

МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ И НАУКИ РФ  
Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение  
высшего профессионального образования  
«Санкт-Петербургский государственный университет  
аэрокосмического приборостроения (ГУАП)

ОБЩАЯ ХИМИЯ

Учебное пособие

Программа, методические указания,  
решение типовых задач  
и контрольные задания

Автор Крылова Т.Е.

## 1. ВВЕДЕНИЕ

### 1.1. *Значение курса химии*

Химия является одной из фундаментальных естественнонаучных дисциплин. Эта наука изучает материальный мир, законы его развития, специфическую химическую форму движения материи. В процессе изучения химии вырабатывается научный взгляд на мир. Знание химии необходимо для плодотворной творческой деятельности инженера любой специальности. **Знание химии** позволяет сформировать современное научное представление о материи, веществе как одном из видов движущейся материи, механизме превращений химических соединений, свойствах материалов химических процессах в современной технике. При изучении курса химии необходимо прочно усвоить основные законы, овладеть техникой химических расчетов, выработать навыки самостоятельного выполнения химических экспериментов и обобщения фактов. Понимание законов химии поможет инженеру в решении экологических проблем. Знание курса химии необходимо и для последующего успешного изучения общенаучных и специальных дисциплин.

В современной жизни, особенно в производственной деятельности человека, химия играет исключительно важную роль. Нет ни одной отрасли производства, не связанной с применением химии. Получение металлов и сплавов из природных соединений (руд), переработка топлива (каменного угля, нефти, древесины, природного газа), переработка горных пород с целью получения стекла, керамики, цемента, производство громадного количества синтетических материалов - все это сложнейшие химические процессы. Современный инженер должен знать физико-химические свойства конструкционных материалов и методы их обработки. Если раньше, в приборостроительной технологии преобладали методы холодной обработки металлов резанием, то сейчас внедряются в практику химические и электрохимические процессы, применяемые как к металлическим, так и неметаллическим, и полупроводниковым материалам. Классические методы обработки металлов и сплавов (литьё, обработка металлов резанием и др.), также сильно изменились, стали более производительными, благодаря внедрению в технологические процессы новых физико-химических методов и синтетических абразивных материалов (алмазов, карбидов, нитрилов и т.д.) Особенно широко применяются физико-химические процессы обработки металлов и других материалов в приборостроении при изготовлении микросхем, которые другими методами не могут быть произведены. И, что для инженера-механика даже гораздо более важно, обеспечить защиту этих материалов от разрушающего воздействия окружающей среды – коррозии.

В качестве конструкционных материалов теперь используются и неметаллы - синтетический графит (более прочный при высоких температурах, чем металл), керамика, обладающая повышенной работоспособностью, синтетические полимерные материалы на основе органических и неорганических соединений. В связи с ограниченностью природных запасов нефти на повестке дня стоит подготовка к переходу на новые, экологически безопасные и

энергосберегающие технологии. Здесь также многого ждут от химии. В частности, при переходе к водородной энергетике вряд ли удастся добиться успеха без разработки эффективных катализаторов фотохимического разложения воды, а создание нового поколения автомобилей, использующих водород в качестве горючего, невозможно без принципиально нового хемосорбента. Химия сегодня - это не только «скелет и мускулы» современных машин и приборов. Без помощи химии невозможно создание робототехники (сенсорные элементы для ориентации в окружающей среде), «интеллектуализации» нового поколения машин и приборов (носители памяти и процессоры). В современной технологии производства назревает прорыв в нано-область, где роль химии трудно переоценить, так как она лежит в основе конструкторских решений в области космического машиностроения.

### ***1.2 Цели и задачи.***

Изучение химических систем и фундаментальных законов химии с позиций современной науки. Формирование навыков экспериментальных исследований для изучения свойств веществ и их реакционной способности

### ***1.3 Порядок изучения курса общей химии.***

Основной вид учебных занятий студентов-заочников - самостоятельная работа над материалом. В курсе химии она складывается из следующих элементов: изучение дисциплины по учебникам и учебным пособиям; выполнение контрольных заданий и лабораторного практикума; индивидуальные консультации (очные и письменные); посещение лекций; сдача зачета по лабораторному практикуму; сдача экзамена по всему курсу.

*Работа с книгой.* Изучать курс рекомендуется по темам, предварительно ознакомившись с содержанием каждой из них по программе. (Расположение материала курса в программе не всегда совпадает с расположением его в учебнике.) При первом чтении старайтесь получить общее представление об излагаемых вопросах, а также отмечайте трудные или неясные места. При повторном изучении темы усвойте все теоретические положения, математические зависимости и их выводы, а также принципы составления уравнений реакций. Вникайте в сущность того или иного вопроса, а не пытайтесь запомнить отдельные факты и явления. Изучение любого вопроса на уровне сущности, а не на уровне отдельных явлений способствует более глубокому и прочному усвоению материала. Чтобы лучше запомнить и усвоить изучаемый материал, надо обязательно иметь рабочую тетрадь и заносить в нее формулировки законов и основные понятия химии, незнакомые термины и названия, формулы и уравнения реакций, математические зависимости и их выводы и т.п. Во всех случаях, когда материал поддается систематизации, составляйте графики, схемы, диаграммы, таблицы. Они очень облегчают запоминание и уменьшают объем конспектируемого материала. Изучая курс, обращайтесь и к предметному указателю в конце книги. Пока тот или иной раздел не усвоен, переходить к изучению новых разделов не следует. Краткий конспект курса будет полезен при повторении материала в период подготовки к экзамену.

Изучение курса должно обязательно сопровождаться выполнением упражнений и решением задач (см. список рекомендованной литературы). Решение задач — один из лучших методов прочного усвоения, проверки и закрепления теоретического материала.

*Контрольные задания.* В процессе изучения курса химии студент должен выполнить одну контрольную работу. Контрольная работа не должна быть самоцелью; она является формой методической помощи студентам при изучении курса. К выполнению контрольной работы можно приступить только после усвоения определенной части курса и решения примеров типовых задач, приведенных в данном пособии, по соответствующей теме.

Решения задач и ответы на теоретические вопросы должны быть коротко, но четко обоснованы, за исключением тех случаев, когда по существу вопроса такая мотивировка не требуется, например, когда нужно составить электронную формулу атома, написать уравнение реакции и т.п. При решении задач нужно приводить весь ход решения и математические преобразования. Контрольная работа должна быть аккуратно оформлена; для замечаний рецензента надо оставлять широкие поля; писать четко и ясно; номера и условия задач переписывать в том порядке, в каком они указаны в задании. В конце работы следует дать список использованной литературы с указанием года издания. Работы должны быть датированы, подписаны студентом и представлены в университет на рецензирование. Если контрольная работа не зачтена, ее нужно выполнить повторно в соответствии с указаниями рецензента и выслать на рецензирование вместе с не зачтенной работой. Исправления следует выполнять в конце тетради, а не в рецензированном тексте. Каждый студент выполняет вариант контрольного задания, обозначенный последней цифрой номера студенческого билета, Например, номер студенческого билета 12221 - соответствует варианту контрольного задания I (задачи всех разделов), номер студенческого билета 12220 соответствует варианту контрольного задания 10 (задачи всех разделов). Контрольная работа, выполненная не по своему варианту, преподавателем не рецензируется и не засчитывается

*Лабораторные занятия.* Для глубокого изучения химии как науки, основанной на эксперименте необходимо выполнять лабораторные работы в период лабораторно-экзаменационной сессии.

*Консультации.* Если у студента возникают затруднения при изучении курса, следует обращаться в университет по электронному адресу:

к преподавателю, рецензирующему контрольные работы, или за устной консультацией – к преподавателю на кафедре.

*Лекции:* Для студентов читаются лекции в период лабораторно-экзаменационной сессии. При самостоятельном изучении материала по учебнику одному лекционному часу соответствует 2-3 часа самостоятельной работы. Для облегчения планирования работы студента-заочника в конце каждой темы приведено число лекционных часов, необходимых для её изучения. По каждой теме в данном методическом пособии дается подробная программа, методические советы и вопросы для самопроверки.

*Зачёт:* Выполнив лабораторный практикум, студенты сдают зачёт. Во время сдачи зачета необходимо уметь изложить ход работы, объяснить результаты выполнения опытов и выводы из них, уметь составлять уравнения химических реакций.

*Экзамен.* К сдаче экзамена допускаются студенты, которые выполнили контрольное задание и сдали зачет по лабораторному практикуму.

Студенты, сдавшие экзамен предъявляют экзаменатору зачетную книжку, направление на экзамен и зачетную контрольную работу.

#### **1.4. Рекомендуемая литература.**

Для изучения курса рекомендуемая литература разделяется на группы: основная, дополнительная и вспомогательная.

##### *Основная:*

- 1 Коровин Н.В., Общая химия: Учеб. для технических напр. и спец. вузов.- издание шестое., исправленное. – М.: Высш. Шк., 2006.-557 с.,ил.
- 2 Коровин Н.В., Задачи и упражнения по общей химии, учебное пособие/ Б.И. Адамсон, О.Н., Гончарук, В.К. Камышова и др.; Под. Ред. Н.В. Коровина.-4-е изд., перераб.-М.: Высш.шк., 2008.-255 с.
- 3 А.А. Гуров, Ф.З.Бадаев, Л.П. Овчаренко, В.Н. Шаповал., Химия: Учебник для вузов– 2-е изд. стереотип.–М.: Изд-во МГТУ им. Н.Э.Баумана, 2004–784с.,ил.
- 4 Краткий справочник физико-химических величин/Под ред. А. А. Равделя, А. М. Пономаревой. – СПб.: Иван Федоров, 2003. – 238 с.

##### *Дополнительная*

- 5 Глинка Н.Л., Общая химия: Учебное пособие для вузов/ Под редакцией А.И. Ермакова, изд. 30-е, исправленное-М.: интеграл- пресс, 2002-728 с.
- 6 Глинка Н.Л., Задачи и упражнения по общей химии, учебное пособие для вузов/ Под редакцией В.А. Рабиновича и Х.М. Рубиной, –М.: интеграл-пресс, 2005-240 с.
- 7 Некрасов Б.В., Основы общей химии в 2-х томах, Т.1, 4-ое изд., стер.-СПб: издательство «Лань», 2003-656 с.
- 8 Некрасов Б.В., Основы общей химии в 2-х томах, Т.2, 4-ое изд., стер.-СПб: издательство «Лань», 2003-688 с.

##### *Вспомогательная:*

- 9 Горелик, С. С. Материаловедение полупроводников и диэлектриков : учеб.для вузов

по направл. "Материаловедение и технология новых материалов" и "Материаловедение, технологии материалов и покрытий" / С. С. Горелик, М. Я. Дашевский .— 2-е изд., перераб. и доп .— М. : МИСИС, 2003 .— 480 с.

10 Мануйлов А.В. Основы химии. Электронный учебник. Новосибирск. 2010.

11 Байрамов В.М. Основы электрохимии-М,:Академия,2005-240с

## 2. ЭНЕРГЕТИКА ХИМИЧЕСКИХ ПРОЦЕССОВ

### 2.1 Содержание раздела

Физическая сущность энергетических эффектов химических реакций. Внутренняя энергия и энтальпия. Экзотермические и эндотермические реакции. Термохимические уравнения. Тепловые эффекты при стандартных условиях. Закон Гесса и следствия из этого закона. Теплоты образования химических веществ. Стандартная теплота образования. Вычисление теплового эффекта химических реакций по теплотам сгорания. Термохимические расчёты и области их применения.

#### *Методические советы*

При изучении этой темы рекомендуется обратить внимание на правильное указание знака теплового эффекта. В настоящее время в литературе по термохимии используется термодинамическая система знаков, в соответствии с которой считают положительными тепловые эффекты реакций, протекающих с поглощением тепла, и отрицательными — реакций, протекающих с выделением тепла. Уравнения реакций, для которых указываются числовые значения тепловых эффектов, называются термодинамическими. Например, термодинамическое уравнение реакции окисления углерода (экзотермическая реакция) может быть записано:



В термохимических уравнениях указывается агрегатное состояние и, кроме того, модификация вещества, если одно и то же вещество может существовать в нескольких различных кристаллических формах (называемых модификациями). Это следует учитывать при отборе справочных данных по стандартным теплотам образования реагируемых веществ. Стандартная теплота образования простого вещества (причём, лишь для одной модификации) принимается равной нулю. [1] — с.116-126, [3] – с.175-190 (5.1.-5.5.) (2 лекционных часа). По данному разделу предусмотрено выполнение лабораторной работы в соответствии с методическими указаниями кафедры.

#### Вопросы самостоятельной проверки

1. Что называется тепловым эффектом химической реакции?
2. Какие реакции называются экзотермическими, эндотермическими?
3. Как обозначается знак теплового эффекта реакции?
4. Какие уравнения называются термохимическими?

5. Сформулируйте закон Гесса.
6. Что называется теплотой образования химического соединения? Что называется стандартной теплотой образования? Какие условия выбраны в качестве стандартных?
7. Как вычислить тепловой эффект реакции по теплотам образования?
8. Что называется теплотой сгорания химического соединения?

### 2.1.1 Расчет тепловых эффектов химических реакций

#### с использованием стандартных термодинамических функций.

В стандартных термодинамических таблицах, которые включаются во многие химические справочники, приведены термодинамические функции при стандартных условиях. Стандартные условия – это температура 298,15 К (25 °С), давление 101320 Па (760 мм рт. ст.). Для термодинамических функций, стандартные условия указываются следующим образом: надстрочный индекс “0” обозначает стандартное давление, а подстрочный индекс “298” стандартную температуру. Например,  $\Delta H_{298}^0$ .

Тепловой эффект химической реакции, протекающей в изобарных условиях ( $P = const$ )  $Q_P = \Delta_r H$  рассчитывается в соответствии с первым следствием из закона Гесса как разность сумм теплот образования  $\Delta H_f$  продуктов реакции и исходных веществ (с учетом стехиометрических коэффициентов):

$$\Delta_r H = \sum \nu_j \Delta H_{f,j(\text{кон.})} - \sum \nu_i \Delta H_{f,i(\text{исх.})}$$

здесь и далее индексы  $i$  относятся к исходным веществам или реагентам (исх.), а индексы  $j$  – к конечным веществам или продуктам реакции (кон.);  $\nu_i$  и  $\nu_j$  – стехиометрические коэффициенты в уравнении реакции для исходных веществ и продуктов реакции, соответственно.

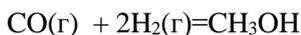
*Теплотой образования вещества называется тепловой эффект реакции образования одного моля вещества из простых веществ.* Простым веществом называется химическое соединение, состоящее из атомов одного элемента, в наиболее устойчивой модификации при данных условиях. В изобарных условиях теплота образования (энтальпия образования) обозначается  $\Delta H_f$  ( $f$  – сокращение от английского слова *formation*). Значения теплот образования при стандартных условиях  $\Delta H_{f,298}^0$  для большого количества веществ приведены в таблицах стандартных термодинамических величин в справочниках (см. например справочник [4]).

В стандартных условиях тепловой эффект химической реакции  $\Delta_r H_{298}^0$  может быть рассчитан по справочным значениям теплот образования  $\Delta H_{f,298}^0$ :

$$\Delta_r H_{298}^0 = \sum \nu_j \Delta H_{f,298,j(\text{кон.})}^0 - \sum \nu_i \Delta H_{f,298,i(\text{исх.})}^0$$

Рассмотрим решение типовых задач:

**Пример 1:** Рассчитаем тепловой эффект реакции синтеза метанола при стандартных условиях.



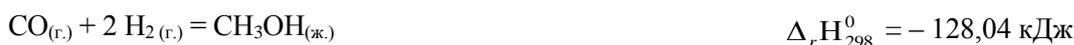
*Решение:* Для расчетов воспользуемся справочными данными по стандартным теплотам образования, участвующих в реакции веществ (см. табл. 44 на стр. 72 справочника [4]).

Теплоты образования веществ	CO(г.)	H <sub>2</sub> (г.)	CH <sub>3</sub> OH(г.)
$\Delta H_{f,298}^0$ , кДж/моль	-110,53	0	-201,00

Тепловой эффект реакции синтеза метанола в стандартных условиях по первому следствию из закона Гесса равен:

$$\Delta_r H_{298}^0 = -201,00 - [-110,53 + 2 \cdot 0] = -90,47 \text{ кДж}$$

При расчете тепловых эффектов химических реакции нужно учитывать, что тепловой эффект зависит от агрегатного состояния реагентов и от вида записи химического уравнения реакции:



По второму следствию из закона Гесса тепловой эффект можно рассчитать, используя теплоты сгорания  $\Delta H_c$ , как разность сумм теплот сгорания исходных веществ и продуктов реакции (с учетом стехиометрических коэффициентов):

$$\Delta_r H = \sum v_i \Delta H_{c,i(\text{исх})} - \sum v_j \Delta H_{c,j(\text{кон.})}$$

Теплотой сгорания вещества  $\Delta H_c$  (*combustion* – горение) называется тепловой эффект реакции сгорания одного моля вещества в избытке кислорода до CO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O(ж.), N<sub>2</sub>, SO<sub>2</sub> и галогеноводородов. Стандартные теплоты сгорания  $\Delta H_{c,298}^0$  можно найти в справочниках, однако, они приведены для значительно меньшего количества веществ (в основном органических), чем теплоты образования.

**Пример 2.** Вычислить тепловой эффект реакции :



участвующих в реакции веществ:

$$\Delta H_{\text{PbCO}_3}^0 = -708,4 \text{ кДж / моль}; \quad \Delta H_{\text{PbO}}^0 = -217,9 \text{ кДж / моль}; \quad \Delta H_{\text{CO}_2}^0 = -393,3 \text{ кДж / моль}.$$

В данном упражнении и во всех последующих знаки тепловых эффектов указываем по термодинамической системе.

*Решение:* Тепловой эффект реакции по первому следствию из закона Гесса равен:

$$\Delta H = \sum \Delta H_{\text{прод.}}^{\circ} - \sum \Delta H_{\text{исх.вещ.}}^{\circ} = -217,9 - 393,3 + 708,4 = +97,2 \text{ кДж}.$$

Полученное значение  $\Delta H = +97,2$  кДж указывает на то, что рассматриваемая реакция является эндотермической. Термохимическое уравнение следует записать следующим образом:



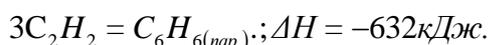
**Пример 3.** Вычислить тепловой эффект реакции:  $3\text{C}_2\text{H}_2 = \text{C}_6\text{H}_6(\text{г})$ , если

известны теплоты сгорания,  $\Delta H_{\text{C}_6\text{H}_6(\text{пар})}^{\circ} = -3268 \text{ кДж/моль}$ ,  $\Delta H_{\text{C}_2\text{H}_2}^{\circ} = -1300 \text{ кДж/моль}$

*Решение:*  $\Delta H = 3 \cdot (-1300) - (-3268) = -632 \text{ кДж}$ . Полученное значение

$\Delta H = -632 \text{ кДж}$ , указывает на то, что рассматриваемая реакция является экзотермической.

Термохимическое уравнение следует записать следующим образом:



**Пример 4.** Вычислить стандартную теплоту образования  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  по следующим данным:



$\Delta H_{\text{CO}}^{\circ} = -110,5 \text{ кДж/моль}$ ;  $\Delta H_{\text{C}_2\text{H}_2}^{\circ} = -393,3 \text{ кДж/моль}$ ;

*Решение:*  $\Delta_r H_{298}^{\circ} = \sum \nu_j \Delta H_{f,298,j(\text{кон.})}^{\circ} - \sum \nu_i \Delta H_{f,298,i(\text{исх.})}^{\circ}$

$$-26,3 \text{ кДж} = [3 \cdot (-393,3) + (2 \cdot 0)] - [3 \cdot (-110,5) - \Delta H_{f, \text{Fe}_2\text{O}_3}^{\circ}]$$

$$\Delta H_{f, \text{Fe}_2\text{O}_3}^{\circ} = [3 \cdot (-393,3) + (2 \cdot 0)] - [3 \cdot (-110,5) + 26,3] = -822,1$$

$\Delta H_{f, \text{Fe}_2\text{O}_3}^{\circ} = -822,1 \text{ кДж/моль}$ ; (при решении этой задачи, необходимо учитывать, что  $\Delta H_{\text{Fe}}^{\circ} = 0$ ).

**Пример 5.** Теплота образования жидкого и парообразного бензола при  $25^{\circ}\text{C}$  соответственно составляет  $49,0$  кДж/моль и  $82,9$  кДж/моль. Вычислить теплоту парообразования 1 моля бензола при указанной температуре

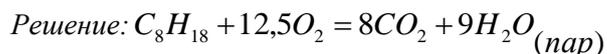
*Решение:*  $\text{C}_6\text{H}_6(\text{ж.}) = \text{C}_6\text{H}_6(\text{газ.})$ ,  $\Delta H = 82,9 - 49,0 = 33,9 \text{ кДж}$ .

**Пример 6.** Сколько килокалорий и килоджоулей выделится при сгорании

1 кг октана, если теплоты образования составляют:

$\Delta H_{\text{C}_8\text{H}_{18}}^{\circ} = -208,4 \text{ кДж/моль}$ ,  $\Delta H_{\text{CO}_2}^{\circ} = -393,3 \text{ кДж/моль}$ .

$\Delta H_{\text{H}_2\text{O}(\text{пар})}^{\circ} = -241,8 \text{ кДж/моль}$



Вычислим тепловой эффект реакции по первому следствию закона Гесса:

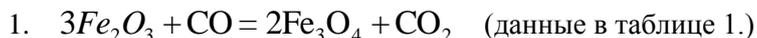
$$\Delta H = [8 \cdot \Delta H_{\text{CO}_2}^{\circ} + 9 \cdot \Delta H_{\text{H}_2\text{O}}^{\circ}] - \Delta H_{\text{C}_8\text{H}_{18}}^{\circ},$$

$$\Delta H = [8 \cdot (-393,3) + 9 \cdot (-241,8)] - (-208,4) = 5114,2 \text{ кДж},$$

Таким образом, при сгорании 1 моль октана ( $M = 114 \text{ г/моль}$ ), выделяется  $8114,2 \text{ кДж}$ , а при сгорании 1 кг выделится:  $1000 \cdot 8114,2 / 114 = 44870 \text{ кДж}$ ;  $44870 / 4,184 = 10724 \text{ ккал}$ .

### **Контрольные задачи**

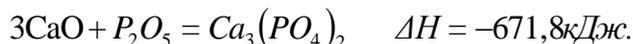
1. Вычислить тепловой эффект химической реакции по стандартным теплотам образования реагирующих веществ:



2. Вычислить тепловой эффект химической реакции по стандартным теплотам образования (табл. 1.), написать термохимическое уравнение реакции:  $3\text{Fe} + 2\text{CO} = \text{Fe}_3\text{C} + \text{CO}_2$

3. Вычислить тепловой эффект химической реакции по стандартным теплотам образования (табл. 1.) написать термохимическое уравнение реакции:  $3\text{Mn}_3\text{O}_4 + 8\text{Al} = 9\text{Mn} + 4\text{Al}_2\text{O}_3$

4. Вычислить стандартную теплоту образования оксида кальция по данным таблицы 1 и тепловому эффекту реакции:



5. Вычислить теплоту образования гидроксида кальция по данным таблицы 1 и тепловому эффекту реакции:  $3\text{Ca}(\text{OH})_2 + \text{P}_2\text{O}_5 = \text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2 + 3\text{H}_2\text{O}_{(\text{газ})}$ ,  $\Delta H = -341,8 \text{ кДж}$ .

6. Вычислить теплоту парообразования аммиака при  $25^\circ\text{C}$  (табл. 1).

7. Вычислить тепловой эффект химической реакции по теплотам сгорания (табл. 2):



8. Вычислить тепловой эффект химической реакции по теплотам сгорания. Написать термохимическое уравнение реакции (табл. 2):  $\text{C}_4\text{H}_{10} = \text{C}_2\text{H}_4 + \text{C}_2\text{H}_6$

9. Вычислить теплоту сгорания этилового спирта по данным табл. 2., и тепловому эффекту реакции:

10. Вычислить теплоту сгорания пентана (т.е. Тепловой эффект нижеприведённой реакции) по теплотам образования реагирующих веществ (табл. 1). Сколько килокалорий и килоджоулей выделится при сгорании 7,8 кг пентана?  $\text{C}_5\text{H}_{12} + 8\text{O}_2 = 5\text{CO}_2 + 6\text{H}_2\text{O}_{(\text{ж})}$ .

Таблица 1.

