

Министерство образования и науки Российской Федерации

САНКТ–ПЕТЕРБУРГСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ ПОЛИ-
ТЕХНИЧЕСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ

**Приоритетный национальный проект «Образование»
Национальный исследовательский университет**

М.Д. МИХАЙЛОВ, Н.И. КРЫЛОВ, И.А. СОКОЛОВ

ХИМИЯ
КОНСПЕКТ ЛЕКЦИЙ

Санкт–Петербург
Издательство Политехнического университета
2012

УДК 622.01
ББК 32.816я73
Т 41

Рецензенты:

Доктор химических наук, профессор,
заведующий кафедрой химии Санкт-Петербургского Архитектурно-строительного
университета *М.Д. Бальмаков*

Доктор технических наук, профессор
Санкт-Петербургского государственного политехнического
университета *О.В. Толочко*

Михайлов М. Д. Химия. Конспект лекций / М. Д. Михайлов, Н. И. Крылов, И. А. Соколов. – СПб.: Изд-во Политехн. ун-та, 2012. – 267 с.

ISBN

Конспект лекций предназначен для студентов вузов, обучающихся по направлению подготовки бакалавров «материаловедение». Объем и содержание пособия соответствуют требованиям государственного стандарта. Изложены основные химические принципы и законы, которые следует использовать при разработке и освоении технологических процессов. В книге в основном используется метод валентных связей, который позволяет достаточно полно понимать большинство химических явлений.

Рассматриваются основные теоретические положения и законы химии, а также общие закономерности процессов, протекающих в растворах и на границах раздела фаз. Обращается внимание на применение этих закономерностей для анализа технических процессов, что важно для инженерного образования. Он может быть также использовано при обучении студентов направлений подготовки «металлургия» и других инженерных направлений.

Работа выполнена в рамках реализации программы развития национального исследовательского университета «Модернизация и развитие политехнического университета как университета нового типа, интегрирующего мультидисциплинарные научные исследования и надотраслевые технологии мирового уровня с целью повышения конкурентоспособности национальной экономики»

Печатается по решению редакционно-издательского совета
Санкт-Петербургского государственного политехнического университета.

© Михайлов М.Д., Крылов Н.И., Соколов И.А., 2012
© Санкт-Петербургский государственный
политехнический университет, 2012

ОГЛАВЛЕНИЕ

Введение.....	4
1. Основные теории и законы химии.....	7
2. Основные классы неорганических соединений.....	15
3. Химическая номенклатура неорганических соединений.....	29
4. Строение атома.....	38
5. Электронные конфигурации атомов и периодическая система элементов.....	46
6. Химическая связь.....	59
7. Строение вещества.....	78
8. Энергетика химических процессов. Законы термохимии.....	85
9. Кинетика химических реакций.....	91
10. Химическое равновесие.....	110
11. Общие свойства растворов.....	122
12. Растворы электролитов.....	135
13. Гидролиз солей.....	148
14. Окислительно-восстановительные процессы.....	157
15. Общие свойства металлов.....	173
16. Электролиз. Химические источники тока.....	182
17. Коррозия металлов.....	201
18. Полимеры.....	224
19. Комплексные соединения. Кислоты и основания.....	235
20. Химическая идентификация.....	245
Библиографический список	262

Таков один способ определения природы: она есть первая материя, лежащая в основе каждого из предметов, имеющих в себе самом начало движения и изменения.

Аристотель

ВВЕДЕНИЕ

Химия относится к числу обязательных предметов, необходимых для подготовки инженера практически любой специальности. Понимание закономерностей протекания химических процессов, имеющих место в природе, технологических процессах, в живых организмах позволяет правильно оценить эффективность, безопасность и экологичность технологий. В своей повседневной работе специалисту практически в любой области инженерной деятельности часто приходится искать ответы на вопросы, требующие знания основ химии. Поэтому кажущаяся многим студентам «ненужность» химии для их будущей профессии вовсе не является таковой.

В данном пособии излагаются основные разделы общей химии, понимание которых позволит студенту изучать на старших курсах более сложные и более конкретные разделы химии и технологии материалов различного назначения. Содержание пособия учитывает чрезвычайно скудные знания в области основ химии современных выпускников школ. Поэтому пособие начинается с рассмотрения основных законов химии, основных классов неорганических соединений и их номенклатуры.

Определим место химии среди других наук. Согласно современным научным представлениям, окружающий нас мир и мы сами есть различные формы движущейся материи, первичными элементами которой считаются мельчайшие элементарные частицы и связывающие их поля.

Существуют различные виды атомарных или элементарных частиц. Некоторые из них имеют конечную массу покоя. Их иногда называют "веществом". Другие не имеют массы покоя. Их называют полями. Наиболее изучено электромагнитное поле, у элементарных частиц которого – фотонов, масса покоя равна нулю. Примером истинно элементарных частиц, не поддающихся делению на составные части, являются кварки и лептоны. Представление о кварках – первичных микрочастицах, из которых состоят все остальные, ввели в 1946г. М.Гелл–Ман и Дж.Цвейг.

Из силовых полей выделяют четыре основных типа: гравитационное взаимодействие, которое проявляется в солнечной системе; электромагнитное взаимодействие, связывающее электроны с атомными ядрами; "сильное" взаимодействие, связывающее нуклоны в атомном ядре; "слабое" взаимодействие, ответственное за радиоактивный распад.

Элементарные частицы, взаимодействуя друг с другом, образуют более сложные частицы протоны и нейтроны (нуклоны), продуктами ассоциации которых являются ядра атомов различных элементов (нуклидов).

Для химии наибольший интерес представляют стабильные элементарные частицы, такие, как электрон, протон и нейтрон, которые, взаимодействуя между собой, образуют первичную форму вещества – атомы химических элементов.

Электроны и протоны обладают одинаковыми, но противоположными по знаку зарядами, величина которых равна $1,67 \cdot 10^{-19}$ Кл.

Взаимодействие между ядрами и электронами в атомах осуществляется главным образом благодаря наличию у них зарядов и служит основой при возникновении химической связи и образовании химических соединений.

Итак, атомы, взаимодействуя между собой, образуют вещества. Изучением элементарных частиц занимаются физики – специалисты в

области высоких энергий. Химики занимаются изучением веществ на уровне ядер и электронов. Место химии среди других естественных наук схематически показано на рис.1.

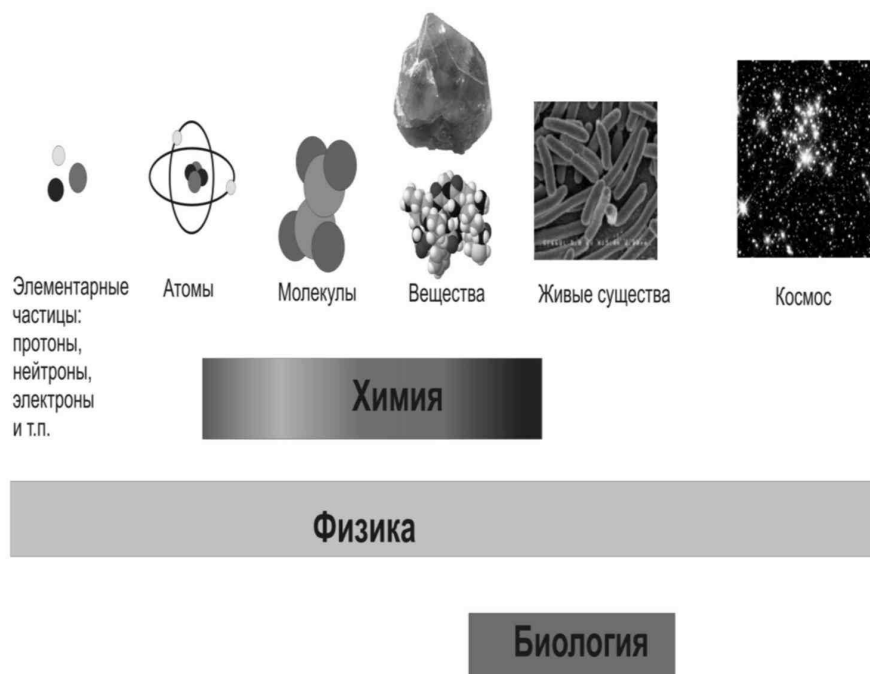


Рис. 1. Предмет изучения естественных наук

Предметом исследования химии являются строение и свойства веществ, а также процессы превращений одних веществ в другие, т.е. химические реакции. Таким образом, химия – наука о веществах и их превращениях.

Семь металлов создал свет,
По числу семи планет:
Дал нам Космос на добро
Медь, железо, серебро,
Злато, олово, свинец
Сын мой! Сера их отец!
И спеши мой сын узнать
Всем им – ртуть родная мать!
Алхимический трактат 16 в

1. ОСНОВНЫЕ ТЕОРИИ И ЗАКОНЫ ХИМИИ

Язык химии

На первом международном съезде химиков в 1860г были приняты используемые в настоящее время обозначения химических элементов начальными буквами их латинских названий, правила написания химических формул и уравнений химических реакций. Тогда же были определены понятия «химический элемент», «атом», «молекула» и т.д.

Атом – наименьшая частица элемента, обладающая его химическими свойствами.

Химический элемент – вид атомов, характеризующийся определенной совокупностью химических свойств.

Простое вещество – вещество, состоящее из атомов одного химического элемента.

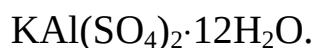
Сложное вещество – вещество, состоящее из атомов различных химических элементов.

Молекула – наименьшая частица вещества, обладающая его химическими свойствами.

Соединяясь друг с другом, атомы образуют *химические соединения*. Каждое химическое соединение может быть обозначено *химиче-*

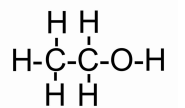
ской формулой, составленной из символов элементов. В повседневной практике используются в основном два способа записи формул.

1. Молекулярные формулы, в которых выделены реально существующие или условные молекулы. Например,



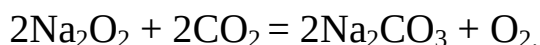
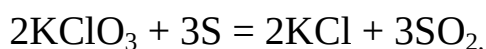
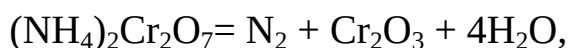
Молекулярная формула показывает, из каких атомов и групп атомов состоит данная молекула, а также количественное соотношение между атомами разных элементов.

2. Структурные (графические) формулы, которые несут информацию о взаимном расположении атомов в молекулах. Здесь черточкой обозначается связь между атомами, а число черточек соответствует числу связей. Например, структурная формула молекулы этанола:



Молекулы разных веществ, взаимодействуя друг с другом, образуют молекулы других веществ. Причиной протекания химических реакций является изменение условий сосуществования веществ. Изменение температуры, давления или, например, освещенности приводит к изменению потенциала поля, связывающего частицы вещества, к разрыву одних химических связей, возникновению других и, как следствие, образованию новых веществ. Химические реакции могут быть записаны в виде схем (уравнений реакций), показывающих, молекулы каких веществ и в каких пропорциях реагируют между собой, и молекулы каких веществ при этом образуются.

Примеры записи уравнений химических реакций:



Химия изучает превращения одних веществ в другие в результате протекания химических реакций, которые сопровождаются изменением электронной структуры взаимодействующих атомов, но не затрагивают состав и структуру ядер. Это может быть сформулировано как принцип неделимости атомов и неизменности атомов химических элементов в химических превращениях. В ядерных реакциях, которые изучает физика, превращение одних атомов в другие происходит за счет перераспределения протонов и нейтронов между взаимодействующими ядрами атомов.

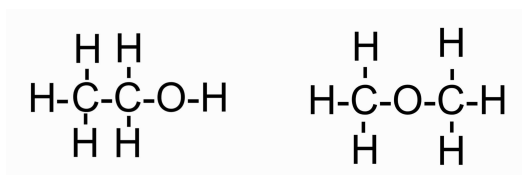
Химия – наука экспериментальная. Это значит, что ее теории основаны на эксперименте, на опыте, на наблюдениях за поведением конкретных веществ в конкретных условиях. Одной из главных задач современной химии является получение веществ с необходимыми заданными свойствами.

Основные законы химии

В основе химии лежит атомно-молекулярное учение. Оно базируется на следующих принципах.

1. Дискретность вещества (прерывность его строения). Всякое вещество не является сплошным, а состоит из отдельных частиц. Эту идею за 400 лет до н.э. выдвинул греческий ученый Демокрит. Он утверждал, что вещество можно делить до тех пор, пока не будут получены его наименьшие частицы, которые он назвал атомами. Греческое слово "атом" обозначает неделимый. Как мы теперь уже знаем, это утверждение справедливо лишь при химических превращениях.

2. Различие веществ обусловлено различием природы составляющих частиц, числом и способом их сочетания. Например, диметиловый эфир и этиловый спирт имеют одинаковый химический состав, их молекулярная формула C_2H_6O . Однако их молекулы имеют разное строение и потому эти вещества являются разными химическими соединениями. Такие соединения называются изомерами. Покажем это с помощью структурных формул:



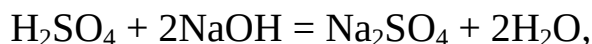
3. Относительная атомная и молекулярная масса. Считая невозможным определить абсолютную массу атомов, Дальтон предложил использовать понятие относительной атомной массы, условно приняв массу атома самого легкого элемента водорода за единицу.

В настоящее время относительной атомной массой называется безразмерное число, показывающее во сколько раз масса данного атома больше, чем масса $1/12$ атома изотопа углерода ^{12}C . Соответственно, относительная молекулярная масса определяется как сумма относительных атомных масс атомов, входящих в состав молекулы данного вещества.

Законы сохранения в химии

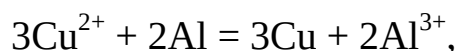
Закон сохранения массы. В 1789г. Лавуазье взвешиванием исходных веществ и продуктов реакции показал, что при протекании химических реакций сохраняется не только общая масса веществ, но и масса каждого из атомов элементов, входящих в их состав. Например, для реакции $\text{C} + \text{O}_2 = \text{CO}_2$ справедливо соотношение:
 $m\text{C} + m\text{O}_2 = m\text{CO}_2$.

Закон сохранения энергии. Энергия изолированной системы остается постоянной. Поэтому количество теплоты, выделяющейся или поглощающейся при протекании химических реакций, равно соответствующему изменению полной энергии системы. Например, в результате протекания реакции



выделяется 131,4 кДж теплоты, если было взято 98 г серной кислоты и 80 г гидроксида натрия. Согласно закону сохранения энергии, на эту же величину уменьшится полная энергия системы, состоящая после окончания реакции из сульфата натрия и воды, т. е. $\Delta U = -Q$.

Закон сохранения заряда. Очень часто в химических реакциях участвуют заряженные атомные или молекулярные частицы – ионы. Для таких реакций всегда справедлив закон сохранения заряда. Например, в реакции

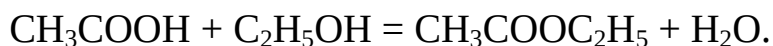
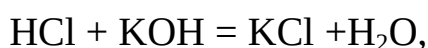
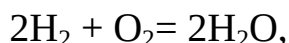


сумма зарядов исходных веществ должна быть равна сумме зарядов продуктов реакции, т. е. $\Delta q = 0$.

Закон постоянства состава. Экспериментально установленный факт, лежащий в основе атомно-молекулярного учения. Его первоначальная формулировка: состав чистого вещества не зависит от способа получения этого вещества. Закон является следствием того, что свойства вещества определяются составом его молекул. Он строго применим к газам и жидкостям, состоящим из молекул. Твердые тела могут состоять не из отдельных молекул, и к ним закон постоянства состава строго неприменим. Поэтому современная формулировка закона постоянства состава:

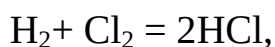
Состав молекулярного соединения остается постоянным независимо от способа его получения.

Примеры:

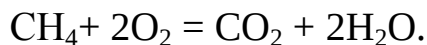


Во всех реакциях получается вещество одного и того же состава – вода, свойства которой одинаковы.

Закон кратных отношений. В применении к реакциям между газами закон был сформулирован Гей–Люссаком. Объемы реагирующих газов относятся друг к другу и к объемам газообразных продуктов как небольшие целые числа. Примеры:

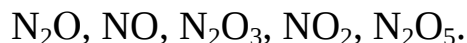


или



1 об 2 об 1 об 2 об

Этот закон применим также для ряда соединений разного состава, образуемых двумя элементами. Массы элементов в соединениях относятся между собой как небольшие целые числа. Например, азот и кислород образуют пять оксидов:



Массы кислорода в них, приходящиеся на одно и то же количество азота, относятся как целые числа: 1 : 2 : 3 : 4 : 5, т. е. на 14 г азота в них приходится 8 : 16 : 24 : 32 : 40 г кислорода.

Моль. Моль – масса вещества, содержащего столько же частиц (молекул, атомов, ионов, электронов или других структурных единиц), сколько содержится атомов в 12 г изотопа углерода ^{12}C .

Закон эквивалентов. В 1803 г. Дальтоном было введено представление о соединительных весах элементов, впоследствии названных "эквивалентами". Оно основывается на экспериментально установленном факте: вещества взаимодействуют между собой во вполне определенных массовых соотношениях.

Эквивалентом элемента Э называют такое его количество, которое соединяется с одним молем атомов водорода или замещает то же количество атомов водорода в химических реакциях. Массу одного эквивалента называют эквивалентной массой $\mathcal{E}_m$.

Закон эквивалентов может быть сформулирован следующим образом.

Массы реагирующих веществ, а также продуктов реакции пропорциональны их эквивалентным массам:

$$\frac{m_1}{m_2} = \frac{\mathcal{E}_m(1)}{\mathcal{E}_m(2)}.$$

В соответствии с законом, эквивалент любого сложного вещества может быть определен по реакции с 1 молем атомов водорода или с

1/2моля атомов кислорода или с одним эквивалентом другого вещества.

Для любого химического элемента между эквивалентной массой $\mathcal{E}_m$, атомной массой A и степенью окисления B существует зависимость:

$$\mathcal{E}_m = \frac{A}{B}.$$

Понятие эквивалента требует к себе осторожного отношения для окислительно-восстановительных реакций, когда в результате реакций изменяется степень окисления элементов.

Закон Авогадро. Основывается на экспериментальных наблюдениях реакций между газами. Для объяснения закона объемных отношений Гей-Люссака, Авогадро выдвинул гипотезу, согласно которой газообразные вещества состоят не из атомов, а из молекул. Молекулы газов могут быть одноатомными, двухатомными, трехатомными и т.д. Приняв гипотезу о существовании молекул, Авогадро сформулировал следующий закон:

В равных объемах различных газов при одинаковых условиях содержится одинаковое число молекул.

Закон Авогадро имеет следствия, которые важны для проведения химических расчетов.

Следствие 1. Моль любого газа при температуре 273 К и давлении $1,01 \cdot 10^5$ Па занимает объем 22,4 л. Условия, при которых температура равна 273 К и давление равно $1,01 \cdot 10^5$ Па принято называть нормальными.

В условиях, отличных от нормальных, объем любого газа можно найти по уравнению Менделеева-Клапейрона:

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

где p – давление; m – масса газа; M – молярная масса газа; R – газовая постоянная; V – объем газа; T – абсолютная температура.

Следствие 2. Число молекул в моле газа составляет $6,02 \cdot 10^{23}$. Это – фундаментальная постоянная, называемая числом Авогадро. В настоящее время число Авогадро определяется как отношение одного грамма к массе относительной углеродной единицы ($1/12 \text{ }^{12}\text{C}$).

Закон Авогадро дает возможность определить молярную массу неизвестного газа, измерив относительную плотность газа. Плотности любых газообразных веществ ρ , находящихся при одинаковых условиях (T, P), относятся друг к другу как их молярные массы M :

$$\frac{\rho_1}{\rho_2} = \frac{M_1}{M_2}.$$

Принято считать отношение ρ_1/ρ_2 относительной плотностью одного газа по другому. Молярная масса неизвестного газа M_x может быть вычислена из относительной плотности неизвестного газа по известному, например, по водороду D_{H_2} , и молярной массе известного газа (водорода) M_{H_2} .

$$D_{H_2} = \frac{m_x}{m_{H_2}} = \frac{M_x}{M_{H_2}},$$

где m – масса одинакового объема неизвестного газа и водорода.

Контрольные вопросы

1. На основании каких стехиометрических законов составляются молекулярные уравнения реакций? Поясните их содержание на примере какого-либо химического уравнения.

2. Некоторый газ горит в хлоре, образуя азот и хлороводород, причем объемы вступившего в реакцию хлора и образовавшегося азота относятся как 3:1. Какой это газ?

3. Что выражает молекулярная формула?

4. Какая поправка дается к закону сохранения массы?

Первоначалам должно быть присуще бессмертное тело, чтобы все вещи могли при кончине на них разлагаться. И не иссяк бы запас вещества для вещей возрождения.

Тит Лукреций Кар

2. ОСНОВНЫЕ КЛАССЫ НЕОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

Все известные чистые вещества можно разделить на две группы: простые (их с учетом аллотропных модификаций насчитывается около 500) и сложные (или химические соединения, их насчитывается около 7 миллионов). Особенно велико число соединений, в состав которых входит углерод и водород, они выделены в самостоятельный раздел органической химии. Большинство кислородсодержащих и некоторых других неорганических соединений можно разделить на три основных класса: оксиды, гидроксиды и соли. Для наглядности и удобства дальнейшего рассмотрения этой темы, соответствующую классификацию неорганических соединений представим в виде диаграммы (рис. 2):

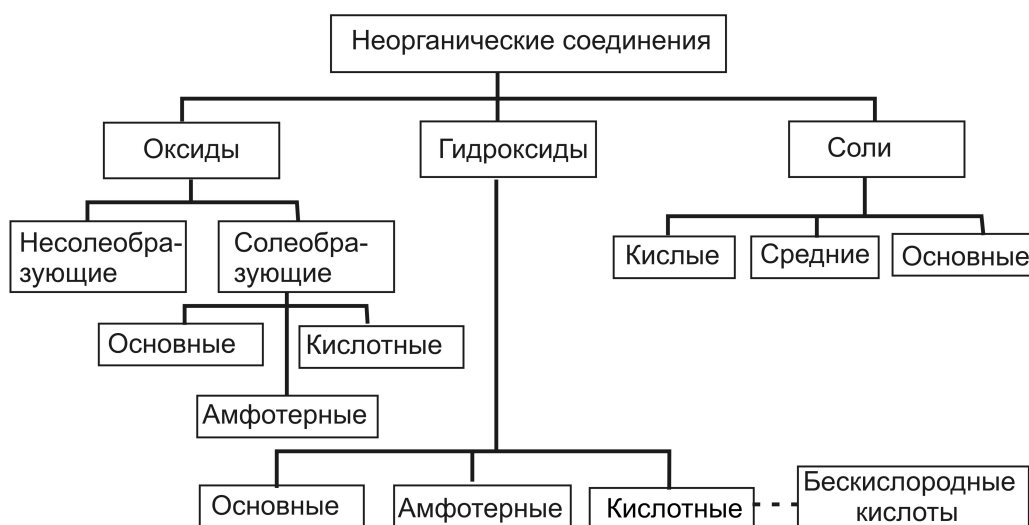


Рис.2. Основные классы неорганических соединений

Приведенная классификация не является универсальной, так как, строго говоря, бескислородные кислоты можно условно выделить в отдельный класс неорганических соединений. Кроме того, есть ряд часто встречающихся соединений, таких как гидриды элементов (NaH , NH_3), а также соединения, образованные неметаллами (CS_2 , COCl_2 и т. д.), которые нельзя отнести ни к одному из этих классов. Рассмотрим более подробно отдельные основные классы неорганических соединений.

Оксиды

Оксиды – это соединения элемента с кислородом, в которых кислород имеет степень окисления, равную -2 . Общая формула оксидов $-\text{Э}_x\text{O}_y$, где Э – атомы элементов периодической таблицы, О – атомы кислорода, x, y – индексы.

Существует ряд бинарных кислородных соединений, которые не являются оксидами. Например, H_2O_2 – пероксид водорода (слабая кислота); Na_2O_2 , BaO_2 – пероксиды металлов (соли). В этих соединениях степень окисления кислорода равна -1 .

По химическим свойствам все оксиды делятся на солеобразующие и несолеобразующие. К несолеобразующим оксидам относят, например, CO , SiO , N_2O и NO . Все солеобразующие оксиды делятся на три группы: основные, кислотные и амфотерные. Химический характер оксида определяется положением элемента в периодической таблице Д.И.Менделеева и его степенью окисления. Основные оксиды образуют большинство металлов со степенью окисления, равной $+1$, $+2$, $+3$. Кислотные оксиды образуют большинство неметаллов с практически любой степенью окисления и некоторые металлы с высокой степенью окисления, обычно ≥ 4 . Амфотерные оксиды образуют «амфотерные» элементы со степенью окисления, равной $+2$, $+3$, $+4$. Приведем примеры оксидов (табл.1).

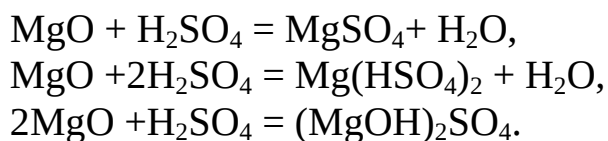
Таблица 1

Примеры основных, кислотных и амфотерных оксидов

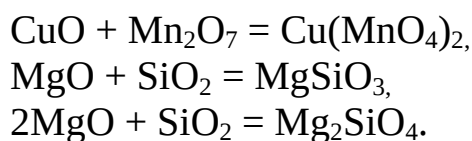
Основные оксиды				Амфотерные оксиды		
+1	+2	+3		+2	+3	+4
Na ₂ O	CaO	Tl ₂ O ₃		BeO	Al ₂ O ₃	MnO ₂
Cu ₂ O	CuO	Co ₂ O ₃		ZnO	As ₂ O ₃	GeO ₂
Hg ₂ O	FeO	Fe ₂ O ₃		SnO	Sb ₂ O ₃	SnO ₂
Tl ₂ O	MnO	Mn ₂ O ₃		PbO	Cr ₂ O ₃	PbO ₂
Кислотные оксиды						
+1	+3	+4	+5	+6	+7	+8
Cl ₂ O	B ₂ O ₃	CO ₂	N ₂ O ₅	SO ₃	Cl ₂ O ₇	XeO ₄
Br ₂ O	N ₂ O ₃	SO ₂	P ₂ O ₅	SeO ₃	Br ₂ O ₇	RnO ₄
I ₂ O	P ₂ O ₃	XeO ₂	Cl ₂ O ₅	CrO ₃	J ₂ O ₇	OsO ₄
	Cl ₂ O ₃	TiO ₂	V ₂ O ₅	MnO ₃	Mn ₂ O ₇	RuO ₄

Основные оксиды

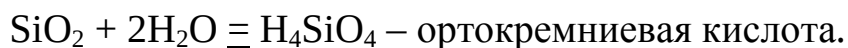
1. Все основные оксиды реагируют с кислотами (или с амфотерными основаниями) с образованием средней соли и воды. Если кислота многоосновная, возможно образование кислых солей, а если соответствующее основному оксиду основание – многокислотное, возможно образование основных солей. Примеры:



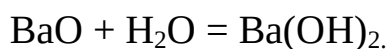
2. Все основные оксиды реагируют с кислотными оксидами (или с амфотерными оксидами) с образованием средней соли, причем, возможно образование солей как мета-, так и ортокислот, если кислотному оксиду (амфотерному) соответствует мета- и ортокислота. Примеры:



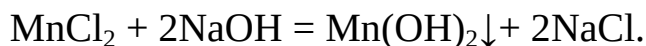
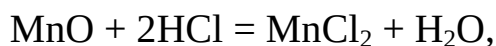
Чтобы написать формулу любой соли, надо сначала вывести формулу кислоты, для чего нужно к 1 молю кислотного или амфотерного оксида прибавить 1 моль воды (иногда 2 или 3 моля) и сложить:



3. Только оксиды щелочных и щелочноземельных металлов реагируют с водой с образованием растворимых в воде оснований, называемых щелочами. Примеры:

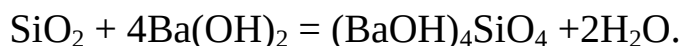
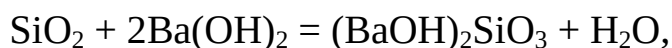
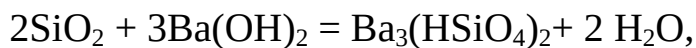
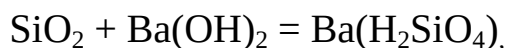
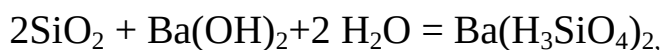
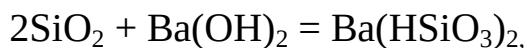
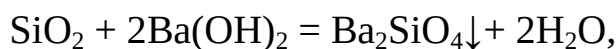
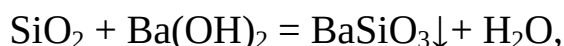


Из остальных основных оксидов основания могут быть получены косвенным путем через промежуточные реакции образования солей, например, превращение $\text{MnO} \rightarrow \text{Mn}(\text{OH})_2$ можно осуществить следующим образом:



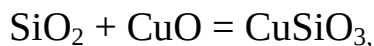
Кислотные оксиды

1. Все кислотные оксиды реагируют с основаниями (или с амфотерными основаниями) с образованием средней соли и воды, причем, возможно образование кислых и основных солей, а также солей мета- и ортокислот. Примеры:

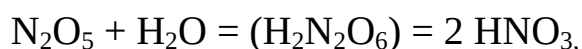


В приведенных реакциях также, чтобы написать формулу любой соли, надо сначала вывести формулу кислоты (см. выше).

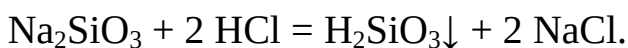
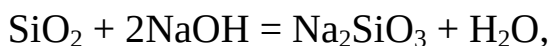
2. Все кислотные оксиды реагируют с основными оксидами (или с амфотерными оксидами) с образованием только средней соли, причем, возможно образование солей мета- и ортокислот. Примеры:



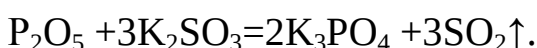
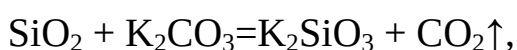
3. Некоторые кислотные оксиды реагируют с водой с образованием кислот, при этом возможно образование мета- и ортокислот. Примеры:



Из остальных кислотных оксидов соответствующие им кислоты могут быть получены косвенным путем через промежуточные реакции образования солей, например, превращение $\text{SiO}_2 \rightarrow \text{H}_2\text{SiO}_3$ можно осуществить следующим образом:

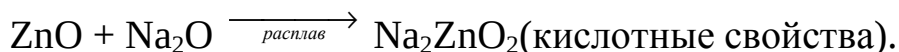
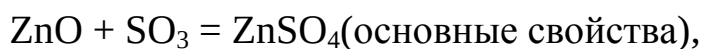
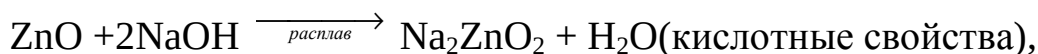


4. Некоторые кислотные оксиды (менее летучие) вытесняют из расплавов солей более летучие кислотные оксиды. Примеры:

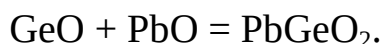
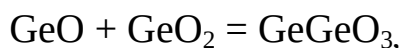


Амфотерные оксиды

Амфотерность оксида, т.е. его двойственность, заключается в способности его проявлять свойства, как основного, так и кислотного оксида в зависимости от свойств, реагирующих с ним веществ. Поэтому для амфотерных оксидов характерны все те реакции, которые были написаны для основных и кислотных оксидов. Рассмотрим химические свойства амфотерных оксидов на примере оксида цинка ZnO .

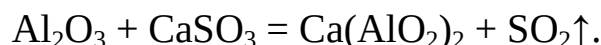


Кроме этого, амфотерные оксиды взаимодействуют с другими амфотерными оксидами с образованием средних солей, причем в зависимости от партнера один и тот же амфотерный оксид может проявлять как основные, так и кислотные свойства. Примеры:



В первой из вышеприведенных реакций GeO проявляет основные свойства, а во второй – кислотные свойства.

Некоторые амфотерные оксиды (менее летучие) вытесняют из расплавов солей более летучие кислотные оксиды. Пример:



Следует особо подчеркнуть, что, если амфотерный оксид проявляет основные свойства, то металл входит в состав образующейся соли в качестве катиона; если амфотерный оксид проявляет кислотные свойства, то металл входит в состав образующейся соли как часть аниона, т.е. в качестве кислотного остатка.

В любом случае, в реакциях с участием кислотных и амфотерных оксидов, проявляющих кислотные свойства нужно формально прибавить к 1 молю оксида 1 моль воды (иногда 2 или 3 моля) и сложить атомы, т.е. вывести формулу кислоты, определить вид и заряд кислотного остатка, который и войдет в состав соли.

Следует также отметить, что многие реакции с участием оксидов (и гидроксидов) практически не протекают в водных растворах из-за низкой растворимости веществ, но протекают в расплавах при высоких температурах. Такие реакции наблюдаются в природных и технологических процессах.

Гидроксиды

Гидроксиды – это продукты прямого или косвенного взаимодействия оксидов с водой, в состав которых входят одна или несколько гидроксогрупп (гидроксильных групп) OH. Общая формула гидроксидов $-\text{Э}_x\text{O}_y \cdot m\text{H}_2\text{O}$, где $m = 1, 2, 3$. По химическим свойствам они могут быть кислотами, основаниями или амфотерными гидроксидами. В кислотных гидроксидах атомы водорода, входящие в состав гидроксильных групп, способны замещаться на атомы металла – при этом образуются соли. В основных гидроксидах гидроксильные группы могут замещаться на кислотные остатки – при этом также образуются соли. В молекулах амфотерных гидроксидов возможны оба типа реакций замещения.

Основные гидроксиды (основания)

Общая формула оснований – $\text{Me}(\text{OH})_x$, где $x \leq 3$ (исключение составляет NH_4OH – гидроксид аммония). Все основания можно классифицировать по кислотности, т.е. по числу гидроксогрупп, способных замещаться кислотным остатком. Все основания делятся на однокислотные и многокислотные. Примеры:

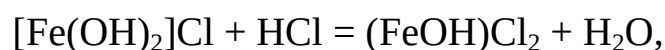
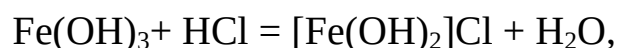
NaOH , NH_4OH – однокислотные основания

Многокислотные основания

$\text{Ca}(\text{OH})_2$, $\text{Fe}(\text{OH})_2$ } двухкислотные основания

$\text{Co}(\text{OH})_3$, $\text{Fe}(\text{OH})_3$ } трехкислотные основания

В многокислотных основаниях гидроксильные группы могут замещаться на кислотный остаток ступенчато. За счет этого могут образовываться не только средние соли, но и основные соли, количество которых на единицу меньше кислотности основания. Примеры:



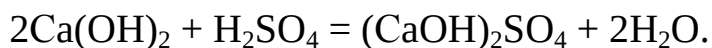
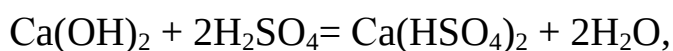
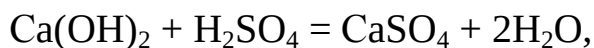
Однокислотные основания основных солей не образуют.

