодном покрытии металл, наносимый на защищаемую металлическую поверхность, должен быть более активным и иметь в данной среде меньшее значение электродного потенциала, чем защищаемый.

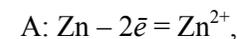
В качестве примера рассмотрим процесс коррозии при нарушении поверхности оцинкованного железа (анодное покрытие) в кислой среде без доступа кислорода.

Электрохимическая схема коррозионного гальванического элемента:



так как стандартный электродный потенциал цинка ($\varphi^0 = -0,76$ В) меньше стандартного электродного потенциала железа ($\varphi^0 = -0,44$ В). Следовательно, анодным участком цепи является цинк (он будет корродировать), а на катодном участке, которым является поверхность железа, будет происходить водородная депolarизация (кислая среда).

Электродные процессы:

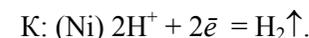
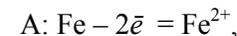


При катодном покрытии, например, никелированное железо, коррозии будет подвергаться железо, так как электродный потенциал железа меньше электродного потенциала никеля ($\varphi_{Ni^{2+}/Ni}^0 = -0,25$ В).

Электрохимическая схема коррозионного гальванического элемента:



Электродные процессы:



Для получения металлических защитных покрытий применяют различные способы: электрохимический (гальванические покрытия), погружение в расплавленный металл, металлизация, термодиффузионный и химический. Из расплава получают покрытие цинком (горячее цинкование) и оловом (горячее лужение).

Металлизация – способ получения металлических защитных покрытий на различных сооружениях (мосты, детали судов, большие баки и т. п.); при этом способе расплавленный металл с помощью струи сжатого воздуха наносится на защищаемую поверхность. Этим способом можно получать слои почти любой толщины и с хорошим сцеплением с основным металлом. К преимуществам этого способа относится возможность нанесения покрытия на собранные конструкции. Иногда для повышения коррозионной стойкости поры покрытия заполняют термопластичными смолами.

При термодиффузионном способе нанесения покрытия изделие помещают в смесь, содержащую порошок металла покрытия. При повышенной температуре происходит диффузия наносимого металла в основной металл.

Иногда покрытия наносят при реакциях в газовой фазе. Например, при пропускании газообразного CrCl_2 над поверхностью стали при $1000\text{ }^\circ\text{C}$ образуется поверхностный сплав Cr-Fe , содержащий 30 % Cr. Подобные поверхностные сплавы железа с кремнием, содержащие до 19 % Si, могут быть получены при взаимодействии железа с SiCl_4 при $800\text{--}900\text{ }^\circ\text{C}$.

Термодиффузионный способ широко применяется для получения жаростойких покрытий алюминием (алитирование), кремнием (силицирование), хромом (хромирование), титаном (титанирование), цинком (цинкование). Жаростойкие покрытия позволяют сочетать высокую жаропрочность основного металла с высокой жаростойкостью поверхностного слоя.

Химические покрытия. Покрытия, создаваемые способом химической обработки металла, представляют собой защитные оксидные или солевые пленки. Образование на поверхности металлических изделий защитных оксидных пленок в технике называют оксидированием. Электрохимическое оксидирование алюминия называется анодированием. Оксидные покрытия на стали можно получить при высокотемпературном окислении на воздухе или погружением в горячие концентрированные растворы щелочей, содержащих персульфаты, нитраты или хлораты металлов. Примером химического оксидирования служит процесс получения на стальной поверхности оксидных пленок (Fe_xO_y), называемый воронением. Оно достигается кипячением обезжиренных и очищенных изделий в растворе, содержащем гидроксид, нитрат и нитрит натрия, в результате чего изделие приобретает красивый черный цвет с синеватым оттенком (цвет воронового крыла).

Создание на стальной поверхности защитных пленок, состоящих из фосфатов, называется фосфатированием. Фосфатные покрытия на стали получают из растворов ортофосфорной кислоты и ортофосфатов марганца или цинка (например, $\text{ZnHPO}_4 + \text{H}_3\text{PO}_4$). Получающийся пористый кристаллический фосфат металла (MeHPO_4 и $\text{Me}_3(\text{PO}_4)_2$) образует поверхностную пленку, хорошо сцепленную с поверхностью стали. Защитные свойства фосфатной пленки, полученной на металле, значительно повышаются после покрытия ее (или пропитки) краской, лаком, маслом или воском.

В некоторых случаях поверхность изделия или детали должна обладать механическими свойствами, отличными от свойств в ее массе.

Например, автомобильная ось должна иметь твердую поверхность, хорошо сопротивляющуюся стиранию, и в то же время не быть хрупкой во избежание поломок при толчках. В таких случаях применяется химико-термическая обработка стали. При химико-термической обработке поверхность изделия насыщается углеродом, азотом или некоторыми другими элементами, что достигается диффузией элемента из внешней среды при повышенных температурах.

Насыщение углеродом, или цементация, осуществляется нагреванием изделия в атмосфере CO , CH_4 или в массе активированного угля. При этом поверхностный слой стали глубиной $0,5\text{--}2,0$ мм приобретает большую твердость и прочность, тогда как основная масса стали остается вязкой и упругой.

Азотирование – обработка поверхности металлических изделий аммиаком при высокой температуре (до $700\text{ }^\circ\text{C}$) в специальных герметических печах, что сопровождается диссоциацией аммиака на азот и водород и образованием нитридов (например, Fe_3N_2). Азотированная сталь обладает большей твердостью, чем цементированная.

Цианирование – термическая обработка деталей машин в присутствии комплексных солей ферроцианидов калия: $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$, $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$.

Электрохимические методы защиты от коррозии. К ним относится катодная и протекторная защита. При катодной защите защищаемая конструкция или деталь присоединяется к отрицательному полюсу (катоде) источника постоянного тока и становится катодом. В качестве анода используются ненужные куски стали (например, рельс). При надлежащей силе тока в цепи на защищаемом изделии происходит восстановление окислителя, в процессе окисления участвует вещество анода. Данный метод применяется для защиты от коррозии подземных и морских трубопроводов, ка-

белей, шлюзовых ворот, подводных лодок, водных резервуаров, буровых платформ и оборудования химических заводов.