## Стандартные теплоты образования некоторых веществ

Вещество	$\Delta H^{\circ}$ кДж/моль	Вещество	$\Delta H^{\circ}$ кДж/моль	Вещество	$\Delta H^{\circ}$ кДж/моль
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	-822,1	P <sub>2</sub> C <sub>5</sub>	-1548,0	H <sub>2</sub> O <sub>(ж.)</sub>	-285,8
Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	-1120,9	Ca <sub>3</sub> (PO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub>	-4125,0	NH <sub>3</sub> <sub>(газ)</sub>	-46,2
Fe <sub>3</sub> C	+25,1	CO	-110,5	NH <sub>3</sub> <sub>(ж.)</sub>	-69,9
Mn <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	-1286,2	CO <sub>2</sub>	-393,3	C <sub>5</sub> H <sub>12</sub> <sub>(газ)</sub>	-146,4
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	-1669,8	H <sub>2</sub> C <sub>(газ)</sub>	-241,8		

Таблица 2.

## Теплоты сгорания органических соединений в стандартных условиях

Вещество	$\Delta H^{\circ}$ кДж/моль	Вещество	$\Delta H^{\circ}$ кДж/моль	Вещество	$\Delta H^{\circ}$ кДж/моль
CH <sub>4</sub>	-890	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	-1411	C <sub>2</sub> H <sub>10</sub>	-2879
C <sub>2</sub> H <sub>2</sub>	-1300	C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	-1560	H <sub>2</sub> O <sub>(ж.)</sub>	0

## 2.2. Элементы химической термодинамики

### 2.2.1. Содержание раздела

Изобарный потенциал и его составляющие (энтальпийная и энтропийная). Энтропия как количественная характеристика неупорядоченности системы. Изменение изобарного потенциала и направление протекания химических реакций.

#### Методические советы

Элементы химической термодинамики рекомендуется изучать по учебнику [3]. Для объяснения направления протекания химической реакции недостаточно знать значение теплового эффекта. Большинство химических реакций действительно протекает самопроизвольно с уменьшением запаса внутренней энергии ( $\Delta U < 0$ ), или энтальпии ( $\Delta H < 0$ ), но, наряду с экзотермическими реакциями, известно много реакций, протекающих самопроизвольно и эндотермически с увеличением энтальпии ( $\Delta H > 0$ ) или без её изменения ( $\Delta H = 0$ ). Например:

- а) растворение нитрата аммония в воде -  $\Delta H > 0$ ; б) растворение сахара в воде -  $\Delta H = 0$ ;
- в) смешение газов, химически не реагирующих между собой -  $\Delta H = 0$  и т.д.

В рамках первого закона термодинамики такой критерий установить не возможно.

Первое начало термодинамики даёт строгое количественное описание того, как изменяется энергия любой системы в результате обмена энергией с окружающей средой в форме теплоты или работы или в результате обмена веществом. Но оно не даёт возможности классифицировать

процессы на самопроизвольные и не самопроизвольные и тем самым предсказывать направление процессов в природе, т.е. предвидеть процессы эволюции данной термодинамической системы. Очевидно, что существует какой-то объективный критерий, позволяющий понять и объяснить, какие процессы в природе самопроизвольны, а какие нет. Эти соображения приводят к выводу, что необходимо сформулировать ещё один естественнонаучный закон, независимый от первого закона термодинамики, который позволил бы определить искомый критерий направления процессов в природе. Такой закон получил название «второе начало термодинамики». Одна из первых формулировок второго начала термодинамики – постулат Клаузиуса (1850) гласит: теплота не может самопроизвольно переходить от менее нагретого тела к более нагретому. Рассмотрев работу тепловой машины, Клаузиус ввёл новую не известную ранее функцию состояния системы, названную *энтропией*, для полного дифференциала которой в применении к элементарному обратимому процессу и, проинтегрировав, получил выражение

$$\Delta S = S_2 - S_1 = \int_1^2 \frac{\delta Q_{обр}}{T}$$

Обозначим энтропию исходного состояния данной системы как  $S_1$ , энтропию конечного состояния как  $S_2$ , а её изменение в процессе как  $\Delta S = S_2 - S_1$ .

Для количественной характеристики стремления системы перейти в более разупорядоченное состояние Л.Больцманом было предложено понятие о термодинамической вероятности системы и о стремлении системы к переходу из менее вероятного в более вероятное состояние. Для этого было введено представление о так называемых макросостояниях и микросостояниях. Описать состояние – это значит задать значения параметров этого состояния. Одному и тому же макросостоянию может соответствовать множество микросостояний. По Л.Больцману, чем бóльшим числом микросостояний может реализоваться данное макросостояние, тем оно более вероятно. Термодинамической вероятностью (обозначаемой символом  $W$ ) состояния системы называется число микросостояний, реализующих данное макросостояние В результате строгих математических рассуждений, Л.Больцман пришёл к следующей формуле:

$$S = k \ln W$$

где  $S$  – энтропия;  $W$  – термодинамическая вероятность состояния системы;

Таким образом: *Энтропия есть мера молекулярного беспорядка, представляющая логарифмическое выражение термодинамической вероятности.*

Энтропия зависит от всех видов движения частиц, составляющих систему, их количества, числа степеней свободы, агрегатного состояния и возрастает с повышением температуры. Поэтому в процессах, вызываемых увеличением движения частиц т.е. при нагревании, испарении, плавлении, разрыве связей между атомами и т.п., энтропия возрастает. Наоборот упрочнение связей, охлаждение, конденсация, кристаллизация, полимеризация, т.е. процессы связанные с

упорядочением системы, сопровождаются уменьшением энтропии. Энтропия пропорциональна также массе вещества. Её обычно относят к одному моль вещества и выражают в Дж/моль·К.

Энтропия является функцией состояния системы. Но, в отличие от других термодинамических функций, можно определить не только её изменение, но и абсолютные значения энтропии. Это связано с постулатом, высказанным М. Планком в 1911г. Поскольку с понижением температуры энтропия уменьшается, то Планк предположил, что при температуре абсолютного нуля  $T=0\text{K}$  энтропия совершенного (идеального) кристалла любого вещества должна быть равна нулю. Это предположение стало третьим законом термодинамики. *Энтропия, отнесенная к стандартной температуре  $25^{\circ}\text{C}$  ( $298^{\circ}\text{K}$ ) и стандартному давлению (1 атм), называется стандартной ( $S^{\circ}298$ ).*

В термодинамических справочниках приводятся абсолютные значения стандартной энтропии веществ при 298 К на основании которых можно рассчитать стандартные энтропии тех или иных реакций.

Изменение энтропии системы в результате протекания химической реакции ( $\Delta S$ ) или энтропия реакции, как любой функции состояния системы, также не зависит от пути процесса, определяется лишь энтропией начального и конечного состояний:

$$\Delta S = \sum_i S^{\circ}_{\text{прод.}} - \sum_i S^{\circ}_{\text{исх.}}$$

При суммировании следует учитывать число молей (n) всех участвующих веществ.

В общем случае изменение энтропии  $\Delta S_p$  в результате протекания химической реакции типа:

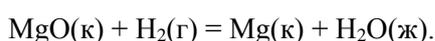


рассчитывается по уравнению:

$$\Delta S_{p\text{-ции}} = cS^{\circ}(C) + dS^{\circ}(D) - aS^{\circ}(A) - bS^{\circ}(B)$$

Рассмотрим решение типовой задачи:

**Пример 1.** Рассчитайте изменение энтропии при 298 К в ходе реакции:



*Решение.* Вычисление энтропии реакции производится с использованием уравнения для расчёта  $\Delta S_{p\text{-ции}}$ . Для этого запишем:

$$\Delta S_{p\text{-ции}} = [S^{\circ}_{(\text{Mg})} + S^{\circ}_{(\text{H}_2\text{O})ж}] - [S^{\circ}_{(\text{MgO})} - S^{\circ}_{(\text{H}_2)}] = 32,55 + 70,08 - 26,94 - 130,58 = -54,89 \text{ Дж}/(\text{моль} \cdot \text{К}).$$

Отрицательное значение энтропии реакции означает, что энтропия в ходе реакции убывает,  $\Delta S_{\text{реакции}} < 0$ .

В заключение отметим, поскольку энтропийный фактор, как уже отмечалось выше, является одной из движущих сил процессов, то должен иметь размер энергии. Для этого его величину представляют в виде:  $T \cdot \Delta S$ .

*Вопросы для самостоятельной проверки*

1. Какой отличительной особенностью характеризуется энтропия по сравнению с другими термодинамическими функциями?
2. Чем объясняется рост энтропии при повышении температуры?
3. При растяжении резиновой полоски её температура повышается. В каком состоянии порядок в системе выше? Какое состояние резины имеет более высокую энтропию?
4. Как изменяется энтропия в процессах диссоциации веществ?
5. У какого вещества – этана, этилена или ацетилена – при равной температуре, давлении и агрегатном состоянии больше энтропия?

### *Энергия Гиббса*

Для решения одной из основных задач химической термодинамики – установления принципиальной возможности самопроизвольного протекания процессов – необходимо иметь объективный количественный критерий. Выше было показано, что действующими силами в различных процессах (в том числе и химических) выступают две конкурирующие тенденции или два противоположных фактора:

1. Энергетический, или энтальпийный, обусловленный стремлением системы перейти в состояние с наименьшей энергией, например, при  $p = \text{const}$  понизить энтальпию ( $\Delta H < 0$ );
2. Структурный, или энтропийный, обусловленный стремлением системы перейти в состояние с максимальной степенью разупорядоченности, т.е. повысить энтропию ( $\Delta S > 0$ ).

Если в ходе реакции степень беспорядка не изменяется ( $\Delta S = 0$ ), то направление процесса определяется изменением энтальпии и процесс проходит самопроизвольно в направлении уменьшения энтальпии ( $\Delta H < 0$ ).

Если процесс происходит без изменения энтальпии ( $\Delta H = 0$ ), то фактором, определяющим направление реакции, является энтропия и процесс пойдет самопроизвольно в сторону её увеличения ( $\Delta S > 0$ ).

Если одновременно изменяются и энтальпия, и энтропия, то направление самопроизвольного протекания процесса определяется суммарной движущей силой реакции. Самопроизвольно реакция протекает в том направлении, в котором общая суммарная движущая сила системы будет уменьшаться.

С учетом одновременного действия этих двух противоположных факторов, такой движущей силой (функцией состояния) для реакций, протекающих при постоянной температуре и давлении, является *энергия Гиббса (G)*, называемая также изобарно-изотермическим потенциалом, или свободной энергией.

В качестве критерия для определения направления самопроизвольного протекания химических процессов (при  $p = \text{const}$ ) используется изменение энергии Гиббса  $\Delta G$  или  $\Delta G = G_2 - G_1$ .

В зависимости от знака её изменения, возможны три случая.

1.  $\Delta G < 0$ , реакция термодинамически возможна.

При постоянной температуре и давлении химические реакции протекают

самопроизвольно только в направлении уменьшения энергии Гиббса в системе ( $\Delta G < 0$ ).

Это положение связано с принципом минимума энергии, лежащим в основе второго закона термодинамики.

2.  $\Delta G > 0$ , реакция термодинамически невозможна;

3.  $\Delta G = 0$ , термодинамически возможны как прямая, так и обратная реакция.

Отсутствие изменения энергии Гиббса является термодинамическим условием установления химического равновесия в реакционной системе. Энергия Гиббса связана с энтальпией, энтропией и температурой следующим образом:  $G = H - T \cdot S$ .

Изменение энергии Гиббса ( $\Delta G$ ) при этом записывается в виде:  $\Delta G = \Delta H - T \Delta S$ .

Из уравнения следует, что возможность самопроизвольного протекания химических реакций зависит от соотношения величины  $\Delta H$  и  $T \Delta S$ . При этом возможны четыре основных случая:

1. Если  $\Delta H < 0$ , а  $\Delta S > 0$ , то энергия Гиббса всегда будет величиной отрицательной ( $\Delta G < 0$ ).

Такие реакции термодинамически возможны при любой температуре.

2. Если  $\Delta H > 0$ , а  $\Delta S < 0$ , то всегда  $\Delta G > 0$ . Такие реакции термодинамически невозможны при любых температурах.

3. Если  $\Delta H > 0$  и  $\Delta S > 0$ , то реакция возможна только при высоких температурах, когда  $\Delta H < T \Delta S$

4. Если  $\Delta H < 0$  и  $\Delta S < 0$ , то реакция возможна только при низких температурах, когда  $\Delta H > T \Delta S$ .

Для проведения различных термодинамических расчетов, также как и в случае других термодинамических функций, вводят специальное понятие: стандартная энергия Гиббса образования вещества ( $\Delta G^0_{\text{обр}}$ , 298). Это – изменение энергии Гиббса в реакции образования одного моля соединения из соответствующих простых веществ, когда все участвующие вещества находятся в стандартном состоянии, а реакция проходит при стандартных условиях (измеряется обычно в кДж/моль). При этом: *Стандартная энергия Гиббса образования простых веществ условно принимается равной нулю.*

В справочниках обычно приводятся значения стандартных энергий Гиббса образования вещества при 298 К. Зная величины  $\Delta H$  и  $\Delta S$ , можно рассчитать  $\Delta G$  при других температурах и, соответственно, предсказать возможность или невозможность самопроизвольного протекания реакции.

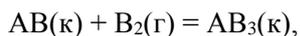
Энергия Гиббса является функцией состояния системы. Поэтому её изменение в ходе той или иной химической реакции зависит только от природы, физического или агрегатного состояния исходных веществ и продуктов реакции, их количества и не зависит от промежуточных стадий реакции или от того, каким путем данная реакционная система достигла конечного состояния, т.е.

$$\Delta G = \sum n_2 \Delta G^0_{298 \text{ прод.}} - \sum n_1 \Delta G^0_{298 \text{ исх.}}$$

При суммировании обязательно учитывается число молей ( $n$ ) всех участвующих веществ.

Рассмотрим решение задач:

**Пример 1.** Определить знаки  $\Delta H$ ,  $\Delta S$  и  $\Delta G$  для реакции



протекающей при стандартных условиях в прямом направлении. Как будет изменяться значение  $\Delta G$  с ростом температуры?

*Решение.* Самопроизвольное протекание реакции указывает на то, что для неё  $\Delta G < 0$ .

Как следует из химического уравнения, в результате реакции общее число частиц в системе уменьшается, причём расходуется газ  $B_2$ , а образуется кристаллическое вещество  $AB_3$ ; это означает, что система переходит в состояние с более высокой упорядоченностью, т.е. для рассматриваемой реакции  $\Delta S < 0$ . Таким образом, в уравнении  $\Delta G = \Delta H - T \Delta S$  величина  $\Delta G$  – отрицательна, а второй член правой части уравнения ( $-T \Delta S$ ) положителен. Это возможно только в том случае, если  $\Delta H < 0$ . С ростом температуры положительное значение члена ( $-T \Delta S$ ) в уравнении возрастает, так что величина  $\Delta G$  будет становиться менее отрицательной.

**Пример 2.** Пользуясь справочными данными, установить, возможно ли при температурах 298 и 2500 К восстановление диоксида титана до свободного металла по схеме:  
 $TiO_2(\kappa) + 2C(\text{графит}) = Ti(\kappa) + 2CO(\Gamma)$ .

Зависимостью  $\Delta H^0$  и  $\Delta S^0$  от температуры пренебречь.

*Решение.* В приложении находим значения  $\Delta G_{обр}$  (в кДж/моль) при 298 К для  $TiO_2(\kappa)$  (-889,6) и  $CO$  (-137,1). Тогда, согласно следствию закона Гесса, запишем для рассматриваемой реакции:  $\Delta G^0_{298} = -137,1 \cdot 2 - (-888,6) = 614,4$  кДж.

Поскольку  $\Delta G^0_{298} > 0$ , то восстановление  $TiO_2$  при 298 К невозможно.

Для расчета  $\Delta G^0_{2500}$  воспользуемся уравнением  $\Delta G = \Delta H - T \Delta S$ . При этом, в соответствии с указанием в условии задачи, используем значения  $\Delta H^0$  и  $\Delta S^0$  при 298 К. Для расчета  $\Delta H^0$  и  $\Delta S^0$  реакции необходимо найти в приложении значения  $\Delta H^0_{обр}$  для  $TiO_2$  (-943,9) и  $CO$  (-110,5), а также значения  $S^0_{обр}$  [в Дж/моль · К] для  $TiO_2$  (50,3),  $Ti$  (30,6) и  $CO$  (197,5).

Тогда для рассматриваемой реакции:

$$\Delta H^0 = (2 \cdot \Delta H_{CO} + \Delta H_{Ti}) - (\Delta H_{TiO_2} + 2 \cdot \Delta H_C)$$

$$\Delta H^0 = -110,5 \cdot 2 - (-943,9) = 722 \text{ кДж};$$

$$\Delta S^0 = (2 \cdot S_{CO} + S_{Ti}) - (S_{TiO_2} + 2 \cdot S_C)$$

$$\Delta S^0 = 30,6 + 197,5 \cdot 2 - 50,3 - 5,7 \cdot 2 = 425,6 - 61,7 = 363,9 \text{ Дж/моль} \cdot \text{К}.$$

Теперь находим  $\Delta G^0_{2500}$  реакции, выражая  $\Delta S^0$  в кДж/моль · К

$$\Delta G^0_{2500} = \Delta H^0_{2500} - T \Delta S^0_{2500} = 722,9 - 2500 \cdot 363,9 / 1000 = 722,9 - 909,8 = -186,9 \text{ кДж.}$$

Таким образом,  $\Delta G^0_{2500} < 0$ , поэтому восстановление  $TiO_2$  графитом при 2500 К возможно.

В некоторых случаях в условии задачи требуется определить температуру, при кото-

рой меняется знак  $\Delta G$  реакции или наступает равновесие. Для этого необходимо рассчитать температуру  $T$  равн, при которой  $\Delta G = 0$ . Поэтому уравнение  $\Delta G = \Delta H - T \Delta S$  запишем как  $\Delta H - T \Delta S = 0$  и из него с учетом, что  $T$  равн (К) должна быть положительной, определим  $T = |\Delta H| / |\Delta S|$ .

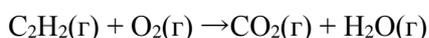
Отсюда,  $T_{\text{равн}} = 722 / 0,3639 = 1983 \text{ К}$ .

#### *Вопросы для самостоятельной проверки*

1. Что служит критерием самопроизвольного протекания химических реакций и в чём его суть?
2. Действием каких факторов определяется возможность самопроизвольного протекания химических процессов?
3. Чем различается действие энтропийного и энтальпийного факторов при протекании химических реакций?
4. Какому направлению протекания реакции соответствует отрицательное значение изменения изобарного потенциала (в сторону холодных веществ или продуктов реакции)?
5. Какое значение принимает изменение изобарного потенциала при химическом равновесии?

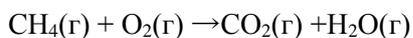
#### ***Контрольные задачи***

**1.** Вычислить  $\Delta H^{\circ}_{298}$ ,  $\Delta S^{\circ}_{298}$  и  $\Delta G^{\circ}_{298}$  реакций (предварительно расставьте коэффициенты, а необходимые для термодинамического расчета данные, возьмите из приложения):

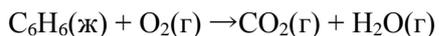


**2.** Вычислить  $\Delta H^{\circ}_{298}$ ,  $\Delta S^{\circ}_{298}$  и  $\Delta G^{\circ}_{298}$  реакций (предварительно расставьте коэффициенты, а необходимые для термодинамического расчета данные, возьмите из приложения)  $\text{C}_2\text{H}_6(\text{г}) + \text{O}_2(\text{г}) \rightarrow \text{CO}_2(\text{г}) + \text{H}_2\text{O}(\text{г})$

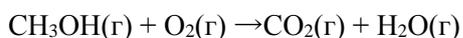
**3.** Вычислить  $\Delta H^{\circ}_{298}$ ,  $\Delta S^{\circ}_{298}$  и  $\Delta G^{\circ}_{298}$  реакций (предварительно расставьте коэффициенты, а необходимые для термодинамического расчета данные, возьмите из приложения)



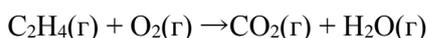
**4.** Вычислить  $\Delta H^{\circ}_{298}$ ,  $\Delta S^{\circ}_{298}$  и  $\Delta G^{\circ}_{298}$  реакций (предварительно расставьте коэффициенты, а необходимые для термодинамического расчета данные возьмите из приложения):



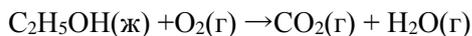
**5.** Вычислить  $\Delta H^{\circ}_{298}$ ,  $\Delta S^{\circ}_{298}$  и  $\Delta G^{\circ}_{298}$  реакций (предварительно расставьте коэффициенты, а необходимые для термодинамического расчета данные возьмите из приложения):



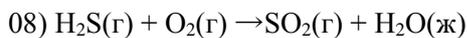
**6.** Вычислить  $\Delta H^{\circ}_{298}$ ,  $\Delta S^{\circ}_{298}$  и  $\Delta G^{\circ}_{298}$  реакций (предварительно расставьте коэффициенты, а необходимые для термодинамического расчета данные возьмите из приложения):



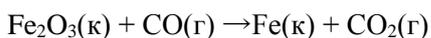
7. Вычислить  $\Delta H^\circ_{298}$ ,  $\Delta S^\circ_{298}$  и  $\Delta G^\circ_{298}$  реакций (предварительно расставьте коэффициенты, а необходимые для термодинамического расчета данные возьмите из приложения):



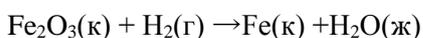
8. Вычислить  $\Delta H^\circ_{298}$ ,  $\Delta S^\circ_{298}$  и  $\Delta G^\circ_{298}$  реакций (предварительно расставьте коэффициенты, а необходимые для термодинамического расчета данные возьмите из приложения):



9. Вычислить  $\Delta H^\circ_{298}$ ,  $\Delta S^\circ_{298}$  и  $\Delta G^\circ_{298}$  реакций (предварительно расставьте коэффициенты, а необходимые для термодинамического расчета данные возьмите из приложения):



10. Вычислить  $\Delta H^\circ_{298}$ ,  $\Delta S^\circ_{298}$  и  $\Delta G^\circ_{298}$  реакций (предварительно расставьте коэффициенты, а необходимые для термодинамического расчета данные возьмите из приложения):



### 3. ХИМИЧЕСКАЯ КИНЕТИКА И РАВНОВЕСИЕ

#### 3.1. Содержание раздела

Гомогенные и гетерогенные системы. Скорость гомогенных реакций. Зависимость скорости реакций от концентрации реагирующих веществ. Закон действия масс. Константа скорости реакции. Зависимость скорости гомогенных реакций от температуры. Химическое равновесие в гомогенных системах. Константа равновесия. Скорость гетерогенных химических реакций. Химическое равновесие в гетерогенных системах. Основные факторы, определяющие направление течения реакций и состояние равновесия. Принцип Ле-Шателье.

#### Методические советы

Как известно, с точки зрения термодинамики причиной протекания химических реакций, их движущей силой является стремление любой материальной системы, подчиняясь действию принципа минимума энергии, к выигрышу (уменьшению) энергии. Для изобарно-изотермических процессов это стремление выражается уменьшением энергии Гиббса ( $\Delta G < 0$ ), а для изохорно-изотермических – энергии Гельмгольца ( $\Delta F < 0$ ). Таким образом, кинетические исследования проводят только для термодинамически возможных реакций. При этом задачей химической кинетики является изучение закономерностей протекания реакции во времени, её скорости и

механизма. Получение этих данных имеет не только научный интерес, но и представляет большое практическое значение, т. к. позволяет решать вопросы интенсификации технологических процессов и другие не менее важные задачи.

### **3.1.1. Механизм химической реакции**

Химическая реакция состоит из превращения одного или нескольких химических веществ, называемых исходными веществами или *реагентами*, в одно или несколько других химических веществ, называемых *продуктами* реакции.

В большинстве случаев это превращение осуществляется не одноактно путём прямого перехода реагентов в продукты, а состоит из нескольких так называемых *элементарных стадий* (*элементарных актов*).

Совокупность элементарных стадий, из которых складывается химическая реакция, называется *механизмом химической реакции*.

Установление детального механизма химической реакции является очень сложной задачей и основано, в первую очередь, на изучении скорости реакции.

### **3.1.2. Скорость химической реакции**

Важнейшей количественной характеристикой протекания химической реакции во времени является скорость реакции. Универсального определения скорости реакции нет, поскольку характер реакции может быть самым различным (гомогенным, гетерогенным, смешанным), к тому же реакции могут протекать при переменном объёме, давлении, температуре, поверхности раздела фаз и т.д.

Гомогенные реакции протекают в однородной среде между веществами, образующими одну фазу, а следовательно, во всём объёме реакционной системы. Примером может служить взаимодействие в жидких растворах.

Гетерогенные реакции протекают в неоднородной среде между веществами, находящимися в разных фазах, и, следовательно, только на границе раздела фаз. Например, коррозия металлов. Если объём реакционной системы (или величина поверхности раздела фаз) остаются постоянными, то скоростью химической реакции принято считать число элементарных актов реакции, происходящих в единицу времени в единице объёма (для гомогенных) и на единице поверхности раздела фаз (для гетерогенных реакций, соответственно).