Растворимые в воде основания принято называть щелочами. К ним относятся, например, LiOH, NaOH, KOH, Ca(OH)₂, Sr(OH)₂, Ba(OH)₂. Остальные основания или малорастворимы или практически нерастворимы в воде.

Химические свойства оснований

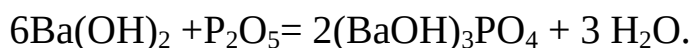
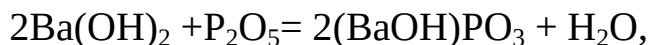
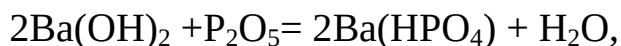
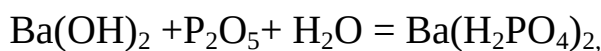
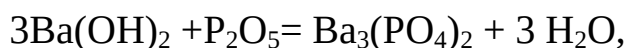
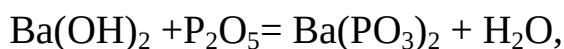
1. Растворы щелочей окрашивают индикаторы: лакмус – в синий, фенолфталеин – в малиновый, метилоранж – в желтый цвет.

2. Все основания взаимодействуют с кислотами (или с амфотерными основаниями) с образованием средней соли и воды, причем возможно образование также кислых и основных солей. Примеры:

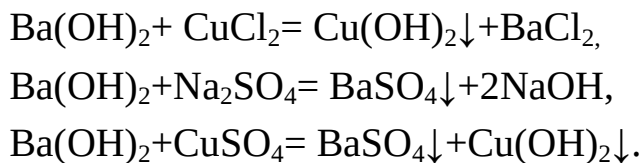


Реакция основания с кислотой называется реакцией нейтрализации.

3. Все основания взаимодействуют с кислотными оксидами (или с амфотерными оксидами) с образованием средней соли и воды, причем возможно образование также кислых и основных солей, а также солей мета – и ортокислот. Примеры:

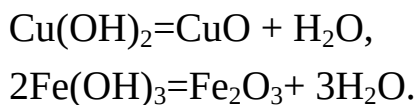


4. Некоторые основания (в основном щелочи) реагируют с некоторыми растворимыми солями с образованием нового основания и новой соли. В результате реакции обычно образуется осадок (либо основание, либо соль, либо одновременно и основание и соль). Примеры:



Первую реакцию обычно используют для получения нерастворимых оснований (непрямое взаимодействие основного оксида с водой).

5. Нерастворимые основания при нагревании разлагаются с образованием основного оксида и воды. Примеры:



Все щелочи разлагаются только при очень высоких температурах.

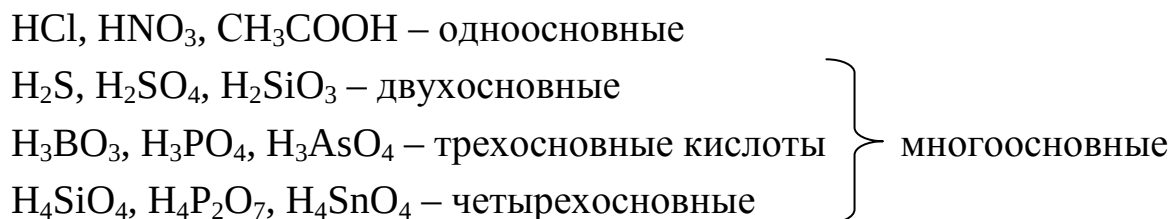
Кислоты

Общая формула кислот – H_xR , где R – кислотный остаток, x – число атомов водорода, способных замещаться на атомы металла. Обычно $x \leq 4$, хотя есть кислоты, где $x = 5, 6$, например, $\text{H}_5\text{JO}_5, \text{H}_6\text{TeO}_6$.

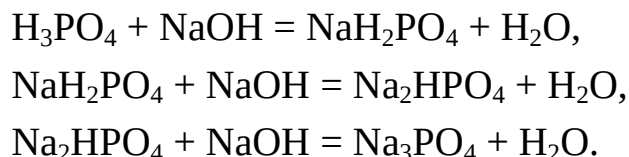
Кислоты можно классифицировать по следующим признакам.

1. По химическому составу кислоты можно разделить на кислородсодержащие ($\text{HNO}_3, \text{H}_2\text{SO}_4$) и бескислородные ($\text{HCl}, \text{H}_2\text{S}$).

2. По основности, т.е. по числу атомов водорода, способных замещаться атомом металла, различают кислоты одноосновные и многоосновные. Примеры:



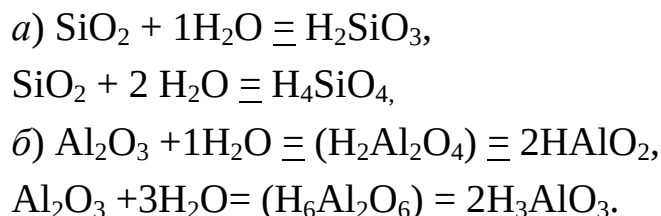
Многоосновные кислоты в водном растворе подвергаются ступенчатому замещению атомов водорода на атомы металла и за счет этого могут образовывать не только средние соли, но и кислые соли, количество которых на единицу меньше основности кислоты. Примеры:



Одноосновные кислоты кислых солей не образуют.

3. По содержанию воды, т. е. по количеству присоединенных молекул воды к молекуле кислотного (амфотерного) оксида, кислоты делят на мета- и ортокислоты. Как правило, мета- и ортокислоты образуют оксиды элементов III – V групп, за исключением углерода и азота. Правила для вывода формул мета- и ортокислот следующие. Для вывода формулы любой метакислоты нужно к одному молю оксида прибавить один моль воды и сложить. Для вывода формулы любой ортокислоты нужно к одному молю оксида прибавить два моля воды в случае четной или три моля воды в случае нечетной степени окисления элемента в оксиде и сложить.

Примеры: вывести формулы а) мета- и ортокремниевой кислот; б) мета- и ортоалюминиевой кислот.

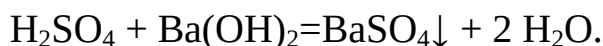


Важно помнить, что подобная запись является формальным приемом, с помощью которого можно вывести формулу кислоты, но не является уравнением химической реакции, имеющей место на самом деле.

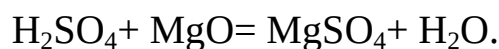
Химические свойства кислот

1. Растворы кислот окрашивают индикаторы: лакмус – в красный, фенолфталеин – не изменяет окраски, метилоранж – в оранжевый цвет.

2. Все кислоты взаимодействуют с основаниями (или с амфотерными основаниями). Пример:



3. Все кислоты взаимодействуют с основными оксидами (или с амфотерными оксидами). Пример:



4. Некоторые кислородсодержащие кислоты (в основном слабые кислоты) разлагаются при нагревании или при комнатной температуре. Примеры:

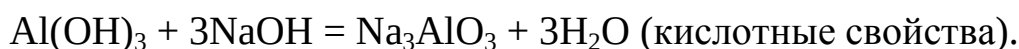
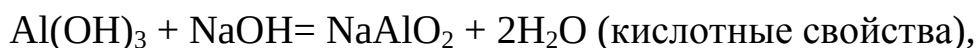
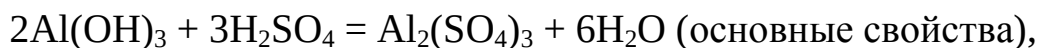


Следует заметить, что выше мы рассматривали только кислотные – основные свойства кислот.

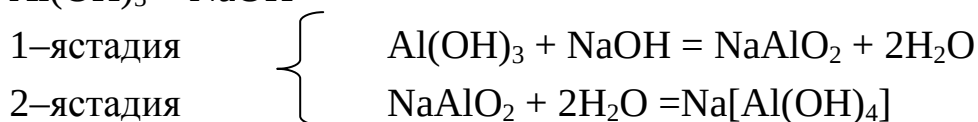
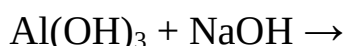
Амфотерные основания

Общая формула амфотерных оснований $\text{Me}(\text{OH})_x$ или H_xMeO_x , где $x = 2, 3, 4$. К ним относятся те гидроксиды, которым соответствуют амфотерные оксиды. Примеры: $\text{Be}(\text{OH})_2$, $\text{Zn}(\text{OH})_2$, $\text{Al}(\text{OH})_3$, $\text{Cr}(\text{OH})_3$, $\text{Sn}(\text{OH})_4$ и др. Все амфотерные гидроксиды нерастворимы в воде.

Для амфотерных оснований характерны все те реакции, которые были написаны для оснований и кислот. Рассмотрим химические свойства амфотерных оснований на примере гидроксида алюминия $\text{Al}(\text{OH})_3$.



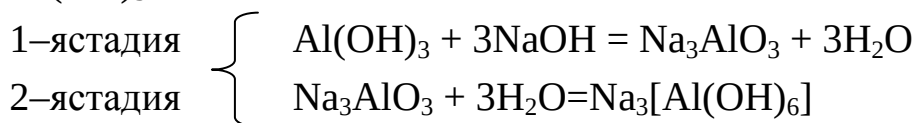
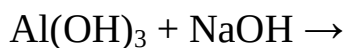
Если реакция протекает в растворе, то образуется комплексная соль, причем реакцию комплексообразования лучше писать в 2 стадии:



Суммарная реакция:



Или 2–й вариант:



Суммарная реакция:



Образование мета- или ортосолей зависит от соотношения исходных веществ.

Соли

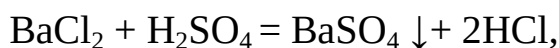
По химическому составу различают средние (нормальные), кислые и основные соли. Существуют еще двойные, смешанные и комплексные соли.

Средние (нормальные) соли

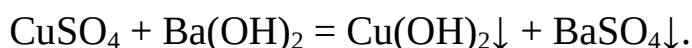
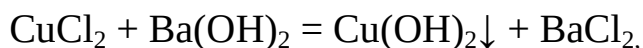
Средние соли – продукты полного замещения атомов водорода кислот атомами металла или продукты полного замещения гидроксильных групп основания на кислотные остатки. Общая формула средних солей – Me_xR_y , где Me – атом металла (исключение составляют соли аммония $(\text{NH}_4)_x\text{R}$), R – кислотный остаток.

Химические свойства средних солей

1. Некоторые растворимые соли взаимодействуют с некоторыми кислотами (в основном сильными) с образованием новой соли и новой кислоты. Это происходит, если в результате реакции образуется осадок или выделяется газ. Примеры:

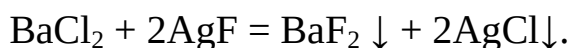
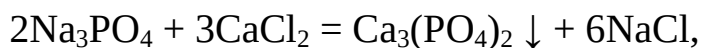


2. Некоторые растворимые соли взаимодействуют с некоторыми растворимыми основаниями с образованием новой соли и нового основания. Это происходит, если в результате реакции образуется осадок одного вещества или двух веществ одновременно. Примеры:



3. Некоторые растворимые соли взаимодействуют с другими растворимыми солями с образованием новых солей, если в результате реакции образуется осадок одной соли, или двух солей одновременно.

Примеры:



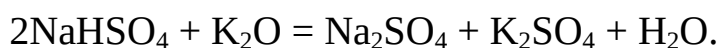
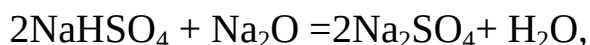
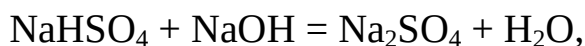
4. Некоторые соли кислородсодержащих кислот при нагревании разлагаются с образованием двух различных оксидов. Примеры:



Кислые соли (гидросоли)

Кислые соли – продукты неполного замещения атомов водорода многоосновных кислот атомами металла. Общая формула кислых солей – $\text{Me}_x(\text{H}_y\text{R})_z$, где Me – атом металла, H_yR – кислотный остаток многоосновной кислоты.

Кислые соли можно перевести в средние соли добавлением к ним оснований (или основных оксидов). Примеры:



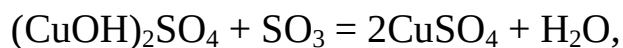
Некоторые кислые соли (в основном гидрокарбонаты и гидросульфиты) при нагревании разлагаются. Примеры:



Основные соли (гидроксосоли)

Основные соли – продукты неполного замещения гидроксильных групп многокислотных оснований кислотными остатками. Общая формула основных солей – $[\text{Me}(\text{OH})_x]_y\text{R}_z$, где $[\text{Me}(\text{OH})_x]$ – основной остаток многокислотного основания, R – кислотный остаток.

Основные соли можно перевести в средние соли добавлением к ним кислот (или кислотных оксидов). Примеры:



Большинство основных солей при нагревании разлагаются. Примеры:



Контрольные вопросы

1. Приведите все уравнения реакций между углекислым газом и гидроксидом бария, приводящие к образованию разных солей.

2. Приведите примеры образования солей:

а) из двух газообразных веществ;

б) из двух твердых веществ;

в) из твердого и газообразного веществ.

3. Доказать амфотерный характер гидроксида цинка, используя водные растворы соответствующих веществ.

4. Предложите химический способ очистки оксида железа (II) от оксидов натрия и цинка.

Назовите судно "Геркулес" или "Богатырь" –перед ним льды расступятся сами, а попробуйте, назовите свое судно "Корыто" – оно и плавать будет, как корыто,и непременно перевернется где-нибудь при самой тихой погоде.

А.С. Некрасов

3. ХИМИЧЕСКАЯ НОМЕНКЛАТУРА НЕОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

В настоящее время для составления названий неорганических соединений используют тривиальную и рациональную номенклатуры, причем в последней можно выделить три разновидности (рис.3).

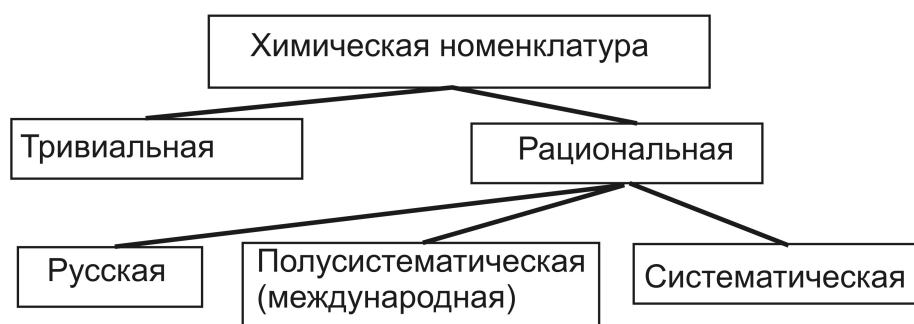


Рис. 3. Типы номенклатур, применяемых в неорганической химии

В тривиальной номенклатуре используют исторически сложившиеся «собственные имена» химических веществ, а также специальные или традиционные названия, которые не отражают состав химических соединений и требуют запоминания. Например, медный купорос, сода, гипс, асбест.

В рамках русской номенклатуры для построения названий химических соединений используют корни русских названий химических элементов, в полусистематической (в дальнейшем именуемой международной) – корни их латинских названий. В обоих видах но-

менклатур написание и чтение названий сложных веществ начинают с конца их химической формулы, т. е. справа налево. Эти наименования достаточно полно отражают состав химических веществ и позволяют произвести обратное действие—написать формулу соединения по его названию. Например, карбонат натрия— Na_2CO_3 .

В целях унификации и упрощения подхода к формированию названий химических соединений Международный союз теоретической и прикладной химии (ИЮПАК) рекомендовал новые номенклатурные правила, которые позволяют построить систематические названия веществ (систематическая международная номенклатура). Согласно этим правилам называть сложные вещества следует слева направо в соответствии с порядком записи. Правила ИЮПАК позволяют использовать некоторые элементы полусистематической номенклатуры. Сопоставление названий одних и тех же веществ с использованием различных видов номенклатур представлено в табл. 2.

В настоящее время выпускник технического вуза в своей деятельности может столкнуться со всеми разновидностями химических номенклатур, причем до сегодняшнего дня в школьных учебниках, на практике, в промышленности основной остается международная номенклатура (частично тривиальная и русская). Поэтому далее будут использованы русская и международная номенклатуры.

Приведем правила и примеры образования названий различных классов неорганических соединений по русской и международной номенклатурам.

Оксиды

По международной номенклатуре в названиях оксидов указывают степень окисления элемента без знака римскими цифрами. По русской номенклатуре (окиси), а иногда и по международной (оксиды), перед словом «окись» или «оксид» указывается число атомов кислорода, приходящихся на один атом элемента, образующего оксид.

Таблица 2

Названия соединений в различных номенклатурах

Формула соединения	Химическая номенклатура			
	Систематическая	Полусистематическая	Русская	Тривиальная
CaO	Кальций оксид	Оксид кальция	Окись кальция	Негашеная известь
N ₂ O	Диазот оксид	Оксид азота (I)	Полуокись азота	Веселящий газ
Ca(OH) ₂	Кальций дигидроксид	Гидроксид кальция	Гидроокись кальция	Известковая вода
HCl	Водород хлорид	Хлорид водорода	Хлороводородная кислота	Соляная кислота
HNO ₃	Водород триоксонитрат (V)	—	Азотная кислота	—
H ₂ SO ₄	Диводородтетраоксосульфат (VI)	—	Серная кислота	—
Na ₂ SiO ₃	Динатрийтриоксометасиликат (IV)	Метасиликат натрия	Метакремниевокислый натрий	Жидкое стекло
NaCl	Натрий хлорид	Хлорид натрия	Хлористый натрий	Поваренная соль
Na ₂ HPO ₄	Динатрий водородтетраоксоортофосфат (V)	Гидроортофосфат натрия	Кислый двузамещенный ортофосфорнокислый натрий	—
NaHS	Натрий водородсульфид	Гидросульфид натрия	Кислый сернистый натрий	—

Однако, степень окисления элемента (или приставку) приводят только в том случае, если последний образует несколько оксидов. Например, Mn_2O_3 — оксид марганца (III), MnO_2 — оксид марганца (IV) или диоксид марганца. Сравним: Na_2O — оксид натрия, Al_2O_3 — оксид алюминия. Формулы и названия оксидов приведены в табл. 3.

Таблица 3

Формулы и названия оксидов

Формула оксида	Номенклатура	
	Русская	Международная
$Э_2O$	Полуокись элемента	Оксид элемента (I)
$ЭO$	Одноокись элемента	Оксид элемента (II)
$Э_2O_3$	Полутораокись элемента	Оксид элемента (III)
$ЭO_2$	Двуокись элемента	Оксид элемента (IV), диоксид элемента
$Э_2O_5$	Полупятиокись элемента	Оксид элемента (V)
$ЭO_3$	Трехокись элемента	Оксид элемента (VI), триоксид элемента
$Э_2O_7$	Полусемиокись элемента	Оксид элемента (VII)
$ЭO_4$	Четырехокись элемента	Оксид элемента (VIII), тетраоксид элемента

Основания

По международной номенклатуре основания (а также амфотерные основания) называют гидроксидами, указывая степень окисления металла, или число гидроксогрупп. По русской номенклатуре основания называются гидроокисями, причем перед словом «гидроокись» указывается число гидроксильных групп OH, приходящихся на один атом металла.

Формулы и названия оснований приведены в табл. 4. Как и для оксидов, степень окисления металла (или приставку) указывают толь-

ко в случае, если металл имеет несколько степеней окисления: $\text{Fe}(\text{OH})_2$ — гидроксид железа (II), дигидроксид железа; $\text{Fe}(\text{OH})_3$ — гидроксид железа (III), тригидроксид железа. Сравним: NaOH — гидроксид натрия, $\text{Al}(\text{OH})_3$ — гидроксид алюминия.

Таблица 4

Формулы и названия оснований

Формула основания	Номенклатура	
	Русская	Международная
MeOH	Гидроокись металла	Гидроксид металла (I), моногидроксид металла
$\text{Me}(\text{OH})_2$	Двугидроокись металла	Гидроксид металла (II), дигидроксид металла
$\text{Me}(\text{OH})_3$	Трехгидроокись металла	Гидроксид металла (III), тригидроксид металла
$\text{Me}(\text{OH})_4$	Четырехгидроокись металла	Гидроксид металла (IV), тетрагидроксид металла

Кислоты

Существует общий подход к образованию названий любых кислот. Названия кислородсодержащих кислот происходят от названия кислотообразующего элемента, входящего в кислотный остаток. Если последний образует две кислоты, то кислота, в которой кислотообразующий элемент проявляет высшую степень окисления, имеет окончание –ая, с понижением степени окисления окончание меняется на –истая. Например, H_2SO_4 — серная, H_2SO_3 — сернистая, HNO_3 — азотная, HNO_2 — азотистая и т.д. Если же кислотообразующему элементу отвечают более двух кислот, то в названии каждой последующей кислоты перед упомянутыми ранее окончаниями добавляется суффикс –оват. Например, HClO_4 — хлорная, HClO_3 — хлорноватая, HClO_2 — хлористая, HClO — хлорноватистая. Названия бескислородных кислот образуются из названий элементов, образующих кислотный остаток, с добавлением слова «водородная». Например, HCl

— хлороводородная, H_2S — сероводородная и т.д. Формулы и названия некоторых кислот приведены в табл. 5.

Средние соли

По русской номенклатуре названия средних солей кислородсодержащих кислот состоят из названия кислоты с прибавлением слова «кислый» и названия металла с указанием его степени окисления.

Названия средних солей бескислородных кислот составляют из названий неметалла (неметаллов) и металла с указанием его степени окисления. По международной номенклатуре названия средних солей кислородсодержащих кислот состоят из латинского названия кислотообразующего элемента и названия металла с указанием его степени окисления. Причем, если кислотообразующий элемент образует две кислоты, то названия кислотных остатков имеют либо окончание –ат (кислотообразующий элемент имеет высшую степень окисления), либо –ит (кислотообразующий элемент имеет низшую степень окисления). Если кислотообразующий элемент образует более двух кислот, то названия кислотных остатков имеют либо приставку пер– и окончание –ат (кислотообразующий элемент имеет высшую степень окисления), либо приставку гипо– и окончание –ит (кислотообразующий элемент имеет низшую степень окисления), а названия кислотных остатков в промежуточных степенях окисления имеют либо окончание –ат, либо –ит. Названия кислотных остатков бескислородных кислот заканчиваются на –ид. Формулы и названия некоторых средних солей приведены в табл. 5.

Кислые соли

По русской номенклатуре названия кислых солей образуются из названий средних солей с добавлением слова «кислый». Для правильного названия кислых солей необходимо также указать замещенность

Таблица 5

Формулы и названия кислот и средних солей

Формула кислоты	Название кислоты	Формула соли	Номенклатура	
			Русская	Международная
H_2CO_3	Угольная	K_2CO_3	Углекислый калий	Карбонат калия
HNO_3	Азотная	KNO_3	Азотнокислый калий	Нитрат калия
HNO_2	Азотистая	KNO_2	Азотисто-кислый калий	Нитрит калия
H_3PO_4	Ортофос- форная	K_3PO_4	Ортофосфор- нокислый калий	Ортофосфат калия
H_3PO_3	Ортофос- фористая	K_3PO_3	Ортофосфор- истокислый калий	Ортофосфит калия
H_2SO_4	Серная	K_2SO_4	Сернокислый калий	Сульфат калия
H_2SO_3	Сернистая	K_2SO_3	Сернисто-кислый калий	Сульфит калия
HClO_4	Хлорная	KClO_4	Хлорнокислый калий	Перхлорат калия
HClO_3	Хлорново- тая	KClO_3	Хлорновато- кислый калий	Хлорат калия
HClO_2	Хлористая	KClO_2	Хлористо- кислый калий	Хлорит калия
HClO	Хлорно- ватистая	KClO	Хлорново- тисто-кислый калий	Гипохлорит калия
HCl	Хлорово- дородная	KCl	Хлористый калий	Хлорид калия
HCN	Циановодо- родная	KCN	Цианистый калий	Цианид калия

кислоты, если основность кислоты равна трем и больше. Замещенность определяется количеством атомов водорода кислоты, замещенных атомами металла.

По международной номенклатуре кислые соли называются также, как и средние соли, но при этом добавляют приставку гидро–, указывающую на наличие незамещенных атомов водорода в кислоте, число которых обозначают греческими числительными (ди, три). Формулы и названия некоторых кислых солей приведены в табл. 6.

Таблица 6

Формулы и названия кислых солей

Формула кислой соли	Номенклатура	
	Русская	Международная
NaHSiO_3	Кислый метакремниевокислый натрий	Гидрометасиликат натрия
$\text{Cu}(\text{HS})_2$	Кислая сернистая медь(II)	Гидросульфид меди (II)
$\text{Fe}(\text{H}_2\text{BO}_3)_3$	Кислое однозамещенное ортоборнокислое железо (III)	Дигидроортоборат железа(III)
$\text{Fe}_2(\text{HBO}_3)_3$	Кислое двузамещенное ортоборнокислое железо (III)	Гидроортоборат железа (III)

Основные соли

По русской номенклатуре названия основных солей образуются из названий средних солей с добавлением слова «основной». Для правильного названия основных солей необходимо также указать замещенность основания, если его кислотность равна трем и больше. Замещенность определяется количеством гидроксогрупп основания, замещенных кислотным остатком.

По международной номенклатуре основные соли называются также, как и средние соли, но при этом к названию металла добавля-

ют приставку гидроксо-, указывающую на наличие незамещенных гидроксогрупп в основании, число которых обозначают греческими числительными (ди, три). Формулы и названия некоторых основных солей приведены в табл.7.

Таблица 7

Формулы и названия основных солей

Формула основной соли	Номенклатура	
	Русская	Международная
$(\text{CuOH})_2\text{CO}_3$	Основная углекислая медь	Карбонат гидроксомеди
$(\text{FeOH})_2\text{S}$	Основное сернистое железо(II)	Сульфид гидроксожелеза(II)
$[\text{Al}(\text{OH})_2]_3\text{PO}_4$	Основной однозамещенный ортофосфорнокислый алюминий	Ортофосфат дигидроксоалюминия
$[\text{Al}(\text{OH})]_3(\text{PO}_4)_2$	Основной двузамещенный ортофосфорнокислый алюминий	Ортофосфат гидроксоалюминия

Контрольные вопросы

1. Напишите формулы следующих соединений: карбонат кальция, карбид магния, гидроортофосфат железа(II), гидросульфид натрия, нитрит меди (II), нитрид лития, карбонат гидроксомеди (II), бромид бария, хлорат калия.

2. Дайте названия следующим веществам: Mn_2O_7 , NO_2 , Cr_2O_3 , $\text{Fe}(\text{OH})_3$, NH_4OH , Mg_2SiO_4 , Ca_3P_2 , NaAlO_2 , $(\text{AlOH})_3(\text{PO}_4)_2$, $\text{Mg}(\text{HSO}_4)_2$.

Аристотель начал и завершил все науки.

Ибн-Рошид

4. СТРОЕНИЕ АТОМА

Планетарная модель Резерфорда

В 1909г. студенты Резерфорда Гейгер и Мардсен взяли источник α -частиц (рис. 4). На пути α -частиц они поставили листок тонкой фольги из золота и детектор. Было замечено, что поток α -частиц проходит через фольгу, не меняя своего направления. Незначительная доля α -частиц, примерно 1 из 8000, все же рассеивалась на небольшие углы и даже поворачивала обратно. Резерфорд сделал вывод, что основная масса атома золота и его положительный заряд сосредоточены в ничтожной части объема атома – в ядре.

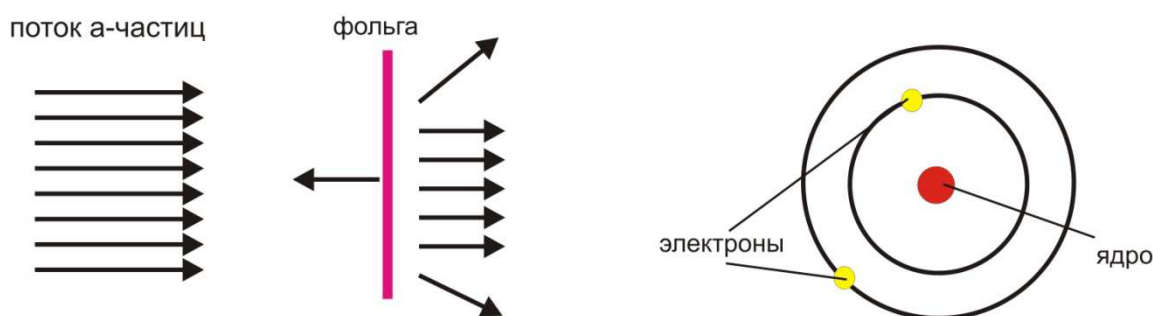


Рис. 4. Схема опыта Резерфорда и планетарная модель атома

В 1911г. Резерфорд предложил модель атома, напоминающую солнечную систему. В центре помещается положительно заряженное ядро, вокруг ядра по круговым орбитам движутся электроны. Размер орбиты определяет размер атома. Модель Резерфорда объясняла данные по рассеиванию α -частиц, но противоречила классическим законам электродинамики. По классическим законам электродинамики, электрон как заряженная частица, вращаясь вокруг ядра, т.е. двигаясь равноускоренно, должен излучать энергию и в конечном итоге упасть на ядро. Длины излучаемых электроном волн должны непрерывно изменяться, создавая сплошной спектр излучения.

Эмиссионные спектры атомов

Эксперимент показывает, что возбужденные атомы излучают свет строго определенных длин волн. Спектр излучения представляет собой совокупность узких линий в видимой и ближней ультрафиолетовой области спектра и непрерывное излучение в дальней ультрафиолетовой области спектра (рис.5).

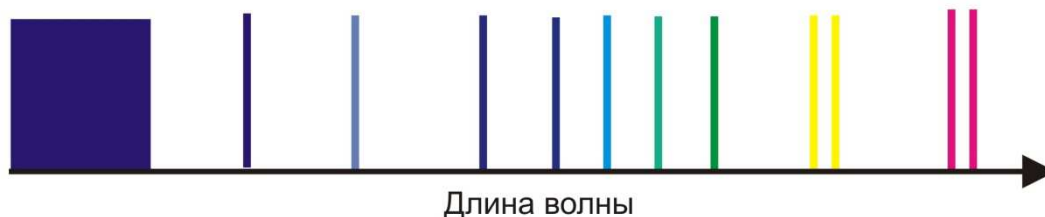


Рис. 5. Линейчатый спектр излучения атомов

Положение линий в спектре характерно для каждого типа атомов: по положению линий в эмиссионных спектрах исследуемого образца можно определить, из атомов какого элемента состоит данное вещество.

Потенциал ионизации

Потенциал ионизации атома – энергия, которую необходимо затратить для отрыва электрона от атома. Ее можно определить экспериментально, например, бомбардируя пары исследуемого вещества электронами с известной энергией. Соответственно можно определить 1-й потенциал ионизации – энергию отрыва 1-го электрона от атома, 2-й потенциал ионизации – энергию отрыва 2-го электрона от иона и т. д. Потенциалы ионизации строго определены для каждого атома, что означает, что энергия связи электрона с ядром в атоме принимает строго определенные значения.

Кванты

В 1900 г. Планк, изучая спектры теплового излучения абсолютно черного тела (спектры нагретых тел), пришел к выводу: энергия излучается атомами не непрерывно, а испускается отдельными мель-

чайшими неделимыми порциями – квантами, энергия которых E пропорциональна частоте электромагнитного излучения ν : $E=h\nu$. Коэффициент пропорциональности h называется постоянной Планка, она является фундаментальной постоянной, ее значение $h=6,626 \cdot 10^{-34}$ Дж·с.

В 1905г. Эйнштейн объяснил особенности явления внешнего фотоэффекта: испускания электронов металлами под действием света. Он высказал положение о том, что свет распространяется в виде дискретных частиц – фотонов, энергия которых связана с длиной волны λ и скоростью света с соотношением:

$$E = h \frac{c}{\lambda}.$$

Эти работы заложили основу квантовой теории. На примере света был показан корпускулярно-волновой дуализм материи. Свет может проявлять свои волновые свойства, например, в явлениях дифракции и интерференции, но может обладать свойствами частиц, например, в процессах испускания и поглощения.

Модель строения атома водорода Бора

Атом водорода содержит всего один электрон и потому является простейшим – в нем присутствует только взаимодействие электрона с ядром. На основе модели Резерфорда и квантовой теории излучения Планка датским физиком Н.Бором в 1913г. была предложена теория строения атома водорода. Она основывается на трех постулатах, не вытекающих из законов классической физики.

Постулат 1. Бор предположил, что движение электрона в атоме ограничено индивидуальной устойчивостью орбиты. В атоме допустимы лишь вполне определенные орбиты, для которых момент количества движения электрона удовлетворяет условию:

$$mVr = n \frac{h}{2\pi},$$

где n – называется главным квантовым числом, которое может принимать целочисленные значения ($n = 1, 2, 3 \dots$).

Состояние электрона с моментом количества движения $mVr = h/2\pi$ характеризуется минимальной энергией электрона в атоме водорода. Такое состояние электрона называется основным, невозбужденным. Соответствующий радиус является радиусом атома водорода и называется боровским радиусом. При движении электрона по орбитам, удаленным от ядра, его энергия больше, чем при движении по первой боровской орбите.

Радиусы орбит квантованы, т.е. произведение mVr для разных орбит может принимать значения, кратные $h/2\pi$. Последнюю величину называют квантом действия. Иными словами, момент количества движения электрона в атоме может быть равен только целому числу квантов действия.

Решая совместно уравнение, выражающее классическое условие устойчивости системы электрон–ядро, учитывающее равенство силы кулоновского притяжения и центростремительной силы, и уравнение устойчивости, предложенное Бором:

$$mVr = n \frac{h}{2\pi},$$

$$\frac{e^2}{r^2} = \frac{mV^2}{r},$$

находим радиус орбиты:

$$r = n^2 \frac{h^2}{4\pi^2 mc^2}.$$

В основном состоянии атома водорода, когда $n=1$, радиус электронной орбиты $r = 0,0528\text{нм}$.

Постулат 2. Двигаясь по одной из разрешенных орбит, электрон не излучает энергии. Этот постулат вводится для преодоления противоречия с классической электродинамикой.

Постулат 3. При переходе электрона с одной орбиты на другую излучается квант света с энергией равной разности энергий электрона на начальной и конечной орбитах: $h\nu = E_m - E_n$.

Для каждого перехода частота излучаемого света ν определяется из уравнения Ридберга:

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

где R_H – постоянная Ридберга.

Достоинства и недостатки модели Бора. Модель объясняет:

- линейчатые спектры излучения атомов – количественно для атома водорода;
- потенциал ионизации атома водорода может быть рассчитан количественно.

Модель не объясняет:

- спектры излучения сложных атомов и их тонкую структуру;
- зависимость потенциала ионизации от заряда ядра;
- природу химической связи.