Протекторная защита осуществляется присоединением к защищаемому металлу большого листа, изготовленного из другого, более активного металла – протектора. В качестве протектора при защите стальных изделий обычно применяют цинк или сплавы на основе магния. Согласно взаимному положению этих металлов в ряду напряжений железо имеет большее значение электродного потенциала, чем цинк. В результате этого цинк окисляется, а на железной поверхности идет процесс восстановления того окислителя, который присутствует в окружающей среде. Этот вид защиты широко применяется для защиты подводных частей морских судов.

Электродренаж. Борьба с коррозией под действием блуждающих токов заключается, прежде всего, в их уменьшении. Для электрифицированных железных дорог, у которых рельсы служат обратными проводами, это достигается поддержанием в хорошем состоянии электрических контактов между рельсами и увеличением сопротивления между рельсами и почвой.

Для защиты подземных металлических сооружений от разрушения блуждающими токами используют электродренаж, являющийся разновидностью электрохимической защиты. Электродренаж осуществляется соединением проводниками подземных сооружений с источниками блуждающих токов (рельсами и пр.). Ток проходит по соединяющему их металлическому проводнику, разность потенциалов земля–рельс устраняется, и опасность коррозии ликвидируется. В случае невозможности защиты с помощью дренажа закапывают параллельно рельсам специальный анод из чугунного лома и с помощью медного проводника присоединяют его к источнику блуждающих токов. Блуждающие токи вызывают коррозию только этого специального анода, замена которого не вызывает затруднений.

Защита металлов от коррозии путем изменения свойств коррозионной среды. Метод осуществляется: удалением растворенного кислорода (деаэрация) из раствора, в котором эксплуатируется защищаемая деталь (кипячение, барботаж инертного газа); добавлением к раствору веществ, замедляющих коррозию, – ингибиторов. Ингибиторы применяют в химических аппаратах, системах охлаждения, парогенераторах, при транспортировке газа и нефти, для защиты от коррозии горюче-смазочными веществами, а также в органических средах, морской воде.

По механизму действия на процесс электрохимической коррозии ингибиторы можно разделить на адсорбционные и пассивационные.

По составу различают ингибиторы органические и неорганические. По условиям, в которых они применяются, их можно разделить на ингибиторы для растворов и летучие ингибиторы, дающие защитный эффект в условиях атмосферной коррозии.

Так как эффективность действия ингибитора сильно зависит от pH сред, то их можно разделить на кислотные, щелочные и нейтральные. Например, для удаления ржавчины и накипи в котлах, а также в процессах травления металлов, когда требуется удалить с изделия окалину или ржавчину с минимальными потерями самого металла, применяются ингибированные растворы кислот.

Механизм действия ингибиторов заключается в адсорбции его на корродирующей поверхности и последующем торможении катодных или анодных процессов. Защитное действие ингибиторов обусловлено тем, что их молекулы или ионы адсорбируются на поверхности металла и каталитически снижают скорость коррозии, а некоторые из них (например, хроматы и дихроматы) переводят металл в пассивное состояние (повышают значение электродного потенциала металла).

Адсорбционные ингибиторы уменьшают скорость коррозии за счет снижения интенсивности процесса или сокращения площади участков, лимитирующих процесс. К таким ингибиторам относятся органические вещества, содержащие N, P, S, O, Si, например, диэтиламин $(\text{CH}_3\text{CH}_2)_2\text{NH}$, уротропин $\text{N}_4(\text{CH}_2)_4$ и его производные.

Широко применяются летучие парофазные ингибиторы. Их используют для защиты машин, аппаратов, деталей, электрических контактов и других металлических поверхностей во время их эксплуатации в воздушной атмосфере, при перевозке и хранении. Летучие ингибиторы вводятся в контейнеры, в упаковочные материалы или помещаются в непосредственной близости от рабочего агрегата. Вследствие достаточно высокого давления паров летучие ингибиторы достигают границы раздела металл–воздух и растворяются в пленке влаги, покрывающей металл. Далее они адсорбируются на поверхности металла. В качестве летучих ингибиторов используются обычно амины с небольшой молекулярной массой, в которые вводятся группы NO^{3-} или CO_3^{2-} , например, бензотриазол, карбонат этаноламина, некоторые органические нитраты.

Пассивационные ингибиторы вызывают образование на поверхности металла защитных пленок и пассивацию металла. К ним относятся неорганические окислители, например, NaNO_2 , $\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, H_2O_2 и вещества, образующие с ионами корродирующего металла малорастворимые соединения (полифосфаты, силикаты

и карбонаты натрия, соединения кальция, магния и др.). Некоторые органические соединения, например, бензоат натрия, облегчают адсорбцию кислорода и этим вызывают пассивацию металла.

Изменение коррозионных свойств металла. Изменение коррозионных свойств металла достигается его легированием, очисткой от примесей.

Легирование металлов – это эффективный (хотя и дорогой) метод повышения коррозионной стойкости металлов. При легировании в состав сплава вводят компоненты, переводящие металл в пассивное состояние. В качестве легирующих добавок применяют хром, никель, вольфрам, титан, медь и пр. Наиболее широкое применение из химически стойких сплавов имеют нержавеющие стали, в состав которых входит до 18 % хрома и до 10 % никеля. Введение некоторых добавок к сталям (титан, медь, хром и никель) приводит к тому, что при коррозии образуются плотные продукты реакции, предохраняющие сплав от дальнейшей коррозии.

Рациональное конструирование. Рациональное конструирование должно исключать наличие или сокращать число и размеры особо опасных, с точки зрения коррозии, участков в изделиях или конструкциях (сварных швов, узких щелей, контактов разнородных по электродным потенциалам металлов), а также предусматривать специальную защиту металла этих участков от коррозии.