В соответствии с этим, скорость  $\frac{\partial n}{\partial t}$  – скорость изменения количества вещества в реакции можно описать следующим уравнением:

$$G = \pm \frac{1}{V} \cdot \frac{\partial n}{\partial t}$$

$\vartheta$  – скорость реакции;

$V$  – объём системы;

$n$  – число молей вещества;

$t$  – время;

Скорость реакции всегда положительна, поэтому, если вещество расходуется, то перед правой частью этого уравнения ставят знак минус, а если накапливается, то знак плюс.

Если реакция протекает при постоянном объёме ( $V$ -Const), то можно

записать: 
$$\vartheta = \pm \frac{1}{V} \cdot \frac{\partial n}{\partial t} = \pm \frac{\partial (n/V)}{\partial t} = \pm \frac{\partial c}{\partial t}$$

где,  $C$  – концентрация реагента.

В этом случае скорость химической реакции будет определяться изменением концентрации исходных и конечных веществ в единицу времени.

Скорость химической реакции зависит от различных факторов: природы реагирующих веществ, их концентрации, температуры, давления (для реакций с участием газовой фазы) среды, в которой проводится реакция, присутствия катализаторов, ингибиторов др. Рассмотрим влияние основных факторов.

### **3.1.3 Влияние концентрации реагентов. Основной закон кинетики**

Для большинства химических реакций эта зависимость составляет суть основного закона кинетики:

***Скорость реакции в каждый момент времени пропорциональна произведению концентраций взаимодействующих веществ, возведённых в некоторую степень.***

Математически этот закон записывается в следующем виде:  $\vartheta = K \cdot [A_1]^p \cdot [A_2]^q \cdots [A_c]^r$ .

Это уравнение называется кинетическим уравнением реакции.

*Коэффициент  $K$  называется константой скорости реакции, его величина не зависит от концентрации, но может принимать самые различные значения в зависимости от природы реагентов и температуры. Физический смысл  $K$  заключается в том, что при концентрации реагентов равных единице (1 моль/л), он численно равен скорости реакции.*

Показатели степени  $p$ ,  $q$ ,  $r$  принято называть порядком реакции по веществу  $A_1$ ,  $A_2$  и  $A_c$ , соответственно, или частным порядком. Сумма частных порядков называется порядком реакции или общим порядком:  $n = p + q + r \leq 3$ . В общем случае величина общего порядка может быть различной – целочисленной и дробной, но не превышает числа три.

Для простых (одностадийных) реакций частные порядки совпадают со стехиометрическими коэффициентами, стоящими перед соответствующими реагентами в уравнении химической реакции, и характеризуют молекулярность её элементарной стадии. В этом случае кинетическое уравнение реакции выражает сущность основного постулата химической кинетики – закона

действия (или действующих) масс, установленного в 1864 – 1867 г.г. норвежскими химиками К.М.Гульдбергом и П.Вааге.

В сложных (многостадийных) реакциях как частные порядки, так и общий порядок редко совпадают со стехиометрическими коэффициентами, поскольку отражают суммарную кинетическую зависимость скорости всей многостадийной реакции от концентрации реагирующих веществ. Вполне очевидно, что для таких реакций, состоящих из нескольких стадий, скорость всего процесса будет определяться скоростью наиболее медленной стадии. Такая стадия называется лимитирующей. При этом кинетическое уравнение реакции отражает, в первую очередь, кинетические закономерности лимитирующей стадии, и её установление является одной из наиболее важных практических задач кинетического исследования.

### 3.1.4 Влияние температуры. Энергия активации процесса.

Известно, что скорость химических реакций очень чувствительна к изменению температуры и увеличивается с её ростом. В кинетическом уравнении эта зависимость отражается константой скорости реакции  $K$ , принимающей различные значения при изменении температуры. Впервые количественная зависимость скорости реакции от температуры была установлена Я. Вант-Гоффом ориентировочно в 1884 г. и известна, как правило Вант-Гоффа: *При повышении температуры на каждые 10 градусов, скорость реакции возрастает от двух до четырёх раз.*

Математически эта зависимость может быть представлена в виде:

$$g_2 = g_1 \cdot \gamma^{\frac{T_2 - T_1}{10}}$$

где  $g_2$  и  $g_1$  – скорость реакции при температурах  $T_2$  и  $T_1$ , соответственно;

$\gamma$  - температурный коэффициент реакции, принимающий для большинства реакций значения от 2 до 4. однако это правило отражало лишь эмпирическую зависимость скорости реакции от температуры, не объясняя её причин. Впервые такое объяснение было сделано в 1889 г. шведским учёным С. Аррениусом, которая состояла в том, что в эффективном столкновении принимают участие лишь *активные молекулы*, т.е. частицы, энергетический запас которых превышает некоторую минимальную величину, характерную для данной реакции. Эта величина получила название *энергии активации реакции*  $E_{акт}$ . В соответствии с этим, зависимость константы скорости реакции от температуры может быть представлена в виде уравнения

$$\text{Аррениуса: } K = Z \cdot e^{-E_{акт}/RT}$$

где  $K$  – константа скорости реакции;

$T$  – абсолютная температура, К;

$R$  – универсальная газовая постоянная, 8,31кДж/моль·К;

$Z$  – предэкспоненциальный множитель или частотный фактор, зависящий от числа столкновений молекул в единицу времени;

$E_{акт}$  – энергия активации процесса, кДж/моль.

В настоящее время под *энергией активации* понимается энергия, необходимая для перехода реагентов в состояние активированного комплекса. Молекулы же, энергия которых достаточна для образования активированного комплекса, называются активными.

### **3.1.5. Влияние катализатора. Понятие о катализе**

Катализатор – это вещество, увеличивающее скорость химической реакции и остающееся после её окончания химически неизменным. Поскольку катализатор после реакции остаётся в неизменном состоянии и количестве, то он не является источником свободной энергии и потому изменяет скорость только термодинамически возможных реакций ( $\Delta G < 0$ ). Сущность катализа состоит в снижении общего энергетического барьера процесса. Реакция в присутствии катализатора протекает по пути (механизму) с меньшей энергией активации, а потому с большей скоростью. Механизм действия катализатора заключается в том, что сначала (К) взаимодействует с одним из реагирующих веществ с образованием некоторого промежуточного активированного комплекса типа АК, который затем реагирует с другим компонентом, образуя продукты реакции и регенерируя катализатор:  $A + K + AK + B \rightarrow AK + AB + K$ .

В зависимости от однородности системы, в которой протекает процесс катализа, различают *гомогенный и гетерогенный катализ*. Катализаторы могут обладать избирательностью и повышать выход не всех, а только отдельных продуктов реакции. На активность катализатора влияют также добавки небольшого количества других веществ. Вещества, добавление которых сопровождается увеличением активности катализатора, называются *проторами*. Вещества, которые ухудшают каталитическую активность, называют *каталитическими ядами*.

### **3.1.6. Химическое равновесие.**

Все химические реакции можно разделить на *необратимые и обратимые*. Необратимые реакции протекают до конца, т.е. до полного израсходования одного из реагентов.

Это означает, что необратимая реакция может протекать только в одном направлении. Обратимая же реакция может протекать как в прямом, так и обратном направлении. Как уже отмечалось выше в разделе «термодинамика», в таких реакционных системах, например, при изобарно-изотермических условиях, энергия Гиббса должна оставаться неизменной или  $\Delta G = 0$ . Это означает, что в таком случае протекание как прямого, так и обратного процессов равновероятно. Такое состояние называют химическим равновесием, а отсутствие изменения энергии Гиббса –

термодинамическим условием равновесия. С точки зрения химической кинетики, для равновесия характерно равенство скорости прямого и обратного процессов,  $V_{пр} = V_{обр}$ . Это равенство называют кинетическим условием равновесия. По мере протекания реакции, исходные вещества расходуются и их концентрации падают. В результате этого скорость прямой реакции уменьшается. Одновременно с началом реакции, появляются продукты реакции, и их концентрация со временем возрастает. Вследствие этого, начинается обратная реакция, а её скорость постепенно возрастает. Когда скорости этих реакций станут равными, наступает химическое равновесие. В качестве примера рассмотрим обратимую гомогенную (протекающую в растворе) химическую реакцию общего вида:

$aA + bB \leftrightarrow cC + dD$ . На основе отмеченного выше постулата, скорость прямой реакции запишется как:  $\vartheta_{пр} = K_{пр}[A]^a[B]^b$  а скорость обратной реакции, соответственно, как  $\vartheta_{обр} = K_{обр}[C]^c[D]^d$ . При  $\vartheta_{пр} = \vartheta_{обр}$  будут равны и правые части  $K_{пр}[A]^a[B]^b = K_{обр}[C]^c[D]^d$ . Преобразуем данное уравнение до вида  $K_{пр}/K_{обр} = [C]^c[D]^d/[A]^a[B]^b$ . Отношение двух постоянных  $K_{пр}/K_{обр}$  также является постоянной. Эта постоянная служит количественной характеристикой химического равновесия и называется константа равновесия. Обозначим её символом **K**. Поскольку в состоянии равновесия реагенты расходуются в прямой реакции и образуются в обратной реакции с одинаковой скоростью, то их концентрация при этом не меняется. Это означает, что при равновесии концентрации всех реагентов сохраняются постоянными. Их называют *равновесными концентрациями*. Отсюда окончательно:

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

В случае гетерогенных равновесных реакций концентрации веществ, находящихся в твёрдом состоянии, в уравнение константы гетерогенного равновесия не входят. Они как бы «спрятаны» в символе **K**. Это правило является основной особенностью гетерогенных процессов реакций.

Например, для гетерогенной реакции, протекающей по схеме:

$Fe_2O_3(тв) + 3H_2(г) \leftrightarrow 2Fe(тв) + 3H_2O(г)$ , константа равновесия будет равна:

$$v_{пр.} = K_1 \cdot [N_2] \cdot [H_2]^3, v_{обр.} = K_2 \cdot [NH_3]^2, K_p = \frac{[NH_3]^2}{[N_2] \cdot [H_2]^3}$$

Чем больше величина константы равновесия ( $K \gg 1$ ), тем выше степень превращения исходных веществ и, наоборот, чем она меньше ( $K \ll 1$ ), тем выход прямой реакции меньше. Её величина, как и любой кинетической константы, зависит от природы реагирующих веществ, механизма реакции, температуры и не зависит от концентрации реагентов и от присутствия катализатора, потому, что катализаторы ускоряют в равной мере как прямую, так и обратную реакции. Они могут лишь ускорить наступление химического равновесия.

### *3.1.7 .Смещение химического равновесия. Принцип Ле-Шателье*

И так состояние химического равновесия является динамическим или подвижным. На его положение (а не на константу равновесия) влияют концентрации участвующих веществ, общее давление и температура. До тех пор пока все эти факторы остаются постоянными, положение равновесия не меняется. Но если изменить хотя бы один из них, то состояние равновесия нарушится и начнёт сдвигаться (смещаться) в ту или иную сторону. Обычно говорят, что равновесие смещается влево или вправо. Рассмотрим подробнее влияние этих факторов.

#### *Влияние концентрации на нарушение равновесия*

В общем случае на состояние равновесия в химической системе может оказывать влияние изменение концентрации как исходных веществ, так и продуктов реакции, а также введение посторонних веществ, не являющихся участниками данного равновесия, но способных реагировать с кем-то из них. Если в системе, находящейся в состоянии равновесия, увеличено содержание (концентрация) одного (или обоих) из исходных веществ, то это приведёт к увеличению скорости прямой реакции,  $V_{пр} > V_{обр}$ . Состояние равновесия нарушится, при этом расходование реагентов и образование продуктов реакции будет происходить с большей скоростью, чем до нарушения равновесия. По мере дополнительного образования продуктов реакции и расходования реагентов скорость прямой реакции будет снижаться, а обратной реакции - увеличиваться. Через некоторое время они снова будут равны и установится новое состояние равновесия. Но концентрация продуктов реакции станет больше, чем до нарушения равновесия.

*Процесс изменения концентраций, вызванный нарушением равновесия, называется смещением или сдвигом равновесия.* Поскольку в результате оказанного воздействия имело место увеличение концентрации продуктов реакции, то говорят, что равновесие сместилось вправо. Аналогичного результата можно добиться, если имеется возможность уменьшить концентрацию конечных веществ. При увеличении же концентрации конечных веществ равновесие нарушится в противоположном направлении, т.к. в этот момент  $V_{обр} > V_{пр}$ . В этом случае равновесие будет смещаться влево, т.е. в сторону увеличения концентрации исходных веществ, вплоть до установления нового равновесия.

Кроме отмеченного выше, состояние равновесия можно нарушить также и введением в равновесную систему иных веществ, не являющихся прямыми участниками данного равновесия. Для этого необходимо, чтобы оно взаимодействовало с одним из реагентов. Это приведёт к уменьшению концентрации этого вещества и соответствующему сдвигу равновесия. Такие вещества, как, например, катализаторы, в равной мере изменяют скорости прямой и обратной реакций, что в итоге не влияет на нарушение состояния равновесия. Вещества, инертные по отношению к равновесному процессу, влияния на его нарушение не оказывают.

#### *Влияние давления на изменение состояния равновесия*

Влияние давления на изменение состояния равновесия в системах возможно только в тех случаях, когда в реакции принимают участие газообразные вещества. Связано это с тем, что жидкие и

твёрдые вещества практически несжимаемы, а потому их концентрация с изменением давления не меняется. Поэтому равновесие в системах с участием только веществ, находящихся в конденсированном состоянии, при изменении давления не нарушается. Не нарушается оно и в тех случаях, когда общее число молекул газов в ходе реакции не меняется. Если в реакцию вступает столько же молей одних газов, сколько молей других газов образуется в результате реакции, то при изменении давления в такой системе скорости прямой и обратной реакции изменяются в равной степени и равновесие не нарушается. Нарушение равновесия происходит только в том случае, когда число молекул газов, вступающих в реакцию и образующихся, неодинаково. При этом равновесие может нарушиться как при изменении общего давления (или объёма) в системе, так и при изменении парциального давления какого-либо из газообразных компонентов. Нетрудно видеть, что увеличение давления или уменьшение объёма должно сопровождаться увеличением концентрации молекул газов. Поэтому действие этого фактора аналогично влиянию концентрации на сдвиг равновесия.

#### *Влияние температуры на сдвиг равновесия*

Равновесие подавляющего большинства химических процессов сдвигается при изменении температуры. Причиной этого является различный знак теплового эффекта прямой и обратной реакций. В химическом равновесии всегда одна реакция протекает с выделением теплоты (экзотермически), а другая, противоположная ей поглощением теплоты (эндотермически). При изменении температуры скорость этих реакций изменяется синхронно, но в разной степени. Это можно наглядно продемонстрировать с помощью уравнения изотермы химической реакции, впервые выведенной Я. Вант-Гоффом, которое для стандартных условий упрощается до вида:  $\Delta G^\circ_T = -RT \ln K_p(T)$ . Видно, что величина константы равновесия  $K_p$  зависит от температуры  $T$ . Поскольку  $K_p = K_{пр}/K_{обр}$ , то это, в свою очередь, означает, что изменение константы равновесия связано с неодинаковым изменением констант скорости прямой и обратной реакций. Можно показать, что при повышении температуры равновесие смещается в сторону эндотермической реакции, а при понижении температуры - в сторону экзотермической реакции. Закономерности, определяющие сдвиг равновесия в химических системах, представляют собой частный случай общего принципа, отражающего влияние различных факторов на поведение равновесных систем. Это принцип Ле-Шателье:

*Если на систему, находящуюся в состоянии равновесия, оказано внешнее воздействие, то равновесие сместится таким образом, чтобы уменьшить оказанное воздействие.*

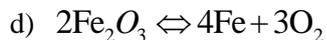
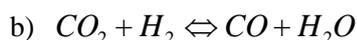
#### *Вопросы для самостоятельной проверки*

1. Какие реакции называются гомогенными, гетерогенными?
2. Что называется фазой?
3. Сформулируйте закон действия масс.
4. Какова зависимость между скоростью химической реакции и температурой

5. (приближенное правило Вант-Гоффа)?
6. Что называется температурным коэффициентом скорости реакции?
7. Что называется химическим равновесием?
8. Как объяснить, почему изменение температуры в равновесной системе приводит к смещению равновесия?
9. Назовите факторы, смещающие равновесие и изменяющие константу равновесия.
10. Назовите факторы, позволяющие смещать равновесие, не изменяя константы равновесия.
11. Почему чем больше тепловой эффект реакции, тем сильнее сказывается изменение температуры на равновесие и константу равновесия?
12. Влияет ли температура на равновесие реакций с  $\Delta H = 0$ ?
13. Предложите возможные объяснения, почему концентрация вещества в кристаллическом и жидком состоянии не входит в выражение константы равновесия?
14. Для каких газов константа равновесия реакций с их участием не зависит от давления? В каких условиях эта зависимость становится заметной?
15. Каковы особенности протекания гетерогенных реакций? Как выражается константа равновесия и скорость для гетерогенных реакций в зависимости от концентрации реагирующих веществ?

Рассмотрим примеры решения задач

**Пример 1.** Какая из нижеприведённых реакций является гомогенной, какая гетерогенной? Для гетерогенных реакций укажите число фаз. Напишите выражения для скорости прямой реакции, скорости обратной реакции и константы равновесия:



*Решение:* а) Гомогенная реакция.  $v_{np.} = K_1 \cdot [N_2] \cdot [H_2]^3$ ,  $v_{обр.} = K_2 \cdot [NH_3]^2$ ,  $K_p = \frac{[NH_3]^2}{[N_2] \cdot [H_2]^3}$

б) Гомогенная реакция.  $v_{np.} = K_3 \cdot [CO_2] \cdot [H_2]$ ,  $v_{обр.} = K_4 \cdot [CO] \cdot [H_2O]$ ,  $K_p = \frac{[H_2O][CO]}{[CO_2][H_2]}$

в) Гетерогенная реакция с участием двух фаз: твёрдой (углерод) и газообразной фазы

( $O_2, CO_2$ ).  $v_{np.} = K_5 \cdot [O_2]$ ,  $v_{обр.} = K_6 \cdot [CO_2]$ ,  $K_p = \frac{[CO_2]}{[O_2]}$

д) Гетерогенная реакция с участием трёх фаз: газообразной ( $O_2$ ) и двух твёрдых (Fe,  $Fe_2O_3$ ).

$$v_{np.} = K_7 \left( \begin{array}{l} \text{т. е. скорость} \\ \text{постоянная} \end{array} \right), v_{обр.} = K_9 \cdot [O_2]^3, K_p = [O_2]^3$$

**Пример2.** Во сколько раз изменится скорость реакции  $4Al+3O_2=2Al_2O_3$ , если концентрация кислорода увеличится в 3 раза, а температура останется прежней?

*Решение:* В соответствии с законом действия масс скорость реакции  $v = K \cdot [O_2]^3$  (имеется в виду скорость прямой реакции). В выражение скорости входит только концентрация кислорода, ибо эта реакция является гетерогенной. Обозначим концентрацию кислорода до изменения  $[O_2]_1 = \alpha$ , а после изменения  $[O_2]_2 = 3\alpha$ ; константа скорости реакции является постоянной величиной (зависит только от температуры). Таким образом, скорость реакции увеличится в 27 раз.

**Пример3.** Во сколько раз изменится скорость химической реакции при увеличении температуры на  $25^\circ C$ ? Температурный коэффициент скорости реакции  $\gamma = 2$ .

*Решение:* В соответствии с приближенным правилом Вант-Гоффа отношение двух значений

констант скорости реакции (при конечной и начальной температуре)  $\frac{K_2}{K_1} = \gamma^{\frac{t_2 - t_1}{10}}$ . В условии

задачи не говорится об изменении концентрации реагирующих веществ (как и обычно в задачах подобного типа). Следовательно, концентрации реагирующих веществ принимаются

неизменными, поэтому  $v_2 / v_1 = K_2 / K_1, v_2 / v_1 = 2,5^{\frac{\Delta T}{10}} = 2,5^{2,5} = 6,25$ . Таким образом, скорость реакции возрастает в 6,25 раза.

**Пример4.** Вычислить константу равновесия реакции  $N_2 + 3H_2 = 2NH_3$ , если равновесные концентрации реагентов равны соответственно (моль/л): 0,3; 0,2; 0,06.

*Решение:* Выражение для константы равновесия этой реакции:  $K_p = \frac{[NH_3]^2}{[N_2] \cdot [H_2]^3}$ . Подставляя в это

выражение значения равновесных концентраций реагирующих веществ, получим

$$K_p = \frac{0,06^2}{0,3 \cdot 0,2^3} = 1,5.$$

**Пример 5.** Константа равновесия в гомогенной системе:

$CO(g) + H_2O(g) \rightleftharpoons CO_2(g) + H_2(g)$  при  $850^\circ C$  равна 1. Вычислите равновесные концентрации всех веществ, если исходные концентрации составляли:  $[CO]^0 = 3$  моль/л,  $[H_2O]^0 = 2$  моль/л.

*Решение.* В состоянии равновесия скорости прямой и обратной реакции равны, а отношение констант этих скоростей постоянно и называется константой равновесия данной системы

$$V_{пр} = K_1 [CO] [H_2O]; V_{обр} = K_2 [CO_2] [H_2];$$

$$K_1 [CO] [H_2O] = K_2 [CO_2] [H_2];$$

$$K_p = \frac{\kappa_1}{\kappa_2} = \frac{[CO_2] [H_2]}{[CO] [H_2O]}$$

Предположим, что к моменту установления равновесия образовалось  $x$  моль/л  $\text{CO}_2$ , тогда, согласно уравнению реакции, количество образовавшегося водорода также составит  $x$  моль/л. При этом столько же молей  $\text{CO}$  и  $\text{H}_2\text{O}$  израсходуется. Следовательно, равновесные  $[\text{CO}_2]_{\text{p}} = [\text{H}_2]_{\text{p}} = x$  моль/л;  $[\text{CO}]_{\text{p}} = (3 - x)$  моль/л;  $[\text{H}_2\text{O}]_{\text{p}} = (2 - x)$  моль/л.

Зная величину константы равновесия, находим значение  $x$ :

$$1 = \frac{x^2}{(3-x)(2-x)};$$

$$x^2 = 6 - 2x - 3x + x^2$$

$$5x = 6 \quad x = 1,2$$

Ответ:  $[\text{CO}_2]_{\text{p}} = [\text{H}_2]_{\text{p}} = 1,2$  моль/л;  $[\text{CO}]_{\text{p}} = 1,8$  моль/л;  $[\text{H}_2\text{O}]_{\text{p}} = 0,8$  моль/л;

### **Контрольные задачи**

1. Реакция протекает по схеме:  $\text{N}_2 + \text{O}_2 = 2\text{NO}$ . Концентрации исходных веществ до начала реакции составляли, соответственно:  $[\text{N}_2] = 0,049$ , а  $[\text{O}_2] = 0,01$  моль/л. Вычислите концентрацию этих веществ в момент, когда  $[\text{NO}] = 0,005$  моль/л.
2. Реакция идёт по уравнению  $\text{N}_2 + 3\text{H}_2 = 2\text{NH}_3$ . Концентрации участвующих в ней веществ составляли:  $[\text{N}_2] = 0,80$  моль/л;  $[\text{H}_2] = 1,5$  моль/л;  $[\text{NH}_3] = 0,10$  моль/л. Вычислите концентрацию водорода и аммиака в момент, когда  $[\text{N}_2] = 0,5$  моль/л.
3. Через некоторое время после начала реакции  $3\text{A} + \text{B} \rightarrow 2\text{C} + \text{D}$  концентрации веществ составляли:  $[\text{A}] = 0,03$ ;  $[\text{B}] = 0,01$ ;  $[\text{C}] = 0,008$  моль/л. Каковы исходные концентрации веществ А и В?
4. Окисление серы протекает по уравнению:  $\text{S}(\text{ж}) + \text{O}_2(\text{г}) = \text{SO}_2(\text{г})$ . Как изменится скорость этой реакции, если объем реакционной системы уменьшить в четыре раза?
5. Реакция протекает по уравнению:  $2\text{SO}_2(\text{г}) + \text{O}_2(\text{г}) = 2\text{SO}_3(\text{г})$ . Как изменится скорость реакции, если объем реакционной системы увеличить в два раза?
6. Как изменится скорость газовой реакции  $2\text{NO} + \text{O}_2 \rightarrow 2\text{NO}_2$ , протекающей в закрытом сосуде, если увеличить давление в четыре раза?
7. Во сколько раз изменится скорость реакции:  $2\text{A} + \text{B} \rightarrow \text{A}_2\text{B}$ , если концентрацию вещества А увеличить в 2 раза, а концентрацию вещества В уменьшить в 4 раза?
8. Во сколько раз следует увеличить концентрацию вещества В<sub>2</sub> в газовой системе  $2\text{A}_2 + \text{B}_2 = 2\text{A}_2\text{B}$ , чтобы при уменьшении концентрации вещества А<sub>2</sub> в 4 раза скорость прямой реакции не изменилась?
9. В газовой системе  $\text{CO} + \text{Cl}_2 = \text{COCl}_2$  концентрацию  $\text{CO}$  увеличили от 0,03 до 0,12 моль/л, а концентрацию хлора – от 0,02 до 0,06 моль/л. Во сколько раз возросла скорость прямой реакции?
10. Взаимодействие в газовой фазе протекает в соответствии с уравнением:

$\text{CO} + \text{Cl}_2 = \text{COCl}_2$ . Концентрация оксида углерода составляла 0,3 моль/л, а хлора - 0,2 моль/л. Как изменится скорость прямой реакции, если увеличить концентрацию хлора до 0.6 моль/л, а оксида углерода до 1,2 моль/л?