Длина волны деБройля

ДеБройль в 1924 г. высказал мысль, что дуализм – корпускулярно-волновые свойства присущи не только фотонам, но и любым другим материальным телам. Длина волны деБройля для любого материального тела связана с величиной его импульса:

$$\lambda = h/p.$$

Де Бройль указал также, что волновые свойства электрона в атоме проявляются в том, что длина волны, характеризующая движение электрона, должна укладываться на орбите целое число раз. Энергия электрона на орбите равна:

$$E = \frac{h^2 n^2}{8m a^2}.$$

Идея де Бройля была экспериментально подтверждена в 1927г. Направив пучок электронов, разогнанных до скорости $6 \cdot 10^6$ м/с, на кристалл, Девисон и Джермер получили дифракционную картинку.

Подобно волнам, электроны оказались способны к дифракции. Были сделаны выводы:

- Длина волны электрона в атоме имеет тот же порядок, что и размеры самого атома.
- Движение электрона в атоме можно описать с помощью волнового процесса.

Для экспериментального определения положения электрона в пространстве необходимо использовать свет с малой длиной волны, соизмеримой с размерами электрона, но, в соответствии с уравнением Планка, фотоны коротковолнового излучения обладают большой энергией. При взаимодействии с электроном такие фотоны изменяют его скорость, поэтому такой инструмент для измерения радиуса орбиты не может быть использован. Если использовать свет с большой длиной волны, то тогда становится невозможным определить положение, а значит, и радиус орбиты электрона.

Принцип неопределенности Гейзенберга

Он является следствием дуализма частиц, в том числе электронов. Согласно принципу неопределенности, невозможно одновременно и сколь угодно точно определить импульс и положение (координаты) микрочастицы. Погрешности в определении импульса p и координаты x связаны между собой соотношением:

$$\Delta x \cdot \Delta p \geq \frac{h}{2\pi}.$$

Из соотношения неопределенности следует, что при точном определении координаты частицы исчезает информация об ее импульсе p . Поскольку постоянная Планка очень мала, то ограничения накладываемые принципом неопределенности, существенны только для частиц малых размеров и массы.

Волновая функция

Теория строения атома Бора была не способна объяснить образование химической связи даже для такого простого случая, как молекула водорода. Чтобы обойти эти трудности, Гейзенберг и Шредингер

предложили независимо друг от друга два варианта новой квантовой механики. Оба варианта приводили к положительным результатам.

Метод Шредингера оказался более удобным для расчетов. Современная теория строения атомов и молекул основана на этом методе. В отличие от теории Бора, результаты, полученные квантовой механикой, находятся в полном согласии с экспериментом.

Закон движения микрочастиц в квантовой механике выражается уравнением Шредингера. Уравнение Шредингера (волновое уравнение) является дифференциальным уравнением в частных производных.

Для стационарного состояния, т. е. состояния, не включающего время, уравнение Шредингера имеет вид:

$$-\frac{h^2}{8\pi^2m}\left(\frac{\partial^2\psi}{\partial x^2} + \frac{\partial^2\psi}{\partial y^2} + \frac{\partial^2\psi}{\partial z^2}\right) + U\psi = E\psi$$

Уравнение Шредингера является записью закона сохранения энергии. В нем 1-й член – это кинетическая энергия системы, 2-й член – потенциальная энергия системы, E – полная энергия системы, x, y, z – координаты. Входящая в уравнение переменная величина ψ называется волновой функцией. Волновая функция не имеет ясного физического смысла. Физический смысл имеет ее квадрат: произведение $|\psi(x, y, z)|^2 dx dy dz$ равно вероятности нахождения частицы в объеме $dx dy dz$. Для электронов эту величину принято называть электронной плотностью. Решая уравнение, находят волновую функцию и допустимые значения энергии.

Орбиталь

В силу принципа неопределенности понятие «орбита» неприменимо к движению электрона в атоме. Невозможно охарактеризовать движение электрона в атоме какой-либо определенной траекторией. Для описания распределения электронной плотности в атоме используется понятие орбиталь как область пространства, где электрон находится большую часть времени, примерно 95 %.

Например, для сферически симметричной орбитали основного состояния атома водорода зависимость электронной плотности от расстояния от ядра выглядит так, как это показано на рис. 6.

Как видно из рисунка, максимальная электронная плотность соответствует расстоянию $r_0 = 0,0528$ нм, т. е. боровскому радиусу. Вероятность найти электрон на больших расстояниях резко убывает с расстоянием и при $3r_0$ становится менее 5 %.

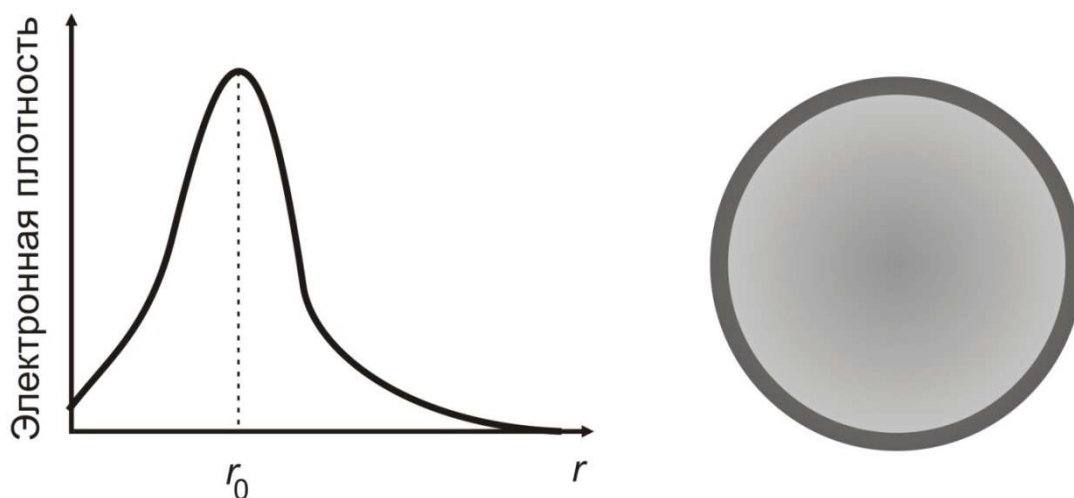


Рис. 6. Электронная плотность и вид сферически симметричной орбитали

Контрольные вопросы

1. Какие факты указали на сложную природу атома?
2. Кто и каким образом опроверг теорию строения атома Томсона?
3. Назовите экспериментальные подтверждения волновой природы электрона. Кто из ученых впервые высказал идею о двойственной природе электрона?
4. В чем заключаются основные преимущества и недостатки теории строения атома водорода по Бору?

Под элементами я понимаю определенные исходные и простые, или полностью несмешанные вещества. Они являются составными частями, из коих слагаются все так называемые полностью смешанные вещества и на какие последние можно разложить.

Роберт Бойль

5. ЭЛЕКТРОННЫЕ КОНФИГУРАЦИИ АТОМОВ И ПЕРИОДИЧЕСКАЯ СИСТЕМА ЭЛЕМЕНТОВ

Квантовые числа

Решение уравнения Шредингера для атома водорода показывает, что в атоме существуют строго определенные орбитали, на которых может находиться электрон. Допустимые состояния описываются набором квантовых чисел. Данный набор является уникальным для каждой отдельной орбитали (электронный паспорт). Квантовые числа могут принимать только вполне определенные значения, каждое из которых отвечает определенному состоянию электрона в атоме. В многоэлектронных атомах электроны распределяются по орбиталям по определенным правилам. Если бы не было правил заполнения уровней, все электроны в атоме находились бы на орбиталях, энергия которой минимальна.

Состояние электрона в атоме характеризуется четырьмя квантовыми числами.

Главное квантовое число n имеет тот же физический смысл, что и в модели атома водорода Бора. Оно показывает, на каком энергетическом уровне находится электрон, т. е. определяет энергию электрона и принимает значения 1, 2, 3, ..., ∞ , а для известных на сегодняшний день атомов – от 1 до 7.

Побочное или орбитальное квантовое число характеризует симметрию (форму) электронного облака (орбитали). Обозначается l , и для каждого уровня с главным квантовым числом n орбитальное квантовое число может принимать значения $l = 0, 1, 2, \dots, n-1$. Число значений орбитального квантового числа показывает число подуровней на данном энергетическом уровне.

Значения орбитального квантового числа принято обозначать буквами. Соответствующие обозначения:

$$s (l=0), p (l=1), d (l=2), f (l=3), g (l=4).$$

Орбитали с различными значениями l характеризуются разной симметрией, как это показано на рис. 7.

Число допустимых значений орбитального квантового числа определяет число орбиталей различной формы. Например, для первого энергетического уровня с $n = 1$ орбитальное квантовое число может принимать единственное значение $l = 0$ – на первом уровне существует только s – орбиталь. На втором уровне с $n = 2$ орбитальное квантовое число может принимать два значения $l = 0, 1$ – на втором уровне существуют только s – и p –орбитали. На третьем уровне с $n = 3$ орбитальное квантовое число может принимать три значения $l = 0, 1, 2$ – существуют s –, p – и d –орбитали. Наконец, на четвертом уровне ($n=4$) – четыре подуровня ($l=0, 1, 2, 3$) или s –, p –, d – и f – орбитали.

Орбитальное квантовое число показывает только какова симметрия электронного облака, но не говорит о том, сколько орбиталей данной симметрии может быть на данном подуровне. Число орбиталей на данном подуровне показывает число значений магнитного квантового числа m . Магнитное квантовое число определяет направление орбитального момента электрона, которое оказывается существенным, если поместить атом во внешнее магнитное поле (рис. 8).

Движение электрона вокруг ядра можно представить как электрический ток, текущий по замкнутому контуру. Ток взаимодействует с внешним магнитным полем и энергия этого взаимодействия зависит от ориентации орбитали относительно вектора напряженности магнитного поля. Энергетический уровень орбиталей атома одинаковой

симметрии, имеющих первоначально одинаковую энергию, во внешнем магнитном поле расщепится на отдельные подуровни. Число этих подуровней будет равно числу орбиталей данной симметрии, имеющих одинаковые значения главного и орбитального квантовых чисел.

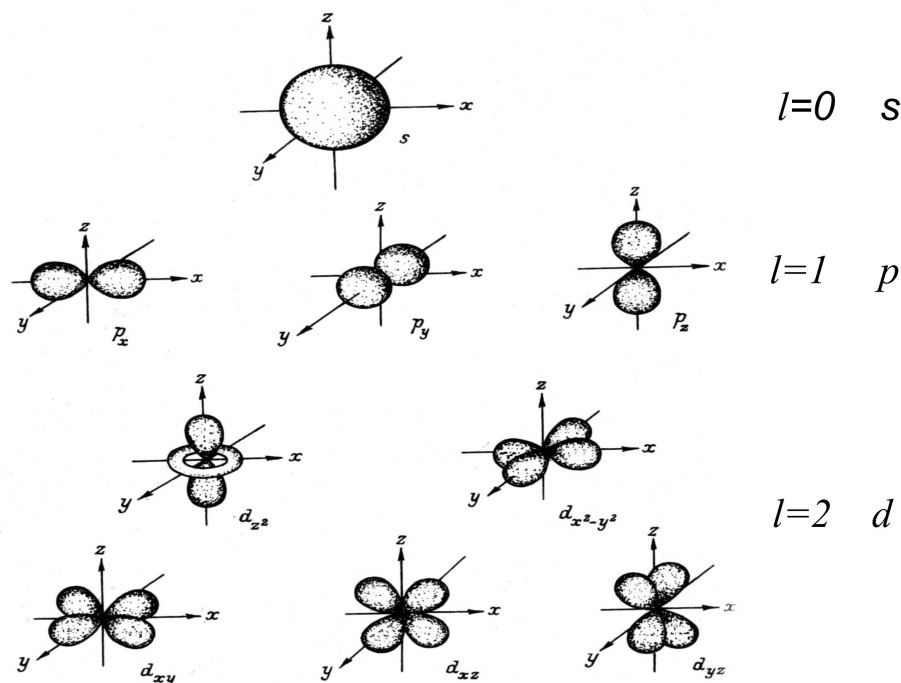


Рис. 7. Симметрия орбиталей в зависимости от значения орбитального квантового числа

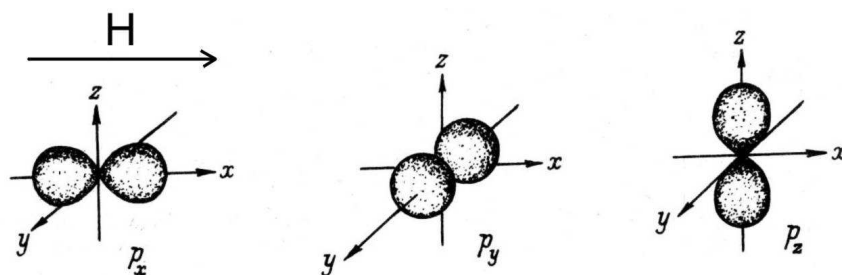


Рис. 8. Взаимодействие электрона на p-орбитали с магнитным полем

Магнитное квантовое число, характеризующее пространственную ориентацию орбиталей, обозначается m и может принимать значения от $-l$ до $+l$, включая 0. Число допустимых значений m соответствует числу возможных орбиталей данной симметрии.

Например:

s ($l = 0$) $m = 0$ (одна орбиталь);

p ($l = 1$) $m = -1, 0, +1$ (три орбитали);

d ($l = 2$) $m = -2, -1, 0, +1, +2$ (пять орбиталей);

f ($l = 3$) $m = -3, -2, -1, 0, +1, +2, +3$ (семь орбиталей).

Наконец, электрон имеет собственный магнитный момент – спин, который может принимать два значения: $-1/2$ и $+1/2$. Спин электрона является четвертым квантовым числом.

Таким образом, состояние электрона в атоме характеризуется значениями четырех квантовых чисел: главного, орбитального, магнитного и спинового.

Электронная структура многоэлектронных атомов

Последовательность заполнения орбиталей электронами в многоэлектронных атомах определяется следующими правилами:

Из всех возможных орбиталей электрон в основном состоянии занимает ту орбиталь, которая соответствует минимальной энергии – это ***условие минимума энергии***.

Запрет Паули. На любой орбитали может находиться не более двух электронов с противоположными спинами. Другими словами, в атоме не может быть двух электронов с одинаковыми наборами квантовых чисел.

Правило Хунда. Суммарный спин электронов, находящихся на орбиталях с одинаковым значением орбитального квантового числа должен быть максимальным. Из этого вытекает, что заполнение орбиталей одного подуровня начинается одиночными электронами с параллельными спинами, и лишь после того, как одиночные электроны займут все орбитали, может происходить заполнение орбиталей парами электронов с противоположными спинами.

Структуру электронных уровней можно изображать в виде электронных формул и в виде квантовых ячеек. При написании электронных формул используют главное и орбитальное квантовые числа, а также индексом указывают число электронов на данном подуровне.

Например, запись $6s$ означает орбиталь, для которой значение главного квантового числа равно 6, а орбитального – 0.

Для примера на рис. 9 приведена схема электронных уровней многоэлектронного атома в виде ячеек, каждая из которых представляет собой орбиталь. На орбитали могут находиться не более двух электронов, имеющих противоположные спины.

Последовательность заполнения уровней определяется энергией орбиталей относительно друг друга. В атоме водорода энергия всех орбиталей с данным значением главного квантового числа одинакова. В многоэлектронных атомах электроны взаимодействуют не только с ядром, но и друг с другом. Внутренние электроны, с меньшим значением главного квантового числа, экранируют ядро и ослабляют его взаимодействие с электронами внешних слоев. Вследствие этого, энергии подуровней с различными значениями орбитального квантового числа отличаются друг от друга, даже если главное квантовое число имеет одно и то же значение. Энергии электронных орбиталей в атоме могут быть изображены в виде схемы (рис. 10). На ней показаны относительные положения энергии орбиталей в многоэлектронных атомах. Обратим внимание на следующие особенности.

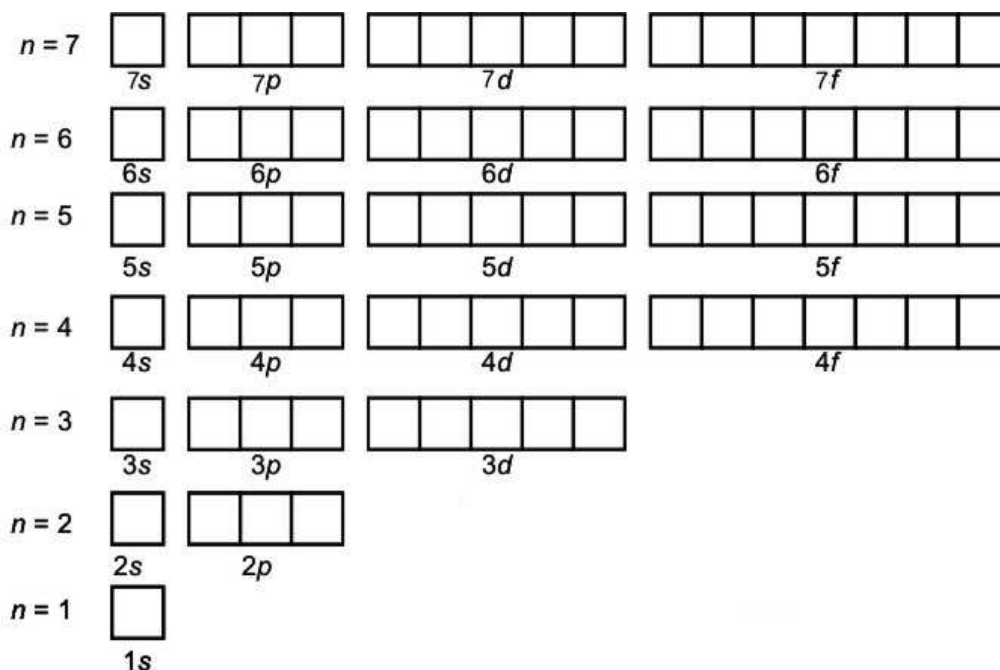


Рис. 9. Электронные уровни в атомах

Энергия $(n-1)d$ -орбиталей меньше, чем энергия np -орбиталей. Это означает, например, что $3d$ -орбитали в атоме будут заполняться электронами раньше, чем $4p$ -орбитали.

Энергия орбиталей $4f$ -подуровня чуть больше, чем энергия орбиталей $5d$ -подуровня. Однако, когда на $5d$ -подуровне оказывается один электрон, их энергия становится больше, чем энергия орбиталей $4f$ -подуровня. Поэтому после появления одного электрона на $5d$ -подуровне, происходит полное заполнение орбиталей $4f$ -подуровня. Аналогичная особенность заполнения орбиталей имеет место и для $5f$ -и $6d$ -подуровней.

Атом каждого химического элемента, имеющего определенное число электронов, характеризуется индивидуальной электронной конфигурацией, которую принято называть электронным паспортом.

Электронную конфигурацию атома можно изобразить аналогично схеме на рис. 9, помещая в каждую ячейку по два электрона. Электрон изображается в виде стрелки, направление которой показывает знак спинового квантового числа.

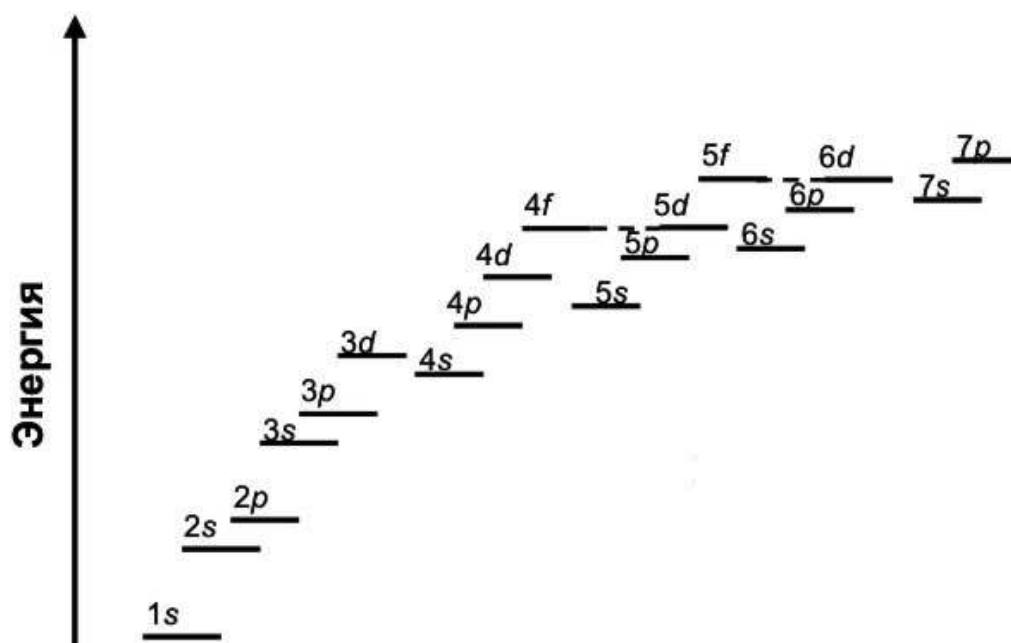


Рис. 10. Относительная энергия орбиталей
в многоэлектронных атомах

На рис. 11 приведена схема строения электронных оболочек атомов. Последовательность заполнения, показанная на данном рисунке, демонстрирует также выполнение запрета Паули и правила Хунда: на каждой орбитали находится не более двух электронов с противоположными спинами. В атоме углерода два электрона занимают две разные 2p-орбитали и их суммарный спин максимален (+1).

Графическое изображение электронной конфигурации наглядно, однако достаточно громоздко. Поэтому обычно используется формульная запись. Например, атом водорода имеет один электрон, этот электрон будет находиться на атомной орбитали с наименьшей энергией с главным квантовым числом $n=1$. Электронная формула может быть записана $1s^1$, где цифра 1 указывает номер электронного уровня или значение главного квантового числа, а s – значение орбитального квантового числа ($l = 0$). Индекс наверху указывает число электронов на подуровне, в данном случае на s -орбитали.

Электронная формула атома He будет $1s^2$. У гелия все возможные состояния для первого уровня исчерпаны.

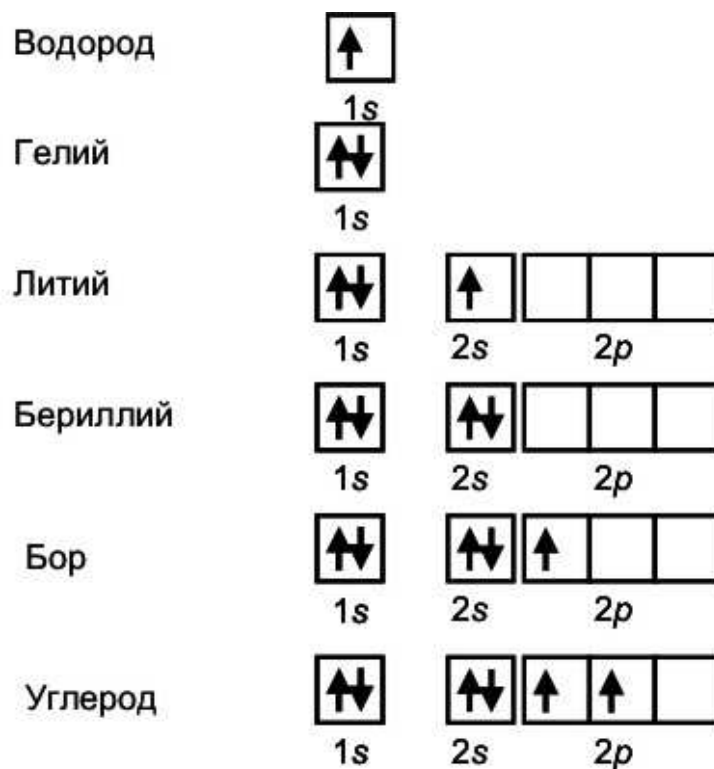


Рис. 11. Электронные конфигурации первых 6 атомов – от водорода до углерода

В атоме лития имеются три электрона, два из которых полностью займут нижнюю $1s$ -орбиталь. Третий электрон будет занимать следующую свободную орбиталь – $2s$. Поэтому электронная конфигурация атома лития может быть записана в виде $1s^2 2s^1$. Аналогично, электронная конфигурация атома бериллия $1s^2 2s^2$. У атома бора начинается заполнение p -подуровня и его электронная конфигурация $1s^2 2s^2 2p^1$. Этот подуровень продолжает заполняться у атома углерода, его электронная конфигурация $1s^2 2s^2 2p^2$. Два электрона на верхнем подуровне в соответствии с правилом Хунда занимают две разные p -орбитали. У атома азота следующий электрон занимает третью свободную p -орбиталь. Это означает, что в атоме азота имеются три неспаренных электрона. Четвертый электрон, который появляется у атома кислорода, занимает одну из p -орбиталей, имея противоположный спин и, таким образом, атом кислорода имеет два неспаренных электрона.

У атома калия электронная конфигурация будет $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^1$. Электронный подуровень $4s$ имеет меньшую энергию, чем $3d$ и поэтому заполняется раньше него. Его заполнение заканчивается у кальция: $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2$. Следующий электрон, который появляется у скандия, начинает заполнение $3d$ -подуровня: $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2 3d^1$. Заполнение $3d$ -орбиталей продолжается до тех пор, пока на них не разместятся 10 электронов – последним элементом, на котором заканчивается их заполнение, является цинк.

Таким образом, у d -элементов в общем случае на внешнем уровне находятся только 2 электрона – конфигурация $4s^2$. Однако это правило иногда нарушается. Например, атомы Cr и Cu имеют по одному $4s$ - электрону и, соответственно их электронные формулы будут таковы:

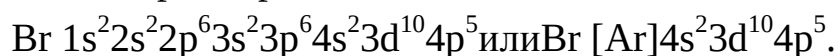
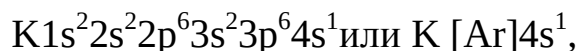


Это связано с устойчивым состоянием наполовину $3d^5$ - и полностью $3d^{10}$ - заполненным подуровнем и общим выигрышем энергии при этом.

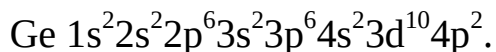
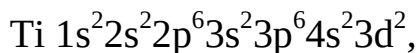
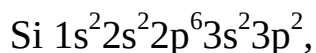
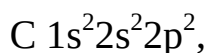
Строение атома и периодическая система элементов

Количество электронов в атоме равно заряду ядра и порядковому номеру элемента в периодической системе элементов. Например, атом алюминия имеет электронную конфигурацию $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^1$, число электронов и заряд ядра равны 13 и его порядковый номер также равен 13.

Все элементы одного периода имеют одно и то же значение главного квантового числа. Каждый период начинается со щелочного металла и заканчивается инертным газом. В пределах периода происходит постепенное заполнение внешнего электронного слоя. Строение внутренних электронных слоев остается таким же, как у атома инертного газа, которым заканчивается предыдущий период. Поэтому электронная конфигурация атомов может быть записана и в таком виде:



В зависимости от числа электронов на внешнем слое электроны делятся на группы. Для всех элементов одной группы число электронов в слое с максимальным квантовым числом (внешнего слоя) одинаково. Например:



В зависимости от того, какой электронный подуровень заполняется у данного элемента, он относится к одному из семейств (s–, p–, d–, f–элементы).

Таким образом, положение элемента в периодической системе и электронная структура соответствующего атома связаны друг с другом взаимно однозначным соответствием.

Периодичность изменения свойств элементов в зависимости от их строения

Многие физические и химические свойства элементов, определяемые электронным строением их атомов, изменяются периодически.

Потенциал ионизации. Поведение атомов в химических реакциях в значительной мере зависит от того, насколько прочно их электрон удерживается на своих орбиталях. Поэтому важной характеристикой является потенциал ионизации.

Потенциал ионизации E_i — это разность потенциалов, которая необходима для отрыва электрона от атома и удаления его в бесконечность. По мере изменения порядкового номера элементов значение потенциала ионизации меняется периодически. Максимальное значение потенциала ионизации наблюдается у инертных газов, минимальное — у щелочных металлов (рис. 12). При движении по группе сверху вниз наблюдается уменьшение потенциала ионизации, что связано с увеличением радиуса атомов.

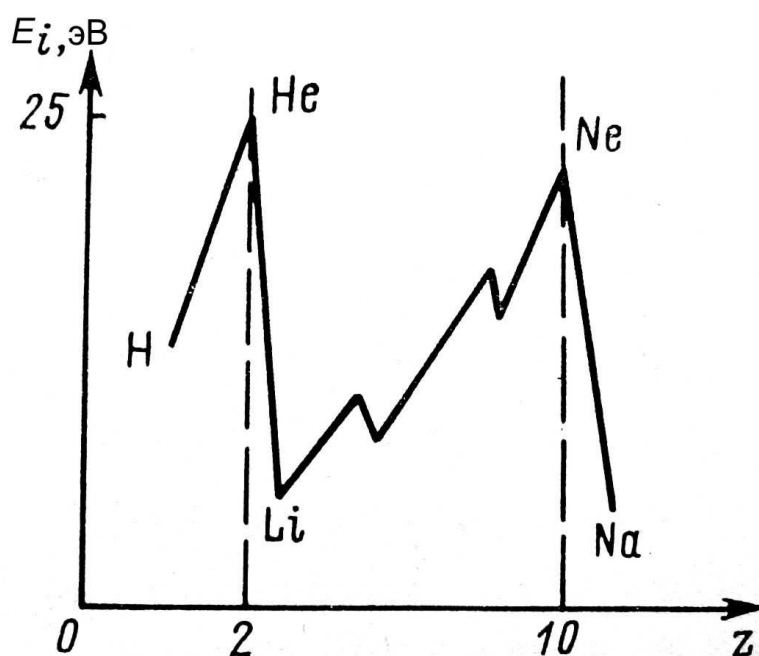


Рис. 12. Схематическая зависимость потенциала ионизации от порядкового номера элемента

Атомные радиусы. Атомы не имеют строго определенных размеров вследствие волновой природы электронов, поэтому определяют условные радиусы атомов, связанных друг с другом химической связью в кристаллах. Атомные радиусы химических элементов изменяются периодически. Они уменьшаются при движении по периоду от щелочных металлов до галогенов. Это объясняется тем, что сила притяжения электронов одного и того же слоя с ростом заряда ядра увеличивается. Например, для Na $r = 0,18$ нм, для Mg $r = 0,16$ нм, а для Cl $r = 0,073$ нм. Таким образом, в пределах одного уровня атомные радиусы, как правило, уменьшаются. Это объясняется тем, что сила притяжения электронов к ядру с возрастанием заряда ядра атома увеличивается. Атомные радиусы в группах увеличиваются сверху вниз. Атомный радиус следующего щелочного металла становится больше радиуса атома предыдущего щелочного металла. Например: атом натрия имеет $r = 0,18$ нм, радиус атома калия вновь увеличивается и становится равным $r = 0,22$ нм. Подобная закономерность хорошо наблюдается у щелочных и щелочноземельных металлов, а также у галогенов. Однако, в III-й группе атомный радиус галлия $r = 0,122$ нм, меньше радиуса атома алюминия $r = 0,143$ нм, потому, что между 4s-элементом Ca и 4p-элементом Ga находятся 10 d-элементов. Кроме всего сказанного, на закономерное изменение атомных радиусов в группах влияет лантаноидное и актиноидное сжатие.

Сродство к электрону. Электроны в атомах удерживаются в поле ядра. Это поле притягивает также и свободный электрон, если он окажется вблизи атома. Сродством к электрону E_a называется энергия, которая выделяется в результате присоединения электрона к атому, молекуле или радикалу. Значения сродства к электрону для некоторых атомов приведены в табл. 8.

Как видно из таблицы, в периодах, слева направо сродство к электрону возрастает. В группах, сверху вниз, сродство к электрону, как правило, уменьшается.

Таблица 8

Сродство к электрону некоторых элементов

Атом	E_a , эВ	Атом	E_a , эВ	Атом	E_a , эВ	Атом	E_a , эВ
H	0,75	C	1,27	Na	0,34	S	2,08
He	–0,22	N	–0,21	Mg	–0,22	Cl	3,61
Li	0,59	O	1,47	Al	0,50	Br	3,37
Be	–0,38	F	3,45	Si	1,84	I	3,08
B	0,30	Ne	–0,22	P	0,80		

Галогены отличаются самым высоким сродством к электрону, так как в результате присоединения одного электрона к нейтральному атому они приобретают заполненную конфигурацию инертного газа. Щелочные металлы характеризуются самым низким сродством к электрону. Величина сродства к электрону у атомов инертных газов отрицательна, так как этот электрон помещается на слой со следующим главным квантовым числом.

Электроотрицательность. Электроотрицательность вводится, как мера способности атома притягивать или отдавать электроны. Мерой способности атома отдавать электроны является потенциал ионизации, а принимать электроны – сродство к электрону. Соответственно, в качестве электроотрицательности рассматривается полусумма энергий ионизации и сродства к электрону, которая называется электроотрицательностью по Малликену:

$$\chi = (E_i + E_a)/2.$$

В настоящее время используются относительные шкалы электроотрицательности, например, шкала Полинга.

Атом фтора обладает самой большой электроотрицательностью, которую Полинг принял равной 4. Значения электроотрицательности некоторых элементов приведены в табл. 9.

В периодической системе наиболее электроотрицательные элементы расположены в правой верхней части, наименее электроотрицательные – в нижней левой части. Электроотрицательность элементов возрастает при движении по периоду слева направо, по группе –

снизу вверх. Наиболее электроотрицательные элементы относятся к неметаллам, наименее – к металлам.

Таблица 9

Электроотрицательность некоторых элементов

$\text{Li}\chi = 0,98$	$\text{C}\chi = 2,50$	$\text{N}\chi = 3,07$	$\text{O}\chi = 3,50$	$\text{F}\chi = 4,00$
$\text{Na}\chi = 0,93$			$\text{S}\chi = 2,60$	$\text{Cl}\chi = 3,00$
$\text{K}\chi = 0,91$				$\text{Br}\chi = 2,80$
$\text{Rb}\chi = 0,89$				$\text{I}\chi = 2,60$

Периодический закон. Анализируя изменение свойств химических элементов и их соединений, Д. И. Менделеев сформулировал периодический закон:

Свойства химических элементов, а потому и свойства образуемых ими простых и сложных тел находятся в периодической зависимости от их атомного веса. Эта формулировка не совсем соответствует современным представлениям о строении атомов. Поскольку число электронов в атоме равно порядковому номеру элемента и заряду ядра, то в современной формулировке периодического закона говорится о *периодической зависимости свойств от заряда ядра или его порядкового номера.*

Контрольные вопросы

1. В чем различие строения и свойств элементов главных и побочных подгрупп?
2. Укажите связь между строением атома и положением элемента в таблице Д. И. Менделеева.
3. Какие основные причины определяют величину потенциала ионизации. Почему в пределах периода слева направо она изменяется немонотонно?
4. Какие типы графического изображения периодического закона Вам известны?
5. Назовите физический смысл каждого из четырех квантовых чисел.