4.3.3. Средства борьбы с биологической коррозией

Средства борьбы с биологической коррозией заключаются в создании условий, ограничивающих развитие микроорганизмов, вызывающих коррозию металлических поверхностей. К ним относятся:

– уменьшение воздействия агрессивной среды (уменьшение влажности, понижение температуры, проветривание помещений и т. п. мероприятия);

– изоляция металла от окружающей среды (создание на поверхности металла защитных покрытий).

Вопросы для самоконтроля по теме «Основы электрохимии»:

1. Почему одни металлы имеют отрицательное значение стандартного электродного потенциала, а другие – положительное?

2. Какие свойства атома металла и его катиона характеризует электродный потенциал?

3. Для чего используют водородный электрод и как он устроен?

4. Как изменяется восстановительная способность атомов металлов и окислительная способность их ионов в ряду напряжений?

5. Какой металл является во внутренней цепи ГЭ анодом, а какой – катодом?

6. Какие процессы происходят на электродах в ГЭ?

7. Какая существует зависимость величины потенциала металла от концентрации его катионов в растворе?

8. По какой величине можно судить о возможности протекания токообразующей реакции в ГЭ?

9. В чем отличие гальванического и топливного элементов?

10. Что такое коррозия металлов?

11. Как влияет величина электродного потенциала на коррозионную устойчивость металла?

12. Какой металл при контактной коррозии будет окисляться?

13. Какой металл будет катодом в коррозионном гальваническом элементе при контактной коррозии?

14. Как называются катодные процессы, происходящие при коррозии металла в кислой среде, в нейтральной?

15. Какие бывают изоляционные покрытия металла для защиты от коррозии?

16. Какие покрытия называются анодными и катодными?

17. В чем суть катодной защиты металла от коррозии?

18. Какой металл может быть протектором при защите железа от коррозии?

19. Для чего применяется электродренаж и как он осуществляется?

20. Что такое ингибиторы, и каков механизм их действия?

4.4. Электролиз водных растворов электролитов.

Лабораторная работа № 4

Цели работы:

- 1) выработать навыки составления схем электролиза;
- 2) практически осуществить процесс электролиза водных растворов солей.

Контрольные вопросы:

1. Что называется электролизом и для чего он применяется?
2. Какие процессы происходят на катоде и аноде при электролизе расплавов и растворов солей?

3. При каких условиях начинает протекать электролиз?
4. Как рассчитывается напряжение разложения электролита?
5. Что называется перенапряжением, и от чего оно зависит?
6. Каково условие восстановления ионов металлов (катионов) из водных растворов электролитов?
7. Сформулировать правила разрядки катионов в водных растворах в зависимости от их положения в ряду напряжений металлов.
8. Привести правила разрядки анионов на аноде.
9. Как рассчитываются массы веществ, выделившихся на электродах при электролизе?
10. Дайте определение выхода по току.
11. Какой химический источник тока называется аккумулятором?
12. Какие процессы происходят на электродах при заряде и разряде свинцового аккумулятора?

Теоретическая часть

Электролизом называется окислительно-восстановительный процесс, протекающий на электродах при прохождении электрического тока через раствор или расплав электролита.

При электролизе катод подключается к отрицательному полюсу источника тока. Заряжен отрицательно, на нем происходит процесс восстановления (присоединение электронов). Анод – к положительному полюсу; заряжен положительно, на нем происходит процесс окисления (отдача электронов).

Электролиз начинает протекать при внешнем напряжении, равном напряжению разложения U_p . Напряжение разложения электролита рассчитывается как разность равновесных потенциалов выделения веществ на аноде (φ_A) и катоде (φ_K):

$$U_p = \varphi_A - \varphi_K. \quad (4.4)$$

При электролизе большую роль играет электродная поляризация, так как при прохождении тока происходит изменение равновесных потенциалов на величину анодной и катодной поляризации, что приводит к изменению потенциалов электродов. Электрохимическую поляризацию, обусловленную замедленностью стадии присоединения или отдачи электрона, называют перенапряжением.

Потенциал выделения вещества на электроде равен сумме окислительно-восстановительного потенциала электродного процесса φ и перенапряжения выделения вещества на электроде η :

$$\varphi_i = \varphi \pm \eta. \quad (4.5)$$

Перенапряжение η – дополнительное напряжение, которое необходимо, чтобы электролиз протекал с достаточной скоростью. Значение катодной деполяризации отрицательно, а анодной – положительно, то есть η_K – величина отрицательная, а η_A – положительная. Из уравнения следует, что чем меньше потенциал выделения вещества на аноде φ_A и больше потенциал выделения вещества на катоде φ_K , тем быстрее при более низком напряжении начинает протекать процесс электролиза.

Перенапряжение зависит от вида материала электрода, природы выделяемого вещества, плотности тока (силы тока, приходящейся на единицу поверхности электродов) и других факторов. Перенапряжение выделения твердых веществ относительно невелико и составляет 0,05–0,15 В. Перенапряжение выделения газов на электродах значительно выше. В зависимости от вида материала электрода и плотности тока оно может составлять: для водорода $\eta = 0,2-1,4$ В; для кислорода $\eta = 0,7-1,4$ В.

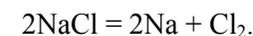
Реальный электродный потенциал выделения водорода на катоде с учетом перенапряжения составляет $-(1,2-1,4)$ В. Поэтому из водных растворов электролитов могут восстанавливаться только катионы тех металлов, для которых $\varphi_K > -(1,2-1,4)$ В. Более активные металлы, имеющие меньшее значение электродного потенциала, путем электролиза могут быть получены только из расплавов их солей.

Электролизом расплавов получают активные металлы высокой степени чистоты (калий, литий, натрий, кальций, магний, алюминий и др.). Например, при электролизе расплава NaCl на электродах протекают процессы:



Далее в тексте электроды источника тока обозначаются: (+)A – анод и (-)K – катод.

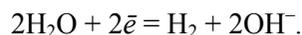
Общее уравнение запишется в виде:



В соответствии с правилами разряда катионов ряд напряжений металлов можно разбить на 3 зоны:

1 зона: Li, K, Ba, Ca, Na, Mg, Al, Ti.