## 4. ЭЛЕКТРОННАЯ СТРУКТУРА АТОМОВ.

### 4.1 Содержание раздела

Составные части атома. Строение многоэлектронных атомов. Принцип Паули. Правило Гунда. Правила Клечковского. Типы элементов (s, p, d, f) и их расположение в периодической системе. Периодическое изменение свойств элементов в соответствии с электронной структурой их атомов. Атомные и ионные радиусы. Энергия ионизации. Сродство к электрону. Электроотрицательность

#### *Методические советы*

При изучении этого раздела необходимо обратить внимание на вероятностную модель электрона и не связывать эту вероятность с траекторией движения электрона. Современная теория строения атомов и молекул базируется на законах движения микрочастиц, т.е. объектов, обладающих очень малой массой. Эти законы были сформулированы в 1923-1927 гг. и привели к созданию новой науки — квантовой механики. Установлено, что поведение микрочастиц принципиально отличается от поведения макрообъектов, изучаемых классической физикой. Применение законов квантовой механики к химическим явлениям привело к созданию квантовой химии, которая является основой современной теории строения вещества и химической связи.

#### 4.1.1. Квантово-механическая модель строения атома.

**Атом** - химически неделимая единица вещества и представляет собой сложную электронейтральную микросистему находящихся в движении элементарных частиц. Характеристики основных элементарных частиц атома:

Частица	протон	нейтрон	электрон
Масса, а.е.м.	1,00728	1,00866	$5,4858 \cdot 10^{-4}$
Заряд, отн. ед.	+ 1	0	- 1

В 1911г. Э.Резерфорд предложил модель атома, согласно которой атом состоит из положительно заряженного ядра, в котором находится почти вся масса атома, и располагающихся вокруг ядра электронов. Ядро состоит из протонов и нейтронов. Число электронов равно числу протонов и, поэтому, атом электронейтрален. **Химический элемент** - определенный вид атомов с одинаковым зарядом ядра. Атомы – наименьшие частицы химических элементов, являющихся носителями их химических свойств. **Заряд ядра** (сумма протонов) численно равен порядковому номеру элемента в периодической системе. В основе квантово-механической теории строения атомов лежит **представление о двойственности природы электронов** и других микрочастиц, то

есть их корпускулярно-волновые свойства. С движущимся электроном ассоциируется волна, длина которой определяется **уравнением Де-Бройля**:  $\lambda = \frac{h}{mV}$ , где  $\lambda$  - длина волны, (м);  $m$  - масса электрона;  $V$ -скорость движения частицы ( $\approx 10^8$  м/с),  $h$  - постоянная Планка. Вторым фундаментальным принципом квантовой механики является **принцип неопределенности Гейзенберга**: невозможно описать с высокой степенью точности местонахождение электрона (координаты), и его энергию (импульс) в один и тот же момент времени. В квантовой механике электрон представляют как «облако отрицательного заряда», имеющее определенные размеры и форму. **Уравнение Шрёдингера** (1926 г) описывает волновые и корпускулярные свойства электрона в атоме водорода. Решениями уравнения Шрёдингера являются энергии электрона и волновая функция  $\psi$ (пси). Решения его возможны только при определенных **дискретных значениях энергии электрона**:  $E_1, E_2, \dots, E_n$ . Волновая функция  $\psi$  зависит от координат ( $x, y, z$ ), и энергии  $E$  электрона и не имеет определенного физического толкования. Квадрат волновой функции  $\psi^2$  определяет плотность вероятности нахождения электрона в точке с координатами ( $x, y, z$ ).  $\psi^2 \cdot \Delta V$  –вероятность нахождения электрона в данном объеме атома  $\Delta V$ . Чем больше  $\psi^2 \cdot \Delta V$ , тем плотнее электронное облако в данном объеме атома. Каждой волновой функции соответствует набор из трех целочисленных параметров - квантовых чисел –  $n, l, m_l$ . Область пространства, в которой вероятность нахождения электрона составляет не менее 90%, называют **атомной орбиталью**. Атомные орбитали различаются по энергии, размерам, форме, ориентации в пространстве и могут быть охарактеризованы тремя квантовыми числами ( $n, l, m_l$ ).

**Главное квантовое число** –  $n$  - принимает только целые положительные значения  $n = 1, 2, 3, \dots, \infty$ . С увеличением  $n$  энергия и размер электронного облака (атомной орбитали) возрастает. Совокупность атомных орбиталей с одинаковым значением  $n$  называют уровнем или электронным слоем. Максимально возможное число орбиталей и электронов на уровне, соответственно равны -  $n^2$  и  $2n^2$ .

**Орбитальное квантовое число**  $l$  определяет значения орбитального момента количества движения электрона и принимает значения от 0 до  $(n-1)$ , например, при  $n = 3$ :  $l = 0, 1, 2$ . Характеризует форму атомных орбиталей (электронных облаков), для которых в зависимости от  $l$  приняты соответствующие обозначения:  $l = 0, 1, 2, 3, 4, 5, \dots$

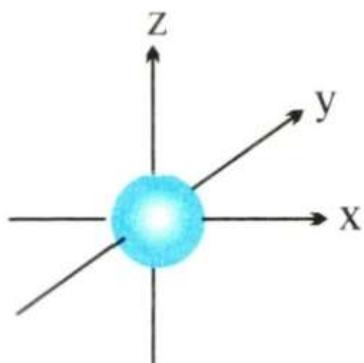
обозначение  $s, p, d, f, g, h, \dots$

$s$  - Орбиталь ( $s$  – электронное облако, рис.1) имеет шарообразную форму. При  $l=1$  зона вероятностного распределения электронов представляет собой гантелеобразное облако с центром в ядре ( $p$ -орбиталь рис.2,3). У  $d$  – орбитали (рис.4  $l = 2$ ) и  $f$  - орбитали ( $l = 3$ ) форма электронных облаков еще более сложная. Совокупность атомных орбиталей с одинаковым значением  $n$  и  $l$  называют подуровнем или электронной подоболочкой. Число возможных орбиталей и электронов в пределах подуровня, соответственно равны -  $(2l+1)$  и  $2(2l+1)$ .

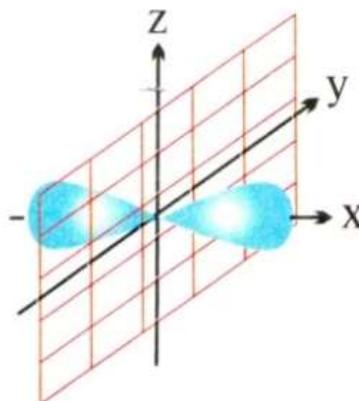
**Магнитное квантовое число** -  $m_l$  – может принимать положительные и отрицательные целочисленные значения от  $-l$  до  $+l$  через нуль. В зависимости от значений  $m_l$  определяются

возможные ориентации орбиталей одной формы и их число, которое равно количеству значений  $m_l$ . Так, для s - орбиталей ( $l = 0, m_l = 0$ ), возможна одна ориентация, поскольку шар симметричен относительно трех осей ординат. Для p - орбиталей ( $l=1, m_l = -1, 0, +1$ ), что соответствует трем ориентациям p - орбиталей относительно трех осей. Для d - орбиталей ( $l=2, m_l = -2, -1, 0, +1, +2$ ) число возможных ориентаций – пять, для f – орбиталей - семь.

**Спиновое ( $m_s$ ) квантовое число** характеризует сложное движение электрона вокруг собственной оси; принимает значения  $+1/2$  и  $-1/2$ .



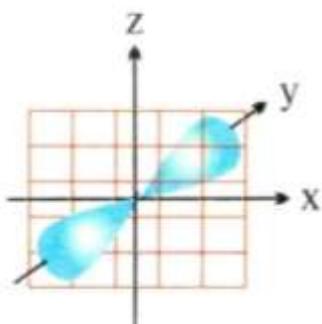
Атомная  
s-орбиталь



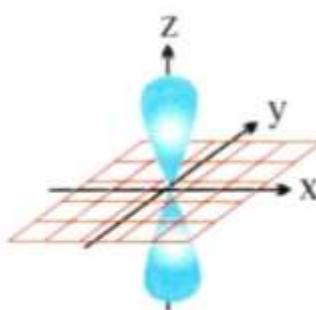
Атомная  
p<sub>x</sub>-орбиталь

рис.1 Форма s-электронных орбиталей

рис.2 Формы p-электронных орбиталей



Атомная  
p<sub>y</sub>-орбиталь



Атомная  
p<sub>z</sub>-орбиталь

Рис 3. Формы p-электронных орбиталей

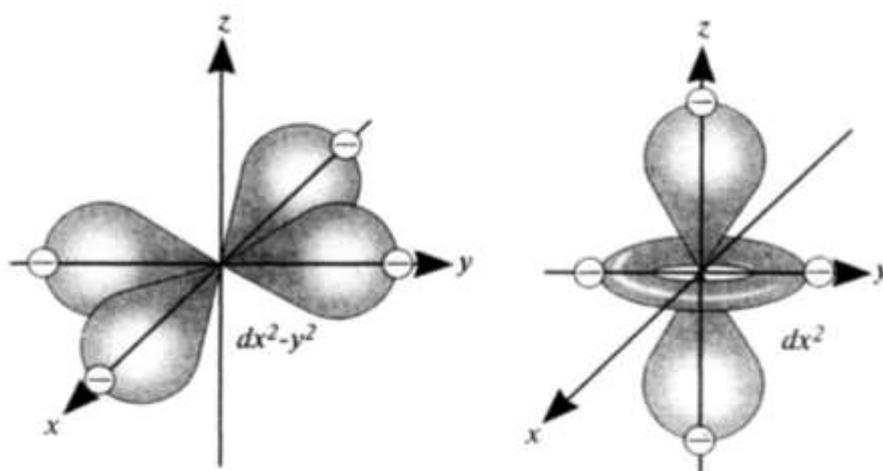


Рис 4. . Формы d- электронных орбиталей

#### 4.1.2. Электронные конфигурации атомов.

В атоме водорода атомные орбитали (АО) на одном энергетическом уровне «вырождены» т.е. имеют одинаковые значения для всех подуровней. В многоэлектронных атомах из-за действия сил межэлектронного отталкивания уровни энергии расширяются в энергетическую зону с энергетическими подуровнями, обозначаемыми s-, p-, d-, f- подуровни. В пределах одного электронного слоя электронные состояния - s, p, d, f - отличаются по энергиям, причем  $E_s < E_p < E_d < E_f$ . Поскольку состояния s, p, d, f в многоэлектронных атомах имеют разную энергию, их называют энергетическими подуровнями. Заполнение электронами квантовых слоев и энергетических подуровней в реальных атомах происходит с соблюдением трех основных принципов.

**1. Принцип наименьшей энергии.** Электроны занимают в атоме орбитали с наименьшей энергией. Последовательность расположения АО по уровням энергии **при заполнении электронами определяется правилом Клечковского**: электроны в невозбужденном атоме располагаются в состояниях, где меньше сумма  $(n+l)$ , так как энергия электронов зависит от  $n$  и  $l$  и не зависит от  $m_l$  и  $m_s$ . При одинаковом значении этой суммы в первую очередь заполняется орбиталь с меньшим значением главного квантового числа ( $n$ ). Последовательность заполнения электронами атомных орбиталей в порядке возрастания энергии представлена в таблице:

Вид атома	Энергетические состояния
Атом водорода	$1s < 2s < 2p < 3s < 3p < 3d < 4s < 4p < 4d < 4f < 5p < 5s$
Многоэлектронные атомы	$1s < 2s < 2p < 3s < 3p < 4s < 3d < 4p < 5s < 4d < 5p < 6s < 5d < 4f < 6p < 7s < 6d < 5f$

**2. Принцип Паули.** В атоме не может быть двух электронов, имеющих четыре одинаковых квантовых числа. Один электрон от другого на атомной орбитали должен отличаться спиновым

квантовым числом. Как следует из принципа Паули, на атомной орбитали максимально может быть два электрона, отличающихся спином и это обозначается:  $\uparrow\downarrow$ .

**3. Правило Хунда.** При заполнении энергетического подуровня, электроны стремятся заполнить свободные орбитали, сначала по одному с параллельными спинами, а затем по второму с противоположными спинами.

Распределение электронов по атомным орбиталям называют **электронной конфигурацией** атома. И представляют в виде а) полной электронной формулы, например:  ${}_{22}\text{Ti } 1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2 3d^2$ ; б) краткой электронной формулы:  ${}_{22}\text{Ti } [\text{Ar}]4s^2 3d^2$ ; в) электронографической формулы, в которой атомные орбитали обозначают в виде клеток (энергетических или квантовых ячеек), а электроны – стрелками  $\uparrow\downarrow$ .

**Валентными электронами** (атомными орбитальями) называют электроны внешнего слоя и того предвнешнего подуровня, который заполняется в данном атоме, например для титана валентные электроны:  ${}_{22}\text{Ti } \dots 4s^2 3d^2$ .

*Вопросы для самостоятельной проверки*

1. Как вы понимаете корпускулярно-волновые свойства атомов?
2. Что такое орбиталь? Физический смысл  $\Psi^2$ ? Типы орбиталей?
3. Квантовые числа, что они описывают?
4. Что такое энергетический (электронный) уровень, подуровень?
5. Объясните смысл волнового уравнения де Бройля, что означает двойственная природа электрона?
6. Какие значения принимает и что определяет главное квантовое число?
7. Что характеризует побочное квантовое число? Как называются электроны, характеризующие значениями  $l=0,1,2,3$ ? Какова форма электронного облака у электронов разного типа.
8. В чём заключается принцип Паули? Укажите максимальное количество электронов на уровнях на подуровнях.

Рассмотрим примеры решения задач

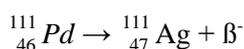
**Пример 1.** Определение типа радиоактивного распада на основе баланса между массами и зарядами исходных частиц и конечных продуктов.

*Задача.* Какой тип радиоактивного превращения имел место в следующих переходах ядер:

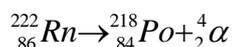


*Решение.* В случае *a* масса ядра сохраняется, но порядковый номер, а следовательно заряд ядра атома увеличивается на 1. Такая ситуация соответствует  $\beta$ -распаду, поскольку в силу закона сохранения заряда увеличение заряда ядра атома на 1 должно быть сбалансировано единичным отрицательным зарядом, носителем которого является электрон ( $\beta$ -частица). В то же время масса

электрона пренебрежимо мала по сравнению с массой любого из нуклонов (протон или нейтрон), и  $\beta$ -распад не приводит к изменению ядра атома:

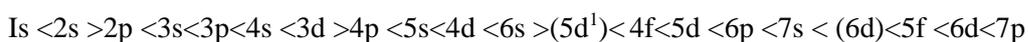


В случае  $\beta$  масса полученного в результате ядерной реакции атома полония больше массы исходного радона на 4 единицы, а заряд ядра в результате ядерной реакции снижается на 2. Такое различие в массе и заряде соответствует выбросу  $\alpha$ -частицы:



**Пример2** . Составьте электронные и электронно-графические формулы атомов элементов с порядковыми номерами 4, 16, 22. К какому электронному семейству относится каждый из этих элементов. Какие электроны являются валентными? Постоянную или переменную валентность имеют эти элементы? Определите суммарный спин этих элементов в нормальном состоянии.

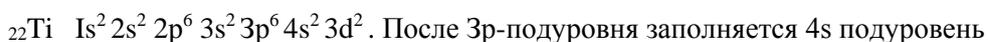
*Решение.* Электронные формулы изображают распределение электронов в атоме по энергетическим уровням и подуровням. При записи электронной формулы вначале ставится номер уровня, затем буквенное обозначение подуровня, в виде степени указывается число электронов, имеющих на данном подуровне. Число электронов в атоме элемента равно его порядковому номеру в периодической системе элементов Д.И.Менделеева. Число уровней, на которых располагаются электроны данного элемента, соответствует номеру периода. Последовательность размещения электронов по уровням и подуровням атома должна соответствовать наименьшей энергии электрона и атома в целом. В этом случае устойчивость электронной системы будет максимальной и связь электронов с ядром - наиболее прочной. Увеличение энергии и соответственно заполнение энергетических уровней и подуровней происходит в порядке возрастания суммы значений квантовых чисел  $(n + l)$  а при равной сумме значений  $(n + l)$  сначала заполняется подуровень с меньшим значением  $n$  (правило Клечковского), что соответствует для многоэлектронного атома следующей последовательности:



Элемент с порядковым номером 4 - бериллий, расположен во втором периоде, следовательно, 4 электрона расположены на двух энергетических уровнях. Электронная формула атома бериллия:  ${}_{4}\text{Be } 1s^2 2s^2$ .

Элемент с порядковым номером 16 - сера, расположен в третьем периоде, следовательно, 16 электронов расположены на трех энергетических уровнях. Электронная формула атома серы  ${}_{16}\text{S } 1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^4$

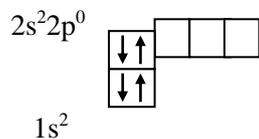
Элемент с порядковым номером 22 - титан, расположен в четвертом периоде, следовательно, 22 электрона расположены на четырех энергетических уровнях. Заполнение электронами энергетических подуровней в атоме титана в соответствии с принципом наименьшей энергии.



. После  $3p$ -подуровня заполняется  $4s$  подуровень  $(n+l = 4+0 = 4)$ , затем  $3d$  подуровень  $(n+l = 3+2 = 5)$ . При составлении электронной формулы возможна такая запись: сначала последовательно записать все состояния электронов с меньшим

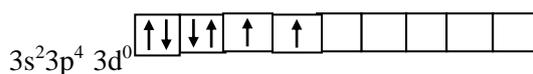
значением  $n$ , (в атоме титана с  $n = 3$ ), а затем уже переходить к состояниям с более высоким значением  $n$  (в атоме титана  $n=4$ ). Электронная формула атома титана:  ${}_{22}\text{Ti } 1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^2 4s^2$   
 Электронно-графические формулы атомов бериллия, серы и титана:

${}_{4}\text{Be}$

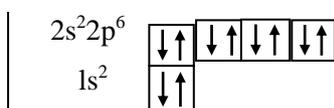


$$\sum s = 0$$

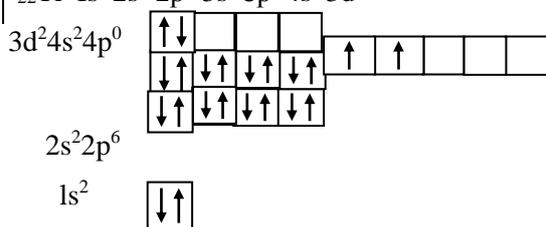
${}_{16}\text{S}$



$$\sum s = 1$$



${}_{22}\text{Ti } 1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2 3d^2$



$$\sum s = 1$$

**Пример 3** . Напишите электронную формулу атома элемента и назовите его, если значение квантовых чисел элементов наружного электронного слоя следующие:  $n=4, l=1, m_l=-1, m_s=+1/2$ ;  $n=4, l=1, m_l=0, m_s=+1/2$ ;  $n=4, l=1, m_l=1, m_s=+1/2$ .

**Решение.** Состояние каждого электрона наружного энергетического уровня определяется следующим набором квантовых чисел:

№ электрона	Квантовые числа			
	$n$	$l$	$m_l$	$m_s$
1-й электрон	4	1	-1	+1/2
2-й электрон	4	1	0	+1/2
3-й электрон	4	1	+1	+1/2

Главное квантовое число равно четырем, следовательно, электроны находятся на 4-м энергетическом уровне. Орбитальное квантовое число определяет форму орбитали. Если  $l=1$ , то орбиталь называется р-орбиталью, следовательно, три электрона находятся на р-подуровне 4-го энергетического уровня. Магнитное квантовое число  $m_l$  (-1, 0, +1) определяет ориентацию орбитали в пространстве. На всех трех р-орбиталях ( $p_x$ ,  $p_y$ ,  $p_z$ ) находится по одному электрону ( $m_s=+1/2$ ). Наружный энергетический уровень атома этого элемента содержит пять электронов:  $\dots 4s^2 4p^3$ . Такую электронную конфигурацию наружного энергетического уровня имеет атом мышьяка As, электронная формула которого следующая:  $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{10} 4s^2 4p^3$ .

### **контрольные задачи**

1. Определите понятие «атом». Из каких частиц состоит атомное ядро? Какой состав имеют ядра: дейтерия  ${}^2\text{H}$ , трития  ${}^3\text{H}$ ,  ${}^7\text{Li}$ ,  ${}^{59}\text{Ni}$ ,  ${}^{56}\text{Fe}$ ,  ${}^{118}\text{Sn}$ ,  ${}^{120}\text{Sn}$ ?  
 . Что такое изотопы? Приведите примеры.
2. Напишите электронные формулы атомов элементов с порядковыми номерами 9 и 28. Покажите распределение электронов этих атомов по квантовым ячейкам. К какому электронному семейству относится каждый из этих элементов?
3. Какое максимальное число электронов могут занимать s-,p-,d- и f-орбитали данного энергетического уровня? Почему? Напишите электронную формулу атома элемента с порядковым номером 31.
4. Напишите электронные формулы атомов элементов с порядковыми номерами 25 и 34. К какому электронному семейству относится каждый из этих элементов?
5. Напишите электронные формулы атомов элементов с порядковыми номерами 16 и 26. Распределите электроны этих атомов по квантовым ячейкам. К какому электронному семейству относится каждый из этих элементов?
6. Составьте уравнения ядерных превращений:  

$${}^{239}_{94}\text{Pu} \longrightarrow {}^{243}_{94}\text{Pu} \longrightarrow {}^{243}_{95}\text{Am} \longrightarrow {}^{244}_{95}\text{Am} \longrightarrow {}^{244}_{95}\text{Cm}.$$
7. В 1974 г. осуществлен синтез элемента 107 с массовым числом 261 при взаимодействии ядер висмута-209 и хрома-54. Составьте уравнение реакции.
8. Что такое дефект массы? Рассчитайте дефект при образовании  ${}^{12}\text{C}$  из протонов, нейтронов и электронов.
9. В чем особенность природы микрообъектов (электронов, протонов, фотонов и др.)? Какие представления квантовой механики используют для характеристики поведения электрона в атоме?
10. Что отражает принцип неопределенности В. Гейзенберга? В чем заключается его физический смысл?

## 5. ПЕРИОДИЧЕСКИЙ ЗАКОН. ПЕРИОДИЧНОСТЬ СВОЙСТВ ХИМИЧЕСКИХ ЭЛЕМЕНТОВ И ИХ СОЕДИНЕНИЙ.

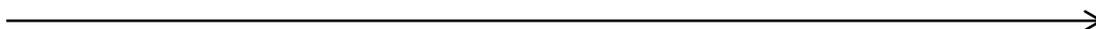
### 5.1 Содержание раздела

электронная структура атомов, последовательность энергетических уровней и подуровней атомов, принципы заполнения атомных орбиталей электронами, периодический закон, периодическая система химических элементов, периодически изменяющиеся свойства атомов.

#### Методические советы

Этот раздел является чрезвычайно важным, так как периодический закон, периодическая система Д.И. Менделеева являются незыблемой основой систематики различных свойств химических элементов и их соединений. Периодичность электронных структур элементов приводит к периодическому изменению ряда физических свойств элементов, в частности атомных радиусов, энергии ионизации, сродства к электрону. Необходимо проследить за изменением размеров атомов и ионов в периодах и группах периодической системы элементов, так как величина радиуса атома определяет многие свойства атома и прежде всего способность отдавать или принимать электроны, т.е. восстановительные и окислительные свойства. Обратит внимание на их изменение в периодах и группах. Важной характеристикой элементов является степень окисления, то есть такое число, которое выражает величину электрического заряда данного атома при допущении, что электроны в соединении полностью оттянуты к одному из взаимодействующих атомов (к более электроотрицательному). Степень окисления может быть положительной и отрицательной. Максимальная положительная степень окисления определяется суммой внешних  $s + p$ -электронов для элементов А-групп (главных подгрупп) и суммой внешних  $s$ - и предвнешних неспаренных  $d$ - электронов для элементов В – групп (переходных элементов). Эти суммы отвечают номеру группы. Отрицательная степень окисления характерна для  $p$ - элементов IV –VII групп. Величина отрицательной степени окисления численно равна количеству электронов, недостающих во внешнем слое до полной достройки последнего, то есть численно равна  $n - 8$ , где  $n$  – номер группы в периодической системе элементов. Металлы  $s, d, f$ -элементы проявляют положительную степень окисления. Неметаллы ( $p$ -элементы) в зависимости от химических свойств «партнёра» могут проявлять и положительную и отрицательную степень окисления. Характер оксидов и гидроксидов металлов изменяется при увеличении степени окисления от основного к кислотному.