Так же как есть шесть видов металлов, есть – я доказал это достоверными экспериментами, шесть видов полуметаллов.

Георг Брандт

6. ХИМИЧЕСКАЯ СВЯЗЬ

Химическая связь образуется путем перекрывания электронных облаков взаимодействующих атомов, в результате которого понижается энергия электронно-ядерной системы. Химическая связь характеризуется длиной и энергией (рис. 13). Длину связи принято характеризовать расстоянием между ядрами. Энергия связи – энергия, необходимая для разделения двух атомов на отдельные атомы (удаление атомов на бесконечное расстояние).

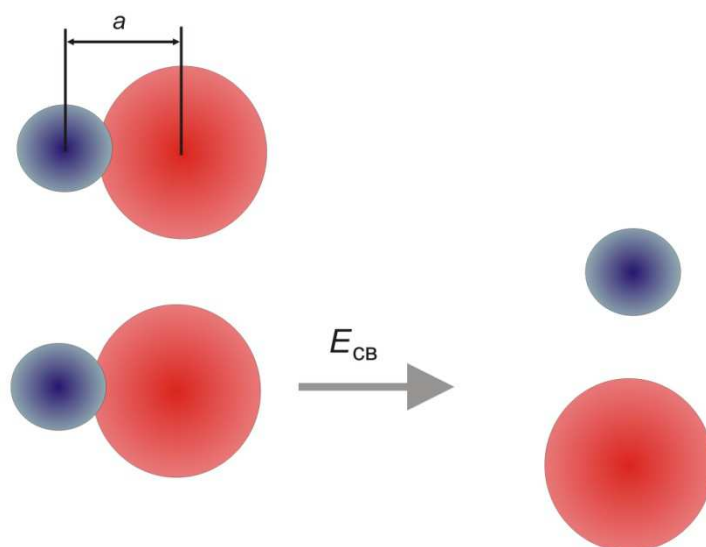


Рис. 13. Длина и энергия связи

Ковалентная связь

В 1916 г. Коссель и Льюис объяснили образование химической связи стремлением атомов отдать, получить или разделить с другими атомами электрон, для того чтобы приобрести устойчивую электронную оболочку благородных газов. Химическая связь осуществля-

ется путем обобществления одной или нескольких электронных пар. Такая пара электронов называется поделенной и соответствует одинарной связи. Двойная или тройная связи осуществляются двумя или тремя поделёнными парами электронов.

Если атомы одинаковы, связь называется неполярной или гомеополярной ковалентной связью, а соответствующие соединения неполярными или гомеополярными. Например: H_2 , Cl_2 и т. д.

Если атомы разные, то электронная плотность смещена в сторону атома с большим значением электроотрицательности. Такая связь называется ковалентной полярной. Например: HCl , CO , NH_3 и т.д.

Ковалентная полярная связь

Вследствие смещения пары электронов от одного ядра к другому, средняя плотность отрицательного заряда у одного из атомов будет больше, чем у другого. Поэтому один из атомов приобретает избыточный положительный заряд. Эти заряды называют эффективными зарядами атомов в молекуле. Эффективный заряд – характеристика степени ионности связи. Его обычно выражают в единицах заряда электрона. Например: эффективный заряд хлора в HCl равен $-0,17$, фтора в HF равен $-0,9$.

Количественной мерой полярности химической связи является электрический момент диполя (дипольный момент). Электрическим моментом диполя связи M называется произведение эффективного заряда q на длину связи l :

$$M=ql,$$

или, точнее, на расстояние между центрами положительного и отрицательного зарядов. Чем более полярна химическая связь, тем больше M . Следует различать понятия полярность связи и полярность молекулы. Например, в молекуле CO_2 химическая связь между атомами углерода и кислорода является ковалентной полярной, но молекула CO_2 является неполярной из-за линейного строения, так как суммарный дипольный момент молекулы равен нулю.

Ионная связь

Крайним случаем полярной ковалентной связи является ионная связь, когда электронная пара практически нацело смещена в сторону атома с большей электроотрицательностью.

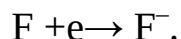
Например, ионная связь образуется между атомом элемента, наиболее легко отдающего электрон Cs, и атомом элемента, наиболее легко принимающего электрон F.

Атом Cs может приобрести устойчивую электронную конфигурацию (оболочку) инертного газа Xe, отдав один электрон:



Такая частица (ион) оказывается заряженной положительно, так как число протонов на единицу больше, чем число электронов.

Атом F, присоединив один электрон от атома Cs, приобретает заполненную внешнюю оболочку из восьми электронов, такую же, как у инертного газа Ne, и отрицательный заряд:



Между положительно заряженным ионом Cs^+ и отрицательно заряженным ионом F^- возникает сила электростатического притяжения. Множество ионов цезия и фтора образуют кристалл, построенный из ионов, связь между которыми называется ионной.

Экспериментальные исследования показали, что изолированные атомарные частицы с целочисленными зарядами (ионы) не образуются при химическом взаимодействии атомов. Таким образом, ионная связь является результатом поляризации ковалентной химической связи, т. е. частным ее случаем.

Для описания химических связей используют два основных метода – метод валентных связей и метод молекулярных орбиталей.

Метод валентных связей

Согласно методу валентных связей, образование связей происходит по обменному механизму, когда в образовании электронной пары от каждого атома участвует по одному электрону.

В 1927 г Гейтлер и Лондон провели квантово-механический расчет взаимодействия атомов водорода. Они вывели зависимость потенциальной энергии системы E от расстояния между ядрами r . Эта зависимость для сближения двух атомов, электроны которых имеют противоположные (антипараллельные) спины приведена на рис. 14. Электроны притягиваются одновременно двумя протонами, поэтому потенциальная энергия уменьшается.

При некотором расстоянии между ядрами, равном r_0 , энергия системы минимальна и соответствует энергии связи, т. е. энергии образования молекулы водорода. При меньших расстояниях, силы отталкивания между электронами, а также между одинаково заряженными ядрами превышают силы притяжения. При сближении атомов с параллельными спинами наблюдается только их отталкивание и энергия системы возрастает.

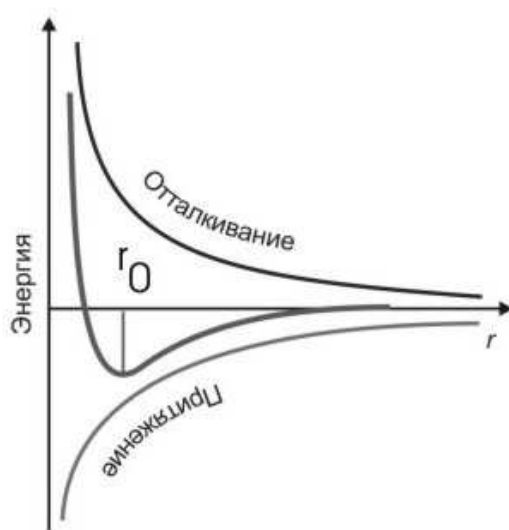


Рис. 14. Зависимость потенциальной энергии двух атомов с электронами с антипараллельными спинами от расстояния между атомами

Расчеты показали, что в системе с антипараллельными спинами электронная плотность максимальна в области, лежащей между ядрами. Это происходит вследствие перекрывания электронных орбиталей взаимодействующих атомов при их сближении. Атомные орбитали разной симметрии могут перекрываться двумя способами (рис. 15).

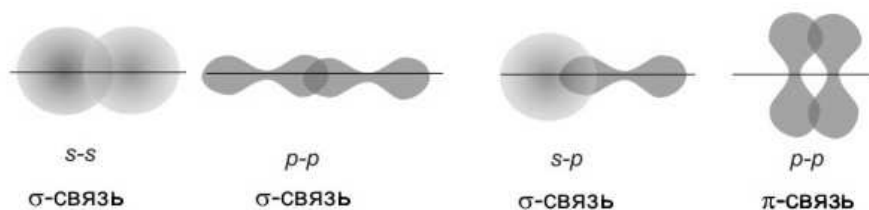


Рис. 15. Перекрывание атомных орбиталей

При перекрывании двух орбиталей образуются области пространства, в которых электронная плотность повышена вследствие того, что в них могут находиться оба электрона, принадлежавшие разным атомам. Если область максимального перекрывания атомных орбиталей лежит на оси, соединяющей ядра атомов, то в этом случае говорят об образовании σ -связи. Если же область расположена не на оси, а симметрично относительно нее, в этом случае связь называют π -связью.

При образовании гомеоплярной связи область перекрывания атомных орбиталей расположена посередине между взаимодействующими атомами. При образовании полярной связи максимум электронной плотности смещен в сторону атома с большей электроотрицательностью. Полярность связи, которая может меняться от 0 для ковалентной связи до 1 для чисто ионной связи, является одной из характеристик ковалентной связи.

Ковалентные связи характеризуются направленностью – ковалентная связь направлена в сторону максимального перекрывания электронных облаков взаимодействующих атомов.

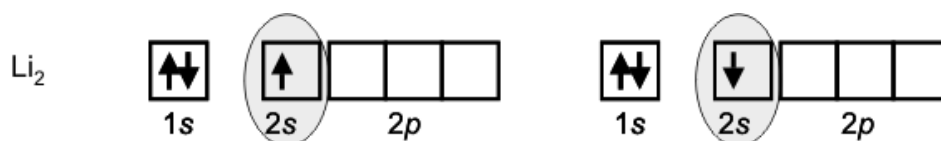
Ковалентные связи насыщены в том смысле, что общая электронная пара связывает только два взаимодействующих атома и не оказывает существенного влияния на образование других связей теми же атомами.

Валентность в методе валентных связей – одно из важнейших понятий. Валентность атома элемента определяется как число неспаренных электронов, принимающих участие в образовании химических связей.

Например, у каждого атома водорода имеется по одному неспаренному электрону ($1s^1$). В образовании связи в молекуле H_2 от каждого атома принимает участие по одному электрону. Поэтому валентность водорода равна 1.

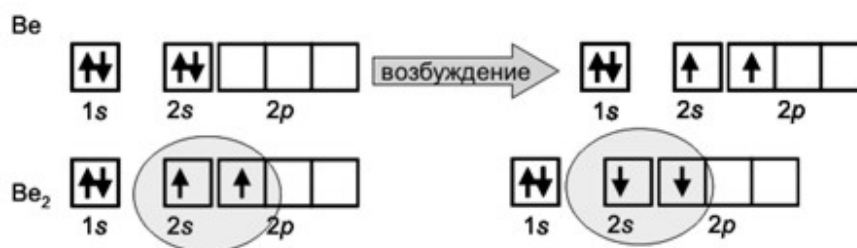
У He ($1s^2$) нет неспаренных электронов, поэтому химических соединений, согласно методу валентных связей, гелий не образует.

В молекуле Li_2 и Na_2 связь образуется за счет $2s$ - и $3s$ -электронов, соответственно. Например, для Li_2 :



образуется единственная общая электронная пара и валентность лития в молекуле Li_2 равна 1. Это справедливо для всех щелочных металлов, имеющих на внешнем электронном слое один электрон.

Валентность атомов элементов II-й группы, главной подгруппы, в основном невозбужденном состоянии равна нулю. Образование химической связи в молекуле Be_2 можно представить следующим образом. При возбуждении атома бериллия один из $2s$ -электронов переходит на следующий свободный $2p$ -подуровень:



В результате атом бериллия в возбужденном состоянии имеет два неспаренных электрона и способен образовывать две связи – в молекуле Be_2 , согласно методу валентных связей, бериллий двухвалентен. Следует отметить, что переход электрона с одного подуровня на другой в пределах одного уровня (одного значения главного кван-

тового числа) требует незначительной затраты энергии, которая с избытком компенсируется в результате образования связи.

Аналогично предыдущему, атом бора в возбужденном состоянии будет проявлять валентность, равную 3.

Атом углерода в невозбужденном состоянии имеет два неспаренных электрона и проявляет валентность, равную 2. В возбужденном состоянии один из $2s$ -электронов переходит на свободный $2p$ -подуровень. В результате в возбужденном состоянии атом углерода имеет четыре неспаренных электрона, и его валентность равна 4.

Начиная с азота, валентность атомов элементов второго периода уменьшается, так как уменьшается число неспаренных электронов. Валентность азота становится равной 3, у кислорода – 2, у фтора – 1.

Таким образом, максимальная валентность атомов элементов 2-го периода по обменному механизму равна 4.

У атомов элементов третьего периода на третьем энергетическом уровне имеются пять свободных d -орбиталей, на которые при возбуждении атома могут переходить электроны с s - и p -орбиталей. Например, сера является аналогом кислорода и в основном состоянии проявляет валентность 2. В возбужденном состоянии два электрона с $3s$ - и $3p$ -подуровней могут перейти на $3d$ -подуровень, число неспаренных электронов достигает 6 и сера может быть шестивалентной. Аналогичными валентными возможностями обладают атомы последующих периодов. Таким образом, с точки зрения метода валентных связей атомы элементов второго периода обладают особенностями по сравнению с атомами-аналогами элементов из последующих периодов периодической системы. Согласно этому методу, валентность атома определяется числом неспаренных электронов в нормальном и возбужденном состояниях.

В соответствии с методом валентных связей, ковалентная связь обладает свойством насыщаемости: если в атоме имеется некоторое

количество неспаренных электронов в основном или возбужденном состояниях, то все эти электроны участвуют в образовании связи. Насыщаемость ковалентной связи определяет стехиометрию соединений, т. е. вполне определенное соотношение атомов в молекуле. Например, присоединение третьего атома водорода к молекуле водорода (т. е. образование молекулы H_3) энергетически невыгодно: появится третий спин, параллельный одному из участвующих в образовании электронной пары, это приведет к отталкиванию между атомами. Атом азота имеет 3 неспаренных электрона, а водород – 1. Принцип насыщаемости означает, что устойчивым соединением будет NH_3 , в котором все неспаренные электроны азота и водорода участвуют в образовании химических связей.

Атом углерода в возбужденном состоянии имеет 4 неспаренных электрона, поэтому устойчивым соединением его с водородом будет CH_4 .

Метод молекулярных орбиталей

В данном методе описания химической связи молекула рассматривается как единое целое – все электроны являются общими для всех атомов и находятся на молекулярных орбиталях (МО) подобно тому, как в атоме электроны находятся на атомных орбиталях. Возможные состояния электронов в молекуле квантуются подобно тому, как это имеет место в атоме – квантовые числа определяют число разрешенных МО, последовательность их заполнения и число электронов, которые могут быть размещены на них.

МО могут быть связывающими, разрыхляющими и несвязывающими (рис. 16).

Связывающая МО характеризуется распределением электронной плотности между двумя атомами, так что образуется общая орбиталь, подобно тому, как это описывается в методе валентных связей. В разрыхляющей МО электронная плотность минимальна в простран-

стве между атомами – атомные орбитали отталкиваются друг от друга. В несвязывающей орбитали молекулярная орбиталь представляет собой невзаимодействующие друг с другом атомные орбитали.

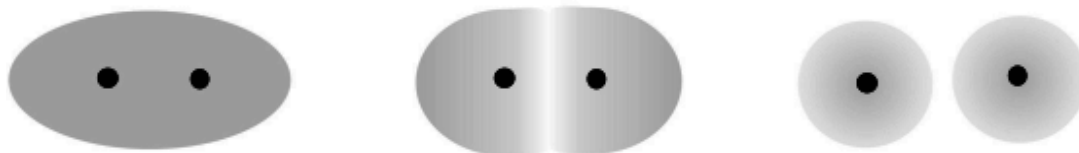


Рис. 16. Связывающая, разрыхляющая и несвязывающая МО

Молекулярные орбитали образуются из близких по энергии и по симметрии атомных орбиталей путем сложения или вычитания волновых функций атомных орбиталей. Образующаяся молекулярная орбиталь характеризуется набором квантовых чисел. Заполнение молекулярных орбиталей электронами происходит по тем же правилам, что и заполнение орбиталей в атоме.

Общее число молекулярных орбиталей равно сумме атомных орбиталей реагирующих атомов: из двух перекрывающихся атомных орбиталей образуются две молекулярных орбитали – связывающая и разрыхляющая – расщепление орбиталей. Энергия связывающей орбитали меньше, чем энергия атомной орбитали, энергия разрыхляющей – больше. Рассмотрим образование МО на примере молекулы водорода (рис. 17). Из двух атомных $1s$ -орбиталей образуются две МО: связывающая орбиталь 1σ и разрыхляющая $1\sigma^*$. Как и для атомных орбиталей данная запись означает значения главного и орбитального квантовых чисел.

Разность энергий между АО и МО больше для разрыхляющей орбитали, чем для связывающей. Сначала происходит заселение орбитали с меньшей энергией, т. е. связывающей МО. Так как каждый атом водорода имеет по одному электрону, в соответствии с правилами заполнения орбиталей оба электрона с противоположными спинами занимают нижнюю орбиталь. Энергия системы при этом понижа-

ется, т. е. два атома водорода оказываются связанными химической связью.

В молекуле He_2 имеются четыре электрона и две орбитали (рис. 18).

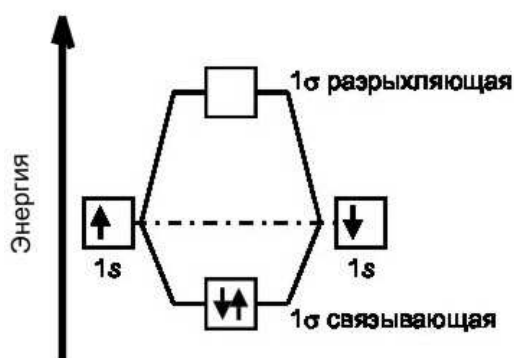


Рис. 17. Молекула водорода

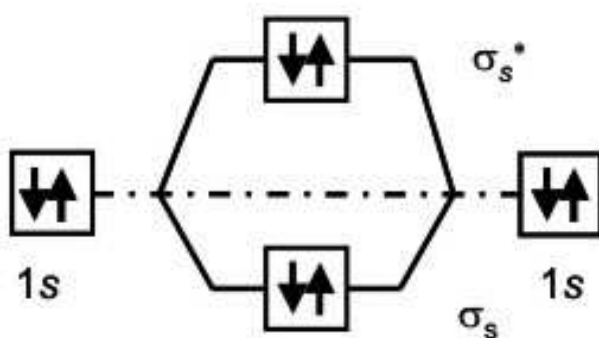


Рис. 18. Молекула He_2

Все МО в молекуле He_2 оказываются заполненными электронами. Так как разность энергий между АО и связывающей МО меньше, чем разность между разрыхляющей МО и АО, то в сумме при образовании молекулы He_2 происходит повышение энергии системы, т. е. молекула будет неустойчивой. Обратим внимание, что если мы удалим один электрон из молекулы He_2 и получим молекулярный ион He_2^+ , то такой ион будет устойчивым, так как число электронов на связывающей орбитали (2) будет больше, чем на разрыхляющей (1).

Аналогичным образом, можно описать структуру молекулы Li_2 (рис. 19). Внутренние электроны на $1s$ -орбиталях не перекрываются друг с другом и образуют несвязывающие орбитали. Их энергия при образовании молекулы не изменяется, и на рисунке они не показаны. Из атомных орбиталей второго слоя – $2s$ - и $2p$ -орбиталей, образуется набор МО, показанный на рисунке. Из двух $2s$ -орбиталей образуется пара 2σ МО – связывающая и разрыхляющая МО.

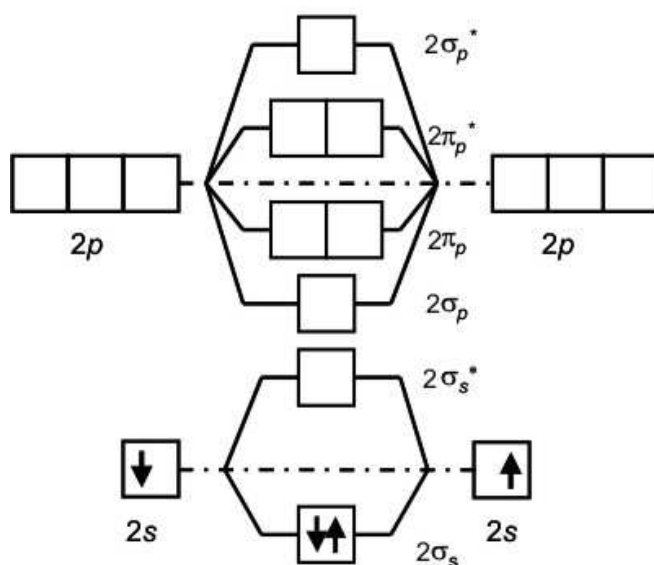


Рис. 19. Молекула Li_2

Из трех $2p$ -орбиталей каждого атома образуются шесть МО. Две из них имеют орбитальное квантовое число σ , одна из них является связывающей, вторая – разрыхляющей. Еще четыре имеют орбитальное число π . Две орбитали являются связывающими, а две другие – разрыхляющими. Два электрона двух атомов лития занимают орбиталь с самой низкой энергией – $2\sigma_s$, все остальные МО свободны.

Валентность в методе МО можно определить как половину от разности числа электронов на связывающих орбиталях и числа электронов на разрыхляющих орбиталях. Так, например, в молекулах H_2 и Li_2 валентность водорода и лития равны единице, в молекуле He_2 – нулю. В общем случае, метод МО приводит к несколько разным объ-

яснениям валентного состояния атомов по сравнению с методом валентных связей. Рассмотрим это на примере молекулы кислорода O_2 . Электронная конфигурация атома кислорода $1s^2 2s^2 2p^4$. Атом кислорода имеет два неспаренных электрона и, согласно методу валентных связей, является двухвалентным. В молекуле O_2 связь между атомами кислорода осуществляется за счет образования двух общих электронных пар, принадлежащих поровну каждому из атомов кислорода (гомеополярная связь).

Описание электронного строения молекулы O_2 в методе МО выглядит иначе. Схема образования МО и их заполнение электронами приведены на рис. 20.

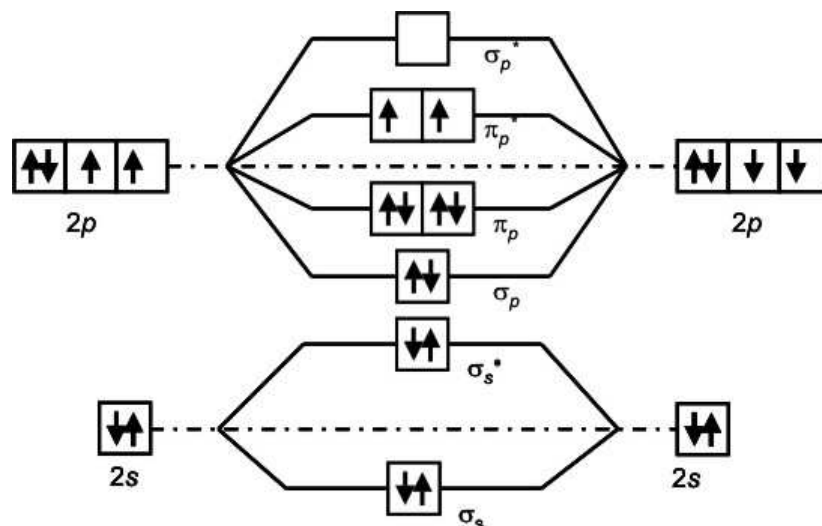


Рис. 20. Электронная структура молекулы кислорода

Набор возможных молекулярных орбиталей в молекуле кислорода такой же, как у лития (рис. 19), так как эти элементы находятся в одном периоде периодической системы. В случае кислорода на этих 8 орбиталях нужно разместить 12 электронов. Начиная заполнение с нижних орбиталей, получаем 5 полностью заполненных орбиталей, 4 из которых являются связывающими, а одна – разрыхляющая. Оставшиеся два электрона должны занимать разрыхляющие $2p$ -орбитали. Согласно правилу Хунда, они должны занимать две разные орбитали, чтобы суммарный спин был максимальным. Таким образом, согласно

методу МО, в молекуле кислорода валентность атомов кислорода равна $(8 - 4)/2 = 2$, как и в методе валентных связей. Однако, в ней имеются два неспаренных электрона.

Наличие неспаренных электронов (суммарный магнитный момент электронов не равен нулю) обнаруживается экспериментально измерением магнитной восприимчивости – молекула кислорода парамагнитна. В методе валентных связей данный факт объяснения не имеет. Таким образом, метод МО, хотя и более сложен, но дает более правильное описание структуры молекул.

В заключение описания метода МО рассмотрим еще один пример двухатомной молекулы, описание которой данным методом более правильное, чем методом валентных связей. Это молекула угарного газа – оксида углерода (II). Схема образования МО оксида углерода (II) из АО углерода и кислорода показана на рис. 21.

Согласно методу валентных связей, атом кислорода имеет два неспаренных электрона. Атом углерода в невозбужденном состоянии также имеет два неспаренных электрона. При взаимодействии атомов углерода и кислорода неспаренные электроны образуют две пары, смещенные в сторону более электроотрицательного атома – кислорода. Соответственно, валентность углерода и кислорода в оксиде углерода (II) равна двум. В следующем разделе строение молекулы СО с точки зрения метода валентных связей мы обсудим более подробно. Рассмотрим теперь описание молекулы угарного газа методом МО. Прежде всего, обратим внимание, что энергия соответствующих атомных орбиталей кислорода меньше, чем энергия атомных орбиталей углерода, так как сила притяжения электронов к ядру атома кислорода больше, чем к ядру атома углерода.

Набор молекулярных орбиталей в молекуле СО такой же, как у молекулы O_2 . Согласно методу МО, на этих орбиталях нужно разместить все электроны второго (валентного) уровня атомных орбиталей обоих атомов. Заполнение электронами МО происходит по той же

схеме – снизу вверх, соблюдая запрет Паули и правило Хунда. 10 валентных электронов, имеющиеся у двух атомов, займут пять нижних орбиталей. Валентность углерода и кислорода в молекуле СО равна $(8 - 2)/2 = 3$.

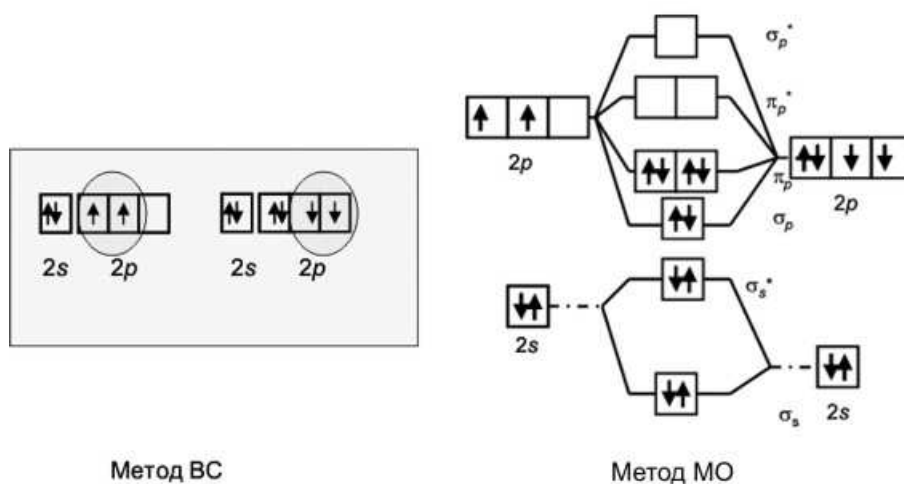


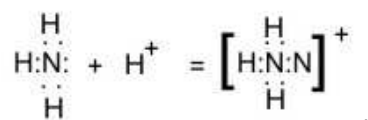
Рис. 21. Строение молекулы СО согласно методам валентных связей и молекулярных орбиталей

Таким образом, согласно методу МО, молекула СО должна быть достаточно прочной, так как атомы в ней трехвалентны.

Донорно–акцепторный механизм образования ковалентной связи

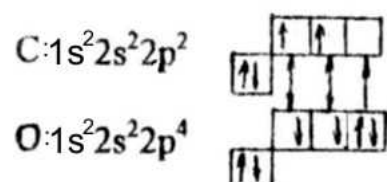
Некоторые атомы образуют больше связей, чем число неспаренных электронов, которые они имеют. Так бывает, когда один из атомов (донор) имеет неподеленную электронную пару (пару электронов, принадлежащую данному атому и не участвующую в образовании химической связи). Если другой атом (акцептор) имеет подходящую по энергии пустую орбиталь, то возможно химическое взаимодействие между донором и акцептором, в результате которого электронная пара донора становится общей для пары атомов. Между ними образуется дополнительная химическая связь по донорно–акцепторному механизму.

Пример. Образование иона аммония из молекулы аммиака и иона водорода (протона):



В молекуле аммиака атом азота связан тремя ковалентными связями с тремя атомами водорода. При этом у атома азота остается неподеленная пара электронов, не участвующая в образовании химических связей в молекуле аммиака – атом азота может играть роль донора. Ион водорода имеет свободную орбиталь и может выступать в роли акцептора. За счет обобществления неподеленной пары электронов азота образуется дополнительная химическая связь и возникает ион аммония. В ионе аммония все атомы водорода равноценны в том смысле, что они связаны с атомом азота одинаковыми связями.

Концепция донорно-акцепторного механизма образования ковалентной связи позволяет объяснить, например, трехвалентность атомов в молекуле CO:

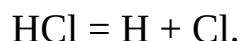


Как видно из схемы, в молекуле CO кроме двух связей, образующихся по обменному механизму, возникает третья связь по донорно-акцепторному механизму. В данном случае атом кислорода является донором, а атом углерода – акцептором.

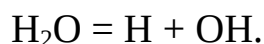
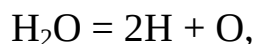
Многоатомные молекулы

Основные характеристики отдельных связей (длина, энергия, кратность, полярность (эффективный заряд)) сохраняют свое значение в многоатомных молекулах, хотя и с некоторыми особенностями. Например, в случае молекулы HCl энергия связи может быть опреде-

лена однозначным образом. Это энергия, которая необходима для осуществления химической реакции:



Для многоатомной молекулы, например, для H_2O , можно записать два процесса:



Очевидно, что энергия отрыва первого атома водорода от молекулы воды не равна энергии, которую нужно затратить на отрыв атома водорода от молекулы гидроксила. Насколько велика может быть эта разница в значениях энергии, рассмотрим количественно на примере молекулы метана. Для того чтобы разорвать все четыре C-H связи в моле метана, т. е. для осуществления реакции



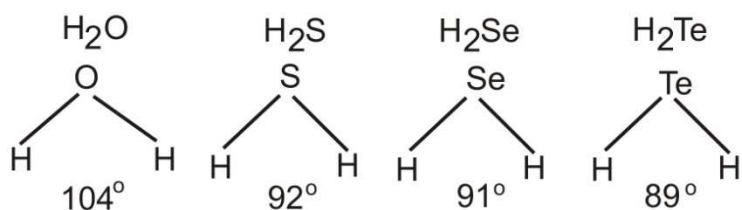
необходимо затратить 1657 кДж энергии на 1 моль метана. Это значение соответствует энергии разрыва четырех C-H связей в моле метана. Можно этот процесс осуществить ступенчато, отрывая на каждой ступени по одному атому водорода от молекулы метана:



Среднее значение энергии связи C-H равно $D_{\text{ср}} = 1657/4 = 414 \text{ кДж/моль}$. Мы видим, что разброс значений составляет более 20 %. Поэтому значение энергии связи в многоатомных молекулах является приближенным.

Углы между связями в молекуле называют валентными углами. Валентные углы определяют пространственное строение молекулы. В многоатомных молекулах валентные углы принимают определенное значение, обусловленное геометрией взаимодействующих орбиталей.

Например, в молекуле воды следует ожидать значения валентного угла, близкого к 90° (рис. 22). На самом деле, значения валентных углов для соединений элементов VI-й группы, главной подгруппы с водородом составляют:



Можно сделать вывод, что угол уменьшается с уменьшением полярности связи R–H, где R – элемент VI-й группы – халькоген.

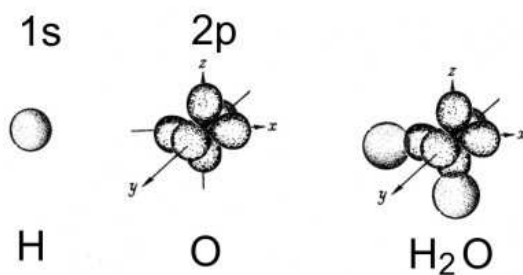


Рис. 22. Геометрия молекулы воды

Направленность ковалентной связи. Гибридизация

Атом бора в основном состоянии имеет электронную структуру $1s^2 2s^2 2p^1$, т. е. имеет один неспаренный электрон. В возбужденном состоянии атом бора имеет три неспаренных электрона – его электронная структура $1s^2 2s^1 2p^2$. Известны соединения B_2O_3 , BF_3 и т. п., в которых бор образует три связи. Как показывает эксперимент, все три связи в этих соединениях равноценны. Причиной этого является гибридизация атомных орбиталей. Если энергии орбиталей не слишком отличаются друг от друга, то возможно смешивание их волновых функций для образования равноценных гибридных орбиталей.

Различают несколько основных типов гибридизации, каждому из которых соответствуют определенные структура и расположение в

пространстве гибридных орбиталей. Покажем это на примере атома углерода (рис. 23).

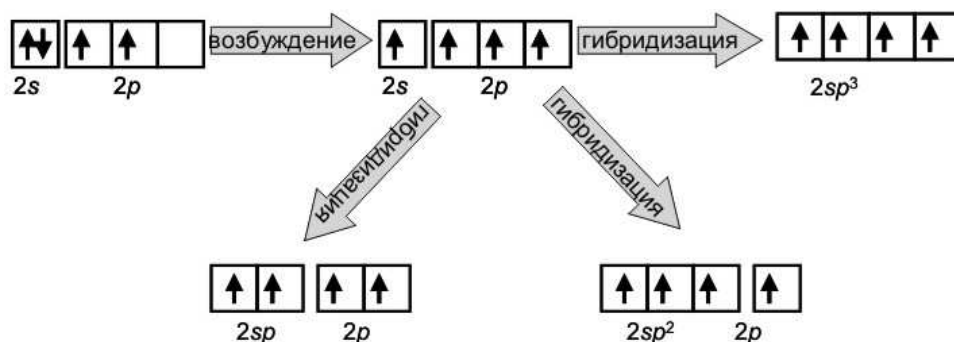


Рис. 23. Схема гибридизации атомных орбиталей углерода

sp -гибридизация. Возникает в результате смешивания волновых функций одного s -электрона и одного p -электрона. Например, в атоме Be при возбуждении образуются две sp -гибридные орбитали. Обе орбитали в пространстве находятся на одной прямой. Гибридные орбитали вытянуты в направлении образования химической связи. Так они обеспечивают лучшее перекрывание электронных облаков и расположение молекулы в пространстве. Например, молекула $BeCl_2$ имеет линейную структуру, угол между связями 180° (рис. 24).

sp^2 -гибридизация. Возникает в результате смешивания волновых функций одного s -электрона и двух p -электронов. В атоме B при возбуждении образуются три sp^2 -гибридные орбитали. В молекулах BCl_3 и B_2O_3 гибридные орбитали располагаются в одной плоскости, образуя угол между связями 120° (рис. 24).

sp^3 -гибридизация. Возникает в результате смешивания волновых функций одного s -электрона и трех p -электронов. Например, в молекуле CH_4 при возбуждении атома углерода образуются четыре sp^3 -гибридные орбитали. Они направлены от центра к вершинам тетраэдра, образуя угол между связями 109° (рис. 24).