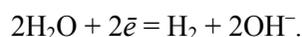
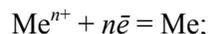
Ионы металлов (катионы) 1 зоны в водных растворах не восстанавливаются. В этом случае катодный процесс имеет вид:



Накопление гидроксид-ионов приводит к возникновению щелочной среды ($\text{pH} > 7$) в прикатодном пространстве.

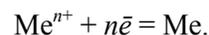
2 зона: Mn, Cr, Zn, Fe, Cd, Co, Ni, Sn, Pb, H.

Ионы металлов 2 зоны из водных растворов восстанавливаются одновременно с водородом из молекул воды:



3 зона: Bi, Cu, Hg, Ag, Pt, Au.

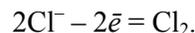
Ионы металлов 3 зоны восстанавливаются на катоде из водных растворов:



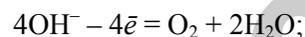
При электролизе на аноде происходит процесс окисления. Чем меньше алгебраическая величина окислительно-восстановительного потенциала аниона, тем меньше напряжение разложения электролита, тем при более низком напряжении начинается окисление аниона.

Реальный электродный потенциал выделения кислорода из водного раствора составляет $+ (1,5-1,9)$ В. Поэтому окисление анионов происходит в следующей последовательности (анод – инертный: графитовый, платиновый):

1 очередь – анионы бескислородных кислот: Cl^- , Br^- , I^- , S^{2-} и т. д. (кроме F^-). Например,

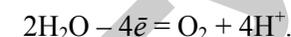


2 очередь – гидроксид-ионы (щелочная среда, $\text{pH} > 7$):



3 очередь – анионы кислородсодержащих кислот:

SO_4^{2-} , NO_3^- , CO_3^{2-} , PO_4^{3-} и т. д., имеющие более высокий окислительно-восстановительный потенциал, чем потенциал выделения кислорода, и, следовательно, из водных растворах не окисляются на аноде. При этом происходит разряд молекул воды:



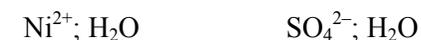
Накопление ионов водорода обуславливает кислый характер среды в прианодном пространстве ($\text{pH} < 7$).

Если анод изготовлен из металла, ионы которого могут образовывать с электролитами растворимую соль, то при электролизе электролита будет происходить окисление самого металла анода, так как электродный потенциал большинства металлов много меньше, чем окислительно-восстановительный потенциал аниона электролита, находящегося в растворе, и молекул воды. В этом случае имеет место процесс электролиза с растворимым металлическим анодом.

Электролиз с растворимым анодом. В случае активного (растворимого) анода число конкурирующих окислительных процессов возрастает до трех: электрохимическое окисление воды с выделением кислорода, окисление (разряд) аниона и электрохимическое окисление металла анода (анодное растворение). Из этих возможных процессов будет идти тот, который энергетически наиболее выгоден. Если металл анода расположен в ряду стандартных потенциалов раньше обеих других электрохимических систем, то будет наблюдаться анодное растворение металла.

Рассмотрим электролиз водного раствора сульфата никеля с никелевым анодом. Стандартный потенциал никеля ($\varphi^0 = -0,25$ В) несколько больше, чем $(-0,41$ В), поэтому при электролизе на катоде в основном происходит восстановление ионов никеля и выделение металла. На аноде происходит противоположный процесс – окисление металла, так как потенциал никеля намного меньше потенциала окисления воды и потенциала окисления сульфат-иона (SO_4^{2-}). Таким образом, в данном случае электролиз сводится к растворению металла анода и выделению его на катоде.

Схема электролиза раствора сульфата никеля с никелевым (активным) анодом:



Электролиз с растворимым анодом применяется для получения гальванических покрытий, очистки металлов от примесей (рафинирования), электрохимической обработки (ЭХО) металлов и сплавов и т. п.

Гальваническим способом можно получить покрытия всеми металлами и сплавами, которые могут выделяться на катоде. Толщина покрытий в зависимости от их назначения составляет 1–100 мкм. Нанесение гальванических покрытий проводится в электролизере, называемом гальванической ванной. Катодом служит изделие, на которое наносится покрытие. В состав растворов для получения гальванических покрытий кроме соли металла, осаждаемого на катоде, вводят добавки, увеличивающие электрическую проводимость раствора, активирующие анодный процесс, а также обеспечивающие постоянное значение pH раствора (буферные добавки).

Электрохимическая обработка – анодная обработка изделий для придания им требуемой формы. Используется ЭХО для обработки лопаток турбин, штампов и пресс-форм, твердых и тугоплавких металлов и сплавов, получения и обработки отверстий и полостей, для фрезерования, точения и шлифования различных изделий, заточки инструмента. Этот способ обработки имеет важные достоинства, так как позволяет обрабатывать детали сложной конфигурации и металлы (сплавы), которые механически не могут быть обработаны. Кроме того, инструмент (катод) при этом не изнашивается, а обработка не влечет изменения структуры металла.

К недостаткам ЭХО относится большой расход энергии, поэтому метод не применяется для обработки обычных металлов и сплавов и изделий простой конфигурации.

Законы электролиза. С количественной стороны процесс электролиза впервые был изучен в 30-х гг. XIX в. М. Фарадеем, установившим следующие законы электролиза:

1. Масса образующегося при электролизе вещества пропорциональна количеству прошедшего через раствор электричества.

2. При электролизе различных химических соединений равные количества электричества приводят к электрохимическому превращению эквивалентных количеств веществ.

Измерениями установлено, что количество электричества, обуславливающее электрохимическое превращение одной молярной массы эквивалентов вещества, равно 96 500 (F – постоянная Фарадея, Кл или А·с).

Первый и второй законы электролиза описываются следующим выражением:

$$m = \frac{M I \tau}{Z F}, \quad (4.6)$$

где m – масса вещества, г;

M – молярная масса вещества, г/моль;
 I – сила тока при электролизе, А;
 τ – время протекания электролиза, с или ч;
 Z – число эквивалентности;
 F – постоянная Фарадея, $F = 96\,500$ Кл/моль;
 $F = 26,8$ А·ч/моль.