+1	+2	+3	+4	+5	+6	+7
Na <sub>2</sub> O	MgO	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	SiO <sub>2</sub>	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	SO <sub>3</sub>	Cl <sub>2</sub> O <sub>7</sub>
осн.	осн.	амф.	кисл.	кисл.	кисл.	кисл.



### 5.1.1 Периодическая система элементов.

**Периодическую систему** химических элементов в настоящее время рассматривают как классификацию элементов в зависимости от зарядов ядра и от строения электронных оболочек невозбужденных атомов. **Периодический закон: свойства простых веществ, а также формы и свойства соединений элементов находятся в периодической зависимости от заряда ядра атомов элементов.** Периодический закон основывается на современной теории строения атома: периодические изменения свойств элементов и их соединений происходят из-за периодически повторяющихся подобных структур электронных оболочек атомов. **Последовательность заполнения** электронных оболочек атомов периодической системы выглядит следующим образом:

- начало нового электронного слоя соответствует началу нового периода. Число элементов в данном периоде определяется максимальным количеством электронов на заполняемых подуровнях. Каждый период заканчивается элементом, имеющим заполненный внешний  $p$  - подуровень (инертные газы).

- элементы, атомы которых имеют подобную электронную конфигурацию, являются электронными аналогами и образуют группу периодической системы. К главной подгруппе относятся элементы, у которых на стадии заполнения находятся  $s$ - и  $p$ - атомные орбитали ( $s$ - и  $p$ -элементы). К побочной подгруппе относятся элементы, у которых заполняются  $d$ -орбитали ( $d$ -элементы). Химическая природа атома зависит от способности отдавать или принимать внешние и предвнешние электроны.

Периодически изменяются такие свойства атомов: атомные и ионные радиусы, энергии (потенциалы) ионизации атомов, сродство к электрону, электроотрицательность (ЭО), валентность и т.д. От изменения этих свойств атомов (увеличения или уменьшения) зависят металлические (восстановительные) или неметаллические (окислительные) свойства атомов.

#### *Вопросы для самостоятельной проверки*

1. Какова современная формулировка периодического закона? Объясните, почему в периодической системе элементов аргон, кобальт, теллур и торий помещены соответственно перед калием, никелем, йодом и протактинием, хотя и имеют большую атомную массу?
2. Какую низшую и высшую степени окисления проявляют углерод, фосфор, сера и йод? Почему? Составьте формулы соединений данных элементов, отвечающих этим степеням окисления.
3. Атомы каких элементов четвертого периода периодической системы образуют оксид, отвечающий их высшей степени окисления  $\text{Э}_2\text{O}_5$ ? Какой из них дает газообразное соединение с водородом? Составьте формулы кислот, соответствующих этим оксидам, и изобразите их графически.
4. Исходя из величин потенциалов ионизации, укажите, какой из приведенных элементов: Be, Mg, Ca, Sr, Ba – проявляет наиболее ярко выраженные металлические свойства?

5. Укажите, как в приведенном ряду элементов O, S, Se, Te изменяется способность принимать электроны, если известны величины электроотрицательности атомов этих элементов.
6. Как изменяются свойства элементов II периода периодической системы с увеличением заряда ядра атома элемента? Ответ подтвердите характером формирования электронных оболочек атомов элементов.
7. Укажите, какое из сравниваемых двух соединений является более сильным основанием: а) NaOH или CsOH; б) Ca(OH)<sub>2</sub> или Ba(OH)<sub>2</sub>; в) Zn(OH)<sub>2</sub> или Cd(OH)<sub>2</sub>.
8. Как меняется восстановительная способность и сила кислот в ряду HF → HCl → HBr → HI?

Рассмотрим примеры решения задач

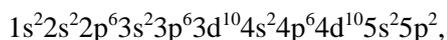
**Пример 1.** Определение местонахождения элемента в периодической системе химических элементов по его электронной формуле.

**Задача.** Определите элемент, его местонахождение в периодической системе, если его электронная формула имеет следующий вид: ...5s<sup>2</sup>5p<sup>2</sup>.

**Решение.** Определить элемент и найти его местоположение в периодической системе можно двумя путями.

*Первый путь:* определить число электронов, а оно укажет на порядковый номер элемента.

Электронная формула, соответствующая этому элементу, имеет следующий вид:



т.к. число электронов равно 50, следовательно, это олово. Оно находится в 5 периоде, четвертой группе, главной подгруппе.

*Второй путь:* этот элемент находится в 5 периоде, т.к. имеет строение внешнего энергетического уровня 5s<sup>2</sup>5p<sup>2</sup>. На внешнем энергетическом уровне находится 4 электрона, следовательно, он находится в IVA группе. Элемент, соответствующий этим координатам – олово.

**Пример 2.** Прогнозирование изменения свойств соединений элементов на основе изменения электроотрицательности этих элементов.

**Задача.** Как изменится сила кислот в ряду HOCl → HOBr → HOI? Как изменятся окислительные свойства этих кислот?

**Решение.** Свойством, определяющим силу кислот указанного ряда, является электроотрицательность атомов галогенов. Чем больше электроотрицательность галогена, тем в большей степени стабилизирован анион кислоты (O–Hal)<sup>–</sup>, образующийся в результате акта отдачи протона, то есть реализации кислотности. Поскольку электроотрицательность атомов галогенов изменяется в ряду Cl > Br > I, то кислотность кислот изменяется симбатно: HOCl > HOBr > HOI. В основе реализации окислительных свойств HOHal лежит также электроотрицательность,

поскольку акту принятия электронов способствует способность атома притягивать электроны. Поэтому окислительные свойства этих кислот следуют ряду:  $\text{HOCl} > \text{HOBr} > \text{HOI}$ .

**Пример 3.** Прогнозирование изменения свойств соединений элементов на основе изменения радиусов этих элементов.

**Задача.** Как изменяются основные свойства и растворимость в воде гидроксидов щелочных металлов в ряду  $\text{LiOH} \rightarrow \text{CsOH}$ ?

**Решение.** Основность гидроксидов – способность их к отщеплению гидроксид-аниона. Чем прочнее этот анион связан с катионом металла, тем меньшую основность проявляет гидроксид. Поскольку в ряду  $\text{LiOH} \rightarrow \text{CsOH}$  радиус катиона увеличивается, расстояние между центрами зарядов катиона металла и гидроксид-аниона (кулоновский радиус) также увеличивается. Это приводит к ослаблению сил кулоновского притяжения между разноименно заряженными частицами и увеличению способности гидроксида к продуцированию гидроксид-аниона. Поэтому в ряду  $\text{LiOH} \rightarrow \text{CsOH}$  основность возрастает.

В то же время с увеличением кулоновского радиуса, возрастает степень поляризации ионной пары «катион металла – гидроксид-анион», а следовательно, способность этой пары к гидратации и последующей диссоциации. Это приводит к увеличению растворимости гидроксидов в ряду  $\text{LiOH} \rightarrow \text{CsOH}$ .

**Пример 4.** Исходя из положения металла в периодической системе элементов дайте мотивированный ответ на вопрос какой из двух гидроксидов более сильное основание:

$\text{Ba}(\text{OH})_2$  или  $\text{Mg}(\text{OH})_2$ ;  $\text{Cd}(\text{OH})_2$  или  $\text{Sn}(\text{OH})_2$ ;  $\text{Fe}(\text{OH})_2$  или  $\text{Fe}(\text{OH})_3$

**Решение.** Сила основания зависит от величины заряда (степени окисления) и радиуса иона металла. Чем меньше заряд и больше радиус, тем менее прочно связаны  $\text{OH}$ -группы с ионом металла, тем сильнее основание. Так как радиус иона бария больше, чем иона магния, а радиус стронция больше, чем радиус кадмия, то гидроксид бария более сильное основание, чем гидроксид магния, а гидроксид стронция более сильное основание, чем гидроксид кадмия. Так как заряд (степень окисления) металла в  $\text{Fe}(\text{OH})_2$  меньше чем в  $\text{Fe}(\text{OH})_3$ , то  $\text{Fe}(\text{OH})_2$  более сильное основание, чем  $\text{Fe}(\text{OH})_3$ .

**Пример 5.** Строение внешнего и предпоследнего энергетических уровней атомов элемента  $\dots 3s^2 3p^6 3d^5 4s^2$ . В каком периоде и в какой группе находится этот элемент? Какой характер (основной, кислотный или амфотерный) проявляет его оксид, соответствующий высшей степени окисления?

**Решение:** Номер последнего застраиваемого энергетического уровня соответствует номеру периода, в котором находится данный элемент, общее количество валентных электронов, как правило, соответствует номеру группы. Указанный элемент расположен в четвертом периоде, в седьмой группе. Так как валентные электроны находятся на последнем (s-электроны) и предпоследнем (d-электроны) уровне, элемент расположен в побочной подгруппе (группа

VIII). Элемент этот марганец. Высшая степень окисления равна +7. Высший оксид  $Mn_2O_7$ . При такой высокой степени окисления характер оксида кислотный, ему соответствует кислота  $HMnO_4$

**Пример 6.** Какое из перечисленных газообразных водородистых соединений наиболее прочно и какое наименее прочно:  $NH_3$ ,  $PH_3$ ,  $AsH_3$ ,  $SbH_3$ ,  $BiH_3$ ?

**Решение:** Все элементы образующие указанные водородистые соединения, имеют степень окисления, равную -3. При переходе от азота к висмуту увеличивается радиус атома элемента, при этом сила притяжения водорода (степень окисления которого +1) уменьшается. Наиболее прочное соединение  $NH_3$ , наименее прочное  $BiH_3$ .

### **контрольные задачи**

1. Структура внешних электронных слоев атома: а)  $4s^2 4p^3$ , б)  $5d^5 6s^2$ , в)  $3d^3 4s^2$ . К каким периодам и группам относятся элементы, атомы которых содержат указанные группировки?
2. Элемент образует гидрид  $BeH_2$ . Чему равна степень окисления этого элемента? К какой группе он принадлежит? Написать формулы высшего оксида этого элемента.
3. Какой из элементов четвертого периода – ванадий или мышьяк – обладает более выраженными металлическими свойствами? Какой из этих элементов образует газообразное соединение с водородом? Ответ мотивируйте, исходя из строения атомов данных элементов.
4. Какие элементы образуют газообразные соединения с водородом? В каких группах периодической системы находятся эти элементы? Составьте формулы водородных и кислородных соединений брома, теллура, сурьмы, отвечающие их низшей и высшей степени окисления.
5. Исходя из положения металла в периодической системе, укажите, какой из двух гидроксидов более сильное основание:  $Ca(OH)_2$  или  $Fe(OH)_2$ ;  $NaOH$  или  $Cs(OH)_2$ ;  $Ca(OH)_2$  или  $Ba(OH)_2$ ?
6. Исходя из положения р-элементов в шестой группе периодической системы, укажите, как изменяется восстановительная активность соединений:  $H_2S$ ,  $H_2Se$ ,  $H_2Te$  (от  $H_2S$  к  $H_2Te$ ).
7. Какой из сравниваемых оксидов обладает более ясно выраженным кислотным характером: а)  $Cr_2O_3$  или  $CrO_3$  б)  $MnO$  или  $Mn_2O_7$ ? Ответ мотивируйте, напишите формулы соответствующих кислот.
8. Пользуясь таблицей Менделеева, написать формулы ванадиевой, вольфрамовой, ниобиевой, свинцовой, кислот; гидроксида и сульфата индия; гидроксида франция, карбоната цезия, ванадата **калия, ниобата натрия, титаната кальция.**
9. Какие элементы обладают наиболее выраженными неметаллическими свойствами? Укажите их положение в периодической системе. Ответ обосновать.

10. Напишите формулы соединений с водородом для элементов главной подгруппы VI группы. Какое из соединений наиболее устойчиво? Ответ мотивируйте.

## 6. ХИМИЧЕСКАЯ СВЯЗЬ. СТРОЕНИЕ МОЛЕКУЛ. СТРОЕНИЕ ТВЕРДОГО ВЕЩЕСТВА

### *6.1 Содержание раздела*

Природа химической связи. Виды химической связи. Ковалентная связь. Современное представление о валентности элементов. неполярная и полярная ковалентная связь. Насыщаемость ковалентной связи. Длина и прочность связи. Сигма- и пи- связи. Донорно-акцепторная связь как разновидность ковалентной связи.

Направленность химической связи и структура молекул. Полярные и неполярные молекулы. Ионная связь – крайний случай ковалентной полярной связи. Особенности ионной связи. Межмолекулярное взаимодействие. Водородная связь. Кристаллическое и аморфное состояние вещества. Внутреннее строение кристаллов. Элементарная ячейка и кристаллическая решетка. Виды связи между частицами в кристаллах. Ионная, атомная и молекулярная решетка. Координационные числа. Плотность упаковки. Радиусы атомов и ионов в кристаллах. Реальные кристаллы. Дефекты кристаллических решеток. Твердые растворы замещения и внедрения и соединения переменного состава. Явление полиморфизма. Стеклообразное состояние.

### *Методические советы*

Необходимо обратить внимание на то, что химическая связь по своей природе едина: она имеет электрическое происхождение, но при этом в разнообразных химических соединениях могут быть различные виды внутримолекулярных связей. Метод валентных связей (МВС) исходит из того, что в образовании химической связи участвуют либо неспаренные электроны атомов, либо свободные орбитали одного атома и электронная пара другого. Существенной характеристикой химической связи является ее полярность, которая зависит от величин электроотрицательностей связанных атомов. Следует понять, что современная теория не проводит резкой границы полярной и ковалентной связи. Та и другая рассматривается как результат образования общей электронной пары из электронов, принадлежащих атомам обоих элементов. Разница заключается лишь в том, что в случае ионной связи электронная пара переходит полностью к одному из атомов. Это возможно только при очень большом различии электроотрицательностей атомов, образующих молекулу. Обратите внимание на то, что строение молекул определяется направленностью ковалентных связей, а полярность молекул зависит от их геометрии (связь может быть полярной, а молекула – неполярной).[1], [3], [4], [6].

#### **6.1.1. Основные типы химической связи. Ковалентная связь.**

**Под химической связью** понимают силы притяжения, удерживающие атомы или (ионы) друг около друга и создающие тем самым достаточно стабильный агрегат атомов (или ионов). По современным представлениям химическая связь имеет электростатическую природу. В ее

образовании участвуют валентные электроны внешних и предвнешних подуровней атомов. Выделяют три основных **типа химической связи: ковалентная, ионная, металлическая.**

**Ионная связь** осуществляется, как электростатическое притяжение противоположно заряженных ионов (простых или сложных). Принято считать связь ионной, если разность электроотрицательностей элементов больше 1,9. Ионная связь, как правило, образуется между атомами типичных металлов и типичных неметаллов. Ионная связь характеризуется **ненаправленностью и ненасыщаемостью**. По этой причине посредством ионной связи образуются ионные кристаллы. Состав ионного соединения  $A_nB_m$  отражает только соотношение между числом катионов  $A^{m+}$  и анионов  $B^{n-}$ .

**Металлическая связь** возникает в металлах, сплавах, интерметаллических соединениях. Валентные электроны внешних оболочек металла относительно легко удаляются, из атомов образуются катионы металла. Электроны *делокализованы* и могут свободно перемещаться по всему кристаллу. Оставшиеся катионы металлов притягиваются делокализованным электронным облаком («*электронным газом*»), заполняющим пространство между ними. Образованную подобным образом химическую связь называют **металлической связью**. Металлическая связь характеризуется **ненаправленностью и ненасыщаемостью**. Строение металлических кристаллов наиболее точно описывается «структурами с плотнейшей укладкой шаров».

Для объяснения природы **ковалентной связи** и механизма ее образования используются два метода – *метод валентных связей* (ВС) и *метод молекулярных орбиталей* (МО). В основе метода ВС лежит теория Льюиса об образовании ковалентной связи формированием общей пары электронов между взаимодействующими атомами. В 1927 г. немецкие физики Гейтлер и Лондон провели квантово-механический расчет с использованием уравнения Шредингера для выяснения вопроса – как изменяется энергия в системе из двух атомов водорода при их сближении. Из расчетов были получены следующие выводы: **1.** Для образования химической связи атомы должны предоставить в общее пользование электроны с противоположными спинами. **2.** Атомные орбитали при образовании химической связи «перекрываются». **3.** При образовании химической связи выделяется энергия, называемая энергией связи, что является движущей силой протекания химической реакции. Связь, образованную посредством перекрывания электронных облаков, то есть осуществляемую общей парой электронов с противоположными спинами, называют **ковалентной связью**. Если электронные облака перекрываются вдоль линии, соединяющей ядра атомов, образуется  **$\sigma$ -связь**. Если электронные облака перекрываются выше и ниже линии, соединяющей ядра атомов, образуется  **$\pi$ -связь**.  $\sigma$ -Связь более прочная, вокруг нее возможно вращение без ее разрыва.  $\pi$ -Связь менее прочная и образуется как дополнительная. **Порядок (кратность) связи** определяется числом общих электронных пар, осуществляющих связь между ядрами атомов. **Основные характеристики ковалентной химической связи** – длина связи, энергия связи. С увеличением кратности связи уменьшается длина связи и увеличивается суммарная энергия связи. Ковалентной связи присущи следующие особенности – *насыщаемость и направленность*. **Насыщаемость** определяет стехиометрию молекулярных химических

соединений (формульный состав, массовые соотношения элементов) и валентные возможности атомов (способность образовать ограниченное число ковалентных связей). Общая пара связывающих электронов может образоваться в результате объединения взаимодействующими атомами неспаренных электронов с противоположными спинами (**обменный механизм**). Во многих случаях число связей образованных атомом оказывается больше числа неспаренных электронов в основном состоянии. Это объясняется возможностью образования связей из возбужденного состояния: происходит распаривание одной или нескольких внешних электронных пар с последующим переходом одного электрона от каждой пары на свободную орбиталь более высокого подуровня того же внешнего уровня. Энергия, затраченная на возбуждение атома, с большим избытком компенсируется энергией, выделяемой при образовании связей возбужденным атомом. Например, для бора характерно образование трех связей в соединениях ( $\text{BF}_3$ ) в результате перехода в возбужденное состояние с тремя неспаренными электронами:  $\text{B} \dots 2s^2 2p^1 \rightarrow \text{B}^* \dots 2s^1 2p^2$ .

Как правило, максимальная валентность элемента совпадает с номером группы, в которой он находится, исключения составляют N, O, F и некоторые d - металлы с почти заполненным предвнешним d - подуровнем.

Второй механизм образования ковалентной связи – **донорно-акцепторный**: один атом (донор) представляет неподеленную пару электронов, а другой (акцептор) свою вакантную орбиталь.

### ***6.1.2. Полярность и поляризуемость ковалентной связи и молекул. направленность ковалентной связи***

**Направленность** ковалентной связи определяет геометрическую структуру (форму) молекулы. Атомные орбитали имеют разные формы и размеры, разную ориентированность в пространстве, и перекрываются по определенным, предпочтительным направлениям, в которых достигается максимальная плотность перекрывания. Это приводит к образованию молекулы определенной геометрической формы (линейной, угловой, тетраэдрической и др). Например, атом серы в сероводороде образует связи с атомами водорода за счет р-электронов, ориентированных вдоль осей координат под углом  $90^\circ$ . Это хорошо объясняет экспериментально наблюдаемый **валентный угол**  $\angle \text{HSH}$  **между направлениями связей**, равный  $92^\circ$ , и угловую геометрию молекулы  $\text{H}_2\text{S}$ . Для объяснения валентных углов и геометрической структуры молекул при образовании химических связей электронами разных подуровней в теории ВС используется: 1) метод отталкивания валентных электронных пар (ОВЭП); 2) концепция **гибридизации**, предложенная Л. Полингом. Согласно этой концепции при образовании связей орбитали разной симметрии смешиваются и переходят в гибридные атомные орбитали (АО) одинаковой формы, одинаковой усредненной энергии, и симметрично расположенные вокруг центрального атома, что обеспечивает равноценность образуемых ими связей. Число гибридных орбиталей равно числу исходных. Относительное пространственное положение гибридных орбиталей в атоме определяется тем, что электроны с параллельными спинами стремятся находиться возможно

дальше друг от друга (ОВЭП). Это уменьшает силы отталкивания и таким образом понижает энергию системы. Примеры некоторых видов гибридизации.

**sp-Гибридизация:** в этом случае «перерождаются» одна s- и одна p-орбиталь, при этом возникают две гибридные sp-орбитали, располагающиеся на одной прямой; угол между их направлениями  $180^\circ$  ( $\text{BeCl}_2$ ). **sp<sup>2</sup>-Гибридизация:** гибридизуются одна s- и две p-орбитали, угол  $120^\circ$  ( $\text{BCl}_3$ ). При **sp<sup>3</sup>-гибридизации** валентный угол составляет  $109^\circ 28'$  ( $\text{CH}_4$ ).

Возможны также гибридные орбитали с участием d-атомных орбиталей ( $\text{sp}^2\text{d}$ ,  $\text{sp}^3\text{d}$ ,  $\text{sp}^3\text{d}^2$ ). Геометрия молекул формируется типом гибридизации АО центрального атома. При образовании  $\pi$ -связи наблюдается максимальное перекрывание орбиталей по обе стороны от линии, соединяющей ядра связанных атомов, вращение вокруг  $\pi$ -связи невозможно.  $\sigma$ -Связь формирует геометрическую форму молекулы, а  $\pi$ -связь упрочняет и закрепляет ее.

Связь в двухатомных молекулах, образованная из одинаковых атомов ( $\text{H}_2$ ) или атомов близких по электроотрицательности (ЭО), называется **неполярной** (гомеополярной). Связь, образованная различными атомами, отличающимися ЭО, называется **полярной** (гетерополярной). В таких молекулах электронная плотность перекрывающихся электронных облаков смещена к более ЭО атому. Полярность связи обуславливается различием ЭО и размеров атомов. Полярность связи обуславливает **полярность молекулы** – то есть несимметричное распределение электронной плотности, при котором «центры тяжести положительных и отрицательных зарядов» в молекуле не будут совпадать в одной точке. Между ними возникает какое-то расстояние – дипольное расстояние или длина диполя. Количественно полярность молекул оценивается величиной электрического дипольного момента. Электрическим дипольным моментом ( $\mu_n$ ) называется произведение абсолютного заряда электрона  $q$  на расстояние между зарядами (длина диполя  $l$ ) и выражается в дебаях ( $1\text{Д} = 10^{-30}$  Кл·м):  $\mu_n = q \cdot l$ . Электрический дипольный момент – величина векторная, то есть характеризуются направленностью (условно от положительного к отрицательному заряду). **Электрический дипольный момент молекулы** определяется, как векторная сумма электрических дипольных моментов связей и, следовательно, зависит от полярности связей и геометрии молекулы. Неполярные молекулы это молекулы с неполярными связями, а также молекулы, имеющие симметрично (линейная, плоско-треугольная, тетраэдрическая, октаэдрическая ориентация) расположенные вокруг центрального атома одинаковые полярные связи. **Полярными** являются молекулы, содержащие полярные связи и несимметричное геометрическое строение.

**Поляризуемостью** ковалентной связи и (или) молекулы называют ее способность под действием внешнего электрического поля становиться полярной или более полярной. Поляризуемость  $\pi$ -связи выше, чем поляризуемость  $\sigma$ -связи. Поляризуемость молекулы возрастает с увеличением ее объема и числа  $\pi$ -связей. Постоянный момент диполя полярной связи (молекулы)  $\mu_n$  в электрическом поле становится больше на величину  $\mu_i$ , равную временному наведенному или индуцированному диполю  $\mu = (\mu_n + \mu_i)$ . Роль внешнего электрического поля могут играть заряженные частицы, входящие в состав самого соединения (ионы или атомы с большим

эффективным зарядом). Поляризующее действие иона приводит к деформации электронной оболочки соседней частицы, которая тем больше, чем больше их поляризуемость

### **6.1.2. Межмолекулярные взаимодействия. Водородная связь**

Электрически нейтральные атомы и молекулы, валентно насыщенные в общем понимании, способны к дополнительному взаимодействию друг с другом. При сближении молекул появляется притяжение, что обуславливает возникновение конденсированного состояния вещества. К основным видам взаимодействия молекул следует, прежде всего, отнести **вандерваальсовы силы**, водородные связи и донорно-акцепторные взаимодействия.