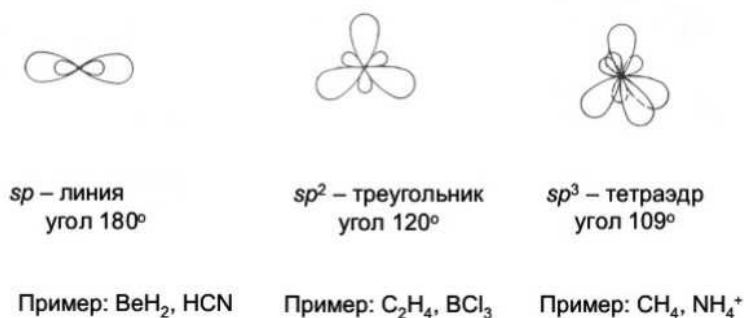


Рис. 24. Геометрия гибридных орбиталей

Контрольные вопросы

1. Что является качественным критерием определения типа химической связи?
2. Что является причиной образования химической связи? Каким энергетическим эффектом сопровождается этот процесс?
3. Почему использование гибридных орбиталей предпочтительнее, чем обычных (негибридизированных) орбиталей при образовании химических связей?
4. В чем преимущества и недостатки методов валентных связей и молекулярных орбиталей?

Нельзя обновить науку, не обновив языка, которым выражаются научные истины: наука состоит из фактов; факты обобщением дают научные понятия; слова выражают эти понятия.

Николай Менишуткин

7. СТРОЕНИЕ ВЕЩЕСТВА

Межмолекулярное взаимодействие

Слабое взаимодействие между нейтральными молекулами, проявляющееся на расстояниях, превышающих размеры частиц, было впервые обнаружено Ван-дер-Ваальсом. Силам Ван-дер-Ваальса приписывают электростатическую природу. Выделяют три составляющих вандерваальсовых сил: ориентационную, индукционную, дисперсионную (рис. 25).

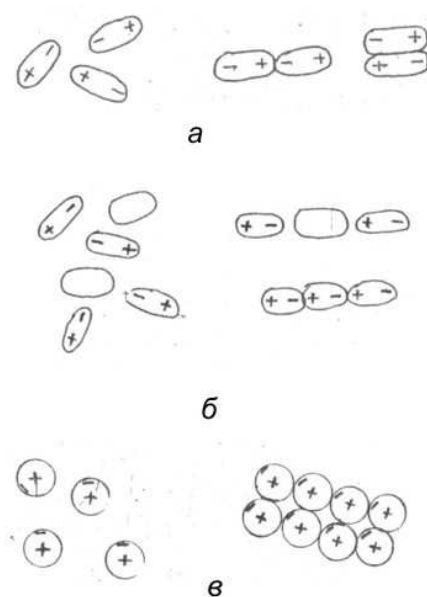


Рис. 25. Силы Ван-дер-Ваальса: *а* – ориентационные;
б – индукционные; *в* – дисперсионные

Ориентационная составляющая (или диполь-дипольная) сил Ван-дер-Ваальса представляет собой электростатическое взаимодействие соответствующим образом ориентированных диполей, каковы-

ми являются полярные молекулы. Энергия ориентационного взаимодействия резко возрастает с увеличением электрического момента диполя молекул. Тепловое движение нарушает ориентацию молекул и тем самым уменьшает энергию взаимодействия между диполями.

Индукционная составляющая сил Ван-дер-Ваальса. В системах, содержащих полярные и неполярные молекулы, также возникает взаимодействие между молекулами. Оно обусловлено электростатическим притяжением между диполями полярных молекул и наведёнными (индуцированными) диполями неполярных молекул. Полярные молекулы возникают из неполярных в результате поляризации неполярных молекул. Энергия индукционного взаимодействия возрастает с увеличением электрического момента диполя и не зависит от температуры.

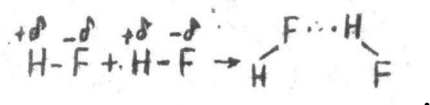
Дисперсионная составляющая сил Ван-дер-Ваальса. Получение инертных газов в твердом и жидком состояниях указывает на то, что между их атомами также существуют силы притяжения. Известно, что электростатическое отталкивание между электронами уменьшается, если движение электронов происходит в максимальном удалении друг от друга. При таком согласованном движении электронов каждый из атомов можно рассматривать, как мгновенный электрический диполь, положительный полюс которого расположен в ядре атома, а отрицательный в точке нахождения электрона (область максимальной электронной плотности). При согласованном движении такие диполи притягиваются друг к другу противоположно заряженными сторонами.

Водородная связь

Промежуточный характер между межмолекулярным взаимодействием и ковалентной химической связью имеет водородная связь. Она возникает между положительно поляризованным атомом водорода и наиболее отрицательно поляризованным атомом, например: фтора, кислорода, азота и т. д.

Положительно поляризованный атом водорода обладает очень малым размером и отсутствием внутренних электронных слоев. Он может внедряться в электронную оболочку отрицательно поляризованного атома соседней молекулы. Между двумя молекулами возникает взаимодействие, которое имеет электростатический или частично донорно-акцепторный характер.

Водородную связь условно записывают $X \cdots Y - X$, здесь X – атом водорода; Y – атом фтора, кислорода, азота и т. д.; точками обозначается водородная связь, черточкой – ковалентная. Например, в молекуле HF электронная пара смещена к атому фтора, т. е. атом водорода поляризован положительно, а атом фтора – отрицательно. Между положительно поляризованным атомом водорода одной молекулы и отрицательно поляризованным атомом фтора другой молекулы возникает водородная связь:



Каждый атом водорода в жидком фтороводороде связан с двумя атомами фтора одной ковалентной и одной водородной связями.

Энергия и длина водородной связи в значительной мере определяется электрическим моментом диполя связи и размерами атома.

Длина связи уменьшается, а энергия связи возрастает: с увеличением разности электроотрицательностей у атомов X и Y , и соответственно, электрического момента диполя $X-Y$; с уменьшением размера атома Y .

Например, разность электроотрицательностей кислорода и водорода равна 1,4, длина водородной связи $O \cdots H-O$ в молекуле воды равна 0,204 нм по сравнению с 0,096 нм для $H-O$ связи, энергия водородной связи 21,5 кДж/моль. Разница электроотрицательностей у фтора и водорода равна 1,9, длины связей одинаковы и равны

0,113 нм, энергия водородной связи 113 кДж/моль, т. е. соизмерима с энергией ковалентной связи.

Кристаллические вещества

Различные агрегатные состояния вещества – твердое, жидкое и газообразное, отличаются плотностью упаковки структурных элементов (атомов, ионов или молекул) и степенью их подвижности. В газах расстояния между отдельными молекулами много больше, чем размер молекул, и молекулы находятся в постоянном движении. В результате газообразное вещество не имеет постоянного объема (оно занимает весь доступный объем) и формы. В жидкости молекулы находятся в непрерывном движении, однако среднее расстояние между молекулами близко к размеру молекул. Жидкие тела характеризуются постоянством объема и отсутствием формы – жидкое тело принимает форму сосуда. Твердое состояние вещества характеризуется постоянством формы и объема тел. Структура кристаллических веществ характеризуется следующими особенностями. Кристаллы построены из атомов, ионов или молекул. Они неподвижны и находятся в узлах кристаллической решетки, т. е. расположены друг относительно друга совершенно определенным образом. Атомы или молекулы уложены таким образом, чтобы максимально заполнить пространство, соблюдая одновременно законы химического взаимодействия между ними. Рассмотрим четыре основных типа кристаллов: молекулярные, атомные, ионные и металлические.

Молекулярные кристаллы. Для примера на рис. 26 приведено строение кристалла гексахлорбензола. В узлах молекулярных кристаллов находятся молекулы. Связь между молекулами осуществляется за счет сравнительно слабых сил Ван–дер–Ваальса.

Так как энергия вандерваальсовых взаимодействий относительно невелика, межмолекулярные связи в таких кристаллах разрушаются сравнительно легко и поэтому температура плавления молекулярных кристаллов относительно низкая по сравнению с кристаллами других типов.

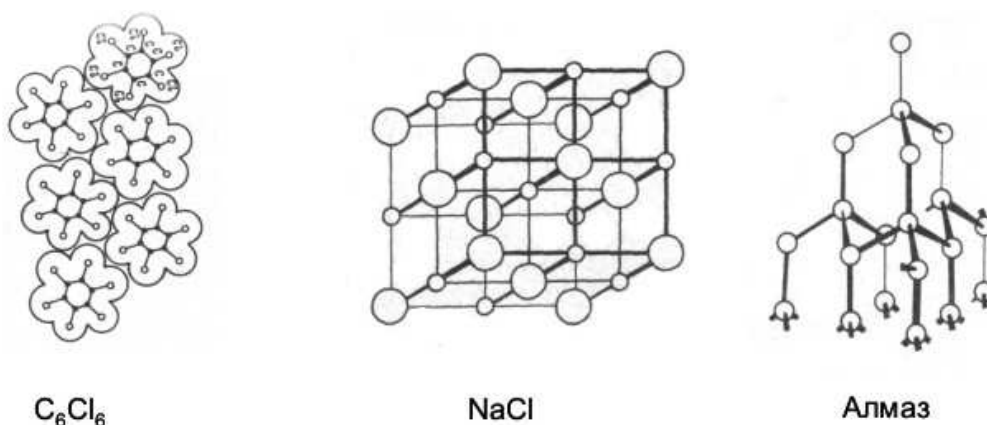


Рис. 26. Молекулярный, ионный и атомный кристаллы

Атомные кристаллы. Примером такого кристалла является алмаз. В кристалле алмаза каждый атом углерода окружен четырьмя атомами углерода, находящимися на одинаковых расстояниях. Все связи в кристалле алмаза равноценны по энергии и длине. Геометрия связей соответствует атомам углерода в sp^3 -гибридизованном состоянии. Связи в кристалле алмаза ковалентные, прочные, разорвать их трудно, и поэтому атомные кристаллы характеризуются высокими значениями твердости и температуры плавления. В атомном кристалле все атомы связаны между собой последовательностью химических связей, и потому в нем нельзя выделить молекулу, как в молекулярном кристалле.

Ионные кристаллы. Кристаллическая решетка ионного кристалла образована чередующимися ионами противоположных знаков. Классическим примером ионного кристалла является хлорид натрия. Каждый ион натрия в такой решетке окружен шестью ионами хлора и связан с ними электростатическими силами притяжения. Аналогично, каждый ион хлора окружен в кристалле шестью ионами натрия. В атомных кристаллах химические связи локализованы между соседними атомами, т. е. являются направленными. В ионных кристаллах каждый ион создает вокруг себя сферически симметричное кулоновское поле, и это поле взаимодействует с кулоновскими полями всех ос-

тальных ионов, образующих кристалл. В этом состоит отличие химических связей в ионном кристалле от связей в ковалентном кристалле – ионная связь является ненасыщенной и ненаправленной. Число ближайших соседей в ионном кристалле определяется двумя факторами – требованием электронейтральности кристалла и соотношением между размерами ионов. Также как и в атомном кристалле, в ионном кристалле нельзя выделить отдельную молекулу. В этом смысле для хлорида натрия запись NaCl не означает реальность существования в твердом состоянии молекулы такого состава, а указывает лишь на качественный состав кристалла (он состоит из ионов натрия и хлора) и количественное соотношение (1:1) между ионами разного сорта в кристалле. В данном и подобных случаях запись означает не реальную молекулу, а только формульную единицу, необходимую, например, при количественных расчетах.

Металлические кристаллы. Для металлических кристаллов характерным свойством является металлический блеск, они сравнительно легко деформируются, хорошо проводят тепло и электрический ток. Поскольку большинство металлических кристаллов построены из одинаковых атомов, то их кристаллическая структура представляет собой плотнейшую упаковку атомов. Строение металлического кристалла можно представить следующим образом (рис. 27). В металлическом кристалле в узлах решетки находятся ионы, а валентные электроны свободно движутся по кристаллу – являются общими для всего кристалла. В этом смысле металлическая связь является разновидностью ковалентной связи. Прочность металлической связи в кристаллах тем выше, чем больше валентных электронов принимает участие в ее образовании. Например, щелочные металлы сравнительно легкоплавки, потому что в них связь образована одним электроном от каждого атома кристалла, а вольфрам относится к тугоплавким металлам, поскольку от каждого атома участие в образовании связи принимают шесть электронов.

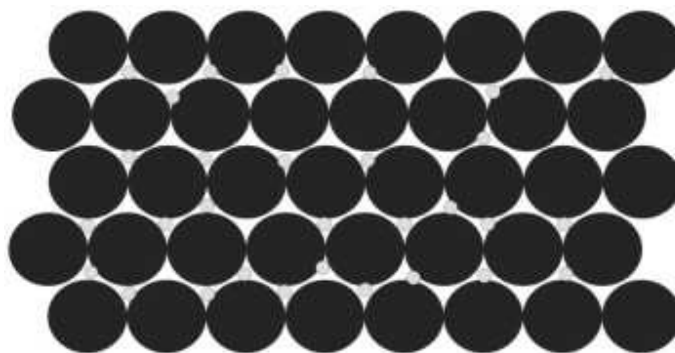


Рис. 27. Металлический кристалл

Также как в ионных и ковалентных кристаллах, в металлических кристаллах нельзя выделить отдельную молекулу и состав кристалла выражается формульной единицей.

Контрольные вопросы

1. Назовите основные типы кристаллических решеток и дайте им краткую характеристику.
2. В чем заключаются причины резкого различия в свойствах:
 - а) плавиковой и соляной кислот; б) воды и сероводорода? Ответ обосновать.
3. Какие виды межмолекулярного взаимодействия наблюдаются в системе полярных молекул?
4. Какой вид межмолекулярного взаимодействия является универсальным и действует между любыми частицами?

Допреж я научил вас, как изгонять порчу и собирать истинные цветы, доподлинные сущности тех субстанций, с коими вы имеете дело. Ныне же я выучу вас возвращать их, для изобильного плодоношения.

Альберт Великий

8. ЭНЕРГЕТИКА ХИМИЧЕСКИХ ПРОЦЕССОВ. ЗАКОНЫ ТЕРМОХИМИИ

Химические системы

Химическая система – часть пространства, включающая в себя какие-либо вещества и окруженная внешней средой. С точки зрения химии, химическая система (или просто система), содержащая одно или несколько веществ, является средой, в которой протекают химические процессы. По характеру взаимодействия с внешней средой системы могут быть трех типов (рис. 28).

Открытая система способна обмениваться с внешней средой энергией и веществом. Примером открытой системы является вода в стакане, она обменивается теплом с внешней средой и веществом – вода может испаряться из стакана или конденсироваться в нем.



Рис. 28. Типы химических систем

Закрытая система способна обмениваться с внешней средой только энергией. Пример: вода в запаянной стеклянной ампуле.

Изолированная система не обменивается с внешней средой ни веществом, ни энергией (например, чай в закрытом термосе).

Определим также понятие фазы. *Фаза* – однородная часть химической системы, отделенная от остальных частей поверхностью раздела. Однородность фазы следует понимать в том смысле, что ее состав и свойства одинаковы во всех областях. Соответственно, системы могут быть гомогенными и гетерогенными. Однофазные системы, т. е. состоящие из одной фазы, называются гомогенными. Примеры гомогенных систем: газ, раствор, жидкость, однородное твердое вещество.

Системы, состоящие из нескольких фаз, называются гетерогенными. Примерами гетерогенных систем являются жидкость и пар над ней, вода и лед, металлические сплавы, насыщенный раствор и осадок соли на дне его.

Термохимия

Многие химические реакции протекают самопроизвольно без внешних воздействий. Так, например, если смешать растворы соляной кислоты и карбоната натрия, реакция между ними протекает самопроизвольно, факт ее протекания легко обнаруживается по выделению газа, при этом пробирка со смесью растворов в результате протекания реакции нагревается. С другой стороны, если, например, смешать твердый хлорид натрия и лед, то в результате реакции между ними смесь охладится. Таким образом, в результате протекания химических реакций может как выделяться, так и поглощаться определенное количество теплоты. Реакции, протекающие с выделением теплоты, принято называть экзотермическими, с поглощением теплоты – эндотермическими. Раздел химии, изучающий тепловые эффекты химических реакций, называется термохимией.

Тепловой эффект химической реакции

Прежде всего, определим тепловой эффект реакции как количество теплоты, которое выделяется или поглощается при протекании химической реакции. Как и при любых других процессах, при протекании химических реакций соблюдается закон сохранения энергии – тепловой эффект реакции связан с изменением энергетического состояния системы.

Любая система обладает внутренней энергией, которая является суммой энергий взаимодействия нуклонов в ядрах, электронов с ядрами и между собой, колебаний атомов и т. д. При любых процессах, связанных с выделением или поглощением тепла, совершением работы, внутренняя энергия изменяется. Внутренняя энергия является функцией состояния: ее значение зависит только от давления и температуры данного состояния и не зависит от пути или способа, которым это состояние было получено. Сообщенная системе теплота Q идёт на приращение внутренней энергии ΔU и на совершение работы против внешних сил A :

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

Уравнение представляет собой запись первого начала термодинамики. Оно является выражением закона сохранения энергии.

Большинство химических реакций осуществляется при атмосферном давлении, в условиях постоянства давления ($p = \text{const}$), единственным видом работы против внешних сил A является работа расширения $p\Delta V$. Поэтому в применении к химическим процессам выражение для первого начала термодинамики можно записать следующим образом:

$$\begin{aligned} Q &= (U_2 - U_1) + P(V_2 - V_1), & \text{или} \\ Q &= (U_2 + PV_2) - (U_1 + PV_1). \end{aligned}$$

Введём новую функцию состояния системы – энтальпию H :

$$H = U + pV.$$

Энтальпия системы численно равна сумме внутренней энергии U и произведения объёма на давление pV . Изменение энтальпии в данном случае запишется:

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

При постоянном давлении ($p = \text{const}$):

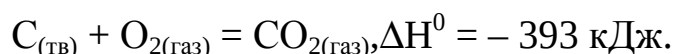
$$\Delta H = \Delta U + p\Delta V = Q.$$

Таким образом, тепловой эффект химической реакции при постоянном давлении равен изменению энтальпии системы.

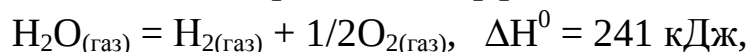
По соглашению, работа, которую система совершает над внешней средой, считается положительной. Работа, совершаемая над системой – отрицательной. Теплота, полученная системой извне, считается положительной, выделившаяся из системы во внешнюю среду – отрицательной. Соответственно, изменение энтальпии при экзотермических реакциях отрицательно, при эндотермических – положительно.

Изменение энтальпии зависит от агрегатного состояния реагентов, температуры, давления, концентрации. Чтобы однозначно количественно определить изменение энтальпии, в химических процессах вводят понятие стандартного состояния вещества.

Стандартные условия соответствуют температуре 298 К и давлению $1,013 \cdot 10^5$ Па. В справочниках принято приводить значения тепловых эффектов реакций, измеренные при условиях, выбранных в качестве стандартных, или приведенные к ним. Величину теплового эффекта при стандартных условиях принято обозначать ΔH^0 . Соответственно, уравнение химической реакции с учетом ее теплового эффекта (термохимическое уравнение) записывается следующим образом:



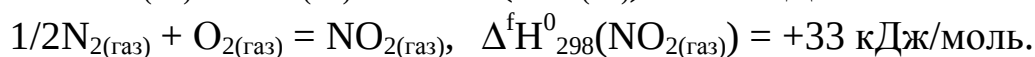
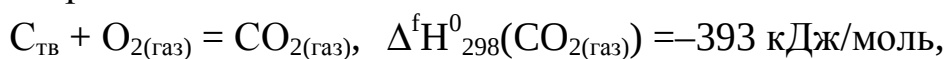
Оно показывает, что при реакции одного моля твердого углерода с газообразным кислородом с образованием одного моля углекислого газа при стандартных условиях выделяется 393 кДж тепла. Указание агрегатного состояния реагирующих веществ и образующихся продуктов является в термохимических уравнениях обязательным, так как от агрегатного состояния участников реакции зависит величина теплового эффекта реакции. В термохимических уравнениях принято часто использовать дробные коэффициенты. Например, запись



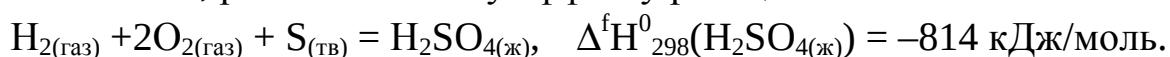
означает, что при разложении одного моля воды на половину моля кислорода и моль водорода поглощается 241 кДж тепла.

Теплота образования

Теплотой образования вещества называется тепловой эффект реакции образования моля этого вещества из простых веществ, находящихся в стандартном состоянии. Естественно, что теплота образования простых веществ при стандартных условиях принимается равной нулю. Для определения теплоты образования вещества следует измерить тепловой эффект соответствующей реакции. Например, теплоты образования CO_2 и NO_2 равны тепловым эффектам соответствующих реакций:



Теплота образования более сложного вещества, например, серной кислоты, равна тепловому эффекту реакции:



Эту реакцию сложно осуществить экспериментально, поэтому для определения теплот образования сложных веществ используют методы расчета теплот образования, основанные на применении закона Гесса.

Значения теплот образования огромного числа соединений можно найти в справочниках.

Закон Гесса

Закон Гесса является следствием закона сохранения энергии в применении к химическим реакциям. Его формулировка:

Тепловой эффект химической реакции не зависит от промежуточных стадий, а определяется начальными и конечными состояниями системы.

Пример: реакция взаимодействия серной кислоты с гидроксидом натрия. Соответствующее термохимическое уравнение:



Эту же реакцию можно осуществить в две стадии. На первой стадии реакция идет до образования кислой соли:



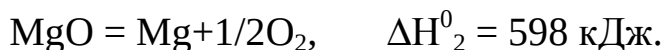
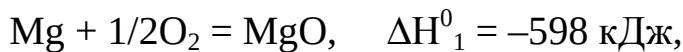
На второй стадии кислая соль реагирует со щелочью с образованием средней соли:



Суммарный тепловой эффект, полученный сложением тепловых эффектов двух стадий, равен тепловому эффекту реакции, проведенной в одну стадию.

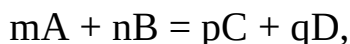
Для термохимии важны также два следствия.

Следствие 1. (закон Лавуазье – Лапласа). Тепловой эффект прямой реакции равен и противоположен по знаку тепловому эффекту обратной реакции. Пример:



Следствие 2. Тепловой эффект реакции равен сумме теплот образования продуктов реакции минус сумма теплот образования исходных веществ.

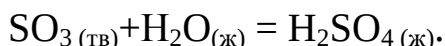
Для химической реакции



справедливо соотношение:

$$\Delta H^0 = \{p\Delta^f H^0(\text{C}) + q\Delta^f H^0(\text{D})\} - \{m\Delta^f H^0(\text{A}) + n\Delta^f H^0(\text{B})\}.$$

Пример: реакция



В справочнике находим: $\Delta^f H^0(\text{H}_2\text{O}_{(\text{ж})}) = -286 \text{ кДж/моль}$; $\Delta^f H^0(\text{SO}_{3(\text{ТВ})}) = -455 \text{ кДж/моль}$; $\Delta^f H^0(\text{H}_2\text{SO}_{4(\text{ж})}) = -814,2 \text{ кДж/моль}$. Тепловой эффект реакции равен: $\Delta H^0 = -814,2 - (-455 - 286) = -73,2 \text{ кДж}$.

Контрольные вопросы

1. Почему при протекании химических реакций обязательно выделяется или поглощается энергия?
2. Каков физический смысл стехиометрических коэффициентов в термохимических уравнениях?
3. Приведите определение молярных энтальпий плавления и испарения.
4. Что представляет собой внутренняя энергия системы?

Сила, вызывающая образование А и В, возрастает пропорционально коэффициенту сродства для реакции $A+B=A'+B'$, но, сверх того, она зависит от масс А и В. Мы вывели из наших опытов, что сила пропорциональна произведению действующих масс двух тел А и В.

Като Гульдберг и Петер Вааге

9. КИНЕТИКА ХИМИЧЕСКИХ РЕАКЦИЙ

Область химии, изучающая механизм химических реакций и закономерности их протекания во времени, называется химической кинетикой.

Экспериментальную основу кинетических исследований составляет измерение скорости реакции в зависимости от различных факторов: концентрации, давления, температуры, катализаторов, природы растворителей и т. д.

Закон действующих масс

Скорость химической реакции измеряется как изменение концентрации реагирующего вещества в единицу времени.

Рассмотрим график изменения концентрации реагирующего вещества C от времени t (рис. 29). По мере расходования реагирующего вещества его концентрация уменьшается.

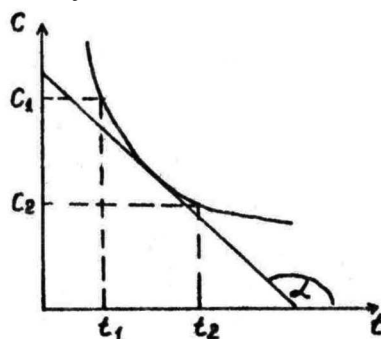


Рис. 29. Зависимость концентрации реагирующего вещества от времени

Средняя скорость реакции в интервале времени от t_1 до t_2 равна отношению:

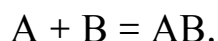
$$V_{cp} = \pm \frac{C_2 - C_1}{t_2 - t_1}.$$

Знак (+) или (–) берется, чтобы величина скорости реакции была положительной.

Мгновенная (истинная) скорость реакции определяется как предел, к которому стремится отношение $\Delta C / \Delta t$ при $\Delta t \rightarrow 0$, т. е. производной концентрации по времени:

$$V_{ист} = \frac{dC}{dt}.$$

Рассмотрим реакцию взаимодействия газообразных веществ А и В, протекающую в объеме по уравнению:



Химическая реакция между ними происходит только при столкновении молекул А и В. Число соударений Z молекул А и молекул В между собой пропорционально произведению их концентраций, выраженных как число молекул в единице объема:

$$Z = n_A n_B.$$

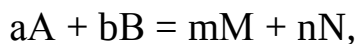
Если скорость реакции есть число элементарных актов взаимодействия в единицу времени в единице объема, то она будет пропорциональна произведению концентраций вещества А и вещества В.

Условие, что каждое соударение приводит к химическому взаимодействию, как правило, не выполняется. Поэтому для учета доли столкновений, приводящих к взаимодействию, вводят коэффициент пропорциональности K и выражение для скорости химической реакции можно записать в виде:

$$V = K[A][B].$$

Это уравнение есть выражение закона действующих масс, установленного в 1867 г. Гульдбергом и Вааге. Современная формулировка его такова.

Скорость химической реакции прямо пропорциональна произведению концентраций реагирующих веществ, взятых в степенях, равных стехиометрическим коэффициентам в уравнении реакции:



$$V = K[A]^a[B]^b,$$

где V – скорость реакции; K – константа скорости реакции; $[A]$, $[B]$ – концентрации веществ A и B ; a , b – стехиометрические коэффициенты. Константа скорости реакции K определяется природой реагирующих веществ, зависит от температуры, природы и свойств катализатора, но не зависит от концентрации веществ.

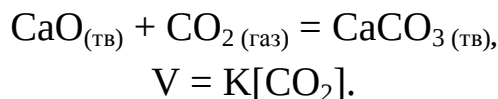
Согласно закону действующих масс, скорость реакции определяется природой реагирующих веществ и зависит от условий проведения процесса.

При записи кинетических уравнений концентрации реагирующих веществ, если не оговаривается специально, принято выражать в молях на литр. Этот способ выражения концентрации показывает число молей данного вещества, приходящихся на 1 литр системы. Для газов их концентрация пропорциональна парциальному давлению, поэтому обычно вместо концентрации газов в молях на литр используют величину парциального давления газа, например, в Па.

Скорость химических реакций в гетерогенных системах

Закон действующих масс вполне удовлетворительно выполняется для газов в условиях применимости законов идеальных газов, при высоких температурах и малых давлениях. Он применим к гомогенным реакциям в разбавленных растворах.

Применительно к гетерогенным процессам, кажущаяся скорость реакции зависит от площади поверхности раздела фаз – например, твердое вещество растворяется в воде быстрее, если оно взято в виде порошка с высокой площадью поверхности, чем в виде одного большого образца. Если же рассматривать скорость химической реакции при постоянной температуре на единице поверхности раздела фаз, число столкновений постоянно, поэтому для гетерогенной реакции:



В выражение для закона действующих масс входит только концентрация газообразного вещества. Концентрация твёрдых веществ постоянна и её значение входит в константу скорости реакции.

Влияние температуры на скорость химической реакции. Энергия активации. Уравнение Аррениуса

Скорость химической реакции возрастает с температурой, при этом возрастает константа скорости реакции. Зависимость константы скорости реакции от температуры имеет вид, показанный на рис. 30.

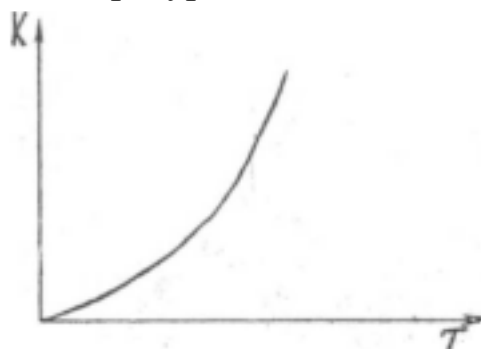


Рис. 30. Зависимость константы скорости реакции от температуры

Эта зависимость подчиняется уравнению, известному как уравнение Аррениуса:

$$K = A \cdot e^{-\frac{E_a}{RT}}.$$

В нем R – газовая постоянная, равная 8,314 Дж/(моль·К). A и E_a – постоянные для каждой конкретной реакции. Их находят, приведя уравнение Аррениуса к логарифмическому виду:

$$\ln K = \ln A - \frac{E_a}{RT}.$$

График зависимости $\ln K$ от $1/T$ представляет собой прямую. Отрезок между началом координат и точкой пересечения данной прямой с осью ординат равен значению логарифма предэкспоненциального

множителя A , а из значения тангенса угла наклона прямой можно найти значение E_a (рис. 31).

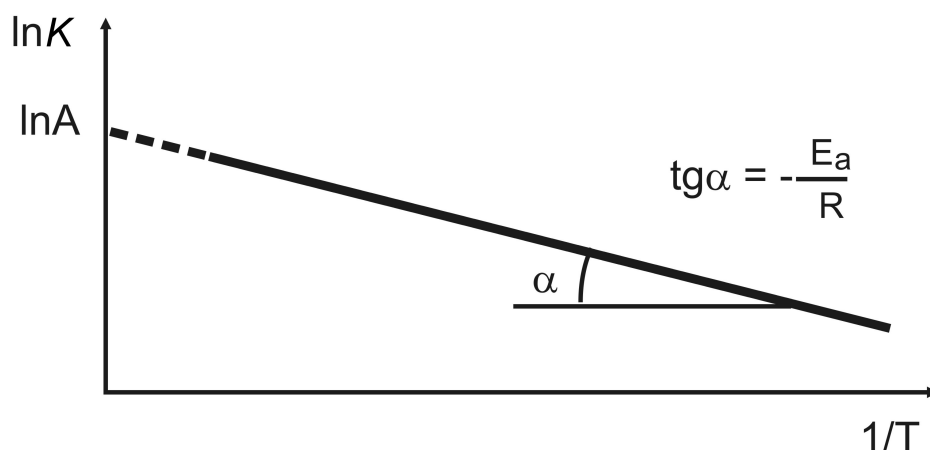


Рис. 31. График зависимости логарифма константы скорости реакции от обратной температуры

Теория соударений

Чтобы между двумя газообразными веществами произошла химическая реакция, молекулы, например, A и B должны столкнуться. Частота столкновений Z , как было сказано раньше, пропорциональна произведению концентраций $[A]$ и $[B]$, а скорость реакции равна частоте соударений, при условии, что каждое столкновение приводит к химическому превращению. В действительности для того, чтобы при столкновении молекул произошла химическая реакция, их энергия должна быть больше некоторой критической энергии E_a . Эта энергия необходима для того, чтобы разорвать или ослабить химические связи в молекуле и сделать молекулы химически активными. Эта минимальная энергия называется энергией активации, а энергетический барьер, который должны преодолеть молекулы для возможности протекания реакции – активационным барьером.

Уравнение Аррениуса может быть получено на основе законов статистической физики в применении к газам. Если число частиц в газе велико, то по законам статистики отдельные частицы могут иметь скорость и, соответственно, кинетическую энергию, отличающуюся

от среднего значения для данной конкретной температуры. Распределение частиц по кинетической энергии при различных температурах носит название закона распределения Максвелла–Больцмана. Оно схематически изображено на рис. 32.

Рассмотрим кривую 1, отвечающую температуре T_1 . Общее число частиц N_0 в системе равно площади под любой из кривых. Число частиц, равное N_1 , обладает наиболее вероятной для данной температуры кинетической энергией E_1 . Для значений $E > E_a$ оно равно площади под кривой. Как видно из рисунка, чем больше кинетическая энергия отличается от средней, тем меньше частиц обладают ею.

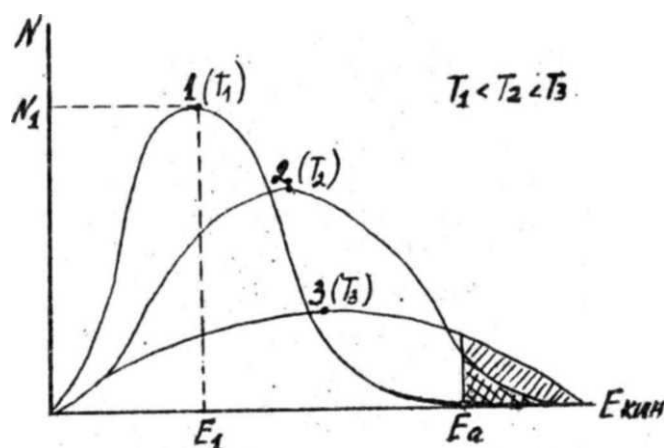


Рис. 32. Распределение Максвелла–Больцмана молекул газа по значениям кинетической энергии при трех температурах

Рассмотрим наиболее распространенный случай, когда энергия активации реакции E_a много больше, чем наиболее вероятная энергия E_1 . При температуре T_1 число частиц, энергия которых превышает E_a , составляет лишь малую часть от общего числа частиц. Это число частиц равно площади под кривой 1 справа от E_a . Только столкновения этих частиц между собой будут химически эффективны, при остальных столкновениях более медленных молекул реакция между ними не будет иметь место.