Для газов объединенный закон Фарадея:

$$V = \frac{V_0 I \tau}{F}, \quad (4.7)$$

где V – объем выделившегося газа, см³ или дм³ (л);

V_0 – объемный эквивалент для газа, см³/моль или дм³/моль.

Для двухатомных газов, атомы которых одновалентны (H₂, Cl₂, Br₂), объемный эквивалент равен:

$V_0 = V_m/2 = 22\,400 : 2 = 11\,200$ см³/моль или 11,2 дм³/моль.

Для кислорода (молекула двухатомна и валентность кислорода равна двум):

$V_0 = V_m/(2 \cdot 2) = 22\,400 : 4 = 5\,600$ см³/моль или 5,6 дм³/моль.

Выход по току. Количество вещества, выделившееся при электролизе, всегда меньше теоретического. Это отклонение характеризуется выходом по току – отношением массы вещества, практически выделившейся на катоде или аноде $m_{\text{практ}}$, к теоретически возможной $m_{\text{теор}}$, рассчитанной по закону Фарадея (ВТ):

$$ВТ = \frac{m_{\text{практ}}}{m_{\text{теор}}} \cdot 100 \%. \quad (4.8)$$

Аккумуляторы. Химические источники тока (ХИТ), предназначенные для многократного их использования за счет регенерации активных компонентов электродов в процессе зарядки, называются аккумуляторами.

В аккумуляторах электрическая энергия превращается в химическую (заряд), а химическая энергия – снова в электрическую (разряд). При заряде аккумулятор работает как электролизер, а при разряде – как гальванический элемент. Широко распространены свинцовые и никелевые аккумуляторы.

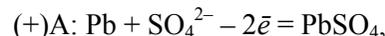
Готовый к употреблению свинцовый аккумулятор состоит из решетчатых свинцовых пластин, одни из которых заполнены диоксидом свинца, а другие – металлическим губчатым свинцом. Пластины погружены в 36–40%-й раствор серной кислоты,

плотность которого 1,27–1,29 г/см³. При этой концентрации удельная электрическая проводимость раствора серной кислоты максимальна.

Электрохимическая схема заряженного аккумулятора:



При работе аккумулятора – при его разряде – в нем протекает окислительно-восстановительная реакция, в ходе которой на аноде металлический свинец окисляется:

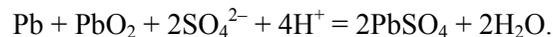


а на катоде диоксид свинца восстанавливается:



Электроны, отдаваемые атомами металлического свинца при окислении, перемещаются по внешней цепи к другому электроду и принимаются ионами свинца (Pb⁴⁺) в молекуле диоксида свинца PbO₂ при восстановлении.

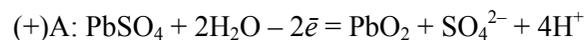
Суммарное уравнение реакции разряда, протекающей в свинцовом аккумуляторе:



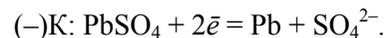
Напряжение заряженного свинцового аккумулятора равно 2 В.

Когда напряжение на зажимах аккумулятора падает ниже значения, допускаемого условиями эксплуатации, аккумулятор вновь заряжают. Его подключают к внешнему источнику постоянного тока.

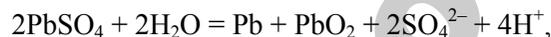
Процесс заряда сводится к окислению на аноде:



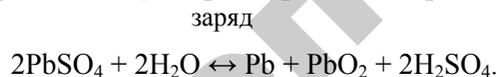
и восстановлению на катоде:



Суммируя электродные процессы, получим уравнение реакции, протекающей при заряде:



или в молекулярном виде суммарное уравнение заряда и разряда:

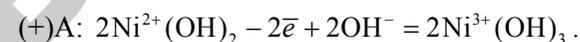
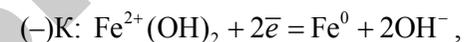


разряд
143

КПД свинцового аккумулятора (отношение энергии, полученной при разряде, к энергии, подведенной при заряде) составляет около 80 %.

Железоникелевый аккумулятор. В качестве активной массы анода в железоникелевом аккумуляторе используется губчатое железо, катода – гидроксид никеля (III). Электролитом служит 23–30%-й раствор KOH.

При зарядке аккумулятора (электролиз) процессы на катоде и аноде имеют вид:



Суммарная реакция зарядки:

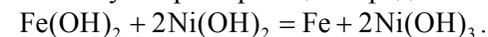
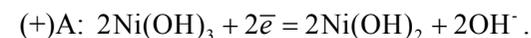
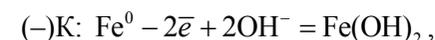


Схема аккумулятора:



Разрядка аккумулятора сопровождается выработкой электроэнергии и протеканием следующих химических процессов:

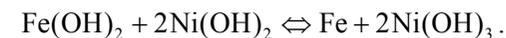


Как видно из уравнения реакций, освобождающиеся два гидроксид-иона OH⁻ при восстановлении гидроксида никеля (II) расходуются на образование гидроксида железа (II).

Суммарная реакция разрядки:



Процессы зарядки и разрядки могут быть выражены одним уравнением:



ЭДС железоникелевого аккумулятора равна 1,4 В.

Экспериментальная часть

Опыт 1. Электролиз раствора иодида калия KI

Выполнение работы

Электролиз проводят на установке, схематически представленной на рис. 27.

Заполнить U-образную трубку – электролизер 1 (на 2 см ниже края) 0,1 н. раствором иодида калия KI, добавить 3–4 капли раствора фенолфталеина (индикатор) в прикатодное пространство. Электроды 2, 7 – графитовые. Электрод 2, находящийся в пространстве электролизера, соединенного с бюреткой, заполненной водой, подключить к отрицательному полюсу (катод) выпрямителя. С помощью уравнительного сосуда 5 заполнить бюретку 4 водой по нижнему мениску до нулевого уровня. Перед началом работы трехходовый кран 3 установить таким образом, чтобы бюретка и электролизер были соединены между собой, но не были связаны с атмосферой.