Очень слабые силы притяжения между нейтральными атомами или молекулами, проявляющиеся на расстояниях, превосходящих размеры частиц, называют межмолекулярным притяжением или силами Ван-дер-Ваальса. Они действуют в веществах, находящихся в газообразном и жидком состояниях, между молекулами в молекулярных кристаллах. Они играют важную роль в процессах адсорбции, катализа, а также в процессах растворения и сольватации. Ван-дер-Ваальсово притяжение имеет электрическую природу и рассматривается как результат действия трех эффектов – ориентационного, индукционного, дисперсионного:  $E = E_{ор.} + E_{инд.} + E_{дисп.}$

Энергия всех трех слагаемых связана с дипольным взаимодействием различного происхождения.

**Ориентационное** взаимодействие (диполь-дипольное взаимодействие) возникает только в полярных веществах, молекулы которых представляют собой диполи. При сближении полярные молекулы ориентируются противоположно заряженными сторонами диполей.

**Индукционное** взаимодействие связано с процессами поляризации неполярных молекул диполями окружающей среды. Образуется наведенный или индуцированный диполь. Подобное взаимодействие может наблюдаться и для полярных частиц.

**Дисперсионное** взаимодействие возникает при взаимодействии любых атомов и молекул независимо от их строения и полярности. Силы дисперсионного взаимодействия универсальны. Основа такого взаимодействия в представлении о синхронизации движения мгновенных диполей взаимодействующих частиц.

Длина вандерваальсовой связи больше, а прочность меньше, чем те же параметры для ковалентной связи. Специфичность сил Ван-дер-Ваальса – быстрое ослабление их с расстоянием, так как все составляющие эффекты обратно пропорциональны расстоянию между молекулами в шестой степени.

Поскольку **Ван-дер-Ваальсовы взаимодействия** имеют электростатическую природу, они **ненасыщаемы и ненаправлены**.

**Водородная связь** носит промежуточный характер между ковалентным и межмолекулярным взаимодействием. Она осуществляется между положительно поляризованным атомом водорода, химически связанным в одной молекуле, и отрицательно поляризованным атомом фтора или кислорода или азота (реже хлора, серы), принадлежащим другой молекуле

(межмолекулярная водородная связь) или другой функциональной группе этой же молекулы (внутримолекулярная водородная связь). Единого мнения на механизм образования водородной связи пока не существует.

Водородная связь носит в некоторой степени характер донорно-акцепторной связи, и характеризуется **насыщаемостью и направленностью**. Энергия водородной связи лежит в пределах между 8-40 кДж. Различают сильные и слабые водородные связи. Слабые водородные связи имеют энергию образования менее 15 кДж/моль. Энергия образования сильных водородных связей 15–40 кДж/моль. К ним относят связи O-H...O в воде, спиртах, карбоновых кислотах; связи N-H...N, N-H...O и O-H...N в молекулах белков и другие.

Водородная связь оказывает существенное влияние на структуру вещества и на его физические и химические свойства. Многие физические свойства веществ с водородной связью выпадают из общего ряда закономерностей в ряду аналогов. Например, элементы вторичной структуры ( $\alpha$ -спирали,  $\beta$ -складки) в молекулах белков стабилизированы водородными связями. Водородные связи во многом обуславливают физические свойства воды и многих органических жидкостей (спирты, карбоновые кислоты, амиды карбоновых кислот, сложные эфиры). Аномально высокая электропроводность и теплоёмкость воды, а также теплопроводность многоатомных спиртов обеспечивается многочисленными водородными связями. Одна молекула воды может образовать до четырёх классических водородных связей с соседями. Водородные связи повышают температуру кипения, вязкость и поверхностное натяжение жидкостей. Помимо повышенной температуры кипения водородные связи проявляются также при формировании кристаллической структуры вещества, повышая его температуру плавления. В кристаллической структуре льда H-связи образуют объёмную сетку, при этом молекулы воды располагаются таким образом, чтобы атомы водорода одной молекулы были направлены к атомам кислорода соседних молекул.

*Вопросы для самостоятельной проверки*

1. Какую химическую связь называют ковалентной? Чем можно объяснить направленность ковалентной связи?
2. Какая ковалентная связь называется неполярной и какая полярной? Что служит количественной мерой полярности ковалентной связи?
3. Какая химическая связь называется ионной? Каков механизм ее образования?
4. Какая ковалентная связь называется  $\sigma$  – связью и какая  $\pi$  – связью?
5. Какой способ образования ковалентной связи называется донорно-акцепторным?
6. Какая химическая связь называется водородной? Между молекулами каких веществ она образуется?
7. Какие силы молекулярного взаимодействия называются ориентационными, индукционными и дисперсионными?
8. Какие кристаллические структуры называются ионными, атомными, молекулярными и металлическими?
9. Каковы особенности реальных кристаллов?

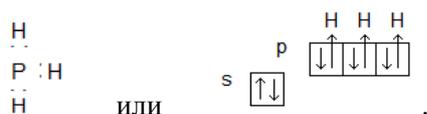
Рассмотрим примеры решения задач

**Пример 1.** Как измеряется полярность химической связи в молекулах  $NH_3$ ,  $PH_3$ ,  $AsH_3$ ?

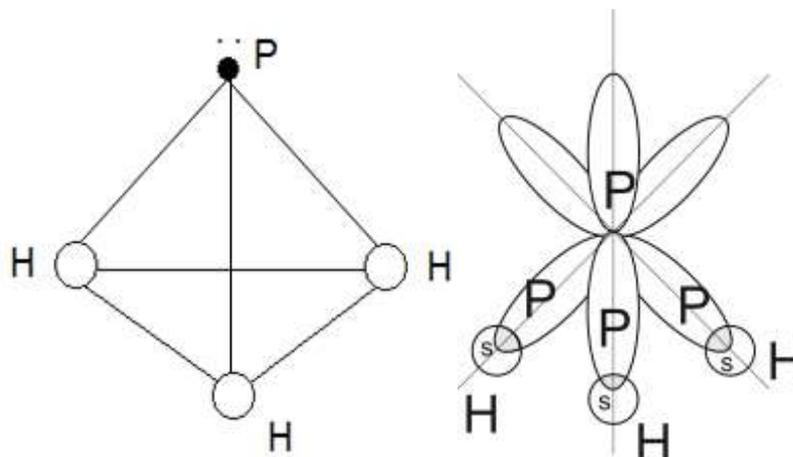
Составьте электронную схему строения молекулы  $PH_3$ . Как она построена?

*Решение.* При переходе от азота к мышьяку электроотрицательность элементов уменьшается. Смещение электронной пары (области перекрывания электронных облаков) происходит в меньшей степени. Полярность связи уменьшается. На внешнем электронном уровне атома фосфора пять электронов: два в s-состоянии, три в p-состоянии. Электронная структура фосфора

может быть записана:  $..3s^23p^3$  или графически:  $s \begin{array}{|c|} \hline \uparrow\downarrow \\ \hline \end{array} \quad p \begin{array}{|c|c|c|} \hline \downarrow & \downarrow & \downarrow \\ \hline \end{array}$  В атоме фосфора три неспаренных электрона, которые образуют связи с электронами атомов водорода:

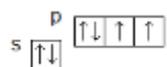


p-орбитали атома фосфора, принимающие участие в образовании связи, расположены вдоль пространственных осей координат. Молекула  $PH_3$  имеет пирамидальную форму:

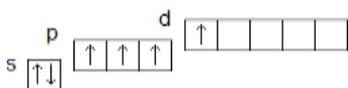


**Пример 2.** Объяснить с помощью электронной структуры способность серы проявлять валентные состояния 2, 4, 6.

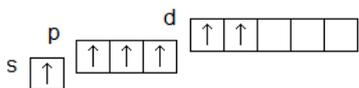
*Решение.* Электронную структуру внешнего электронного уровня серы, можно графически выразить следующим образом:



В невозбужденном состоянии сера содержит два неспаренных электрона, следовательно, может проявлять валентность, равную двум. Однако, на третьем энергетическом уровне имеется еще d-подуровень, следовательно, спаренные p-электроны могут разъединиться, после чего приобретает следующая структура:

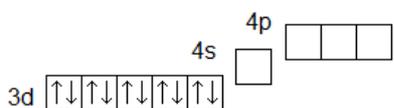


В этом случае имеется четыре неспаренных электрона, в соответствии с чем валентность серы может быть равна четырем. При разъединении s-электронов на внешнем уровне становится шесть неспаренных электронов, в соответствии с этим высшая валентность серы равна шести (номеру группы)

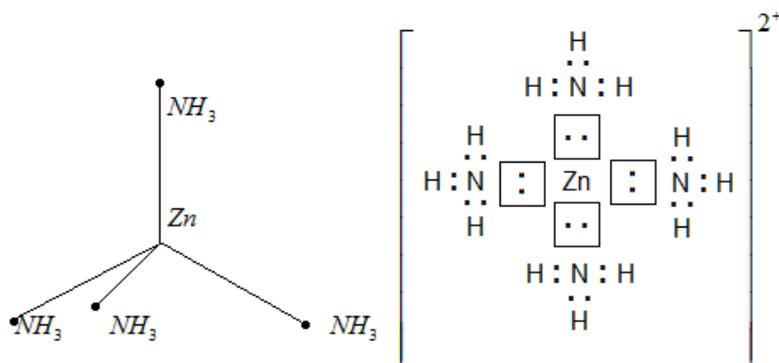


**Пример 3.** Разберите строение иона  $[Zn(NH_3)_4]^{2+}$ . Укажите донор и акцептор. Как объяснить тетраэдрическое строение иона?

*Решение.* Электронная конфигурация иона  $Zn^{2+}$  следующая:



конфигурация иона  $[Zn(NH_3)_4]^{2+}$ :



На последнем уровне имеются свободные квантовые ячейки, которые являются акцепторами электронов. Смещение (гибридизация) одного s и трех p-облаков дает симметричную тетраэдрическую форму иона. Молекулы  $NH_3$  содержат кроме трех связевых электронных пар (общие электронные пары, образованные атомами азота и водорода) еще не поделенные электроны азота, не принимающие участие в образовании связей с водородом. Атомы азота будут служить донорами электронов.

### контрольные задачи

1. Какая из молекул  $HCl$ ,  $HBr$ ,  $HI$  имеет наибольший дипольный момент? Почему? Составьте электронную схему строения молекулы  $NH_3$ . Как она построена?

2. Что служит мерой полярности ковалентной связи? Составьте электронные схемы строения молекул  $N_2$ ,  $H_2S$ ,  $HI$ . Какие из них являются диполями? Как построена молекула  $H_2S$ ?
3. Как метод валентных связей объясняет линейное строение  $BeCl_2$  и тетраэдрическое -  $CH_4$ ?
4. Сколько неспаренных электронов имеет атом хлора в нормальном и возбужденном состояниях? Чему равна валентность хлора, обусловленная неспаренными электронами? Чему равна валентность фтора?
5. Какой способ образования ковалентной связи является донорно-акцепторным? Какие химические связи в ионах  $BF_4^-$ ? Укажите донор и акцептор. Как объяснить тетраэдрическое строение иона?
6. Какая ковалентная связь называется  $\sigma$  – связью и какая  $\pi$  – связью? Разберите на примере молекулы азота
7. Чем отличается структура кристаллов  $NaCl$  от структуры кристаллов натрия? Какие кристаллические решетки имеют натрий и  $NaCl$ ? Чему равно координационное число натрия в этих решетках?
8. Составьте электронные схемы строения молекул  $Cl_2$ ,  $H_2Se$ ,  $CCl_4$ . В каких молекулах ковалентная связь является полярной? Как метод валентных связей (ВС) объясняет угловое строение молекулы  $H_2Se$ ?
9. Дайте объяснение закономерному уменьшению дипольного момента в молекулах  
 $H_2O$ ,  $H_2S$ ,  $H_2Se$ ?
10. Какую кристаллическую решетку имеет хлорид калия, лед, алмаз? Для вещества, имеющего ионную решетку, составьте уравнения превращения соответствующих ионов в нейтральные атомы.

## 7. ЭЛЕМЕНТЫ ХИМИИ ПОЛУПРОВОДНИКОВ

### 7.1. Содержание раздела

Классификация твердых тел по электропроводности - проводники, полупроводники, диэлектрики. Элементы зонной теории проводимости твердых тел. Собственная и примесная проводимость полупроводников с точки зрения зонной теории. Химическая связь и электрофизические свойства. Механизм собственной и примесной проводимости полупроводников с точки зрения химической связи. Примеси замещения, внедрения, вычитания. Химическая классификация полупроводников. Элементарные полупроводники в системе Д.И.Менделеева.

Бинарные полупроводники. Полупроводниковые соединения типа  $A^III B^V$ . Изменение свойств полупроводников в изоэлектронных рядах. Полупроводниковые оксиды и халькогениды. Получение и очистка полупроводников. Стеклообразные полупроводники. Жидкие полупроводники.

#### *Методические советы*

При изучении этого раздела необходимо уяснить, что химия полупроводников не просто занимается созданием новых полупроводниковых материалов, она разрабатывает научные методы синтеза новых полупроводниковых фаз с заранее заданными свойствами. Электропроводность твердых тел можно удовлетворительно объяснить с точки зрения зонной структуры энергетического спектра электронов. Однако, физико-химическая природа данного вещества, в том числе и полупроводника, целиком определяется его химическим строением, причем главным в учении о химическом строении является природа химической связи. Так, например, с увеличением доли ковалентной связи растет подвижность носителей тока, а рост ионности оказывает обратное влияние. Возрастание металлической составляющей связи уменьшает ширину запрещенной зоны и в этом отношении металлическая связь противостоит ионной. Таким образом, видоизменяя характер химической связи, можно осуществлять целенаправленный синтез полупроводников с нужными свойствами. [3], [6], [9].

#### *Вопросы для самостоятельной проверки*

1. В чем состоят отличительные особенности проводников, полупроводников, диэлектриков?
2. Объяснить зонные схемы металла, полупроводника и изолятора.
3. Покажите проявление собственной проводимости полупроводников с точки зрения зонной теории.

#### ***контрольные задачи***

1. Дайте зонную схему примесной проводимости. Укажите расположение донорных и акцепторных уровней.

Как характер химической связи влияет на электропроводимость твердых тел? Какой тип связи присущ полупроводниковым веществам?

2. Объясните механизм собственной проводимости в ковалентном кристалле.
3. Дайте классификацию примесей. Приведите примеры.
4. Объясните возникновение проводимости при легировании полупроводников.
5. Укажите расположение элементарных полупроводников в периодической системе Д.И.Менделеева. Покажите изменение электрофизических свойств на примере элементов четвертой группы.
6. Покажите химические связи и изменение электрофизических свойств бинарных полупроводников  $A^III B^V$ .

7. Приведите примеры других полупроводниковых соединений.
8. В чем состоит особенность стеклообразных соединений?
9. Понятие о жидких и расплавленных полупроводниках.
10. Какие методы получения и очистки полупроводников вы знаете?

## **8. РАСТВОРЫ. СПОСОБЫ ВЫРАЖЕНИЯ КОНЦЕНТРАЦИИ РАСТВОРОВ,**

### **СВОЙСТВА РАСТВОРОВ. РАСТВОРЫ ЭЛЕКТРОЛИТОВ.**

#### **ЭЛЕКТРОЛИТИЧЕСКАЯ ДИССОЦИАЦИЯ. pH-РАСТВОРОВ.**

##### **8.1.1. Содержание раздела.**

растворы, растворенное вещество, растворитель, растворимость, насыщенные и ненасыщенные растворы, массовая доля растворенного вещества, молярность, нормальность, моляльность, мольная доля, титр, осмотическое давление, понижение давления пара над раствором, эбулиоскопическая постоянная, криоскопическая постоянная. электролиты, сольватация, степень диссоциации, константа диссоциации, ионная сила раствора, активность ионов, коэффициент активности, закон разбавления Оствальда, факторы, влияющие на степень диссоциации.

##### *Методические советы*

Для решения задач этого раздела необходимо знать, что одной из основных характеристик растворов является его состав, который выражается концентрациями. **Раствор** - это твердая, жидкая или газообразная 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*, т. е. среды, в которой эти вещества равномерно распределены в виде молекул или ионов.

Раствор, в котором данное вещество при данной температуре больше не растворяется, т.е. раствор, находящийся в равновесии с растворяемым веществом, называют **насыщенным**, а раствор, в котором еще можно растворить дополнительное количество данного вещества, **ненасыщенным**.

##### **8.1.2. Способы выражения концентраций.**

Концентрацию растворов можно выражать следующими способами:

1. **Процентная концентрация по массе ( $\omega$ , %)** - число единиц массы (например, число граммов) растворенного вещества ( $m_{р.в.}$ ), содержащихся в 100 единицах массы (например, в 100 граммах) раствора ( $m_{р-ра}$ ):

$\omega = (m_{\text{р.в.}} \cdot 100\%) / m_{\text{р-ра}}$ . Например, 15% раствор хлорида натрия – это такой раствор, в 100 г которого содержится 15 г NaCl и 85 г воды.

2. **Молярность** ( $C_m$ ) - число моль ( $n$ ) растворенного вещества, содержащихся в 1 л раствора:  $C_m = n/V$ . Так, 2M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> обозначает раствор серной кислоты, в каждом литре которого содержится два моля H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, 196 г.

3. **Молярная концентрация эквивалента (нормальность)** ( $C_n$ ): - число моль эквивалентов ( $n_{\text{эkv}}$ ) растворенного вещества, содержащихся в одном литре раствора. Так, 2н. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> означает раствор серной кислоты, в каждом литре которого содержится два эквивалента, т. е. 98 г H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>.

4. **Моляльность** ( $C_m$ ) - число моль растворенного вещества, приходящихся на 1000 г растворителя. Так, 2m H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> означает раствор серной кислоты, в котором на 1000 г воды приходится два моля H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. Молярно-массовая концентрация раствора – моляльность, в отличие от его молярности, не изменяется при изменении температуры.

5. **Мольная доля** ( $N_i$ ) - отношение числа молей данного вещества ( $n_1$ ) к общему числу молей всех веществ ( $n_1, n_2$ ), имеющих в растворе:  $N_1 = n_1 / (n_1 + n_2)$ .

Пользуясь растворами, концентрация которых выражена нормальностью, легко заранее рассчитать, в каких объемных отношениях они должны быть смешаны, чтобы растворенные вещества прореагировали без остатка:

$C_{n1}V_1 = C_{n2}V_2$ , где  $C_{n1}, C_{n2}$  – молярные концентрации эквивалента (моль) растворенного вещества 1 и 2, соответственно;  $V_1, V_2$  – объемы растворов (л) 1 и 2, соответственно. Таким образом, объемы растворов реагирующих веществ обратно пропорциональны их нормальностям.

### 8.1.3. Свойства растворов.

**Относительное понижение давления** насыщенного пара растворителя над раствором равно мольной доле растворённого вещества (закон Рауля, 1887 г.):  $N_2 = [(P_0 - P) / P_0]$ , где  $N_2$  - мольная доля растворённого вещества;  $P_0$  - давление насыщенного пара растворителя над чистым растворителем (кПа),  $P$  - давление насыщенного пара растворителя над раствором (кПа).

Односторонняя диффузия растворителя в раствор через полупроницаемую перегородку называется **осмосом**. Объем раствора в результате осмоса увеличивается, при этом возникает давление на стенки сосуда, в котором находится раствор. Это давление называется **осмотическим** ( $P_{\text{осм}}$ , кПа):  $P_{\text{осм}} = i \cdot C_m \cdot R \cdot T$ , где  $C_m$  – молярная концентрация,  $R$  – универсальная газовая постоянная,  $T$  – температура, К

**Изотонический коэффициент  $i$  (коэффициент Вант-Гоффа)** - поправочный коэффициент, отражающий увеличение числа частиц в растворах электролитов по сравнению с растворами неэлектролитов той же концентрации.

**Криоскопия** - физико-химический метод исследования жидких растворов нелетучих веществ, основанный на измерении понижения температуры замерзания раствора по сравнению с температурой замерзания чистого растворителя. **Понижение температуры ( $\Delta t_{\text{зам}}$ ) замерзания раствора:**

$\Delta t_{\text{зам}} = i \cdot K \cdot C_m$ , где  $K$  - криоскопическая постоянная растворителя - величина понижения температуры замерзания раствора, в котором содержится 1 моль растворенного вещества в 1 кг растворителя,  $C_m$  - моляльная концентрация раствора.

**Эбуллиоскопия** - метод изучения жидких растворов нелетучих веществ, основанный на измерении повышения температуры кипения раствора по сравнению с температурой кипения чистого растворителя. **Повышение температуры кипения ( $\Delta t_{\text{кип}}$ ) раствора:**  $\Delta t_{\text{кип}} = i \cdot E \cdot C_m$ , где  $E$  - эбуллиоскопическая постоянная (константа) растворителя — величина повышения температуры кипения раствора, в котором содержится 1 моль растворенного вещества в 1 кг растворителя. Изотонический коэффициент ( $i$ ) связан со степенью диссоциации ( $\alpha$ ) электролита соотношением:  $\alpha = [(i - 1) / (k - 1)]$ , где  $k$  — число ионов, на которые распадается при диссоциации молекула электролита (для  $KCl$   $k=2$ , для  $BaCl_2$  и  $Na_2SO_4$   $k = 3$  и т. д.).

#### 8.1.4. Растворы электролитов. Электролитическая диссоциация.

По способности проводить электрический ток все вещества делятся на электролиты (проводящие электрический ток) и неэлектролиты (непроводящие электрический ток). **Электролиты** - вещества, обладающие ионной проводимостью; их называют проводниками второго рода – прохождение тока через них сопровождается переносом вещества. К электролитам относится большинство неорганических кислот, оснований и солей. В среде высокой диэлектрической проницаемости (спирты, вода и др.) они распадаются на ионы. Процесс распада молекул на ионы называется **электролитической диссоциацией**:  $NaCl \longrightarrow Na^+ + Cl^-$ . Диссоциация электролитов на ионы сопровождается сольватацией, т.е. взаимодействием ионов с полярными молекулами растворителя. Если растворителем является вода, то термин сольватация заменяется термином гидратация.

Количественной характеристикой процесса диссоциации является **степень диссоциации** ( $\alpha$ ), которая показывает отношение числа молекул, распавшихся на ионы ( $N_{\text{ион}}$ ), к общему числу растворенных молекул ( $N_{\text{общ}}$ ):

$\alpha = N_{\text{ион}} / N_{\text{общ}}$  По степени диссоциации электролиты делятся на:

1) *Сильные*, которые в 0,1 М растворе имеют  $\alpha > 30\%$ . К ним относятся: почти все соли (кроме  $HgCl_2$ ,  $CdCl_2$ ,  $Fe(SCN)_3$ ,  $Pb(CH_3COO)_2$  и некоторые другие); сильные минеральные кислоты ( $HNO_3$ ,  $HCl$ ,  $H_2SO_4$ ,  $HI$ ,  $HBr$ ,  $HClO_4$ ); основания щелочных ( $LiOH$ ,  $NaOH$ ,  $KOH$ ,  $RbOH$ ,  $CsOH$ ,  $FrOH$ ) и щелочно-земельных металлов ( $Ca(OH)_2$ ,  $Sr(OH)_2$ ,  $Ba(OH)_2$ ).

2) *Средние* ( $\alpha = 3 - 30\%$  в 0,1 М растворах). К ним относятся, например,  $H_3PO_4$ ,  $H_2SO_3$ ,  $HF$ ,  $Mg(OH)_2$ .

3) *Слабые* ( $\alpha < 3\%$  в 0,1 М растворах). Слабыми электролитами являются  $H_2S$ ,  $H_2CO_3$ ,  $HNO_2$ ,  $HCN$ ,  $H_2SiO_3$ ,  $H_3BO_3$ ,  $HClO$  и др., а также большинство оснований многовалентных металлов,  $NH_4OH$  и вода.

Сильные электролиты практически нацело диссоциируют на ионы, и этот процесс можно изобразить следующим образом:

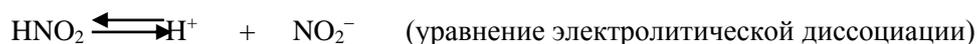


Для оценки состояния ионов в растворе пользуются **активностью** – условной (эффективной) концентрацией ионов, в соответствии с которой они действуют в химических процессах. Активность иона  $a$  (моль/л) связана с его молярной концентрацией в растворе ( $C_m$ ) соотношением:  $a = f \cdot C_m$ , где  $f$  - коэффициент активности иона (безразмерная величина).