При более высокой температуре T_2 больше частиц обладает энергией, превышающей E_a (площадь под кривой 2 справа от E_a). А

при еще более высокой температуре T_3 энергия E_a становится близкой к средней кинетической энергии газовых молекул.

В целом число частиц с энергией больше E_a описывается уравнением:

$$N_a \sim e^{-\frac{E_a}{RT}},$$

аналогичным уравнению Аррениуса, связывающему константу скорости реакции с температурой.

Таким образом, скорость химической реакции определяется не общим числом столкновений молекул, а той их частью, при которой кинетическая энергия сталкивающихся частиц превышает E_a . Преэкспоненциальный множитель в уравнении Аррениуса A , называемый частотным фактором, равен числу столкновений между молекулами, а E_a – энергия, которой должны обладать молекулы, чтобы соударения были эффективными. Если $E_a = 0$, то тогда $K = A$, т. е. константа скорости реакции равна частоте соударений.

Правило Вант–Гоффа

Если взять среднее значение энергии активации $E_a = 50$ кДж/моль и температуру $T = 298$ К, тогда

$$e^{-\frac{E_a}{RT}} = 1,7 \cdot 10^{-9}.$$

Увеличим температуру на 10 К, возьмем снова $E_a = 50$ кДж/моль, а $T = 308$ К, тогда

$$e^{-\frac{E_a}{RT}} = 3,3 \cdot 10^{-9},$$

т. е. доля молекул с энергией большей E_a практически удвоилась.

Согласно уравнению Аррениуса, при выбранном значении энергии активации 50 кДж/моль, скорость реакции удваивается при увеличении температуры на 10 К. Это согласуется с эмпирическим правилом Вант–Гоффа, которое он сформулировал следующим образом.

При повышении температуры на 10 градусов скорость большинства реакций увеличивается в 2–4 раза.

В соответствии с правилом Вант–Гоффа, скорость реакции при температуре T_2 соотносится со скоростью реакции при температуре T_1 согласно уравнению:

$$V_{T_2} = V_{T_1} \gamma^{\frac{T_2 - T_1}{10}},$$

где γ – температурный коэффициент скорости реакции, который показывает, во сколько раз изменяется скорость реакции при изменении температуры на 10 К.

Как уже говорилось, предэкспоненциальный множитель A в уравнении Аррениуса отражает частоту соударений. Однако расчетная частота соударений A и найденная экспериментально не совпадают. Это объясняется тем, что для эффективного соударения частицы должны иметь не только энергию, большую E_a , но и быть определенным образом ориентированы в пространстве. Таким образом, множитель A характеризует частоту соударений частиц, ориентированных друг относительно друга определенным образом.

Теория Аррениуса была разработана для бимолекулярных реакций в газовой фазе, но оказалась применимой и для реакций в растворах.

Механизм химической реакции

Запишем уравнение химической реакции:



Если мы применим к этой химической реакции закон действующих масс, то его запись

$$V = K[\text{N}_2\text{O}_5]^3[\text{H}_2\text{S}]^5,$$

означает, что реакция происходит в результате одновременного столкновения восьми молекул. Вероятность такого столкновения практически равна нулю. То, что такая реакция в действительности происходит, говорит нам о том, что процесс идет каким-то другим, более простым и более эффективным путем. Протекание любой хи-

мической реакции можно рассматривать как протекание некоторых промежуточных стадий (элементарных реакций). На каждой из этих стадий происходят столкновения двух, реже трех частиц, и образуются промежуточные вещества – интермидиаты. Важно, что каждая элементарная стадия является достаточно простой. Число частиц, принимающих участие в элементарной стадии, называется молекулярностью элементарной реакции – оно равно 1 для мономолекулярных реакций, 2 – для бимолекулярных и 3 – для тримолекулярных реакций. Последние реакции встречаются чрезвычайно редко.

Так как элементарные стадии реакции идут последовательно друг за другом, то скорость реакции в целом определяется скоростью самой медленной стадии. Эту стадию называют *лимитирующей стадией*. Совокупность стадий называют механизмом реакции.

Возвращаясь к написанному выше уравнению, мы можем определить сумму показателей степеней в законе действующих масс как порядок реакции. Он для данной реакции равен восьми. Из опыта же можно найти, что скорость реакции пропорциональна произведению концентраций двух реагентов в первой степени. Это означает, что лимитирующая стадия процесса является бимолекулярной.

В момент столкновения молекулы находятся в особом, переходном состоянии, которое принято называть состоянием активированного комплекса.

Состояние активированного комплекса характеризуется тем, что в нем уже нет исходных веществ, но нет еще и продуктов реакции (см. пример на рис. 33 для реакции $\text{H}_2 + \text{I}_2 = 2\text{HI}$).

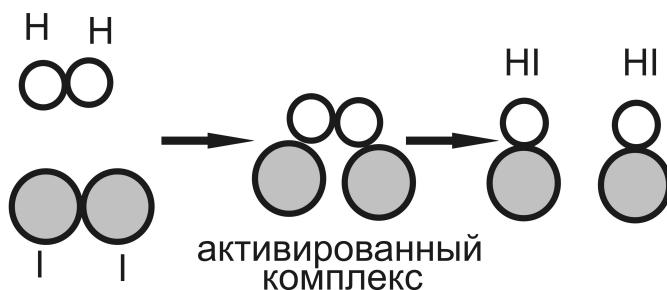
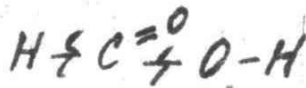
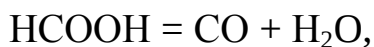


Рис. 33. Схема образования активированного комплекса и его распада

В реакции распада муравьиной кислоты должны разорваться связи С–Н и С–О:



Процесс разрыва связи требует большой энергии. Возможен другой путь – через образование промежуточного продукта (активированного комплекса):



Активированный комплекс подобен нормальной молекуле, он отличается лишь тем, что одно из его колебаний легко возбуждается (имеет малую силовую постоянную и большую амплитуду), что может привести к распаду комплекса и образованию продуктов.

Переход вещества А к веществу В через состояние активированного комплекса А...В можно представить в виде энергетической диаграммы (рис. 34).

Координату реакции можно рассматривать как переменную, например, длину связи, разрываемой в процессе реакции. Чтобы вещество А превратилось в вещество В, необходима его активация до состояния активированного комплекса А...В. На рисунке E_{a1} – энергия активации прямой реакции. Чтобы вещество В превратилось в вещество А, и его необходимо активизировать до того же состояния А...В. E_{a2} – энергия активации обратной реакции.

Поскольку продукт реакции В имеет более низкую энергию, чем исходное вещество А, то в процессе перехода А...В → В выделяется больше теплоты, чем ее поглощается в процессе А → А...В. Таким образом, в результате прямой реакции выделяется теплота ($\Delta H < 0$), при обратной – поглощается ($\Delta H > 0$).

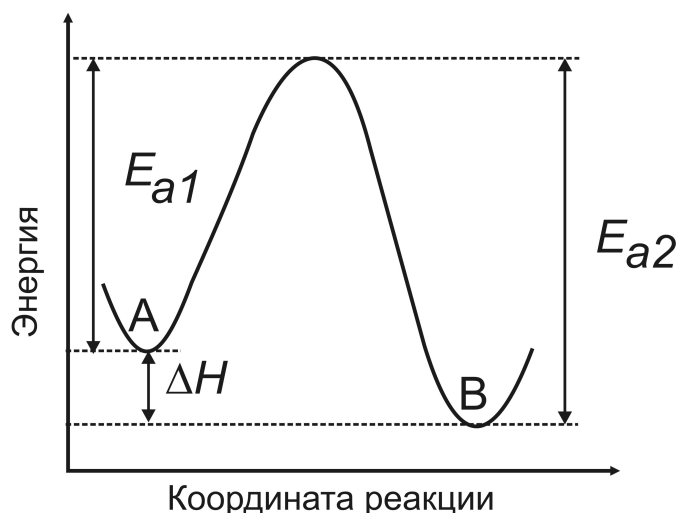


Рис. 34. Соотношение между тепловым эффектом реакции и энергией активации прямой и обратной реакции

Энергия активации – параметр, характеризующий скорость химического взаимодействия, и определяется природой реагирующих веществ. Чем больше энергия активации, тем меньше скорость реакции. Энергия активации необходима для ослабления химических связей в исходных веществах и преодоления отталкивания между электронами, которое возникает при сближении молекул взаимодействующих веществ.

Влияние катализаторов на скорость реакции

Катализаторы – вещества, увеличивающие скорость химических реакций, но сами после реакции остаются в том же количестве, что и до реакции. Ингибиторы – вещества, замедляющие скорость химических реакций.

Различают гомогенный катализ, когда катализатор образует с реагирующим веществом одну фазу, и гетерогенный, где катализатор находится в виде самостоятельной фазы.

Гомогенный катализ

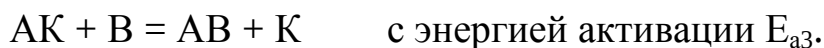
Для объяснения механизма гомогенного катализа наибольшее распространение получила гипотеза Сабатье, согласно которой катализатор взаимодействует с исходным веществом, образуя неустойчи-

вые промежуточные соединения, разложение которых приводит к образованию продуктов реакции и регенерации катализатора. Механизм влияния катализатора можно представить следующим образом (рис. 35).



Рис. 35. Схема реакции при гомогенном катализе

Пусть реакция $A + B = AB$ в отсутствии катализатора характеризуется энергией активации E_{a1} . После введения гомогенного катализатора реакция идет через промежуточные стадии:

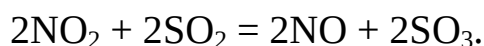
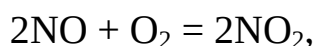
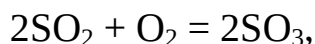


Роль катализатора в гомогенном процессе состоит в снижении энергии активации основного процесса:

$$E_{a2} + E_{a3} < E_{a1}.$$

Пример:

Каталитическое действие оксида азота (II) (NO) при окислении SO_2 до SO_3 :



Ускоряющее действие NO использовали раньше при производстве серной кислоты.

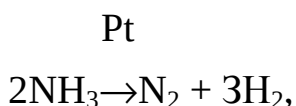
Гетерогенный катализ

Гетерогенный катализ всегда начинается с адсорбции исходных веществ на поверхности твердого катализатора. При этом только обратимая адсорбция приводит к каталитической реакции.

При адсорбции исходных веществ на поверхности твердого катализатора происходит ослабление связей между атомами в молекулах адсорбента, и как следствие, снижение энергии активации катализируемой реакции.

Во многих случаях гетерогенный катализ проводят с помощью переходных металлов и их соединений. Свободные орбитали этих металлов облегчают связывание металлов со многими веществами. При этом образуются реакционно-способные промежуточные соединения.

Например, энергия активации разложения аммиака



в присутствии платинового катализатора уменьшается от 330 до 160 кДж/моль.

Протекание каталитической реакции с высокой скоростью осуществляется за счет развитой поверхности катализатора, т. е. скорость реакции зависит от величины поверхности катализатора и её свойств. Для увеличения поверхности используют пористый или порошкообразный катализатор.

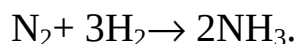
При гетерогенном катализе можно выделить следующие элементарные стадии процесса:

- подвод реагирующих веществ к поверхности и их адсорбция на поверхности катализатора;
- химическая реакция на поверхности катализатора;
- отвод продуктов реакции от поверхности катализатора.

Таким образом, на скорость реакции влияют не только химические факторы, но и факторы, связанные с переносом вещества к реа-

гирующей поверхности. Лимитирующей стадией реакции может оказаться любая из них. При гетерогенном катализе часто диффузия определяет суммарную скорость реакции.

Пример: Синтез аммиака по Габеру



При взаимодействии смеси азота и водорода с поверхностью катализатора Fe происходит диссоциация молекул водорода. Одновременно за счет адсорбции идет ослабление и разрыв связей между атомами азота и замыкание N на Fe, а затем на атомы H. Схема этого процесса выглядит следующим образом (рис. 36):

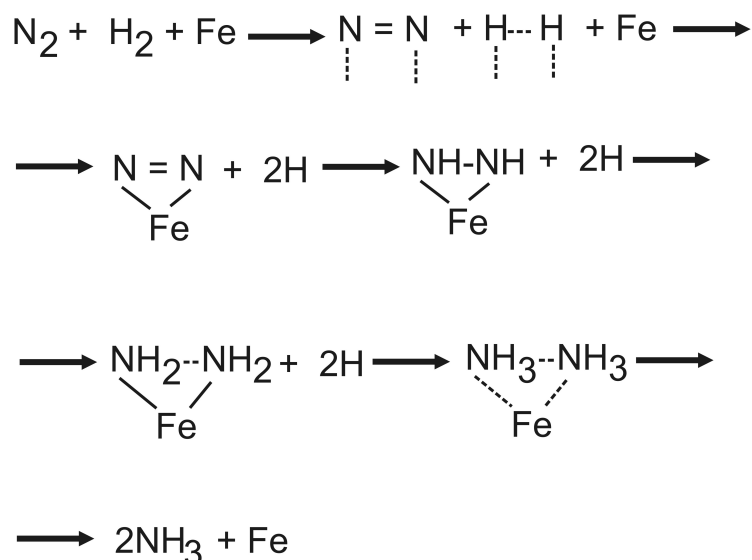


Рис. 36. Схема процесса на катализаторе при синтезе аммиака по Габеру

Как правило, катализаторы обладают селективностью, т. е. способностью изменять скорость и направление конкретного химического процесса, что позволяет из одного вещества получать различные продукты, применяя разные катализаторы.

Например, из этанола можно получить разные вещества с помощью различных катализаторов (рис. 37).

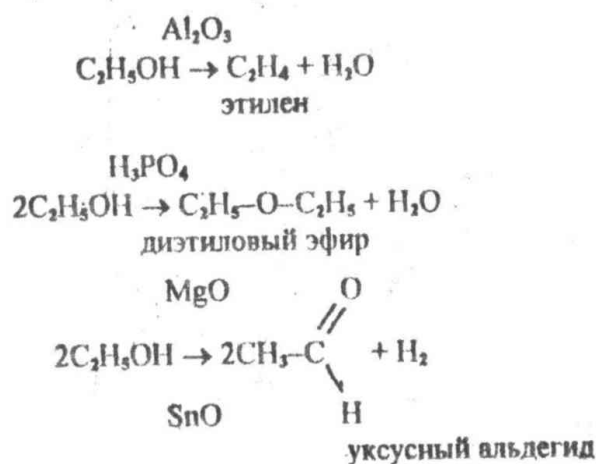


Рис. 37. Каталитические реакции превращений этанола на различных катализаторах

Колебательные реакции

В процессе химической реакции начальные вещества превращаются в продукты через образование промежуточных веществ – интермедиатов. Выяснение природы стадий и состава являются задачей любого кинетического исследования. В подавляющем большинстве реакций происходит монотонное накопление продуктов реакции и уменьшение концентрации исходных веществ. Соответственно, концентрация интермедиатов в зависимости от времени проходит через максимум. Имеются, однако, реакции, в которых концентрация промежуточных веществ и продуктов реакции меняется во времени периодически. Такие реакции называют колебательными.

Б. П. Белоусов описал реакцию восстановления лимонной кислоты броматом калия в присутствии катализатора – ионов церия. Подобные явления происходят и при окислении других карбоновых кислот, например, малоновой. При определенных условиях наблюдаются периодические изменения цвета раствора. Колебания наблюдаются в течение нескольких десятков периодов. Изменения цвета рас-

твора связаны с периодическим изменением концентрации ионов Ce^{4+} (рис. 38). На зависимости концентрации от времени ясно видны периоды времени, когда концентрация ионов церия возрастает со временем, и когда она уменьшается.

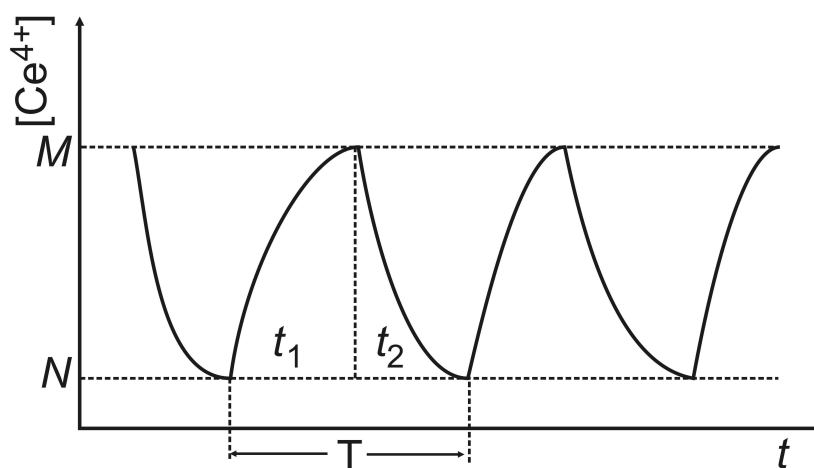
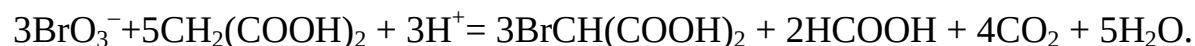


Рис. 38. Изменение концентрации ионов церия Ce^{4+} от времени протекания реакции бромата калия с малоновой кислотой

Причины возникновения колебаний можно понять, разобрав детально механизм реакции.

Суммарное уравнение реакции окисления малоновой кислоты бромат-ионом можно записать в виде:



Механизм реакции Белоусова можно представить в виде совокупности элементарных стадий, изображенных схематически на рис. 39. На схеме X_1 , X_2 , X_3 и Y – неизвестные промежуточные соединения, а Z – или исходный бромат калия или промежуточный продукт его превращения. На схеме видно, что ионы церия, будучи катализатором, участвуют во всех стадиях, циклически меняя свою степень окисления от $+3$ до $+4$.

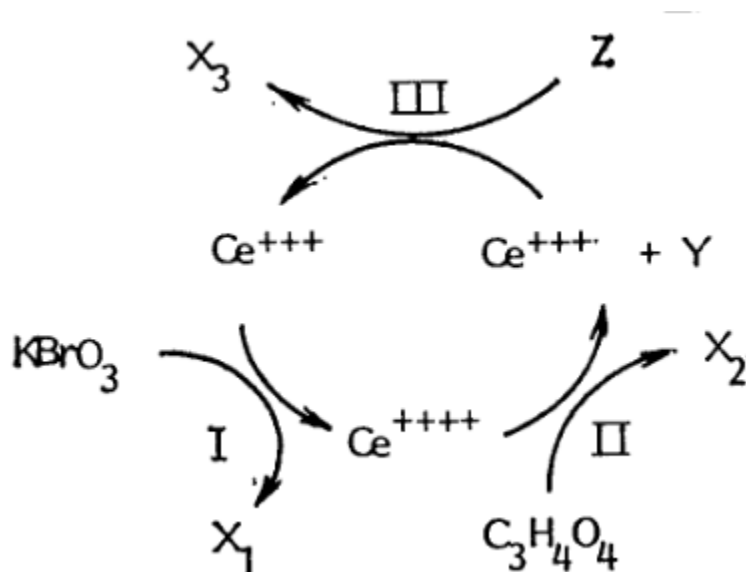
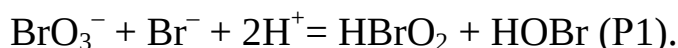


Рис. 39. Схема стадий в реакции Белоусова

Реакция идет в кислой среде (исходное вещество и продукты являются кислотами), кроме того, в растворе можно обнаружить бромид-анионы. Промежуточные реакции можно представить как совокупность двух процессов А и Б. Процесс А состоит из четырех реакций (P1)–(P3) и (P7).

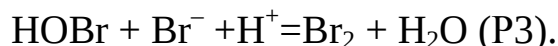
Первая реакция – взаимодействие бромат-ионов с бромид-ионами с образованием бромистой и бромноватистой кислот:



Бромистая кислота реагирует с бромид-ионами, образуя бромноватистую кислоту:



Бромноватистая кислота также реагирует с бромид-ионами, продуктом реакции является бром:



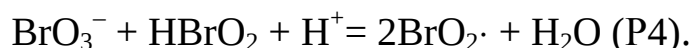
Образующийся бром бромнрует малоновую кислоту, замещая атом водорода в метиленовой группе:



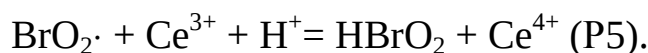
Уравнение процесса А можно получить, сложив реакции – это будет реакция бромирования малоновой кислоты смесью бромат- и бромид-ионов:



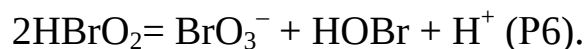
Процесс Б описывает взаимодействие бромат-иона с ионами церия и малоновой кислотой в отсутствие в растворе бромид-ионов. При взаимодействии бромат-ионов с бромистой кислотой образуется радикал $\text{BrO}_2\cdot$. Уравнение реакции может быть записано в виде:



Образующиеся радикалы реагируют с трехзарядным ионом церия, окисляя его до иона церия (IV) и восстанавливаясь до бромистой кислоты:



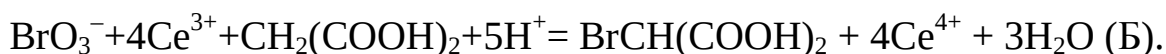
Бромистая кислота диспропорционирует на бромат-ион и бромноватистую кислоту:



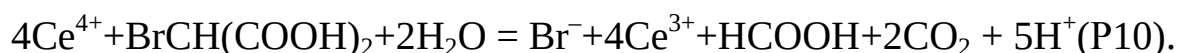
Далее идет реакция бромирования малоновой кислоты бромноватистой кислотой:



Приведенные выше реакции составляют процесс Б. Сложив их, получим:



В системе протекают также побочные реакции окисления органических соединений – малоновой и броммалоновой кислот ионами церия (IV):



Реакция (P10) имеет особое значение, так как она является источником бромид-ионов для запуска процесса А, реакции (P2). Бромид-ионы расходуются до тех пор, пока в растворе имеется достаточ-

ная концентрация бромистой кислоты, возникающей по реакциям (P4) и (P5). Если скорость окисления броммалоновой кислоты ионами цериума достаточно высока, то концентрация бромистой кислоты в растворе быстро падает и процесс Б прекращается. Концентрация бромид-ионов в растворе будет быстро увеличиваться до тех пор, пока скорость реакции их накопления не будет компенсироваться скоростью реакции их расходования в процессе А, что приведет вновь к процессу Б и переключению циклов колебаний, показанных на рис. 36. Таким образом, последовательное переключение между циклами А и Б и является причиной колебаний наблюдаемой скорости реакции.

Интерес к колебательным реакциям связан, в частности, с попытками понять механизм периодических биологических процессов – «биологических часов». В настоящее время известно огромное число реакций, в которых наблюдаются колебания концентрации одного или нескольких веществ. Такие процессы происходят, например, при гетерогенном катализе в реакциях разложения N_2O , окисления CO и H_2 . Некоторые из этих реакций изучены подробно и описаны количественно, для других имеются лишь качественные предположения возникновения колебаний.

Контрольные вопросы

1. Какие факторы и как влияют на скорость химической реакции?
2. Чем объясняется увеличение скорости реакции при увеличении концентрации веществ и температуры?
3. В чем заключается физический смысл константы скорости реакции?
4. Запишите уравнение Аррениуса и сформулируйте физический смысл энергии активации.

Ограниченное превращение, открытием которого мы обязаны Бертолле, характеризуется тем, что оно останавливается раньше своего полного завершения. В конечном состоянии, следовательно, наряду с вновь образовавшимися веществами находится некоторая часть неизменных исходных веществ.

Якоб Вант-Гофф

10. ХИМИЧЕСКОЕ РАВНОВЕСИЕ

Термодинамика — это наука, изучающая взаимодействие термодинамической системы с окружающей средой, равновесное состояние системы и процессы при переходе системы из одного равновесного состояния в другое. Объектом исследования термодинамики является *термодинамическая система*. *Термодинамическая система — это тело или совокупность тел, отделенных от окружающей среды мнимыми или реальными поверхностями раздела.*

Состояние термодинамической системы

Состояние термодинамической системы однозначно характеризуется её термодинамическими параметрами или функциями состояния. К ним относятся: внутренняя энергия U , температура T , давление p , объём V . Параметр является функцией состояния, если его изменение при любом круговом процессе равняется нулю.

Обратимость химических реакций

Многие химические реакции идут самопроизвольно с выделением энергии (экзотермические процессы). При этом энтальпия (теплосодержание) системы понижается ($\Delta H < 0$). Система стремится избавиться от избыточной энергии и перейти в более устойчивое состояние с минимальной энергией.

Реакции с выделением тепла самопроизвольно идут при низких температурах. При высоких температурах самопроизвольно протекают, как правило, эндотермические реакции, например, реакции, идущие с увеличением числа молекул или с появлением газовой фазы. Одна и та же реакция при разных температурах может протекать в противоположных направлениях.

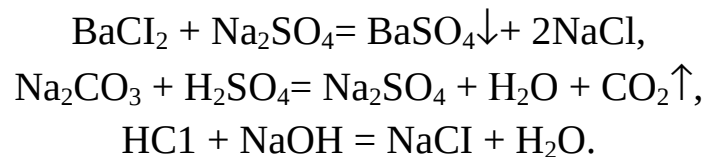
Например:

Прямая реакция $2\text{H}_2 + \text{O}_2 \rightarrow 2\text{H}_2\text{O}$ при 1000°C идет со взрывом.

Обратная реакция $2\text{H}_2\text{O} \rightarrow 2\text{H}_2 + \text{O}_2$ при 5000°C идет со взрывом.

В интервале $2000 - 4000^\circ\text{C}$ идут прямая и обратная реакции (реакция обратима): $2\text{H}_2 + \text{O}_2 \leftrightarrow 2\text{H}_2\text{O}$.

Если одно из веществ при протекании химической реакции полностью расходуется, реакция называется необратимой. В результате необратимых реакций образуются осадки, газы, малодиссоциированные вещества (вещества, удаляющиеся из зоны реакции).

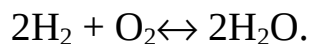


Все эти реакции могут быть доведены до конца только в определенных условиях, условиях открытой системы. В условиях закрытой системы эти реакции доходят только до состояния равновесия. Таким образом, многие химические реакции протекают обратимо. В реакционной среде всегда остается некоторое количество исходных веществ. Например, при синтезе аммиака часть водорода при любых условиях остается непрореагировавшей.

Реакцию, протекающую слева направо, называют прямой, справа налево – обратной.

Химическое равновесие

Рассмотрим закрытую систему, в которой наблюдается обратимая химическая реакция, например:



Если в первый момент времени в реакционной среде находились только водород и кислород, то будет идти прямая реакция, скорость которой

$$V_1 = k_1[H_2]^2[O_2].$$

При появлении в системе воды будет идти обратная реакция, скорость которой

$$V_2 = k_2[H_2O]^2.$$

По мере протекания процесса исходные вещества – водород и кислород будут расходоваться, и скорость прямой реакции будет уменьшаться. Одновременно будет увеличиваться скорость обратной реакции, благодаря накоплению в системе воды. Наконец, наступит момент времени, когда скорость прямой реакции будет равна скорости обратной реакции. Это означает, что скорость расходования водорода и кислорода в результате прямой реакции будет равна скорости их образования в результате обратной реакции.

Состояние, при котором скорость прямой реакции равна скорости обратной реакции, называется химическим равновесием.

При химическом равновесии концентрации исходных веществ и продуктов реакции не зависят от времени – визуально в системе не происходит никаких изменений. Это состояние является, однако, состоянием динамического равновесия – в системе идут прямая и обратная реакция, скорости которых равны.

Константа равновесия

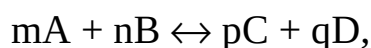
Кинетическим условием химического равновесия является равенство скоростей прямой и обратной реакций. Для химического равновесия образования воды

$$V_1 = V_2 \text{ или } k_1[H_2]^2[O_2] = k_2[H_2O]^2 \text{ или}$$

$$K = \frac{k_1}{k_2} = \frac{[H_2O]^2}{[H_2]^2[O_2]}.$$

Величина, равная отношению произведения равновесных концентраций продуктов реакции к произведению равновесных концен-

траций исходных веществ, называется константой равновесия. В общем виде для обратимой реакции



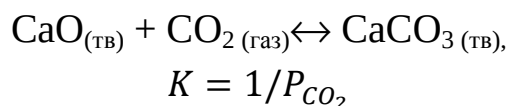
константа равновесия равна:

$$K = \frac{[C]^p [D]^q}{[A]^m [B]^n}.$$

Выражение для K является математической записью закона действующих масс в применении к обратимой реакции.

Так как константа равновесия является отношением констант скоростей прямой и обратной реакций, она зависит только от природы реагирующих веществ и температуры и не зависит от концентрации. Для данных условий химическое равновесие характеризуется постоянным соотношением равновесных концентраций – константа равновесия определяет соотношение концентраций, а не наоборот!

Аналогично тому, как скорость реакции зависит от концентрации, для гетерогенных процессов константа равновесия определяет только концентрацию газообразных веществ или веществ в растворах. Например, для равновесия:



Энтропия

Протекание любого процесса есть следствие стремления системы перейти в более устойчивое состояние, характеризующееся минимумом внутренней энергии. Внутренняя энергия любой закрытой химической системы, находящейся в состоянии химического равновесия будет минимальна.

Существует еще одна характеристика систем, связанная с их способностью совершать работу. Эта характеристика – энтропия.

Рассмотрим изолированную систему, состоящую из сосуда, разделенного перегородкой на две части (рис. 40). Первоначально в каждой из частей находятся два разных газа – CO и CO₂. Вытащим перегородку, газы самопроизвольно перемешаются. Теперь молекулы

обоих газов можно с одинаковой вероятностью встретить в обеих частях сосуда, тогда как до удаления перегородки газы находились каждый в своей части. Невозможно представить себе, чтобы самопроизвольно произошел обратный процесс – разделение газов по частям сосуда так, чтобы нам осталось только вставить перегородку. Очевидно, что если нам понадобится снова разделить газы, то придется для этого затратить определенные усилия.

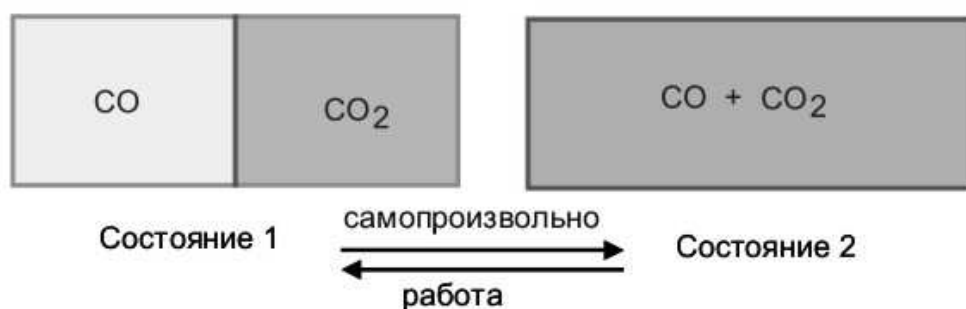


Рис. 40. Смешение двух газов

Приведенный пример показывает, что система самопроизвольно перешла в состояние, в котором молекулы газа распределены по объему сосуда большим числом способов.

Мы можем изменить внутреннюю энергию системы, подводя к ней тепло или отводя его от нее. Кроме того, согласно первому началу термодинамики, подводимое тепло может использоваться для совершения работы. Рис. 41 иллюстрирует два примера. На левом рисунке изображена ситуация, когда подводимое тепло используется для того, чтобы упорядочить расположение частиц, укладывая их правильным образом. На это затрачивается работа.

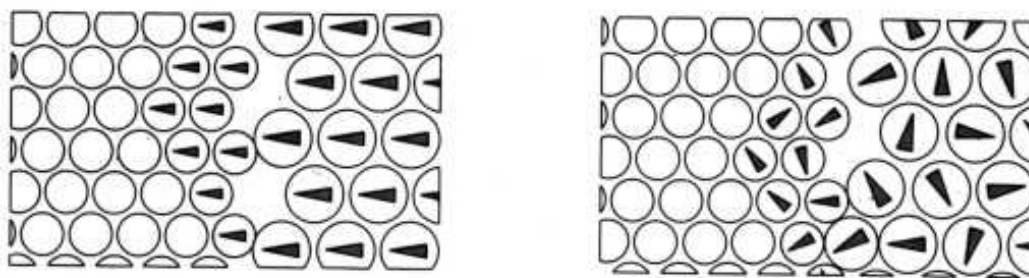


Рис. 41. Энтропия и работа

На правом рисунке подводимое тепло использовано для разупорядочения расположения частиц. Во втором случае говорят, что подводимое тепло расходуется на повышение энтропии системы. Энтропию (точнее, ее изменение) можно определить как количество теплоты, полученной или отданной системой при данной температуре:

$$\Delta S = Q/T.$$

Она является мерой теплоты, неспособной совершать работу. Если система получает тепло при постоянной температуре, то оно все расходуется на повышение энтропии системы. Если необходимо, чтобы при этом система совершала работу, ее температура должна изменяться.

Существует другое определение энтропии – статистическое. При статистическом рассмотрении системы, энтропия характеризует термодинамическую вероятность данного состояния: чем больше число способов (микросостояний), которыми может быть получено данное макросостояние, тем больше его энтропия. Это выражается в определении Больцмана:

$$S = k \ln W,$$

где k – постоянная Больцмана; W – термодинамическая вероятность состояния системы.

Поведение изолированных систем описывается вторым началом термодинамики.

В изолированной системе самопроизвольно могут протекать только такие процессы, которые ведут к росту энтропии ($\Delta S > 0$).

Согласно статистическому определению энтропии, ее можно рассматривать упрощенно как меру упорядоченности системы, и, таким образом, второе начало термодинамики отражает стремление изолированной системы к разупорядочению.

Примерами самопроизвольных процессов являются диффузия – самопроизвольный перенос какого-либо вещества из области с высокой его концентрации в область с низкой концентрацией, растворение – перенос вещества из одной фазы в раствор, а также испарение.

Примеры значений энтропии разных веществ при стандартных условиях приведены в табл. 10. Энтропия газа много больше, чем энтропия твердых тел и жидкостей, что соответствует пониманию энтропии, как меры упорядоченности системы.

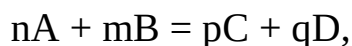
Таблица 10

Значения энтропии для некоторых веществ

Вещество	S^0_{298} , Дж/(К·моль)	Вещество	S^0_{298} , Дж/(К·моль)
Al _(кр)	28,3	Br _{2(ж)}	152
BeO _(кр)	14,1	CO _{2(газ)}	214

В соответствии с данными табл. 10 следует заметить, что наиболее существенные изменения энтропии будут происходить в тех химических реакциях, где участвуют газообразные реагенты, или образуются газообразные продукты реакции.