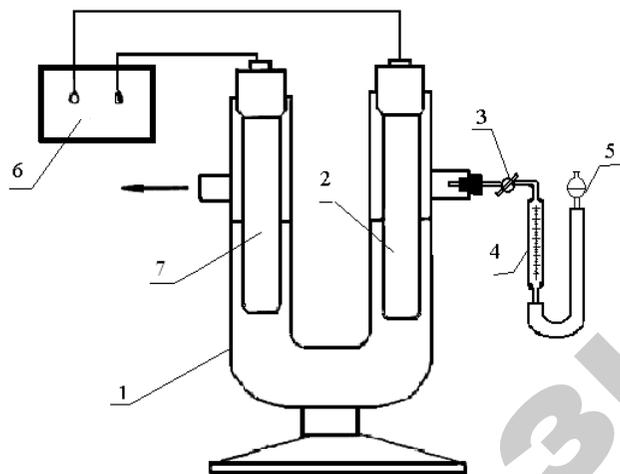


Рис. 27. Схема установки для электролиза водных растворов:

1 – электролизер; 2 – графитовый электрод; 3 – трехходовый кран; 4 – бюретка; 5 – уравнительный сосуд; 6 – выпрямитель; 7 – графитовый электрод

Включить выпрямитель 6 и установить силу тока, равную одному из следующих значений: 0,3; 0,4; 0,5 А. Электролиз проводить в течение 10–15 минут. Измерить время электролиза.

Водород, выделившийся при электролизе на катоде 2, вытесняет из бюретки воду. Уравнительный сосуд при этом надо опускать и во время опыта стараться держать воду в нем и бюретке на одном уровне, чтобы давление газа внутри прибора было близким к атмосферному. По окончании электролиза, когда выделилось 20–40 см³ газа, отключить электрический ток и определить точный объем газа после того, как электролизер охладится до комнатной температуры. С этой целью выровнять уровни воды в бюретке 4 и уравнительном сосуде 5, а также уровни электролита в обоих коленах электролизера 1, и по бюретке 4 определить объем выделившегося газа.

Наблюдения и выводы:

1. Результаты измерений записать в следующем порядке:

- сила тока (I), А;
- время электролиза (τ), с;
- объем выделившегося газа (V), см³;
- температура (t), °С;
- атмосферное давление (по барометру) (P), мм рт. ст. (1 мм рт. ст. = 133,3 Па);
- давление насыщенного водяного пара ($P_{\text{H}_2\text{O}}$) при температуре °С, мм рт. ст. или кПа (взять значение у преподавателя).

2. Привести объем выделившегося газа к нормальным условиям (н.у.) по уравнению:

$$V_0 = \frac{V(P - P_{\text{H}_2\text{O}}) \cdot 273}{(273 + t)P_0}, \quad (4.9)$$

где V – объем выделившегося газа, см³;

P – атмосферное давление, мм рт. ст. или кПа;

$P_{\text{H}_2\text{O}}$ – давление насыщенного водяного пара, мм рт. ст. или кПа;

P_0 – нормальное давление (760 мм рт. ст. или 101,325 кПа).

3. Используя законы электролиза, рассчитать, какой объем газа (теоретический) должен был выделиться. Расчет проводить по формуле:

$$V_{0(\text{теор.})} = \frac{V_{\text{M}_3} I \tau}{F}, \quad (4.10)$$

где $V_{0(\text{теор.})}$ – теоретический объем выделившегося газа (см³) при н. у., если бы весь ток расходовался на основной процесс;

V_{M_3} – объем молярной массы эквивалента выделившегося газа, см³, для водорода – 11 200 см³/моль;

I – сила тока, А;

τ – время, с;

F – постоянная Фарадея, равная 96 500 Кл/моль или 96 500 А·с/моль.

4. Рассчитать выход выделившегося газа по току, используя формулу:

$$\text{ВТ} = \frac{V_0}{V_{0(\text{теор.})}} \cdot 100 \%. \quad (4.11)$$

5. Отметить и объяснить изменение окраски раствора в прикатодном и прианодном пространствах.

6. Написать схему электролиза: уравнения катодного и анодного процессов. Отметить реакцию среды (рН) в прикатодном пространстве.

Опыт 2. Электролиз раствора сульфата натрия Na_2SO_4

Выполнение опыта

Заполнить электролизер 0,5 н. раствором сульфата натрия Na_2SO_4 . В прикатодное пространство добавить 3-4 капли фенолфталеина, в прианодное – 3-4 капли метилоранжа (индикаторы). Электроды – графитовые. Электрод, находящийся в пространстве электролизера, соединенного с бюреткой, подключается к положительному полюсу (анод) выпрямителя.

Наблюдения и выводы:

1. Отметить и объяснить появление окраски в прикатодном и прианодном пространствах.

2. Написать схему электролиза: уравнения катодного и анодного процессов. Какие вещества выделяются на электродах? Как меняется характер среды (рН)?

Опыт 3. Электролиз раствора хлорида олова SnCl_2

Выполнение опыта

Заполнить электролизер 0,5 н. раствором хлорида олова SnCl_2 . Электроды – графитовые. Электрод, находящийся в пространстве электролизера, соединенного с бюреткой, подключается к отрицательному полюсу (катод) выпрямителя.

Наблюдения и выводы:

1. Рассчитать массу выделившегося олова на катоде.

2. Записать схему электролиза: уравнения катодного и анодного процессов.

Опыт 4. Электролиз раствора сульфата меди CuSO_4

Выполнение опыта

Заполнить электролизер 0,5 н. раствором сульфата меди CuSO_4 . Электроды – графитовые. Электрод, находящийся в пространстве электролизера, соединенного с бюреткой, подключается к отрицательному полюсу (катод) выпрямителя.

Наблюдения и выводы:

1. Рассчитать массу выделившейся меди на катоде.

2. Записать схему электролиза: уравнения катодного и анодного процессов.

Тестовые задания для контроля знаний по теме «Основы электрохимии»:

1. Марганец в молекуле K_2MnO_4 имеет степень окисления:

- 1) +5;
- 2) +6;
- 3) +7.