Коэффициенты активности ионов зависят от состава и концентрации раствора, заряда и природы иона и других условий. Значения коэффициентов активности по рассчитанной ионной силе раствора можно определить с использованием соответствующих таблиц. Ионная сила раствора ( $I$ ) равна полусумме произведений молярных концентрации ( $C_m$ ) каждого иона на квадрат его заряда ( $Z$ ):

$$I = 0,5 (C_1 Z_1^2 + C_2 Z_2^2 + \dots + C_n Z_n^2) = 0,5 \sum C_i Z_i^2, \quad (i = \text{от } 1 \text{ до } n)$$

Слабые электролиты диссоциируют частично и обратимо. В их растворах преобладают не ионы, а молекулы. К равновесию, которое устанавливается в растворе слабого электролита между молекулами и ионами, можно применить законы химического равновесия и записать константу равновесия, которая называется **константой диссоциации** ( $K_d$ ) и приводится в таблицах. Константа диссоциации характеризует силу электролита: чем больше величина  $K_d$ , тем сильнее электролит, и наоборот.



$$K_d = \frac{[\text{H}^+] \cdot [\text{NO}_2^-]}{[\text{HNO}_2]} \ll 1, \text{ где } [\text{H}^+], [\text{NO}_2^-], [\text{HNO}_2] - \text{молярные равновесные концентрации}$$

соответствующих частиц в растворе,  $K_d$  – константа диссоциации азотистой кислоты  $\text{HNO}_2$

Равновесия в слабых электролитах подчиняются **закону разведения Оствальда**. Если общая молярная концентрация слабого электролита, например, слабой кислоты  $\text{HNO}_2$  равна  $C$  (моль/л), тогда концентрация ионов  $\text{H}^+$  и  $\text{NO}_2^-$  будет определяться выражением  $[\text{H}^+] = [\text{NO}_2^-] = C \cdot \alpha$  (моль/л), а концентрация недиссоциированного электролита  $[\text{HNO}_2] = (C - C \cdot \alpha)$ . Тогда:

$$K_d = \frac{[\text{H}^+] \cdot [\text{NO}_2^-]}{[\text{HNO}_2]} = \frac{C\alpha \cdot C\alpha}{C(1-\alpha)} = \frac{C \cdot \alpha^2}{1-\alpha}. \text{ При } \alpha \ll 1 \text{ получим: } K_d = C \cdot \alpha^2 \text{ и } \alpha = \sqrt{\frac{K_d}{C}}$$

Степень диссоциации зависит от природы электролита, его концентрации, природы растворителя, присутствия в растворе одноименных ионов, температуры. Для одного и того же электролита при данной температуре степень диссоциации ( $\alpha$ ) увеличивается с разбавлением раствора; при больших разбавлениях электролит полностью диссоциирует ( $\alpha \rightarrow 1$ ). С увеличением температуры  $\alpha$  также увеличивается.

### 8.1.5. Расчет pH в растворах сильных и слабых кислот.

а) Поскольку диссоциация сильной кислоты ( $\text{HNO}_3$ ,  $\text{HCl}$ ,  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{HI}$ ,  $\text{HBr}$ ,  $\text{HClO}_4$ ) протекает практически полностью можно считать:  $[\text{H}^+] = C_{\text{кисл.}}$ , где  $C_{\text{кисл.}}$  - молярная концентрация кислоты.



Расчет pH сильной кислоты проводят по уравнению:

$$\text{pH} = -\lg a_{\text{H}^+} = -\lg f_{\text{H}^+}[\text{H}^+], \quad \text{где } a_{\text{H}^+} - \text{активная концентрация, моль/л.}$$

б) При расчете pH слабых электролитов обычно принимают ионную силу раствора ( $I$ ) равной нулю, коэффициент активности ( $f$ ) равным 1 и  $\text{pH} = -\lg[\text{H}^+]$ .



Концентрация ионов водорода в растворе слабых кислот определяют по закону разведения Оствальда:

$$[\text{H}^+] = \alpha \cdot C_{\text{кисл.}} = \sqrt{K_{\text{кисл.}} \cdot C_{\text{кисл.}}}, \quad \text{где } \alpha - \text{степень диссоциации кислоты, } C_{\text{кисл.}} -$$

молярная концентрация кислоты,  $K_{\text{кисл.}}$  - константа диссоциации кислоты, характеризует силу кислоты: чем меньше константа диссоциации, тем слабее кислота.

**Основание** (определение по Аррениусу) - это химическое соединение, которое в водном растворе частично или полностью диссоциирует на положительно заряженные ионы (простые или сложные) и отрицательно заряженные гидроксид-ионы.

#### Расчет pH в растворах сильных и слабых оснований.

а) Диссоциация сильного основания ( $\text{LiOH}$ ,  $\text{NaOH}$ ,  $\text{KOH}$ ,  $\text{RbOH}$ ,  $\text{CsOH}$ ,  $\text{FrOH}$ ,  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ ,  $\text{Sr}(\text{OH})_2$ ,  $\text{Ba}(\text{OH})_2$ ) протекает практически полностью:



Можно считать, что:  $[\text{OH}^-] = C_{\text{щел.}}$ , где  $C_{\text{щел.}}$  - молярная концентрация сильного основания (щелочи). Расчет pH раствора сильного основания проводят по схеме:  $\text{pOH} = -\lg a_{\text{OH}^-} = -\lg f_{\text{OH}^-}[\text{OH}^-]$ ;  $\text{pH} = 14 - \text{pOH}$ .

б) Диссоциация слабого основания протекает незначительно, частично:



Молярную концентрацию гидроксид-ионов  $[\text{OH}^-]$  в растворе слабого основания рассчитывают по закону разведения Оствальда:

$$[\text{OH}^-] = \alpha \cdot C_{\text{осн}} = \sqrt{K_{\text{осн}} \cdot C_{\text{осн}}}, \text{ где } \alpha - \text{ степень диссоциации основания, } C_{\text{осн}} -$$

молярная концентрация основания,  $K_{\text{осн}}$  – константа диссоциации основания, характеризует силу основания: чем меньше константа диссоциации, тем слабее основание.

*Вопросы для самостоятельной проверки*

1. Из каких компонентов состоит раствор?
2. Какие растворы называются насыщенными?
3. Перечислите основные способы выражения концентрации растворов.
4. Что означают записи: 2,5 М NaOH, 0,1 н H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>
4. Какие вещества называются электролитами и неэлектролитами?
5. Дайте определение кислотам, основаниям и солям с точки зрения теории электролитической диссоциации.
6. Что такое степень и константа диссоциации
7. В каких случаях термин «концентрация» заменяется термином «активность»?
8. Диссоциация воды, ионное произведение воды.
9. Водородный показатель (рН), гидроксильный показатель (рОН).
10. Расчет рН растворов сильных кислот и оснований.
11. Расчет рН растворов слабых кислот и оснований

Рассмотрим примеры решения задач

**Пример 1.** К 1 л 10%-ного раствора КОН (пл. 1,092 г/см<sup>3</sup>) прибавили 0,5 л 5%-ного раствора КОН (пл. 1,045 г/см<sup>3</sup>). Объем смеси довели до 2 л. Вычислите молярную концентрацию полученного раствора.

*Решение.* Масса одного литра 10%-ного раствора КОН равна 1092 г. В этом растворе содержится  $1092 \cdot 10/100 = 109,2$  г КОН. Масса 0,5 л 5%-ного раствора  $1045 \cdot 0,5 = 522,5$  г. В этом растворе содержится  $522,5 \cdot 5/100 = 26,125$  г КОН.

В общем объеме полученного раствора (2 л) содержание КОН составляет

$109,2 + 26,125 = 135,325$  г. Отсюда молярная концентрация раствора

$C_m = 135,325 / (2 \cdot 56,1) = 1,2$  М, где 56,1 г/моль - молярная масса КОН.

**Пример 2.** Какой объем 96%-ной кислоты плотностью 1,84 г/см<sup>3</sup> потребуется для приготовления 3 л 0,4 н. раствора?

*Решение.* Эквивалентная масса H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> =  $M/2 = 98,08/2 = 49,04$

г/моль. Для приготовления 3 л 0,4 н. раствора требуется  $49,04 \cdot 0,4 \cdot 3 = 58,848$  г H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. Масса 1 см<sup>3</sup> 96%-ной кислоты 1,84 г. В этом растворе содержится  $1,84 \cdot 96/100 = 1,766$  г H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>.

Следовательно, для приготовления 3 л 0,4 н. раствора надо

взять  $58,848 : 1,766 = 33,32$  см<sup>3</sup> этой кислоты.

### **контрольные задачи**

1. Сколько граммов хлорида железа (III) необходимо для приготовления 2 л 0,5н раствора? 2.
2. Какая масса серной кислоты содержится в 1 л 0,5н раствора?
3. Сколько граммов хлорида бария содержится в 25 мл 0,5н раствора? Какой объем 0,2н раствора  $H_2SO_4$  потребуется для нейтрализации 500 мл 0,1н раствора NaOH?
4. Какой объем 0,1н раствора HCl потребуется на нейтрализацию раствора, содержащего 0,56 г KOH?
5. Какова нормальность раствора NaOH, если на нейтрализацию 150 мл этого раствора пошло 80 г 5% раствора серной кислоты?
6. Сколько миллилитров раствора 0,1н  $K_2SO_4$  потребуется для осаждения сульфата бария из 50 г 5%-го раствора?
7. Что такое ионное произведение воды и pH? Проанализируйте, оказывают ли влияние (и какое?) на процесс диссоциации воды на ионы  $H^+(p)$  и  $OH^-(p)$  ( $\Delta H^0_{298} = 55,5$  кДж/моль) и на pH раствора следующие факторы: повышение температуры; введение в воду ионов  $H^+$ ,  $OH^-$ .
8. Возможны ли в водном растворе веществ следующие значения pH: 0; 14; <0, >14? Можно ли рассчитать pH раствора 2 М  $H_2SO_4$ , 5 М NaOH?
9. Какой физический смысл имеют криоскопическая и эбуллиоскопическая константы? Укажите их размерность. От чего зависят эти величины?
10. Температура кристаллизации раствора, содержащего 66,3 г некоторого неэлектролита в 500 г воды, равна  $-0,558$  С. Вычислите молярную массу растворенного вещества. Криоскопическая константа воды 1,86 .

## **9. ЭЛЕКТРОДНЫЕ ПОТЕНЦИАЛЫ И ЭЛЕКТРОДВИЖУЩИЕ СИЛЫ**

### **9.1. Содержание раздела**

Окислительно-восстановительные реакции и гальванические элементы. Понятия об электродных потенциалах. Строение двойного электрического слоя на границе электрод-раствор. Сольватация и механизм возникновения электродных потенциалов. Зависимость электродных потенциалов от природы электродов, растворителей, концентраций ионов, температуры. Уравнение Нернста. Измерение электродных потенциалов. Водородный электрод. Стандартные электродные потенциалы. Ряд стандартных электродных потенциалов и связь этого ряда с положением металлов в периодической системе. Объяснение работы гальванического элемента на основе электродных потенциалов. Катодный и анодный процессы и окислительно-восстановительная реакция, протекающая в гальваническом элементе. Знаки потенциалов электродов в гальваническом элементе. ЭДС гальванического элемента. Схематическое изображение гальванического элемента. Концентрационные элементы. Топливные элементы.

### Методические советы

Теория гальванических элементов и равновесных электродных потенциалов является весьма важной, так как лежит в основе всех разделов электрохимии, в том числе электрохимической коррозии, электролиза, аккумуляторов, топливных элементов и т.д. Поэтому указанный вопрос должен быть проработан особенно тщательно. При рассмотрении систем, состоящих из двух электродов, погруженных в раствор электролита, в первую очередь рекомендуется установить значения электродных потенциалов, используя для этой цели ряд напряжений или таблицы стандартных потенциалов; затем определить знаки потенциалов на электродах (в гальваническом элементе анод – «минус», катод – «плюс») и направление тока во внешней цепи. Процессы на катоде и аноде определяются из условий поддержания постоянства значений электродных потенциалов.

В связи с большой важностью ряда напряжений для понимания различных химических процессов (в гальваническом элементе, при электролизе, коррозии, взаимодействии металлов с кислотами, растворами и расплавами солей и т.п.) необходимо запомнить относительное расположение металлов в этом ряду: щелочных и щелочноземельных, алюминия, хрома, цинка, железа, никеля, металлов подгруппы меди. Для этого рекомендуется проработка данных по изменению восстановительных свойств металлов в периодах и группах периодической системы, поскольку ряд напряжений в целом отражает характер изменения восстановительных свойств металлов.

Схему изображения гальванического элемента рекомендуется выполнять по форме, которая на примере элемента Даниэля-Якоби выглядит следующим образом:



### Вопросы для самостоятельной проверки

1. Что называется электродным потенциалом металла?
2. От каких факторов зависит значение электродного потенциала?  
Напишите уравнение Нернста.
3. Каково устройство и принцип действия водородного электрода?
4. Охарактеризуйте принцип действия окислительно-восстановительного электрода на примере раствора, содержащего ионы  $Fe^{2+}$  и  $Fe^{3+}$ .
5. Что называется рядом напряжений? Какова связь этого ряда с восстановительными свойствами металлов и положением их в периодической системе?
6. Что называется гальваническим элементом?
7. Охарактеризуйте принцип действия гальванического элемента на примере элемента Даниэля-Якоби. Какие знаки имеют катод и анод, какие процессы протекают на катоде и аноде? Напишите уравнение окислительно-восстановительной реакции, протекающей в элементе Даниэля-Якоби.

8. Что называется электродвижущей силой (э.д.с.) гальванического элемента, как ее рассчитать.
9. Какие элементы называются концентрационными?
10. В чем состоит важность проблемы топливных элементов и каковы перспективы их использования?

Рассмотрим примеры решения задач

**Пример1.** Вычислить э.д.с. гальванического элемента при 25°C, состоящего из цинкового электрода, погруженного в 0,1 м раствор  $ZnSO_4$  кадмиевого электрода, погруженного в 0,01 м раствор  $CdSO_4$ . Какой металл будет отрицательным и какой положительным полюсом? Какие процессы протекают на катоде и аноде? Напишите уравнение окислительно-восстановительной реакции, протекающей в гальваническом элементе.

*Решение:* В соответствии с уравнением Нернста значение электродного потенциала цинкового и кадмиевого электродов при 25°C:

$$\varphi_{Zn/Zn^{2+}} = \varphi^0 + \frac{0,058}{2} \lg[Zn^{2+}], \quad \varphi_{Cd/Cd^{2+}} = \varphi^0 + \frac{0,058}{2} \lg[Cd^{2+}]$$

Значения стандартных потенциалов для кадмиевого и цинкового электрода составляют

(табл.3)  $\varphi_{Cd/Cd^{2+}}^0 = -0,40$  в,  $\varphi_{Zn/Zn^{2+}}^0 = -0,16$  в.

Подставляя в уравнения значения стандартных потенциалов цинкового и кадмиевого электродов и концентрации ионов  $Zn^{2+}$  и  $Cd^{2+}$  в растворе, получим:

$$\varphi_{Zn/Zn^{2+}} = -0,76 + \frac{0,058}{2} \lg 0,1 = -0,76 - 0,03 = -0,79 \text{ в,}$$

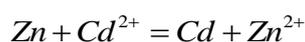
$$\varphi_{Cd/Cd^{2+}} = -0,40 + \frac{0,058}{2} \lg 0,01 = -0,40 - 0,06 = -0,46 \text{ в.}$$

Отрицательным полюсом является цинковый электрод (анод), положительным – кадмиевый электрод (катод). Э.д.с. гальванического элемента:

$$\varepsilon = \varphi_{Cd/Cd^{2+}} - \varphi_{Zn/Zn^{2+}} = -0,46 - (-0,79) = 0,33 \text{ в. Процесс на аноде: } Zn - Ze = Zn^{2+},$$

процесс на катоде:  $Cd^{2+} + Ze = Cd$ .

Окислительно-восстановительная реакция, протекающая в гальваническом элементе, определяется сложением этих двух процессов:



Схематическая запись гальванического элемента:



**Пример2.** Вычислить концентрацию ионов цинка в растворе, если известно, что э.д.с. элемента Даниэля-Якоби  $\varepsilon = 1.13\text{В}$ , концентрация ионов меди составляет 1 г·ион/л, температура 25°C.

*Решение:*

$$\varepsilon = \varphi_{\text{Cu}/\text{Cu}^{2+}} - \varphi_{\text{Zn}/\text{Zn}^{2+}}$$

$$\varphi_{\text{Cu}/\text{Cu}^{2+}} = \varphi_{\text{Cu}/\text{Cu}^{2+}}^0 = 0,34\text{В}, \text{ так как медный электрод находится}$$

в стандартных условиях (25°C,  $[\text{Cu}^{2+}] = 1\text{моль/л.}$ )

$$\varphi_{\text{Zn}/\text{Zn}^{2+}}^p = -\varepsilon = +0.34 - 1.13\text{В} = -0,79\text{В}$$

$$\varphi_{\text{Zn}/\text{Zn}^{2+}} = \varphi_{\text{Zn}/\text{Zn}^{2+}}^0 + \frac{0.058}{2} \lg[\text{Zn}^{2+}]$$

$$-0.79 = -0.76 + 0.031 \lg[\text{Zn}^{2+}]$$

$$\lg[\text{Zn}^{2+}] = \frac{-0.79 - (-0.76)}{0.03} = -1$$

$$[\text{Zn}^{2+}] = 0.1\text{моль/л.}$$

**Пример3.** Вычислить э.д.с. концентрационного элемента, в котором использованы металлические электроды и растворы, содержащие ионы того же металла с концентрацией 0.1моль/л. и 0.001моль/л. Заряд ионов +2, температура раствора 25°C.

*Решение:* Э.д.с. концентрационного элемента может быть рассчитана по формуле  $\varepsilon = \frac{0.058}{n} \lg \frac{[\text{Me}^{n+}]_1}{[\text{Me}^{n+}]_2}$ , где  $[\text{Me}^{n+}]_1 > [\text{Me}^{n+}]_2$ .

Подставляя значения концентраций ионов и заряда ионов, получаем:

$$\varepsilon = \frac{0.058}{2} \lg \frac{0.1}{0.001} = 0.058\text{В}.$$

**Пример4.** Определить э.д.с. элемента  $(-)\text{Al} / \text{Al}^{3+} // \text{Ni}^{2+} / \text{Ni}(+)$  при концентрациях  $[\text{Al}^{3+}] = [\text{Ni}^{2+}] = 1\text{моль/л}$  и температуре 25°C.

$$\text{Решение: } \varepsilon = \varphi_{\text{Ni}/\text{Ni}^{2+}}^0 - \varphi_{\text{Al}/\text{Al}^{3+}}^0 = -0.23 - (-1.66) = +1.43\text{В}.$$

**Пример5.** Для гальванического элемента, соответствующего следующей схематической записи  $(-)\text{Cu}/0.1\text{M}\text{Cu}^{3+} // 0.001\text{M}\text{Ag}^+ / \text{Ag}(+)$  вычислить э.д.с., написать процессы, протекающие на аноде и катоде и уравнение окислительно-восстановительной реакции.

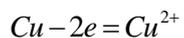
Решение:

$$\varphi_{\text{Ag}/\text{Ag}^+} = \varphi_{\text{Ag}/\text{Ag}^+}^0 = 0.058 \cdot \lg 0.001 = 0.80 - 3 \cdot 0.058 = 0.63\text{В}$$

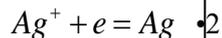
$$\varphi_{\text{Cu}/\text{Cu}^{2+}} = \varphi_{\text{Cu}/\text{Cu}^{2+}}^0 + \frac{0.058}{2} \lg 0.1 = 0.34 - 0.03 = 0.31\text{В}$$

$$\varepsilon = \varphi_{\text{Ag}/\text{Ag}^+} - \varphi_{\text{Cu}/\text{Cu}^{2+}} = 0.63 - 0.31 = 0.32\text{В}$$

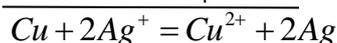
на аноде:



на катоде:



реакция:



### контрольные задачи\*

1. Вычислить э.д.с. при стандартных условиях гальванического элемента  $(-)\text{Zn}/\text{Zn}^{2+} // \text{Fe}^{2+} / \text{Fe}(+)$ . Какие электрохимические процессы протекают на электродах?
2. Вычислить э.д.с. при стандартных условиях гальванического элемента  $(-)\text{Fe}/\text{Fe}^{2+} // \text{Cu}^{2+} / \text{Cu}(+)$ . Написать электрохимические процессы, протекающие на электродах.
3. Вычислить э.д.с. при 25°C гальванического элемента  $(-)\text{Zn}/0.1\text{M}\text{Zn}^{2+} // 1\text{M}\text{Ag}^+ / \text{Ag}(+)$ . Написать процессы, протекающие на катоде и аноде.
4. Вычислить э.д.с. при 25°C гальванического элемента  $(-)\text{Cu}/0.01\text{M}\text{Cu}^{2+} // 0.1\text{M}\text{Ag}^+ / \text{Ag}(+)$ . Какие процессы протекают на катоде и аноде?
5. Вычислить э.д.с. гальванического элемента при 25°C, состоящего из кадмиевого электрода, погруженного в 0.01 М раствор  $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2$  и серебряного электрода, погруженного в 0.1 М раствор  $\text{AgNO}_3$ . Написать процессы на катоде и аноде, уравнение окислительно-восстановительной реакции и схему гальванического элемента.

6. Вычислить э.д.с. гальванического элемента при 25°C, состоящего из никелевого электрода, погруженного в 0.1 М раствор NiSO<sub>4</sub> и медного электрода, погруженного в 0.01 М раствор CuSO<sub>4</sub>. Написать процессы на катоде и аноде, уравнение окислительно-восстановительной реакции и схему гальванического элемента.

7. Вычислить концентрацию ионов никеля в растворе, если известны э.д.с. ( $\mathcal{E} = 1.05B$ , при 25°C) и схематическая запись гальванического элемента  $(-)\text{Ni} / \text{Ni}^{2+} // 0.01M\text{Ag}^+ / \text{Ag}(+)$ . Какие электрохимические процессы протекают на электродах

8. Вычислить э.д.с. концентрационного элемента  $(-)\text{Ag} / 0.001M\text{Ag}^+ // 0.1M\text{Ag}^+ / \text{Ag}(+)$ . Какие процессы протекают на катоде и аноде?

9. Какие электрохимические процессы протекают на катоде и аноде концентрационного элемента  $Mg / 0.1MMg^{2+} // 0.01MMg^{2+} / Mg(+)$ ? Определить знаки зарядов электродов и э.д.с. элемента.

10. Определить э.д.с. и направление тока в элементе  $\text{Sn} / \text{Sn}^{2+} // \text{Pb}^{2+} / \text{Pb}$  при концентрациях:

а)  $[\text{Sn}^{2+}] = [\text{Pb}^{2+}] = 1M$ ,

б)  $[\text{Sn}^{2+}] = 1M; [\text{Pb}^{2+}] = 0.1M$  /

Какие процессы протекают на катоде и аноде?

\*) Примечание: при решении задач используются данные табл.3

Таблица 3

Стандартные электродные потенциалы металлов (темп. = 20°C)

Металл	Электродный процесс	$\phi^0, B$
Zn	$Zn \leftrightarrow Zn^{2+} + 2e$	-0.76
Fe	$Fe \leftrightarrow Fe^{2+} + 2e$	-0.44
Cd	$Cd \leftrightarrow Cd^{2+} + 2e$	-0.40
Ni	$Ni \leftrightarrow Ni^{2+} + 2e$	-0.25
Sn	$Sn \leftrightarrow Sn^{2+} + 2e$	-0.14
Pb	$Pb \leftrightarrow Pb^{2+} + 2e$	-0.13
H <sub>2</sub>	$H_2 \leftrightarrow 2H^+ + 2e$	0.00
Cu	$Cu \leftrightarrow Cu^{2+} + 2e$	+0.34

Ag	$Ag \leftrightarrow Ag^+ + e$	+0.80
----	-------------------------------	-------

## 10. ЭЛЕКТРОЛИЗ

### 10.1. Содержание раздела.

Сущность электролиза. Последовательность разряда ионов на катоде и аноде. Анодное окисление и катодное восстановление. Знаки катода и анода при электролизе. Электролиз с нерастворимым анодом (на примере раствора  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ , электроды – графитовые). Электролиз с растворимым анодом (на примере раствора  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ; анод медный, катод графитовый). Применение электролиза для проведения окислительно-восстановительных реакций. Поляризация электродов при электролизе. Законы Фарадея. Выход по току. Электрохимическое получение и рафинирование металлов. Электролиз расплавов. Основы гальванических методов нанесения металлических покрытий. Аккумуляторы. Процессы зарядки и разрядки свинцового аккумулятора.

#### Методические советы

При изучении данной темы полезно проводить сопоставления процессов электролиза с процессами, протекающими в гальванических элементах, выделяя как отличительные, так и сходные черты.

Необходимо четко уяснить, что электролиз используется для проведения таких окислительно-восстановительных реакций, которые не могут протекать самопроизвольно и требуют затраты энергии (в отличие от процессов, протекающих в гальваническом элементе). Не следует путать знаки зарядов электродов. При электролизе катод отрицательный, а анод положительный (в гальваническом элементе – наоборот). В то же время при электролизе, как и в гальваническом элементе, на катоде протекает процесс восстановления, на аноде – окисления, а окислительно-восстановительная реакция получается сложением катодного и анодного процессов; в одинаковой мере соблюдаются правила последовательности разряда ионов и применимость законов Фарадея. [1] ,[3] ,[4],[5], [6] По данному разделу предусмотрено выполнение лабораторной работы в соответствии с методическими указаниями кафедры.