Энтропия является функцией состояния: ее значение для данного количества вещества в заданном состоянии зависит только от температуры и не зависит от способа, которым это состояние достигнуто. В соответствии с этим, в результате протекания химической реакции



изменение энтропии равно сумме значений энтропии продуктов минус сумма значений энтропии исходных веществ:

$$\Delta S^0 = pS^0(C) + qS^0(D) - nS^0(A) - mS^0(B).$$

Значения энтропии для разных веществ можно найти в справочных таблицах. В качестве точки отсчета берется состояние идеального кристалла при $T=0$. При температуре абсолютного нуля атомы занимают однозначное положение в узлах кристаллической решетки и не колеблются. Такое состояние может быть получено единственным способом, т. е. его термодинамическая вероятность равна 1 и, согласно уравнению Больцмана, энтропия идеального кристалла при температуре абсолютного нуля равна нулю. Это утверждение называют третьим началом термодинамики.

Термодинамический потенциал

При протекании любых процессов в системе их направление определяется двумя тенденциями:

1. Стремлением системы к минимуму внутренней энергии.
2. Стремлением изолированной системы к максимуму энтропии.

Оба эти фактора отражает величина термодинамического потенциала. При постоянном давлении термодинамический потенциал называют свободной энергией Гиббса, который равен:

$$G = H - TS.$$

Так как в его определение входят только функции состояния, то и свободная энергия Гиббса является функцией состояния. При любых изотермических процессах ее изменение равно:

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

и зависит только от начального и конечного состояний системы и не зависит от способа (пути) его осуществления.

Все самопроизвольно протекающие процессы в системах, в том числе такие, в которых протекают химические реакции, идут в направлении уменьшения свободной энергии. Таким образом, химическая реакция возможна, и она будет протекать самопроизвольно, если в результате ее свободная энергия системы уменьшается, т. е. $\Delta G < 0$.

Согласно определению свободной энергии, ее знак может зависеть от температуры. Поэтому возможность протекания реакции зависит от знака изменения энтальпии реакции, т. е. ее теплового эффекта, и от знака изменения энтропии реакции. Пренебрегая температурной зависимостью энтальпии и энтропии, это можно выразить следующим образом.

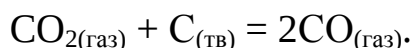
Если реакция экзотермическая ($\Delta H < 0$), а изменение энтропии положительно ($\Delta S > 0$), реакция возможна при любой температуре.

Если реакция эндотермическая ($\Delta H > 0$), а изменение энтропии положительно ($\Delta S > 0$), реакция возможна при высокой температуре.

Если реакция экзотермическая ($\Delta H < 0$), а изменение энтропии отрицательно ($\Delta S < 0$), реакция возможна при низкой температуре. Наконец, если реакция эндотермическая ($\Delta H > 0$), а изменение энтропии отрицательно ($\Delta S < 0$), реакция невозможна.

Расчет ΔG в результате протекания химической реакции проводится обычным образом: рассчитывается тепловой эффект реакции, изменение энтропии и затем рассчитывается изменение свободной энергии.

Рассмотрим реакцию:



Рассчитаем тепловой эффект реакции при стандартных условиях, взяв данные по теплотам образования из справочников:

$$\Delta H_{298}^0 = 2\Delta_f H_{298}^0(\text{CO}) - \Delta_f H_{298}^0(\text{CO}_2) = 2 \times (-110) - (-393) = 173 \text{ кДж}.$$

Реакция эндотермическая. Изменение энтропии при стандартных условиях равно:

$$\Delta S_{298}^0 = 2S_{298}^0(\text{CO}) - S_{298}^0(\text{C}) - S_{298}^0(\text{CO}_2) = 2 \times 198 - 6 - 214 = 176 \text{ Дж/К}.$$

Соответственно, изменение свободной энергии при стандартных условиях, т. е. при комнатной температуре (298 К) равно:

$$\Delta G_{298}^0 = \Delta H_{298}^0 - T\Delta S_{298}^0 = 173 - 298 \times 176/1000 = 129 \text{ кДж}.$$

При комнатной температуре изменение свободной энергии реакции образования оксида углерода (II) положительно (а диспропорционирования на оксид углерода (IV) и углерод – отрицательно). Это означает, что при низкой температуре реакция идет справа налево. При 1300 К:

$$\Delta G_{1300}^0 = \Delta H_{298}^0 - T\Delta S_{298}^0 = 173 - 1300 \times 176/1000 = -56 \text{ кДж},$$

изменение свободной энергии отрицательно – реакция идет слева направо.

Легко найти, что при температуре 983 К, $\Delta G = 0$, в этой точке происходит смена направления реакции. В общем случае, для обра-

тимых химических реакций между изменением свободной энергии и константой равновесия справедливо фундаментальное соотношение:

$$\Delta G = -RT \ln K.$$

Это означает, что величина ΔG при данной температуре задает соотношение концентраций реагирующих веществ. Например, для реакции образования СО при 983 К:

$$K = \frac{p_{\text{CO}}^2}{p_{\text{CO}_2}}, \text{ а } \Delta G = 0.$$

При повышении температуры выше 983 К значение ΔG будет отрицательным и константа равновесия будет больше единицы – будет расти парциальное давление СО. При понижении температуры константа равновесия будет меньше единицы – будет расти парциальное давление CO_2 .

Таким образом, рассчитав изменение свободной энергии любой химической реакции (важно только, чтобы уравнение было написано правильно!), можно оценить ее направление при данной температуре, т. е. узнать возможность ее протекания. Если расчет показал, что ΔG положительна, это означает, что реакция невозможна, она не будет идти в заданном направлении ни при каких обстоятельствах. Если ΔG отрицательна, реакция возможна. Однако будет ли она протекать в действительности, зависит от значения скорости химической реакции. Огромное число реакций, например, окисление нас с вами до CO_2 и воды термодинамически выгодно ($\Delta G < 0$), однако, не происходит из-за того, что скорость реакции мала.

Напомним, что скорость реакции может быть увеличена при введении в систему катализатора. Так как в результате каталитической реакции сам катализатор остается химически непревращенным, а состояния исходных и конечных веществ такие же, как и при некаталитической реакции, присутствие катализатора не влияет на состояние химического равновесия: катализатор в равной степени ускоряет и прямую и обратную реакции.

Смещение химического равновесия

Если на систему, находящуюся в состоянии равновесия, оказать какое-либо воздействие путем изменения некоторых условий (температура, давление, концентрация), равновесие будет смещено. Направление смещения можно определить, применяя принцип ЛеШателье.

Если на систему, находящуюся в равновесии, оказать внешнее воздействие, то равновесие сместится в том направлении, которое ослабляет эффект внешнего воздействия.

Рассмотрим применение принципа ЛеШателье на конкретных примерах.

Изменение температуры. Зависимость константы равновесия от температуры можно записать в следующем виде:

$$K = e^{-\frac{\Delta G}{RT}} = e^{-\frac{\Delta H - T\Delta S}{RT}} = e^{\frac{\Delta S}{R}} e^{-\frac{\Delta H}{RT}}.$$

Согласно этому уравнению, при повышении температуры увеличивается константа равновесия эндотермического процесса ($\Delta H > 0$)– равновесие смещается вправо, когда прямая реакция идет с поглощением тепла, влево – когда реакция идет с выделением тепла.

Пример:

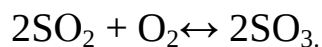


Повышаем температуру – равновесие смещается в сторону поглощения тепла (эндотермическая реакция), т.е. вправо.

Т, °С	1550	1900	2350	3000
% NO в смеси	0,57	1,00	2,25	5,00

Изменение концентрации. Смещение равновесия может быть вызвано изменением концентрации одного из компонентов, добавлением вещества в равновесную систему или выводом его из системы. При увеличении одного из исходных веществ равновесие смещается в

правую сторону, при увеличении одного из продуктов реакции – в левую сторону:

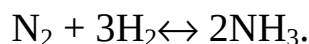


При увеличении $[\text{O}_2]$ – вправо, при увеличении $[\text{SO}_3]$ – влево.

Изменение давления. Смещение равновесия может быть вызвано изменением давления. Если в обратимой реакции участвует хотя бы одно газообразное вещество, смещение равновесия может быть вызвано изменением давления. Увеличение давления приводит к сжатию газа, увеличению числа частиц в единице объема, т. е. к увеличению концентрации.

При увеличении давления равновесие смещается в сторону образования веществ, занимающих меньший объем, т. е. в сторону меньшего числа газообразных молекул.

Пример:



Увеличим давление в два раза, при этом концентрация всех газов возрастет в два раза. При этом скорость прямой реакции возрастет в 16 раз, а скорость обратной – в 4 раза. Значит, равновесие сместится вправо, т. е. в сторону образования аммиака.

Контрольные вопросы

1. Почему химическое равновесие называют динамическим?
2. Назовите три главных признака, характеризующих равновесие.
3. Устойчива ли при стандартных условиях смесь сероводорода и сернистого газа?

Многokратно повторяя опыты, я нашел, что вода, в которой растворено столько же соли, сколько ее содержится в равном количестве морской воды, даже при самом сильном холоде не замерзает до твердого и чистого льда, но лишь застывает как некое сало, непрозрачное и сохраняющее соленость воды.

Михаил Ломоносов

11. ОБЩИЕ СВОЙСТВА РАСТВОРОВ

Дисперсные системы

Дисперсными системами называют такие системы, в которых одно или несколько веществ распределены в другом веществе. Среда, в которой распределено вещество, называется дисперсионной средой (рис. 42).

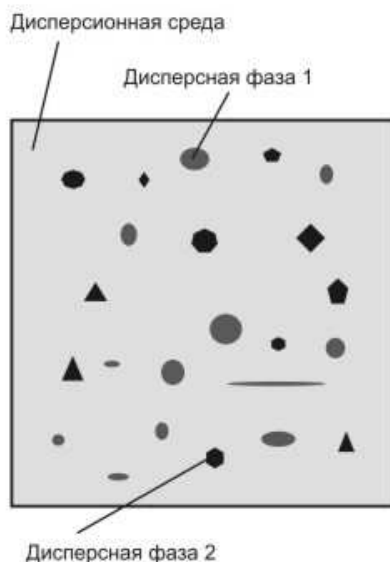


Рис. 42. Дисперсионная среда и дисперсная фаза

Характеристикой размеров дисперсных фаз (частиц) является дисперсность.

Монодисперсные системы – частицы дисперсной фазы имеют одинаковый размер.

По величине дисперсности и устойчивости дисперсных систем их можно разделить на несколько групп, приведенных в табл. 11. В зависимости от размера частиц и их взаимодействия с дисперсионной средой, дисперсные системы могут быстро распадаться на исходные фазы (взвесь песка в воде), могут быть устойчивыми некоторое время (молоко), а могут быть устойчивыми сколь угодно долгое время (раствор сахара в воде).

Таблица 11

Дисперсные системы и дисперсность

Система	Размеры частиц, м	Устойчивость
Грубодисперсные (взвеси, суспензии, эмульсии)	$10^{-4} - 10^{-7}$	Неустойчивы, осаждение или расслоение
Тонкодисперсные (коллоидные растворы)	$10^{-7} - 10^{-9}$	Могут быть устойчивыми
Молекулярно - дисперсные (истинные растворы)	$10^{-9} - 10^{-10}$	Устойчивы

Классификация дисперсных систем по фазовому состоянию приведена в табл. 12.

Во всех случаях устойчивыми являются молекулярно-дисперсные системы, когда дисперсность системы достигает предельных значений – вещество находится в дисперсионной среде в виде отдельных молекул. Такие системы называют истинными или молекулярными растворами.

Когда размер частиц достигает от единиц до сотен нанометров, такие дисперсные системы принято называть коллоидными растворами.

ми. Примеры двух основных типов коллоидных растворов приведены на рис. 43.

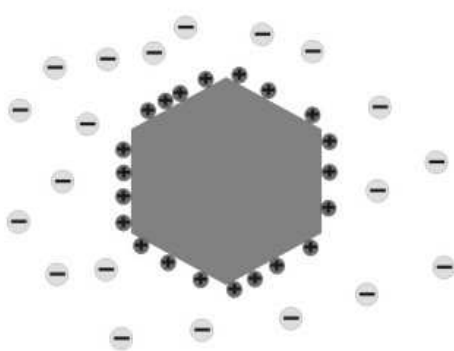
Частицы твердого вещества, распределенные в жидкой среде, называются золей. Устойчивость золь к коагуляции обеспечивается зарядом ионов, адсорбированных на поверхности частицы. В результате этого одноименно заряженные частицы отталкиваются друг от друга, что предотвращает их слипание (агломерацию). Броуновское движение частиц достаточно интенсивное, оно препятствует их осаждению.

Таблица 12

Классификация дисперсных систем по агрегатному состоянию

Дисперсионная среда	Дисперсная фаза	Примеры
Газ	Газ Жидкость Твердое	Газовые смеси Туманы Дымы (аэрозоли)
Жидкость	Газ Жидкость Твердое	Пены Эмульсии Взвеси
Твердое	Газ Жидкость Твердое	Пенопласты Жемчуг, опал Сплавы

Золи



Гели



Рис. 43. Основные типы коллоидных растворов

В гелях образуется пространственная структура диспергированного вещества за счет взаимодействия частиц друг с другом. Дисперсионная среда (растворитель) находится в порах сетчатой структуры. Устойчивость гелей обеспечивается «жесткостью» структуры.

Гомогенные системы переменного состава называют растворами. Компонентами раствора являются растворитель и растворенные вещества. Компонент раствора, концентрация которого больше других компонентов, называют обычно растворителем.

Различают газовые, жидкие и твердые растворы. Примером газовых растворов может служить воздух, состоящий из азота, кислорода, двуокиси углерода и других газов. Испарение воды, бензина, нафталина, иода есть не что иное, как образование газового раствора этих веществ в воздухе.

К жидким растворам относят растворы газов, жидкостей и твердых тел в жидких растворителях.

Между газообразными и жидкими растворами есть много общего, но есть и существенные различия.

В газе частицы практически не взаимодействуют между собой. Силы взаимодействия между частицами в жидкости достаточно велики.

Взаимодействие растворенных частиц с растворителем называется сольватацией. Частный случай – взаимодействие растворенных частиц с водой называется гидратацией.

Под сольватацией понимают всю совокупность взаимодействий, которые в зависимости от природы растворителя и растворенного вещества могут проявляться по-разному. Например, по наличию или отсутствию диссоциации растворенного вещества на ионы, различают растворы электролитов и неэлектролитов.

Концентрация

Количественной мерой содержания растворенного вещества в растворителе является концентрация. По соглашению, понятие «растворитель» относят обычно к тому веществу, содержание которого больше, чем других. Исключение составляют водные растворы элек-

тролитов. Из-за особой роли воды в этих растворах, воду считают растворителем даже тогда, когда ее содержание меньше, чем содержание растворенного вещества.

В химии применяются несколько способов выражения концентрации.

Процентная концентрация (массовые проценты) выражается как масса растворенного вещества в 100 г раствора.

Молярная концентрация: число молей растворенного вещества, содержащегося в 1 литре раствора.

Моляльная концентрация: число молей растворенного вещества, содержащегося в 1000 г растворителя.

Для характеристики реакций часто используются понятия концентрированный и разбавленный раствор. Обычно (но не всегда!) считается, что раствор, содержащий более 10 масс. % растворенного вещества, является концентрированным, менее 1 % – разбавленным.

Растворимость

Способность одного вещества распределяться в другом при заданных условиях называется растворимостью. Обычно выражается как масса вещества, растворяющегося в 100 г растворителя или как масса вещества, растворяющегося в 1 л растворителя.

Растворимость вещества определяется различием энергий межмолекулярного взаимодействия в растворённом веществе и растворителе. Если значения энергий близки, то растворимость, как правило, велика. Если значения энергий различаются сильно, то растворимость мала. Отсюда следует правило алхимиков: подобное растворяется в подобном. Например, растворимость спирта в воде считается неограниченной.

Как правило, растворимость твёрдых веществ в жидкостях ограничена. Растворимость твердых веществ увеличивается с повышением температуры у большинства веществ, но не всегда. На рис. 44 приведены примеры зависимости растворимости некоторых солей от температуры.

Растворимость твердых веществ друг в друге может меняться в широких пределах. Например, серебро и золото неограниченно растворяются друг в друге.

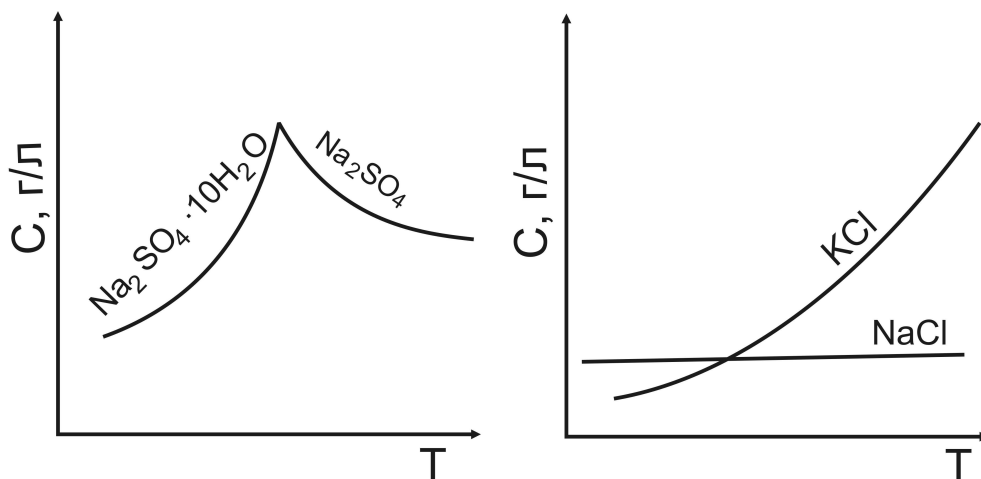


Рис. 44. Зависимость растворимости некоторых солей от температуры

По величине растворимости в воде, вещества принято делить на три группы:

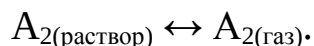
Хорошо растворимые – в 100 г воды растворяется более 10 г вещества. Для водных растворов примерами хорошо растворимых веществ являются HCl, H₂SO₄, NaOH, NaCl, FeCl₃, CuSO₄.

Малорастворимые вещества – в 100 г воды растворяется менее 1 г вещества. Примеры: Mg(OH)₂, CaSO₄.

Нерастворимые вещества – в 100 г воды растворяется менее 1 мг вещества. Примеры практически нерастворимых в воде веществ: BaSO₄, Fe(OH)₃, H₂SiO₃.

Растворимость газов

Рассмотрим равновесие



Константа этого равновесия может быть записана в виде:

$$K = \frac{p_{A_2}}{[A_2]}.$$

Концентрация газа в растворителе в состоянии равновесия характеризует растворимость данного газа в данном растворителе. Ее величина

$$[A_2] = \frac{1}{K} p_{A_2},$$

пропорциональна парциальному давлению газа. Это выражение соответствует закону Генри: *растворимость газов прямо пропорциональна их давлению.*

Температурная зависимость растворимости газов следует из условия химического равновесия между газом и его раствором:

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S = 0.$$

Энтропия газа всегда больше, чем энтропия жидкости (молекулы газа в растворе находятся в жидкой фазе!), т. е. $\Delta S > 0$. Уменьшение энтропии газа при его переходе в раствор означает, что с ростом температуры растворимость газов уменьшается.

Теплота растворения

Количество теплоты, выделившееся или поглотившееся при растворении моля вещества при данной температуре и бесконечном разбавлении, называется теплотой растворения. Бесконечное разбавление используется потому, что величина теплового эффекта растворения зависит от концентрации. Теплота растворения вещества складывается из следующих составляющих.

1. Разрушение связей растворённого вещества молекулами растворителя ($\Delta H_1 > 0$ – эндозэффект).
2. Диффузия частиц растворённого вещества в растворитель и растворителя в растворённое вещество ($\Delta H_2 > 0$ – эндозэффект).
3. Взаимодействие частиц растворённого вещества и растворителя ($\Delta H_3 < 0$ – экзоэффект).

Знак теплового эффекта зависит от соотношения теплот. Наблюдаются как положительные, так и отрицательные значения теплоты растворения. Во многих случаях превалирует пункт 3 (при растворении тепло выделяется).

Диаграмма состояния воды

Для воды, как и для других веществ известны три агрегатных состояния – твердое (лед), жидкое и газообразное (пар). Области температур и давлений, где устойчиво то или иное состояние могут быть нанесены на $P - T$ диаграмму. Для воды она приведена на рис. 45. Такого рода диаграмму, которая показывает области существования определенных фаз и границы равновесий между ними, принято называть диаграммой состояния.

На диаграмме состояния каждой точке кривых соответствуют P и T , при которых соответствующие фазы находятся в равновесии. Все кривые сходятся в точке O , точке равновесия трех фаз, её называют тройной точкой воды.

AO – кривая равновесия лед–пар (или кривая сублимации льда),
 OB – кривая равновесия жидкость–пар (или кривая испарения жидкой воды).
 OC – кривая равновесия лёд–вода (или кривая плавления льда).

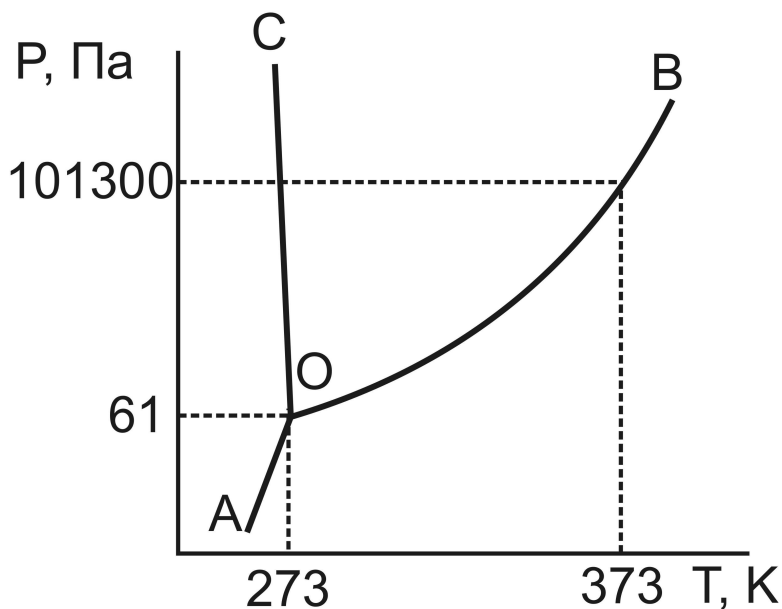


Рис. 45. Диаграмма состояния воды

Идеальный раствор

Идеальный раствор – это такой раствор, в котором частицы (молекулы) растворителя и частицы (молекулы) растворенного вещества не взаимодействуют между собой, или их взаимодействием можно пренебречь.

Вещества А и В образуют идеальный раствор, если силы взаимодействия между атомами А–А, А–В, В–В равны, так, что ни объем, ни энтальпия не претерпевают изменения при смешении (тепловой эффект реакции растворения равен нулю). Все реальные растворы по своим свойствам близки к свойствам идеального раствора при бесконечном разбавлении.

Понятие идеального газа используется как приближение для описания свойств растворов так же, как используется, например, понятие идеального газа для описания поведения газов.

Закон Рауля

Пусть жидкость находится в закрытом сосуде. При равновесии жидкость–пар скорости испарения и конденсации равны. Давление пара, установившееся при этом, называется давлением насыщенного пара.

Поставим эксперимент (рис. 46). В закрытую систему поместим два стакана. В первый стакан налита чистая вода, а во второй – такой же объем концентрированного раствора хлорида натрия. Через длительное время мы увидим, что уровень воды в первом стакане понизился, а во втором – повысился уровень раствора хлорида натрия. Это означает, что произошел перенос воды из стакана с чистой водой в стакан с хлоридом натрия (хлорид натрия нелетуч при комнатной температуре). Очевидно, что такой перенос произошел только через газовую фазу. Он возможен, если давление насыщенного пара над раствором ниже, чем давление насыщенного пара над чистой водой. Это правило о том, что давление пара растворителя над раствором ниже, чем давление пара над чистым растворителем, является справедливым для всех растворов. То же самое правило справедливо и для растворенного вещества.

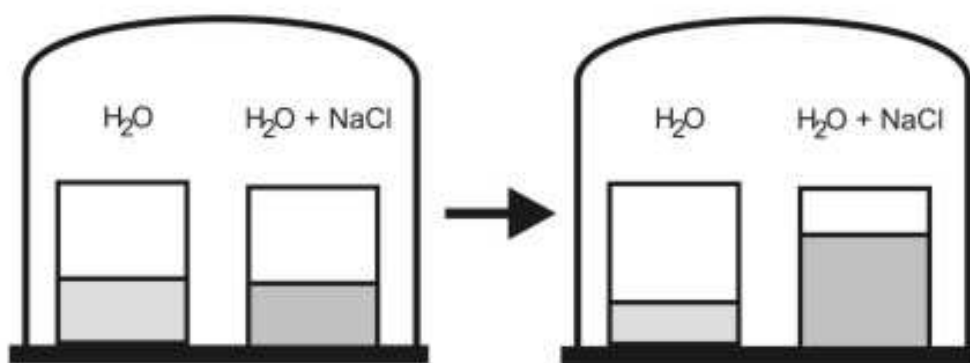


Рис. 46. Экспериментальная иллюстрация закона Рауля

Количественно изменение давления пара над раствором по сравнению с давлением пара над растворителем описывается законом Рауля.

При постоянной температуре давление насыщенного пара компонента идеального раствора пропорционально его мольной доле:

$$P_i = P_i(0)X_i.$$

Здесь P_i – давление насыщенного пара i -го компонента над раствором; X_i – мольная доля i -го компонента; $P_i(0)$ – коэффициент пропорциональности, равный давлению насыщенного пара i -го компонента над чистым компонентом. Мольная доля компонентов А и В в растворе А–В любого состава находится из отношений числа молей данного компонента к общему числу молей компонентов:

$$X_A = \frac{N_A}{N_A + N_B}; X_B = \frac{N_B}{N_A + N_B}; X_A + X_B = 1.$$

Согласно закону Рауля, зависимость давления пара в системе А–В выглядит следующим образом (рис. 47). Закон Рауля имеет два практически важных следствия. Для их обсуждения вернемся к диаграмме состояния воды (рис. 48).

Жирными линиями на рис. 48 показаны линии фазовых равновесий для чистой воды. Если вместо воды взять раствор какого-то вещества, давление пара воды уменьшится на величину, пропорциональную уменьшению мольной доли воды в растворе. Соответственно, кривая фазового равновесия жидкость–пар для раствора будет идти

ниже, чем для чистой воды – она показана пунктирной линией. Из рисунка очевидно, что точка пересечения этой линии с кривой равновесия лед – пар лежит для раствора при более низкой температуре, чем для растворителя. Аналогично, температура, при которой давление пара становится равным $1,013 \cdot 10^5$ Па, т. е. температура кипения, для раствора выше, чем для чистой воды.

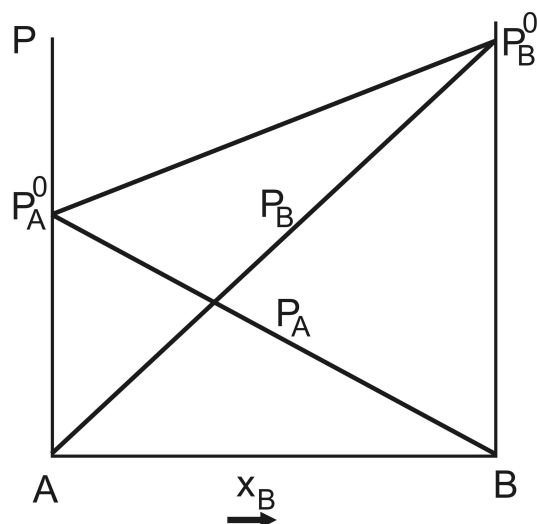


Рис. 47. Зависимость давления пара от состава в системе А–В

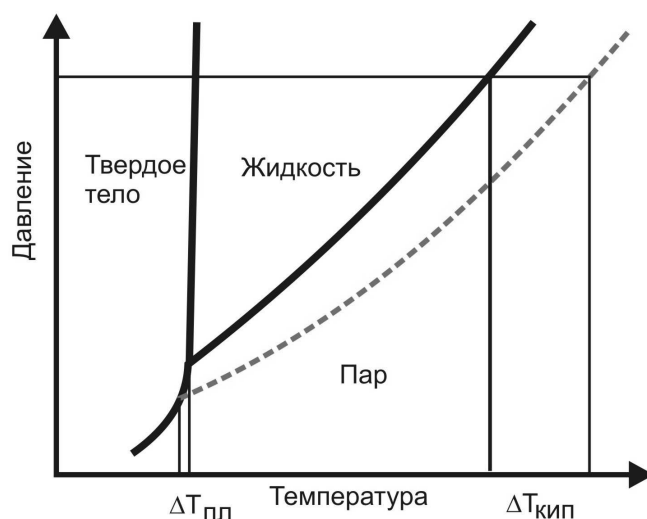


Рис. 48. Диаграмма состояния воды и разбавленного водного раствора

Следствием закона Рауля является повышение температуры кипения раствора по сравнению с температурой кипения чистого растворителя, которое равно:

$$\Delta T_{кин} = K_{эб} \cdot m,$$

где $K_{эб}$ —эбулиоскопическая постоянная растворителя; m —моляльная концентрация растворенного вещества. Аналогично, понижение температуры замерзания раствора по сравнению с температурой замерзания чистого растворителя равно:

$$\Delta T_{зам} = K_{кр} \cdot m,$$

где $K_{кр}$ — криоскопическая постоянная растворителя.

С помощью метода измерения понижения температуры замерзания (метода криоскопии) или повышения температуры кипения (метода эбулиоскопии) можно определить молярную массу неизвестного вещества, изучая растворы с известными криоскопической и эбулиоскопической постоянными растворителя.

Осмотическое давление

Если привести в соприкосновение два раствора разной концентрации, то молекулы растворителя будут переходить в раствор с большей концентрацией, а молекулы растворенного вещества — в растворитель. Такая двусторонняя диффузия приведет в конце концов к выравниванию концентраций ($C_1=C_2$).

Диффузия может стать односторонней, если растворы разделить перегородкой, пропускающей только молекулы растворителя (рис. 49). Перенос молекул растворителя в раствор через полупроницаемую мембрану происходит путем диффузии. Процесс переноса уравнивается давлением столба раствора. Спустя некоторое время скорость результирующего переноса будет равна нулю. Давление столба раствора называется осмотическим давлением. Его значение может быть найдено по уравнению Вант–Гоффа:

$$P_{осм} = cRT,$$

где c – концентрация растворенного вещества (моль/л); R – газовая постоянная; T – температура.

По мере повышения концентрации растворенного вещества возрастают отклонения поведения растворов от законов для идеальных растворов. Это связано с тем, что при сближении частиц растворенного вещества и растворителя между ними возникает взаимодействие.

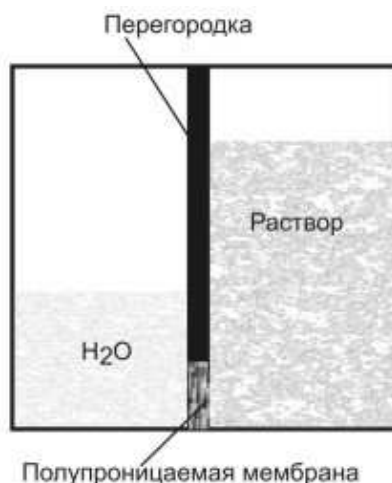


Рис. 49. Возникновение осмотического давления

Активность и коэффициент активности

Активность a связана с концентрацией соотношением:

$$a = \gamma c,$$

где γ – коэффициент активности, который формально учитывает все силы взаимодействий частиц в данном растворе, приводящие к отклонению от идеальности.

Контрольные вопросы

1. Объясните точки зрения давления пара раствора:
 - а) повышение температуры кипения и понижение температуры замерзания раствора;
 - б) осмотическое давление.
2. Как объяснить отклонения от закона Рауля?

Я провел лихорадочную ночь со скверными снами. Одновременно мне приснились невыносимая зубная боль, новорожденная дочка и статья Аррениуса "Исследования по проводимости электролитов". То, что было написано в ней, настолько отличалось от привычного и известного, что я сначала был склонен все в целом принять за бессмыслицу.

Вильгельм Оствальд

12. РАСТВОРЫ ЭЛЕКТРОЛИТОВ

При растворении многих веществ в воде полученный раствор проводит электрический ток. Подтверждающий это опыт может быть легко поставлен в домашних условиях (рис. 50).

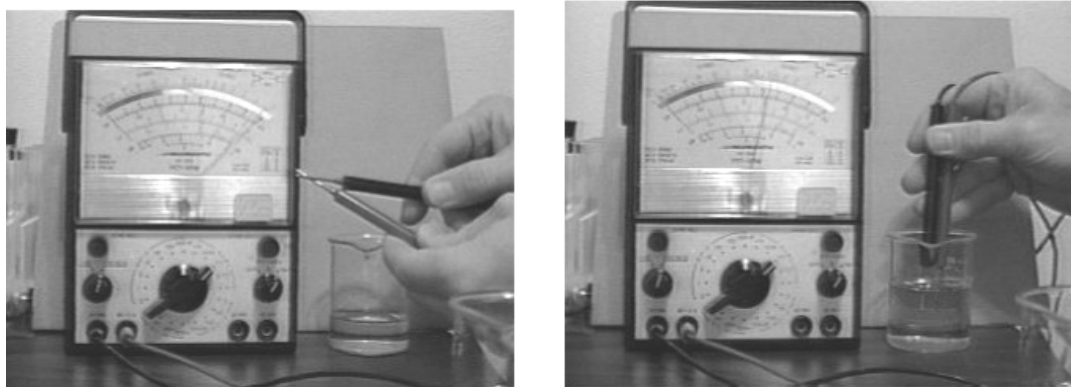


Рис. 50. Опыт с раствором хлорида натрия

Растворы, проводящие электрический ток, к которым относятся растворы большинства кислот, оснований и солей были названы Фарадеем электролитами. Для них осмотическое давление, повышение температуры кипения и понижение температуры замерзания всегда больше, чем это отвечает законам Рауля и Вант-Гоффа.

Изучая свойства растворов электролитов, Аррениус в 1887 г. пришёл к заключению, что отклонение растворов электролитов от за-

кономерностей Вант-Гоффа и Рауля, а также способность их проводить электрический ток, вызваны одной и той же причиной – электролитической диссоциацией при растворении. Изотонический коэффициент характеризует отклонение от законов идеальных растворов вследствие электролитической диссоциации. Например, при растворении NaCl кажущееся число частиц в два раза больше, чем это следует из формулы вещества. Такое поведение водных растворов связано с особыми свойствами воды.

Вода и гидратация ионов

Молекула воды образована за счет перекрывания р-орбиталей атома кислорода и s-орбиталей атомов водорода. Угол между р-орбиталями равен 90° . В действительности, угол НОН равен $104,5^\circ$. Молекулу воды можно представить в виде диполя (рис. 51) с высоким дипольным моментом.