2. Окислительно-восстановительной реакцией является:

- 1) $2\text{NaOH} + \text{CO}_2 = \text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{H}_2\text{O}$;
- 2) $\text{CuCl}_2 + 2\text{NaOH} = \text{Cu}(\text{OH})_2 + 2\text{NaCl}$;
- 3) $\text{CuCl}_2 + \text{Zn} = \text{ZnCl}_2 + \text{Cu}$.

3. Ион S^{+4} может быть:

- 1) только окислителем;
- 2) только восстановителем;
- 3) окислителем и восстановителем.

4. На катоде в цинково-медном гальваническом элементе происходит:

- 1) окисление цинка;
- 2) восстановление катионов меди;
- 3) восстановление катионов цинка.

5. На аноде в железоникелевом гальваническом элементе происходит:

- 1) окисление железа;
- 2) окисление никеля;
- 3) восстановление катионов железа.

6. Анодом (внутренней цепи) в железоникелевом гальваническом элементе является:

- 1) железо;
- 2) графит;
- 3) никель.

7. Стандартный водородный электрод изготовлен:

- 1) из золота;
- 2) серебра;
- 3) платины.

8. При контакте железа с хромом в токопроводящей среде коррозии подвергается:

- 1) железо;
- 2) хром;
- 3) коррозии не происходит.

9. На катоде при коррозии никелированного железа в кислой среде происходит процесс:

- 1) $\text{Fe}^{2+} + 2\bar{e} = \text{Fe}$;
- 2) $\text{Ni}^{2+} + 2\bar{e} = \text{Ni}$;
- 3) $2\text{H}^+ + 2\bar{e} = \text{H}_2$.

10. На аноде при коррозии хромированной железной детали в нейтральной среде идет процесс:

- 1) $\text{Fe} - 2\bar{e} = \text{Fe}^{2+}$;
- 2) $\text{Cr} - 2\bar{e} = \text{Cr}^{2+}$;
- 3) $2\text{H}_2\text{O} - 4\bar{e} = \text{O}_2 + 4\text{H}^+$.

11. На графитовом (инертном) катоде при электролизе водного раствора NaCl происходит процесс:

- 1) $\text{Na}^+ + \bar{e} = \text{Na}$;
- 2) $2\text{H}_2\text{O} + 2\bar{e} = \text{H}_2 + 2\text{OH}^-$;
- 3) $2\text{Cl}^- - 2\bar{e} = \text{Cl}_2$.

12. На графитовом (инертном) аноде при электролизе водного раствора CuSO_4 происходит:

- 1) $2\text{H}_2\text{O} - 4\bar{e} = \text{O}_2 + 4\text{H}^+$;
- 2) $2\text{H}_2\text{O} + 2\bar{e} = \text{H}_2 + 2\text{OH}^-$;
- 3) $\text{Cu} - 2\bar{e} = \text{Cu}^{2+}$.

13. Анодом при хромировании железной детали является:

- 1) железо;
- 2) хром;
- 3) графит.

14. Электролитом при хромировании железа является раствор:

- 1) соли железа;
- 2) соли хрома;
- 3) серной кислоты.

15. Последовательность восстановления катионов при электролизе:

- 1) Fe^{2+} , Cr^{2+} , Cu^{2+} ;
- 2) Cu^{2+} , Fe^{2+} , Cr^{2+} ;
- 3) Cu^{2+} , Cr^{2+} , Fe^{2+} .

16. Последовательность окисления анионов при электролизе водного раствора:

- 1) OH^- , H_2O , Cl^- ;
- 2) H_2O , OH^- , Cl^- ;
- 3) Cl^- , OH^- , H_2O .

17. На катоде при электролизе расплава NaOH происходит процесс:

- 1) $\text{Na}^+ + \bar{e} = \text{Na}$;
- 2) $2\text{H}_2\text{O} + \text{O}_2 + 4\bar{e} = 4\text{OH}^-$;
- 3) $4\text{OH}^- - 4\bar{e} = 2\text{H}_2\text{O} + \text{O}_2$.

СПИСОК РЕКОМЕНДОВАННОЙ ЛИТЕРАТУРЫ

1. Глинка, Н. Г. Общая химия. Изд. 30-е, испр. / под ред. А. И. Ермакова – М. : Интеграл-Пресс, 2002. – 727 с.
2. Коровин, Н. В. Курс химии. – М. : Интеграл-Пресс, 2002. – 532 с.
3. Воскресенский, П. И. Техника лабораторных работ. – М. : Химия, 1973. – 551 с.
4. Бутылина, И. Б. Общая и специальная химия : лабораторный практикум : учебное пособие / И. Б. Бутылина, А. В. Врублевский, Г. В. Котов. – Минск : Донарит, 2002. – 116 с.
5. Химия : учеб. прогр. для высших учебных заведений по направлению образования 74 06 Агроинженерия / И. Б. Бутылина, С. И. Полушкина. – Минск : БГАТУ, 2009. – 27 с.
6. Строение атома и систематика химических элементов. Химическая связь и строение молекул : учеб. модуль по дисциплин. «Общая химия» / С. И. Полушкина. – Минск : БГАТУ, 2006. – 99 с.
7. Основные закономерности протекания химических процессов : учеб. модуль по дисциплин. «Общая химия» / И. Б. Бутылина, С. И. Полушкина. – Минск : БГАТУ, 2006. – 62 с.
8. Растворы электролитов и неэлектролитов, их свойства. Гетерогенные системы и коллоидные растворы : учеб. модуль по дисциплин. «Общая химия» / С. И. Полушкина. – Минск : БГАТУ, 2006. – 32 с.
9. Электрохимические системы : учеб. модуль по дисциплин. «Общая химия» / Т. В. Ключник, С. И. Полушкина. – Минск : БГАТУ, 2006. – 91 с.
10. Общая характеристика химических элементов и их соединений : учеб. модуль по дисциплин. «Общая химия» / С. И. Полушкина. – Минск : БГАТУ, 2006. – 91 с.
11. Бутылина, И. Б. Химия. Лабораторный практикум / И. Б. Бутылина, С. И. Полушкина. – Минск : БГАТУ, 2009. – 148 с.
12. Бутылина, И. Б. Химия. Сборник задач / И. Б. Бутылина, С. И. Полушкина. – Минск : БГАТУ, 2009. – 172 с.