#### Вопросы для самостоятельной проверки

1. Что называется электролизом?
2. Какие процессы протекают при электролизе на катоде и аноде? Какие знаки имеют катод и анод? Какова связь между процессами на электродах и окислительно-восстановительной реакцией?
3. Какова последовательность разряда ионов на катоде и аноде при электролизе?
4. В чем отличие процессов электролиза с растворимым анодом (на примере электролиза  $\text{H}_2\text{SO}_4$  с медным анодом) и нерастворимым (на примере электролиза р-ра  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  с графитовыми электродами)?
5. Что называется поляризацией электрода? Каковы причины поляризации? Как зависит поляризация от плотности тока на катоде?

6. Привести примеры практического использования электролиза.
7. Что называется выходом по току? Какова связь между поляризацией катода при никелировании деталей и выходом по току?
8. Почему невозможно получение щелочных металлов электролизом растворов? В чем сущность процессов промышленного получения щелочных и щелочноземельных металлов?
9. Напишите схемы процессов, протекающих в свинцовом аккумуляторе на аноде и катоде при разрядке и зарядке.

Рассмотрим примеры решения задач

**Пример1.** В какой последовательности выделятся на катоде металлы при электролизе раствора, содержащего ионы  $Fe^{2+}$ ,  $Cd^{2+}$ ,  $Ni^{2+}$ ,  $Cu^{2+}$ ?

*Решение:* На катоде в первую очередь протекает процесс, электродный потенциал которого наиболее положителен. Так как электродные потенциалы для указанных металлов возрастают слева направо, то выделение на катоде будет проходить в обратной последовательности.

**Пример2.** Сколько граммов серебра выделится на катоде, если через раствор  $AgNO_3$  пропускать ток силой 5А в течение 1 часа?

*Решение:*

$$m = \frac{\mathcal{E}It}{96500} = \frac{107.9 \cdot 5 \cdot 3600}{96500} = 20.13g$$

**Пример3.** Какие процессы протекают при электролизе водного раствора  $NaCl$  и расплава  $NaCl$ .

*Решение:*

а) В растворе:	а) на катоде	$2H_2O + 2e = H_2 \uparrow + 2OH^-$
	на аноде	$2Cl^- - 2e \rightarrow Cl_2$
б) В расплаве:	б) на катоде	$Na^+ + e \rightarrow Na$
	на аноде	$2Cl^- - 2e \rightarrow Cl_2$

**Пример 4.** Как изменилась масса анода и катода, если при электролизе раствора  $CuSO_4$  с электродами из меди через этот раствор пропускали ток силой 1 ампер в течение 1 часа?

*Решение:* В данном случае на катоде протекает процесс  $Cu^{2+} + 2e = Cu$ , а на аноде  $Cu^0 - 2e = Cu^{2+}$ . Таким образом, процесс сводится к переносу меди с анода на катод. На катоде выделится (а на аноде растворится) следующее количество меди:

$$m = \frac{\mathcal{E}It}{96500} = \frac{31.77 \cdot 1 \cdot 3600}{96500} = 1.19g$$

**Пример5.** При никелировании деталей электрохимическим методом на поверхность деталей нанесено 0.16 грамма никеля, причем ток силой в 1 ампер пропускали через раствор в течение 10 минут. Вычислить выход по току.

*Решение:* Молярная масса эквивалента ( $M^{\ominus}$ ) никеля равна 29.35 г.

$$m = \frac{29.35 \cdot 1 \cdot 10 \cdot 60}{96500} = 0.182 \text{ г} ; \text{ выход по току равен } (\%)$$

$$\eta = \frac{0.16}{0.182} \cdot 100 = 68\%$$

### ***контрольные задачи***

1. В какой последовательности выделятся на катоде металлы при электролизе раствора, содержащего ионы  $\text{Ag}^+$ ,  $\text{Fe}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$  (см. табл. 3)?
2. Сколько граммов меди выделится на катоде, если через раствор  $\text{CuSO}_4$  пропускать ток силой 10А в течение 2 часов?
3. В течение какого количества времени следует пропускать ток силой 2А через раствор  $\text{AgNO}_3$  чтобы на катоде выделилось 10.06 г серебра?
4. При электролизе  $\text{CuSO}_4$  с медными электродами масса катода увеличилась на 5 г. 5. Какое количество электричества пропущено? Написать электрохимические процессы, которые протекают на электродах?
6. Вычислить химический эквивалент металла, если ток силой 10А за 2 ч 30 мин выделил 53.4 г металла.
7. Какие процессы протекают при электролизе расплавов  $\text{NaCl}$ ,  $\text{KOH}$ ,  $\text{CuCl}_2$ , растворов  $\text{K}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{NiCl}_2$ ,  $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ ?
8. Как изменилась масса анода при электролизе раствора  $\text{NiSO}_4$  с никелевыми электродами, если через этот раствор пропускали ток силой 2А в течение 10 часов?
9. Как изменилась масса анода и катода при электролизе раствора  $\text{CuSO}_4$  с медными электродами, если через этот раствор пропускали ток силой 5А в течение 1 часа?
10. Определить выход по току при электролизе сульфата никеля, если через раствор, в течение 1 часа пропускали ток силой 10А и на катоде выделилось 10 г металла.  
Какое количество никеля нанесено на поверхность деталей при никелировании, если в течение 3 часов через раствор пропускали ток силой 5А и выход по току составлял 80%?

## 11. КОРРОЗИЯ МЕТАЛЛОВ И БОРЬБА С НЕЙ

### 11.1 Содержание раздела

Основные виды коррозионного разрушения металлов. Химическая коррозия. Оксидные пленки на поверхности металлов. Электрохимическая коррозия. Анодные и катодные процессы. Водородная и кислородная деполяризация. Скорость коррозионных процессов. Зависимость скорости коррозии от внешних условий. Защита от коррозии. Электрохимический способ защиты (протекторный). Электрозащита. Металлические покрытия (анодные и катодные). Защитные химические пленки. Антикоррозионное легирование металла. Обработка коррозионной среды. Вопросы экономики, связанные с коррозией металлов.

### Методические указания

Процессы электролитической коррозии следует объяснять на основе величин стандартных электродных потенциалов. Металл, обладающий более отрицательным электродным потенциалом будет служить анодом и претерпевать окисление (корродировать), в то время как менее активный металл коррозии не подвергается. Обратит внимание на восстановительные процессы на катоде, на котором происходит либо восстановление водородных ионов (водородная деполяризация), либо растворенного в воде кислорода (кислородная деполяризация). Различие в электродном потенциале микроучастков металла может быть вызвано также наличием оксидной или иной пленки на одних участках поверхности и отсутствием ее на других, при этом разрушается участок (анод), не покрытый пленкой. причиной возникновения электрохимической коррозии может быть неодинаковый доступ кислорода (воздуха) к различным участкам металла (различие в аэрации) контакт деформированного и недеформированного участков металла и другие факторы. Обратит внимание на методы защиты металлов от коррозии, многообразие, многообразие которых по существу сводится к трем группам: к изоляции металлов от коррозионной среды, к изменению свойств коррозионной среды, к электрохимическим способам защиты.

[1], [3], [4], [5], [6] По данному разделу предусмотрено выполнение лабораторной работы в соответствии с методическими указаниями кафедры.

### Вопросы для самостоятельной проверки

1. Что такое коррозия. Какие типы коррозионного разрушения металлов Вы знаете?
2. Что такое химическая коррозия (газовая, жидкостная)? Какова роль оксидных пленок на поверхности металлов?
3. В чем сущность электрохимической коррозии?
4. В чем заключаются анодные и катодные процессы при коррозии? Как влияет кислотность среды на катодные процессы?
5. Как влияет состав и микроструктура металла и состав коррозионной среды на скорость коррозии.

6. Какие активаторы и ингибиторы коррозии Вы знаете?
7. В чем заключается сущность протекторной защиты от коррозии?
8. Какое покрытие называют анодным, катодным?
9. В чем заключается сущность электрозащиты от коррозии?
10. Осветите вопросы экономики и надежности работы приборов, связанные с коррозией металлов.

Рассмотрим примеры решения задач

**Пример 1.** Почему химически чистое железо является более стойким против коррозии, чем техническое железо? Составьте электронные уравнения анодного и катодного процессов, происходящих при коррозии технического железа.

*Решение:* Процесс коррозии технического железа ускоряется ввиду образования в нем микро- и субмикрогальванических элементов. В микрогальванических парах в качестве анода, как правило, служит основной металл, т.е. железо. Катодами являются включения в металл, например, зерна графита, цементита. На анодных участках ионы железа переходят в раствор (окисление)  $Fe - 2e = Fe^{2+}$ . На катодных участках электроны, перешедшие сюда с анодных участков, связываются либо кислородом воздуха, растворенным в воде, либо ионами водорода. В нейтральных средах происходит восстановление кислорода (кислородная деполяризация:  $O_2 + 2H_2O + 4e = 4OH^-$ ), в кислых средах – ионов  $H^+$  (водородная деполяризация:  $2H^+ + 2e = H_2$ ).

**Пример 2.** Катодным или анодным является цинковое покрытие на железном изделии. Какие процессы будут протекать при коррозии, если целостность покрытия нарушается?

*Решение:* Электродный потенциал цинка по своей алгебраической величине ниже, чем электродный потенциал железа, поэтому покрытие является анодным. В случае нарушения целостности слоя цинка образуется коррозионная гальванопара, в которой цинк будет анодом, а железо катодом. Анодный процесс заключается в окислении цинка:  $Zn - 2e = Zn^{2+}$ , далее протекают вторичные процессы:  $Zn^{2+} + 2OH^- = Zn(OH)_2$ . Катодный процесс протекает на железе. Во влажном воздухе происходит преимущественно кислородная деполяризация:  $O_2 + 4e + 2H_2O = 4OH^-$ . Железное изделие не будет корродировать, пока не разрушится все покрытие.

**Пример 3.** Кадмиевая и никелевая пластины, будучи погружены в разбавленную серную кислоту, растворяются в ней с выделением водорода. Что изменится если опустить их одновременно в сосуд с кислотой, соединив концы проволокой? Будут ли они растворяться? У поверхности какой пластины будет выделяться водород. Ответ мотивируйте.

*Решение:* Если соединить концы кадмиевой и никелевой пластин проволокой, образуется кадмий-никелевый гальванический элемент, в котором кадмий, как более активный металл, является анодом. Кадмий будет окисляться:  $Cd - 2e = Cd^{2+}$ , избыточные электроны перейдут на никелевую пластину, где будет происходить процесс восстановления ионов водорода:  $2H^+ + 2e = H_2$ . Таким образом, растворению подвергнется кадмий, никель станет только проводником электронов и сам растворяться не будет. Водород будет выделяться только на никелевой пластине.

**Пример 4.** Как влияет кислотность среды на скорость коррозии никеля, алюминия? Ответ мотивируйте.

*Решение:* Увеличение концентрации  $H^+$ -ионов резко увеличивает скорость коррозии никеля, так как кислая среда препятствует образованию защитных пленок гидроксида никеля: в кислой среде происходит активное окисление никеля:  $Ni - 2e = Ni^{2+}$ . Снижение концентрации  $H^+$ -ионов, т.е. повышение концентрации  $OH^-$ , замедляет коррозию никеля, так как возникает слой гидроксида никеля:  $Ni + 2OH^- = Ni(OH)_2$ . В связи с тем, что гидроксид алюминия обладает амфотерными свойствами (т.е. растворяется в кислотах и щелочах):

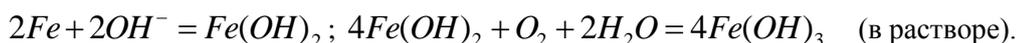
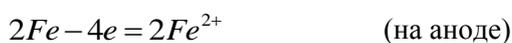


Более точно эта реакция протекает так:  $Al(OH)_3 + NaOH = Na[Al(OH)_4]$ , кислая и щелочная среда будет способствовать коррозии алюминия. Таким образом наименьшая скорость коррозии никеля будет в щелочной среде, алюминия – в нейтральной.

**Пример 5.** Если на стальной предмет нанести каплю воды, то коррозии подвергается средняя, а не внешняя часть смоченного металла. После высыхания капли в ее центре появляется пятно ржавчины. Чем это объяснить? Какой участок металла, находящийся под каплей воды, является анодным и какой катодным? Составьте электронные уравнения соответствующих процессов.

*Решение:* Участки металла, где приток кислорода больше, т.е. внешние части смоченного металла, являются катодными по отношению к тем, которые контактируют с раствором, содержащим меньшее количество кислорода, т.е. средними участками. Эти последние играют роль анодов.

Процесс коррозии выражается уравнениями:



### **контрольные задачи**

1. В железном изделии имеются детали, изготовленные из никеля. Как это отразится на коррозии железа? Напишите соответствующие анодные и катодные процессы.

2. Почему технический цинк взаимодействует с кислотой более интенсивно, чем химически чистый цинк? Составьте электронные уравнения процессов растворения в кислоте технического цинка, содержащего примеси никеля.
3. Медь не вытесняет водород из разбавленных кислот. Почему? Однако, если к медной пластинке прикоснуться цинковой, то на меди начинается выделение водорода. Дайте этому объяснение, составив электронные уравнения катодного и анодного процессов.
4. Если гвоздь вбить во влажное дерево, то ржавчиной покрывается та его часть, которая находится внутри дерева. Чем это объяснить? Анодом или катодом является эта часть гвоздя? Составьте электронные уравнения соответствующих процессов.
5. Как происходит атмосферная коррозия луженого железа и луженой меди при нарушении цельности покрытия? Составьте электронные уравнения анодного и катодного процессов.
6. Какой из металлов (1 – олово, 2 – кобальт, 3 – магний) может быть протектором к сплаву на основе железа. Составьте электронные уравнения соответствующих процессов (среда кислотная).
7. Почему при никелировании железных изделий их покрывают сначала медью, затем никелем? Составьте электронные уравнения реакций, происходящих в процессе коррозии при повреждении никелевого покрытия.
8. Железные пластинки опущены: а) в дистиллированную воду, б) в морскую воду. В каком случае процесс коррозии протекает интенсивнее? Ответ мотивируйте.
9. Как влияют кислотность среды на скорость разрушения железа? Какая среда способствует анодному окислению цинка? Написать соответствующие реакции.
10. Почему при контактировании железных изделий с алюминиевыми железные изделия подвергаются более интенсивной коррозии, хотя алюминий имеет более отрицательный стандартный электронный потенциал?

## 12. ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ПОЛИМЕРОВ

### 12.1. Содержание раздела

Высокомолекулярные соединения. Способы их получения. Реакции полимеризации. Процессы поликонденсации. Особенности внутреннего строения полимеров. Линейные и пространственные полимеры. Связь между внутренним строением и физико-химическими свойствами полимеров. Электрические свойства полимеров. Пластические массы. Синтетические волокна. Пленочные материалы. Каучуки и резины. Клеи на основе полимеров. Химическая стойкость и старение различных полимерных материалов в условиях длительной эксплуатации. Кремнийорганические полимеры, их состав, структура и свойства. Неорганические полимеры.

#### *Методические советы*

Обратить внимание, что между свойствами линейных и пространственных полимеров имеется существенное различие. Линейные полимеры гибки, эластичны, могут вытягиваться в длинные тонкие нити. Они сравнительно легко размягчаются, менее хрупки и менее подвержены

тепловому старению, растворяются в подходящих растворителях. Пространственные полимеры обладают большей жесткостью и прочностью, не могут вытягиваться в тонкие нити. Как правило, они не плавятся и не растворяются. Очень важное значение имеет степень полярности макромолекул. Неполярные полимеры обладают низкой гигроскопичностью и имеют более высокие диэлектрические характеристики. Поэтому используются в качестве высокочастотных изоляционных материалов. Наличие в макромолекуле несимметрично расположенных атомов элементов с высокой электроотрицательностью (галогены, кислород, сера) или полярных групп (-ОН, -СООН) обуславливает полярное строение полимера. Такие вещества имеют высокую гигроскопичность, диэлектрическую проницаемость и диэлектрические потери и, как правило, могут применяться только в качестве низкочастотных изоляционных материалов. С другой стороны, наличие в молекуле полярных групп обуславливает повышенную адгезию вещества, вследствие чего указанные полимеры часто обладают клеящими свойствами. Полярное строение молекул может привести к более сильному межмолекулярному взаимодействию между ними и обусловить большую механическую прочность таких полимеров. [1] – с.450-474, [6] – с.375-393, 401-403,

#### Вопросы для самостоятельной проверки

1. Какие полимерные материалы используются для производства подземных трубопроводов, оболочек кабелей и различных плёнок?
2. Какие соединения называются высокомолекулярными? Приведите примеры.
3. Какие виды полимеров используются при изготовлении автомобилей?
4. Какие полимеры используются в качестве диэлектриков в электротехнике?
5. Какие полимеры входят в состав антифрикционных материалов?

#### **контрольные задачи**

1. Что такое полимеризация? Какие виды полимеризации Вы знаете?
2. В чем состоит сущность реакций поликонденсации? Приведите примеры.
3. Классификация полимеров по строению макромолекул. (Линейные, разветвленные, сетчатые и пространственные полимеры).
4. Зависимость механических и электрических свойств полимера от состава и строения. Приведите примеры.
5. Что такое пластические массы? Приведите примеры.
6. Приведите примеры синтетических веществ, пленочных материалов.
7. В чем особенность внутреннего строения каучуков? Что такое резины?
8. Какие полимерные соединения могут быть использованы для приготовления клеев? Приведите примеры.
9. Чем обусловлено старение полимеров?
10. Особенность кремнийорганических полимеров, их преимущества перед органическими.

## ОГЛАВЛЕНИЕ

1. ВВЕДЕНИЕ.....	2
1.1. Значение курса химии.....	2
2. ЭНЕРГЕТИКА ХИМИЧЕСКИХ ПРОЦЕССОВ.....	6
2.1 Содержание раздела.....	6
2.1.1 Расчет тепловых эффектов химических реакций ..... с использованием стандартных термодинамических функций.....	7
Контрольные задачи.....	10
2.2. Элементы химической термодинамики.....	11
2.2.1.Содержание раздела.....	11
Контрольные задачи.....	17
3.ХИМИЧЕСКАЯ КИНЕТИКА И РАВНОВЕСИЕ.....	18
3.1. Содержание раздела.....	18
Контрольные задачи.....	28
4.ЭЛЕКТРОННАЯ СТРУКТУРА АТОМОВ.....	29
4.1 Содержание раздела.....	29
4.1.1.Квантово-механическая модель строения атома. .... контрольные задачи .....	29
.....	36
5. Периодический Закон. Периодичность свойств химических элементов и их соединений.....	37
5.1 Содержание раздела.....	37
5.1.1 Периодическая система элементов ..... контрольные задачи .....	38
.....	41
6. ХИМИЧЕСКАЯ СВЯЗЬ. СТРОЕНИЕ МОЛЕКУЛ. СТРОЕНИЕ ТВЕРДОГО ВЕЩЕСТВА .....	42
6.1Содержание раздела.....	42
контрольные задачи .....	49
7.ЭЛЕМЕНТЫ ХИМИИ ПОЛУПРОВОДНИКОВ.....	50
7.1. Содержание раздела.....	50

контрольные задачи .....	51
8.РАСТВОРЫ. СПОСОБЫ ВЫРАЖЕНИЯ КОНЦЕНТРАЦИИ РАСТВОРОВ, .....	52
СВОЙСТВА РАСТВОРОВ. РАСТВОРЫ ЭЛЕКТРОЛИТОВ. ....	52
ЭЛЕКТРОЛИТИЧЕСКАЯ ДИССОЦИАЦИЯ. pH-РАСТВОРОВ. ....	52
8.1.1.Содержание раздела.....	52
контрольные задачи .....	58
9. ЭЛЕКТРОДНЫЕ ПОТЕНЦИАЛЫ И ЭЛЕКТРОДВИЖУЩИЕ СИЛЫ .....	58
9.1. Содержание раздела.....	58
контрольные задачи* .....	62
10. ЭЛЕКТРОЛИЗ .....	65
10.1.Содержание раздела.....	65
контрольные задачи .....	67
11. КОРРОЗИЯ МЕТАЛЛОВ И БОРЬБА С НЕЙ.....	68
11.1 Содержание раздела.....	68
контрольные задачи .....	70
12.ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ПОЛИМЕРОВ .....	71
11.1.Содержание раздела.....	71
контрольные задачи .....	72

Приложение I

Таблица 1. Термодинамические константы некоторых веществ

Вещество	$\Delta H_{298}^0$ , кДж / моль	$\Delta G_{298}^0$ , кДж / моль	$S_{298}^0$ , Дж / (моль · К)
Al (к)	0	0	28,31
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (к)	- 1675,0	- 1576,4	50,94
BaCO <sub>3</sub> (к)	- 1202,0	- 1138,8	112,1
BeCO <sub>3</sub> (к)	- 981,57	- 944,75	199,4
C (алмаз)	1,897	2,866	2,38
C (графит)	0	0	5,74
CO (г)	- 110,5	- 137,27	197,4
CO <sub>2</sub> (г)	- 393,51	- 394,38	213,6
COCl <sub>2</sub> (г)	- 223,0	- 210,5	289,2
CS <sub>2</sub> (г)	- 115,3	65,1	237,8
CS <sub>2</sub> (ж)	- 87,8	63,6	151,0
C <sub>2</sub> H <sub>2</sub> (г)	226,75	209,2	200,8
C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> (г)	52,28	68,12	219,4
CH <sub>4</sub> (г)	- 74,85	- 50,79	186,19
C <sub>2</sub> H <sub>6</sub> (г)	- 84,67	- 32,89	229,5
C <sub>6</sub> H <sub>6</sub> (ж)	49,04	124,50	173,2
CH <sub>3</sub> OH (ж)	- 238,7	- 166,31	126,7
C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH (ж)	- 227,6	- 174,77	160,7
Ca (к)	0	0	41,62
CaO (к)	- 635,1	- 604,2	39,7
Ca(OH) <sub>2</sub> (к)	- 986,2	- 896,76	83,4
CaCO <sub>3</sub> (к)	- 1206,0	- 1128,8	92,9
Cl <sub>2</sub> (г)	0	0	223,0
HCl (г)	- 92,30	- 95,27	186,7
HCl (ж)	- 167,5	- 131,2	55,2
Cu (к)	0	0	33,3
Cu <sub>2</sub> O (к)	- 167,36	- 146,36	93,93
CuO (к)	- 165,3	- 127,19	42,64
Cu <sub>2</sub> S (к)	- 82,01	- 86,19	119,24

Fe (κ)	0	0	27,15
FeO (κ)	- 263,68	- 244,35	58,79
FeCl <sub>2</sub> (κ)	- 341,0	- 302,08	119,66
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (κ)	- 821,32	740,99	89,96
Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> (κ)	- 1117,1	- 1015,5	146,2
Ge (κ)	0	0	31,09
GeO (κ)	- 305,4	- 276,1	50,2
GeO <sub>2</sub> (κ)	- 539,74	- 531,4	52,30
H <sub>2</sub> (г)	0	0	130,6
H <sub>2</sub> O (г)	- 241,84	- 228,8	188,74
H <sub>2</sub> O (ж)	285,84	- 237,5	69,96
N <sub>2</sub> (г)	0	0	191,5
N <sub>2</sub> O (г)	81,55	103,6	220,0
NO (г)	90,37	86,69	210,62
NO <sub>2</sub> (г)	33,89	51,84	240,45
NH <sub>3</sub> (г)	- 46,19	- 16,64	192,5
NH <sub>4</sub> Cl (κ)	- 315,39	- 343,64	94,56
NH <sub>4</sub> OH (ж)	- 366,69	- 263,8	179,9
NaOH (κ)	- 426,6	- 377,0	64,18
NaCl (κ)	- 410,9	- 384,0	72,36
O <sub>2</sub> (г)	0	0	205,03
Pb (κ)	0	0	64,9
PbO (κ)	- 217,86	- 188,49	67,4
PbO <sub>2</sub> (κ)	- 276,6	- 218,99	76,44
SO <sub>2</sub> (г)	- 296,9	- 300,37	248,1
H <sub>2</sub> S (г)	- 20,15	- 33,02	205,64
H <sub>2</sub> S (ж)	- 39,33	- 27,36	122,2
Sn (κ)	0	0	51,55
SnO (κ)	- 286,0	- 257,32	56,74
SnO <sub>2</sub> (κ)	- 580,8	- 519,65	52,34
Ti (κ)	0	0	30,6
TiO <sub>2</sub> (κ)	- 938,6	- 852,2	49,92