СОДЕРЖАНИЕ

Введение	3
Тематический план	5
1. СТРОЕНИЕ ВЕЩЕСТВА	
1.1. Строение атома и систематика химических элементов. Периодический закон и система химических элементов	
Д. И. Менделеева	6
1.1.1. Теория строения атома	7
1.1.2. Корпускулярно-волновая природа электрона	12
1.1.3. Квантово-механическая модель атома	13
1.1.4. Квантовые числа, их физический смысл	16
1.1.5. Распределение электронов в атоме	19
1.1.6. Периодический закон Д. И. Менделеева. Структура периодической системы химических элементов	22
1.1.7. Изменение свойств элементов в периодической системе ...	24
1.1.8. Радиусы и их изменение	24
1.1.9. Окислительная и восстановительная активность	26
1.1.10. Электроотрицательность	29
1.1.11. Энергия ионизации	30
1.1.12. Сродство к электрону	31
1.1.13. Значение периодического закона и периодической системы	32
1.2. Химическая связь и строение молекул	33
1.2.1. Типы и характеристики химической связи	33
1.2.2. Ковалентная связь	36
1.2.3. Характеристики и свойства химической связи	38
1.2.4. Гибридизация атомных орбиталей	42
1.2.5. Полярность связи	46
1.2.6. Механизмы образования ковалентной связи	48
1.2.7. Ионная связь	50
1.2.8. Металлическая связь	51
1.3. Межмолекулярные связи. Агрегатные состояния вещества	53
1.3.1. Водородная связь	53
1.3.2. Межмолекулярные взаимодействия (силы Ван-дер-Ваальса).....	54
1.3.3. Кристаллическое состояние вещества	56
<i>Вопросы для самоконтроля по теме «Строение вещества»</i>	<i>57</i>
<i>Тестовые задания для контроля знаний по теме «Строение вещества»</i>	<i>59</i>

2. ОСНОВНЫЕ ЗАКОНОМЕРНОСТИ ПРОТЕКАНИЯ ХИМИЧЕСКИХ ПРОЦЕССОВ

2.1. Энергетика химических процессов. Лабораторная работа № 1	64
<i>Теоретическая часть</i>	65
2.1.1. Система, ее параметры и функции	65
2.1.2. Внутренняя энергия. Энтальпия	66
2.1.3. Закон Гесса и следствия из него	70
2.1.4. Энтропия	72
2.1.5. Энергия Гиббса	74
<i>Экспериментальная часть</i>	77
<i>Тестовые задания для контроля знаний по теме «Энергетика химических процессов»</i>	79
3. ВОДА. РАСТВОРЫ	
3.1. Основные характеристики растворов	81
3.1.1. Теории растворения	83
3.2. Растворы неэлектролитов и их свойства	85
3.2.1. Осмос. Осмотическое давление	85
3.2.2. Понижение давления насыщенного пара растворителя. Первый закон Рауля	87
3.2.3. Повышение температуры кипения и понижение температуры замерзания раствора. Второй закон Рауля	88
3.3. Растворы электролитов и их свойства	91
3.3.1. Электролитическая диссоциация и ее причины	91
3.3.2. Отклонение от законов Вант-Гоффа и Рауля для растворов электролитов. Изотонический коэффициент	92
3.3.3. Сильные и слабые электролиты	93
3.3.4. Закон разбавления Оствальда	97
<i>Вопросы для самоконтроля по теме «Вода. Растворы»</i>	97
3.4. Гидролиз солей. Лабораторная работа № 2	99
<i>Теоретическая часть</i>	99
<i>Экспериментальная часть</i>	102
<i>Тестовые задания для контроля знаний по теме «Вода. Растворы»</i>	104
4. ОСНОВЫ ЭЛЕКТРОХИМИИ	
4.1. Окислительно-восстановительные реакции. Лабораторная работа № 3	106
<i>Теоретическая часть</i>	106
<i>Экспериментальная часть</i>	110

4.2. Электродные потенциалы, электродвижущие силы. Химические источники тока	112
4.2.1. Возникновение электродного потенциала	112
4.2.2. Электрохимический ряд напряжений металлов и следствия из него	116
4.2.3. Теория гальванических элементов	117
4.2.4. Уравнение Нернста	120
4.2.5. Связь ЭДС ГЭ со стандартным изменением энергии Гиббса ОВР	120
4.2.6. Топливные элементы	120
4.3. Коррозия металлов и сплавов. Методы защиты металлов от коррозии	122
4.3.1. Скорость и виды коррозии	123
4.3.2. Способы защиты от коррозии	128
4.3.3. Средства борьбы с биологической коррозией	135
<i>Вопросы для самоконтроля по теме «Основы электрохимии»</i>	135
4.4. Электролиз водных растворов электролитов. Лабораторная работа № 4	136
<i>Теоретическая часть</i>	137
<i>Экспериментальная часть</i>	145
<i>Тестовые задания по теме «Основы электрохимии»</i>	148
Список рекомендованной литературы	151

ДЛЯ ЗАМЕТОК

Учебное издание

Арабей Сергей Михайлович, **Бутылина** Ирина Брониславовна,
Полушкина Светлана Ивановна

ХИМИЯ

Учебно-методическое пособие

Ответственный за выпуск С. М. Арабей
Редактор Т. В. Каркоцкая
Компьютерная верстка Ю. П. Каминской

Подписано в печать 01.10.2010. Формат 60×84¹/₁₆. Бумага офсетная.
Печать офсетная. Усл. печ. л. 9,07. Уч.-изд. л. 7,11. Тираж 250 экз. Заказ 921.

Издатель и полиграфическое исполнение:
учреждение образования
«Белорусский государственный аграрный технический университет».
ЛИ № 02330/0552984 от 14.04.2010.
ЛП № 02330/0552743 от 02.02.2010.
Пр-т Независимости, 99–2, 220023, Минск.