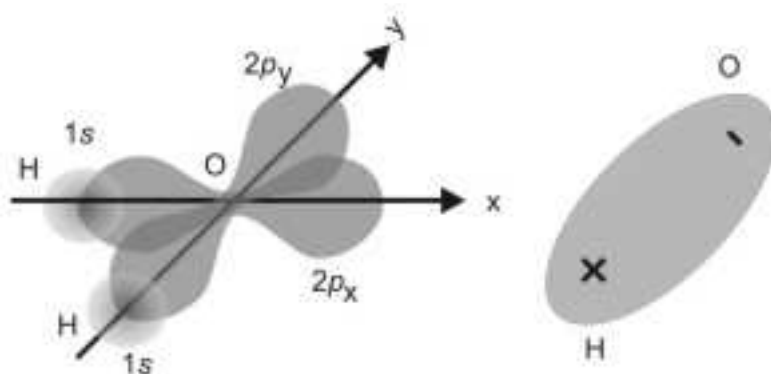


Рис. 51. Молекула воды как диполь

Диэлектрическая проницаемость воды очень высока: $\epsilon = 78$, поэтому в воде ослабляется сила кулоновского взаимодействия между заряженными частицами. Еще одной особенностью воды является наличие в ней сильных межмолекулярных взаимодействий – водородных связей. Большая энергия водородных связей объясняет высокие температуру плавления и кипения воды.

Рассмотрим процесс растворения типичной соли, например, NaCl в воде (рис. 52). Благодаря высокому дипольному моменту молекул воды, они ориентируются соответствующим образом вокруг

ионов, из которых состоит кристалл соли. В итоге энергетически выгодной оказывается ситуация, когда ионы покидают кристалл и переходят в раствор – происходит процесс электролитической диссоциации соли. В водном растворе хлорид натрия оказывается в виде ионов – катионов натрия Na^+ и анионов хлора Cl^- .

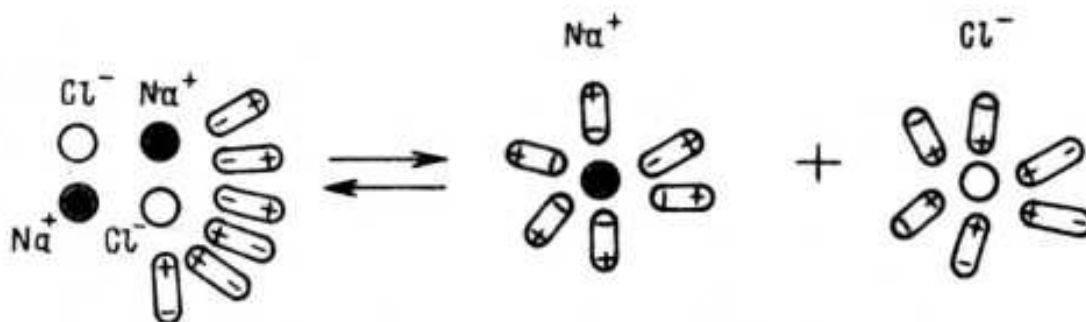


Рис. 52. Гидратация ионов при растворении соли

Их взаимодействие между собой ослаблено благодаря сильному взаимодействию ионов с молекулами воды и высокой диэлектрической проницаемости воды. В общем виде процесс диссоциации вещества на катионы K и анионы A можно записать в виде:



Молекулы воды за счет сильной гидратации способны вызвать диссоциацию не только веществ, связанных ионной связью, но и веществ с ковалентной полярной связью. Примером этого является диссоциация хлороводорода при растворении его в воде (рис. 53).

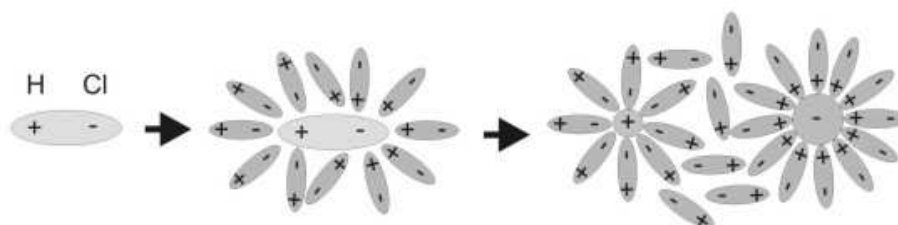


Рис. 53. Диссоциация молекулы хлороводорода

Процессы диссоциации молекул с полярной связью особенно характерны для кислот, так как гидратация иона водорода настолько

сильна за счет образования водородной связи, что можно говорить о химическом взаимодействии иона водорода (протона) с молекулой воды с образованием иона гидроксония:



Основные положения теории электролитической диссоциации заключаются в следующем.

- Диссоциация электролита на ионы протекает при участии полярных молекул растворителя.
- Диссоциации подвергаются вещества с ионной и полярной ковалентной связью.
- В результате диссоциации образуются гидратированные ионы – катионы и анионы.

Степень диссоциации, сильные и слабые электролиты

Электролитическая диссоциация является обратимым процессом, и в растворе имеется равновесие между исходным веществом и продуктами его диссоциации. Количественной мерой диссоциации электролита на ионы служит степень диссоциации α , равная отношению числа молекул, распавшихся на ионы, к общему числу растворенных молекул: если из N молекул (молей) растворенного вещества n молекул (молей) диссоциировали на ионы, то степень диссоциации равна:

$$\alpha = \frac{n}{N}.$$

По степени диссоциации все электролиты делятся на сильные ($\alpha > 0,3$), слабые ($\alpha < 0,1$) и электролиты средней силы ($0,1 < \alpha < 0,3$).

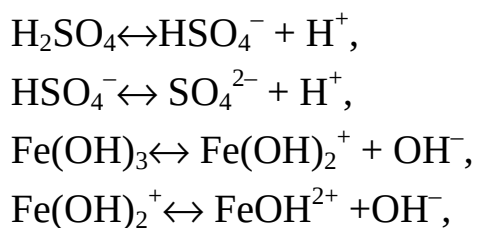
К сильным электролитам относятся почти все соли, некоторые кислоты – HCl , HBr , HI , H_2SO_4 , HNO_3 , HClO_4 , щелочи, например, NaOH , KOH , Ba(OH)_2 . Степень диссоциации в растворах сильных электролитов близка к единице, т. е. в водных растворах сильные электролиты почти полностью диссоциируют на ионы. Однако, экспериментальное определение степени диссоциации часто даёт значе-

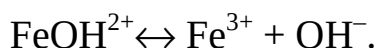
ние $\alpha < 1$, причем с повышением концентрации α уменьшается. Такое более низкое значение α объясняется тем, что концентрация ионов в растворах сильных электролитов больше. При этом в растворах сильных электролитов с высокой концентрацией ионов расстояние между ионами меньше, а взаимодействие между ионами больше, чем в растворах сильных электролитов с низкой концентрацией ионов. Вокруг каждого иона имеется ионная атмосфера, состоящая из ионов противоположного знака. Силы притяжения и отталкивания между ионами в растворах сильных электролитов значительны и оказывают существенное влияние на свободу их перемещения, их подвижность. Определяемое значение α называют кажущейся степенью диссоциации. Кажущаяся степень диссоциации, характеризующая индивидуальные свойства раствора, может быть охарактеризована активностью ионов. В данном случае активность – это условная эффективная концентрация, соответствующая действительному взаимодействию ионов. В разбавленных растворах сильных электролитов связывающее межмолекулярное взаимодействие мало, и значение активности стремится к значению концентрации.

Вещества, частично распадающиеся на ионы при растворении, называются слабыми электролитами. Примерами слабых электролитов являются вода H_2O , большинство кислот – H_2CO_3 , H_2S , H_2SiO_3 , HClO , CH_3COOH , нерастворимые основания – $\text{Cr}(\text{OH})_3$, $\text{Cu}(\text{OH})_2$, $\text{Zn}(\text{OH})_2$ и т. д.

Ступенчатая диссоциация

Диссоциация многих электролитов происходит ступенчато путем последовательного отщепления ионов. Например, для диссоциации серной кислоты и гидроксида железа (III):





Ступенчатая диссоциация характерна для многоосновных кислот и многокислотных оснований. Все средние соли диссоциируют нацело в одну ступень. Диссоциацию кислых и основных солей мы обсудим позднее.

Степень диссоциации электролита по каждой последующей ступени меньше, чем по предыдущей. Это вполне естественно, так как отрыв иона на второй и последующей ступени происходит от уже заряженной частицы и потому требует дополнительной затраты энергии на преодоление сил кулоновского притяжения.

Константа диссоциации

Электролитическую диссоциацию можно рассматривать как один из типов обратимых химических процессов, а значит, и применять к ней законы химического равновесия.

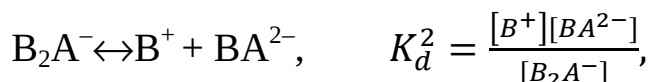
Процесс диссоциации слабого электролита может быть охарактеризован константой равновесия, которую принято называть константой диссоциации электролита. Для процесса диссоциации,



Константа диссоциации электролита равна:

$$K_d = \frac{[\text{B}^+][\text{A}^-]}{[\text{BA}]}.$$

Константа диссоциации зависит от природы электролита и растворителя, от температуры и не зависит от концентрации электролита. Если диссоциация идёт ступенчато, то выражение для константы диссоциации можно записать для каждой ступени:



Можно также записать выражение для константы полной диссоциации электролита:



Между константами диссоциации очевидно уравнение связи:

$$K_d = K_d^{(1)} \cdot K_d^{(2)} \cdot K_d^{(3)}.$$

Значения констант диссоциации слабых электролитов можно найти в справочниках. Очевидно, что константы диссоциации изменяются в последовательности

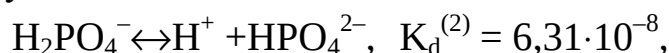
$$K_d^{(1)} > K_d^{(2)} > K_d^{(3)}.$$

Например, ортофосфорная кислота H_3PO_4 диссоциирует по трем ступеням. По первой ступени



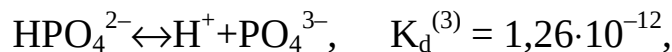
ортофосфорная кислота является электролитом средней силы.

По второй ступени



ортофосфорная кислота является слабым электролитом.

По третьей ступени



ортофосфорная кислота является очень слабым электролитом.

Зависимость степени диссоциации от концентрации

Рассмотрим процесс диссоциации слабого электролита АВ. Если концентрация электролита равна C моль/л, а α – степень диссоциации, то концентрация диссоциировавших молекул будет αC . Концентрация непродиссоциировавших молекул будет равна $C - \alpha C = C(1 - \alpha)$. Если каждая молекула диссоциировала на один катион и один анион, то константа равновесия диссоциации равна:

$$K = \frac{\alpha^2 C^2}{(1 - \alpha)C} = \frac{\alpha^2}{1 - \alpha} C.$$

Для слабого электролита $\alpha \ll 1$, $1 - \alpha \approx 1$ и $K \approx \alpha^2 C$ или

$$\alpha = \sqrt{\frac{K}{C}}.$$

Это выражение показывает, что с уменьшением концентрации электролита степень его диссоциации возрастает. Оно является следствием закона действующих масс для диссоциации слабых электролитов. Соответствующий закон носит название: закон разбавления Оствальда.

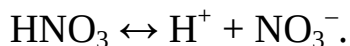
Кислоты, основания и соли

Ранее основные классы неорганических соединений были определены на основе химических реакций их друг с другом. Растворимые в воде кислоты, основания и соли могут быть определены по характеру их электролитической диссоциации.

Кислотами называются электролиты, при растворении которых в воде образуются катионы водорода и анионы кислотного остатка и никаких других катионов. Соответствующее уравнение диссоциации кислоты:



По числу ионов водорода, способных отщепляться от одной молекулы кислоты, кислоты делятся на одноосновные и многоосновные. Пример диссоциации одноосновной кислоты:



Многоосновные кислоты диссоциируют ступенчато (см. стр. 141).

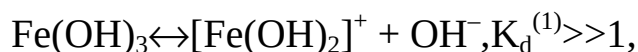
Основаниями называются электролиты, при растворении которых в воде образуются катионы металла и анионы гидроксила и никаких других анионов. Соответствующее уравнение диссоциации основания:

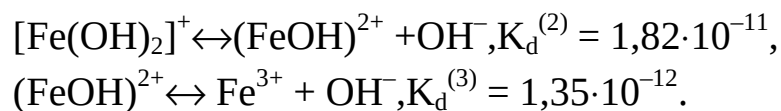


По числу ионов гидроксила, способных отщепляться от молекулы основания, их делят на однокислотные и многокислотные. Пример диссоциации однокислотного основания:



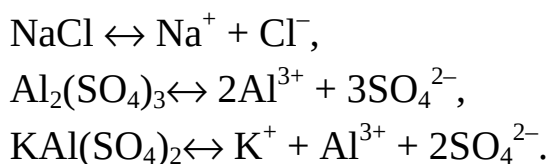
Многокислотные основания диссоциируют ступенчато. Пример диссоциации многокислотного основания:





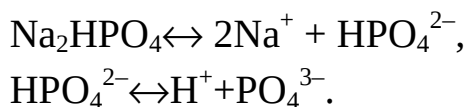
Все остальные электролиты, не являющиеся кислотами или основаниями, относятся к солям. Среди солей можно выделить средние, кислые и основные.

Средние соли – электролиты, при диссоциации которых образуются только катионы металлов и анионы кислотных остатков. Примеры:



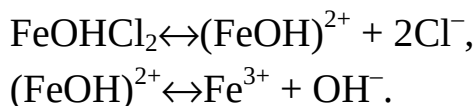
Все соли являются сильными электролитами и диссоциированы в воде нацело. Их диссоциация всегда происходит в одну ступень.

Кислые соли диссоциируют на катионы металла и водорода и анионы кислотных остатков. Пример:



Кислые соли обычно диссоциируют ступенчато. Диссоциация с образованием катионов металлов проходит всегда в одну ступень и нацело. По отношению к отщеплению иона водорода многие кислотные остатки (как в приведенном примере) являются слабыми электролитами.

Основные соли диссоциируют на катионы основных остатков и металла и анионы кислотного остатка и гидроксиды. Пример:



Основные соли диссоциируют ступенчато. По первой ступени идет полная диссоциация на металл-гидроксидный катион и анион кислотного остатка. По отношению к отщеплению аниона гидроксида основные соли относятся к слабым электролитам.

Реакции обмена в растворах электролитов

Реакции в растворах электролитов – это реакции между ионами. Поэтому все сложные взаимодействия в растворах электролитов

можно свести к более простым ионным реакциям, если известна их химическая сущность. Ниже мы рассмотрим это на примерах реакций обмена.

Смешаем два раствора Na_2SO_4 и KCl . В смеси растворов будут находиться четыре сорта ионов: Na^+ , K^+ , Cl^- , SO_4^{2-} . Сталкиваться между собой будут, в основном, противоположно заряженные ионы – катионы и анионы, так как одноименно заряженные ионы отталкиваются друг от друга. В данном случае любые пары столкновений катионов и анионов будут химически неэффективны, так как в результате столкновения образуются частицы, являющиеся сильными электролитами. Поэтому *в случае, если возможные продукты реакции являются сильными электролитами, реакция обмена не происходит.*

Теперь смешаем два раствора – сильного основания и сильной кислоты: HCl и NaOH . Мы смешали растворы, в которых есть четыре сорта ионов: H^+ , Cl^- , Na^+ , OH^- . Из всех возможных столкновений, столкновение ионов водорода и ионов гидроксила приводит к образованию молекул слабого электролита – воды. В результате будет идти химическая реакция нейтрализации:



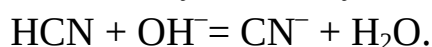
Равновесие сдвинуто вправо, так как вода является очень слабым электролитом.

Написанное уравнение является общим уравнением реакции нейтрализации, независимо от того, какая кислота и какое основание были взяты. Подтверждением этого могут служить измерения величин теплового эффекта реакции нейтрализации – значения его одинаковы во всех случаях.

Какова будет реакция нейтрализации, если один из электролитов слабый? Рассмотрим в качестве примера реакцию слабого электролита – синильной кислоты и сильного основания – гидроксида натрия. В растворе преобладающая часть синильной кислоты будет находиться в виде недиссоциировавших молекул HCN , а основание, как сильный электролит – в виде ионов Na^+ и OH^- . В растворе кислоты имеет место равновесие:

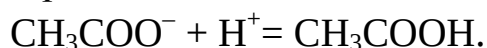


При добавлении к раствору синильной кислоты раствора гидроксида натрия, ионы гидроксила, сталкиваясь с ионами водорода, будут образовывать молекулы воды. Вода является более слабым электролитом, чем синильная кислота. Связывание ионов водорода в молекулы воды, согласно принципу ЛеШателье, сместит равновесие диссоциации синильной кислоты вправо. Результирующее уравнение реакции мы запишем, руководствуясь следующим правилом: *вещества, участвующие и образующиеся в реакции, записываются в том виде (молекулярном или ионном), в котором находится большая их часть*. В данном случае запись будет следующей:



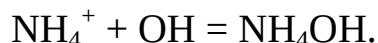
В обоих рассмотренных примерах реакция происходила потому, что образовывался слабый электролит – вода, в результате чего равновесия реакций смещаются в сторону прямой реакции.

Рассмотрим другой пример образования слабого электролита. Смешаем растворы ацетата натрия и соляной кислоты. В момент смешения в смеси будут находиться четыре сорта ионов: CH_3COO^- , Na^+ , Cl^- , H^+ . Столкновения ионов водорода и ацетат-анионов будут приводить к образованию слабого электролита – уксусной кислоты, т. е. будет иметь место реакция:



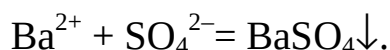
В данном примере реакция произошла из-за образования слабого электролита – уксусной кислоты.

Аналогично, будет идти реакция, если взять сильное основание, например, KOH и соль слабого основания, например, NH_4Cl :



Смещение равновесия диссоциации можно также осуществить, если ионы удаляются из раствора в виде нерастворимого соединения (осадка).

Например, смешаем растворы Na_2SO_4 и BaCl_2 . Ионы бария и сульфат-анионы, сталкиваясь между собой, образуют нерастворимое вещество – сульфат бария. Поэтому при смешении растворов будет иметь место реакция:



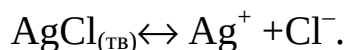
Удалять ионы можно также в виде газов. Например, угольная кислота H_2CO_3 неустойчива и разлагается на воду и углекислый газ. Поэтому при смешении растворов карбоната натрия и соляной кислоты идет реакция:



Мы можем сформулировать общее правило: *реакции обмена в растворах электролитов происходят в том случае, если в результате реакции происходит образование осадка, газа или слабого электролита.*

Произведение растворимости

В насыщенном растворе соли, например, AgCl , между нерастворившейся солью (осадок AgCl) и ионами в растворе (Ag^+ и Cl^-) существует равновесие:

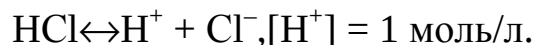


Константа данного равновесия обозначается как ПР и называется произведением растворимости. В выражение для ПР не входит концентрация твердого вещества (она постоянна). Например, для AgCl : $\text{ПР} = [\text{Ag}^+][\text{Cl}^-]$.

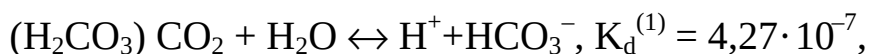
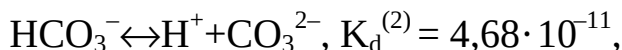
Произведение концентраций ионов в растворе над осадком малорастворимой соли является величиной постоянной. Равновесие растворения соли можно смещать в сторону ее осаждения или растворения.

Рассмотрим осадок карбоната бария, находящийся в равновесии с его раствором. В справочнике найдем для BaCO_3 значение ПР = $4,9 \cdot 10^{-9}$. Добавим к насыщенному раствору карбоната бария карбонат натрия, так чтобы концентрация карбонат-анионов стала равной 1 моль/л. В исходном насыщенном растворе карбоната бария концентрация ионов бария была равна $\sqrt{4,9 \cdot 10^{-9}} = 7 \cdot 10^{-5}$ моль/л. Когда концентрация карбонат-ионов стала равной 1 моль/л, концентрация ионов бария вводе уменьшилась почти вдесять тысяч раз и стала равной $4,9 \cdot 10^{-9}$ моль/л. Этот пример показывает, что *растворимость соли уменьшается при добавлении постороннего электролита, содержащего одноименный ион.*

Добавим теперь к насыщенному раствору карбоната бария соляной кислоты, так что ее концентрация будет равна 1 моль/л. В растворе появятся ионы водорода:



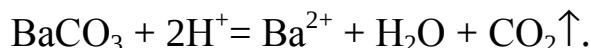
Карбонат-ионы будут участвовать в реакции:



или



Если система является открытой, то углекислый газ будет улетать из системы, равновесие сместится в сторону растворения осадка карбоната бария. Таким образом, при добавлении к насыщенному раствору карбоната бария соляной кислоты будет идти реакция растворения осадка:



Контрольные вопросы

1. Для объяснения каких фактов создана теория Аррениуса?
2. Что показывает изотонический коэффициент?
3. В чем заключается сущность ступенчатой диссоциации кислот и оснований?
4. В направлении образования каких веществ идут реакции обмена в растворах электролитов?
5. Как следует назвать растворы, в которых произведение концентраций ионов какого-либо трудно растворимого электролита:
а) меньше его произведения растворимости; б) равно произведению растворимости?

Если в физических науках опасно стремление подбирать факты под определенную систему, то не менее опасным является беспорядочное нагромождение опытных данных, которое способно лишь затемнить науку, вместо того, чтобы внести в нее ясность и сделать доступ желающим приобщиться к ней крайне затруднительным.

Антуан Лавуазье

13. ГИДРОЛИЗ СОЛЕЙ

Вода является слабым электролитом. Она диссоциирует на ион водорода и ион гидроксила:



Соответствующая константа диссоциации равна:

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

Концентрацию воды можно считать постоянной даже в концентрированных водных растворах – $[\text{H}_2\text{O}] \approx 56$ моль/л. Поэтому постоянной величиной для водных растворов будет величина

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

которая называется ионным произведением воды. Величина ионного произведения воды при комнатной температуре равна 10^{-14} . Подчеркнем, что по физическому смыслу эта величина является константой диссоциации воды. Добавление в воду посторонних ионов, например, ионов водорода (в виде кислоты), смещает равновесие диссоциации воды в сторону уменьшения концентрации ионов гидроксила, так что ионное произведение воды остается постоянной величиной.

В чистой воде концентрация ионов водорода равна концентрации ионов гидроксидов, т. е. $[H^+] = [OH^-] = 10^{-7}$ моль/л.

Водородный показатель

Определим водородный показатель как меру кислотности раствора следующим образом: $pH = -\lg[H^+]$. Очевидно, что для чистой воды $pH = 7$. Такой раствор принято называть нейтральным. Добавим к воде соляной кислоты, так что ее концентрация будет равна 0,1 моль/л. Теперь концентрация ионов водорода в водном растворе равна 0,1 моль/л и, соответственно, $pH = 1$. При добавлении любого другого количества кислоты значение $pH < 7$, такой раствор принято называть кислым. Наконец, если мы добавим к воде 0,1 моль/л гидроксида натрия, то равновесие диссоциации воды сместится так, что $[H^+] \cdot 0,1 = 10^{-14}$, $[H^+] = 10^{-13}$ моль/л, т. е. $pH = 13$. Такую среду с $pH > 7$ принято называть щелочной.

Таким образом:

- кислая среда имеет $pH < 7$;
- нейтральная среда имеет $pH \approx 7$;
- щелочная среда имеет $pH > 7$.

Экспериментально величина pH в настоящее время определяется инструментально с помощью прибора, называемого pH -метром. Оценить реакцию среды можно с помощью добавки в раствор веществ, цвет которых зависит от кислотности среды. Такие вещества называются индикаторами. Принцип действия индикаторов основан на том, что для некоторых веществ цвет молекулярной и ионной форм различен (рис. 54).



Рис. 54. Принцип действия индикатора

Значение pH , при котором происходит изменение окраски индикатора, зависит от значения константы диссоциации индикатора – чем

слабее кислота, тем при больших рН наблюдается изменение окраски. Примеры индикаторов и точки смены их окраски приведены в табл. 13.

Таблица 13

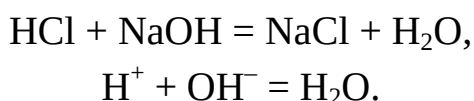
Свойства некоторых индикаторов

Индикатор	рН смены окраски	Цвет при низких рН	Цвет при высоких рН
Фенолфталеин	8,0–9,8	бесцветный	малиновый
Метилоранж	3,1–4,4	красный	желтый
Лакмус	5,0–8,0	красный	синий

Гидролиз солей

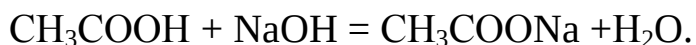
Гидролиз – это разрушение веществ водой. В данном разделе рассматривается частный случай гидролиза – взаимодействие солей с водой, как разновидность реакций обмена между ионами.

Рассмотрим процесс нейтрализации соляной кислоты щелочью.

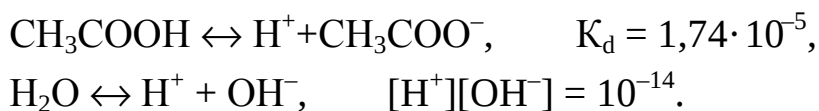


Равновесие в таких ионных реакциях смещено в сторону образования слабого электролита. В данной реакции единственным слабым электролитом является вода и поэтому равновесие практически полностью смещено в сторону малодиссоциированных молекул воды.

Иная картина наблюдается, если в процессе нейтрализации участвует слабая кислота или слабое основание. Рассмотрим реакцию



В уравнении реакции слабые электролиты находятся как в правой, так и в левой частях.



Хотя равновесие в реакции уксусной кислоты со щелочью, как видно из сопоставленных констант диссоциации, смещено в сторону образования более слабого электролита — воды, реакция не идет до

конца – некоторое количество слабой кислоты все же остается не нейтрализованным.

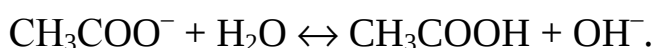
Оценим кислотность раствора ацетата натрия концентрацией 1 моль/л. В растворе одновременно имеются два параллельных равновесия – диссоциации уксусной кислоты и воды. Концентрации всех ионов – участников равновесий задаются соответствующими константами равновесий.

Каждый ион водорода, связываясь в молекулу уксусной кислоты, вызывает образование одного иона гидроксила, поэтому $[\text{CH}_3\text{COOH}] = [\text{OH}^-]$. Соответствующие уравнения для констант равновесия:

$$K_a = \frac{[\text{H}^+][\text{CH}_3\text{COO}^-]}{[\text{CH}_3\text{COOH}]} \approx \frac{[\text{H}^+]}{[\text{OH}^-]} = 1,74 \cdot 10^{-5},$$
$$[\text{H}^+][\text{OH}^-] = 10^{-14}.$$

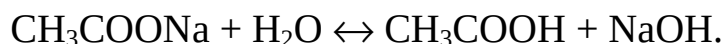
Решая совместно два уравнения, $[\text{H}^+] \approx 4 \cdot 10^{-10}$ и $\text{pH} \approx 9,4$. Таким образом, вследствие гидролиза, раствор ацетата натрия будет иметь щелочную реакцию.

Уравнение реакции гидролиза записывается, соблюдая те же правила, что и при записи других реакций в растворах электролитов.



Вода и уксусная кислота, как слабые электролиты записываются в молекулярной форме, т. е. в том виде, в котором в растворе находится большая их часть.

Уравнение реакции гидролиза можно записать и в молекулярной форме:

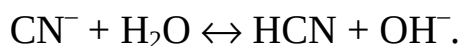


Обратим еще раз внимание на то, что реакция гидролиза является обратной по отношению к реакции нейтрализации. Поэтому гидролиз будет наблюдаться в растворах тех солей, которые получены взаимодействием кислоты и основания, из которых, по крайней мере, один электролит является слабым. Критерием слабости электролита

является сила воды – между молекулами воды и кислоты или основания существует конкуренция за ионы водорода или гидроксидов.

Рассмотрим возможные случаи гидролиза солей.

1. Гидролиз солей, образованных сильным основанием и слабой кислотой, например, цианид калия KCN (сильное основание – гидроксид калия и слабая синильная кислота):



Во всех случаях *реакция растворов солей, образованных сильным основанием и слабой кислотой, будет щелочной.*

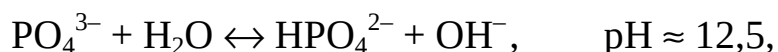
Соли слабых электролитов – многоосновных кислот – подвергаются ступенчатому гидролизу. Рассмотрим в качестве примера соль ортофосфорной кислоты, ступенчатость диссоциации которой обсуждалась ранее.

Ортофосфат натрия нацело диссоциирует в воде с образованием катионов натрия и ортофосфат-аниона:



Как обсуждалось ранее, ортофосфорная кислота по отношению к диссоциации по третьей ступени является очень слабой кислотой, слабой кислотой по второй ступени и кислотой средней силы по первой ступени.

Поэтому аналогично предыдущему примеру, можно оценить величину pH для гидролиза ортофосфата натрия по каждой ступени:

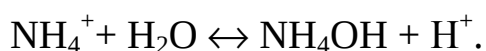
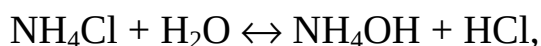


Приведенная оценка позволяет сделать следующий вывод. Ортофосфат-анион сильно гидролизован – реакция раствора ортофосфата натрия сильнощелочная (тринатрийфосфат – классическая добавка к моющим средствам для создания щелочной среды). Гидроортофосфат натрия также гидролизован – если бы гидролиза не было, то реакция раствора гидроортофосфата натрия, как кислой соли, должна бы-

ла бы быть кислой. Раствор же дигидроортофосфата натрия обладает кислой реакцией, т. е. практически не гидролизован.

Приведенный пример отражает следующее правило: если соль существует (в таблице растворимости нет прочерка), то она подвергается гидролизу только по первой и второй ступеням.

2. Гидролиз солей, образованных сильной кислотой и слабым основанием. В качестве примера возьмем хлорид аммония. Уравнение гидролиза:



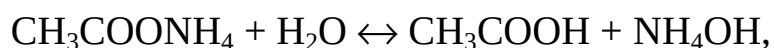
Реакция раствора будет кислой с величиной $\text{pH} = 5,4$. Если соответствующее основание является многокислотным, то его соль будет подвергаться ступенчатому гидролизу, например, хлорид железа (III). Ступенчатая диссоциация гидроксида железа (III) обсуждалась ранее.

Соответствующий гидроксид железа (III) $\text{Fe}(\text{OH})_3$ является слабым основанием, диссоциирующим по трем ступеням. Уравнения гидролиза по трем ступеням:



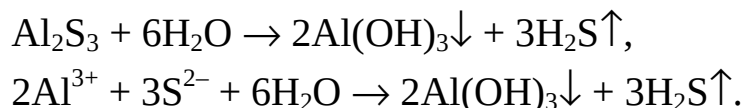
Эксперимент показывает, что кислотность среды раствора хлорида железа (III) соответствует $\text{pH}=1$. Поэтому можно считать, что данная соль значительно гидролизована по первой ступени и гидролизована по второй ступени. Если бы шел гидролиз соли по третьей ступени, из раствора выпадал бы осадок нерастворимого гидроксида железа, его отсутствие говорит, что гидролиз соли по третьей ступени не происходит.

3. Соль образована слабым основанием и слабой кислотой.



Реакция раствора зависит от соотношения сил кислоты и основания и будет близкой к нейтральной. Однако степень гидролиза такой соли в растворе высока.

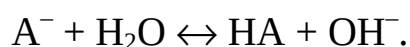
Полный гидролиз является крайним случаем гидролиза соли, образованной слабым основанием и слабой кислотой. Полный гидролиз происходит в тех случаях, когда продукт реакции – слабый электролит, удаляется из раствора в виде газа или осадка. Например:



Для солей, подвергающихся полному гидролизу, в таблице растворимости стоит прочерк, означающий невозможность сосуществования соли с водой.

Равновесие гидролиза и его смещение

Рассмотрим равновесие гидролиза соли, образованной сильным основанием и слабой кислотой МА. Уравнение гидролиза:



Константа равновесия гидролиза (константа гидролиза) равна:

$$K_{\text{гидр}} = \frac{[\text{HA}][\text{OH}^-]}{[\text{A}^-]}.$$

Так как концентрация воды всегда велика и практически постоянна, в выражении для константы гидролиза эта величина отсутствует. Выразим концентрацию ионов гидроксила через ионное произведение воды:

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

и подставим ее в выражение для константы гидролиза:

$$K_{\text{гидр}} = \frac{[\text{HA}]K_{\text{H}_2\text{O}}}{[\text{H}^+][\text{A}^-]} = \frac{K_{\text{H}_2\text{O}}}{K_{\text{HA}}}.$$

Из полученного соотношения следует утверждение, которое без вывода было сделано ранее: для процесса гидролиза имеет значение

соотношение силы электролита и воды: чем меньше константа диссоциации кислоты, тем больше константа гидролиза ее солей.

Путем подобных рассуждений можно получить для константы гидролиза соли, образованной сильной кислотой и слабым основанием:

$$K_{гидр} = \frac{K_{H_2O}}{K_{MOH}}.$$

Константа гидролиза соли, образованной слабым основанием и слабой кислотой:

$$K_{гидр} = \frac{K_{H_2O}}{K_{MOH} K_{HA}}.$$

Введем понятие степени гидролиза как доли соли, подвергающейся гидролизу:

$$\alpha_{гидр} = \frac{N_{гидр}}{N_{общ}} \cdot 100\%,$$

где $N_{гидр}$ – число гидролизированных молекул соли, а $N_{общ}$ – общее число растворенных молекул соли.

Можно аналогично тому, как была установлена связь между степенью диссоциации и константой диссоциации, найти связь между степенью гидролиза и константой гидролиза:

$$\alpha_{гидр} = \sqrt{\frac{K_{гидр}}{C}}.$$

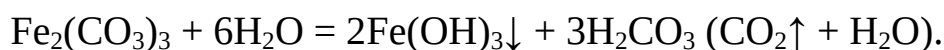
Из данного уравнения следует очень важный вывод: степень гидролиза соли растет с уменьшением ее концентрации в воде (с разбавлением раствора).

Ранее уже говорилось, что реакция гидролиза соли является обратной реакцией по отношению к реакции нейтрализации. Так как реакция нейтрализации является экзотермической реакцией, реакция гидролиза – эндотермическая и поэтому степень гидролиза соли будет увеличиваться при повышении температуры.

Равновесие гидролиза можно смещать, также добавляя в раствор вещества, при диссоциации которых появляются ионы, участвующие

в гидролизе. Например, степень гидролиза ацетата натрия можно уменьшить, добавив в раствор щелочи (повысить концентрацию ионов гидроксила). Если к раствору ацетата натрия добавить сильной кислоты, то ионы водорода будут связывать в воду избыточные ионы гидроксила, и равновесие гидролиза соли будет смещено вправо, т. е. степень гидролиза соли увеличится.

С гидролизом мы часто встречаемся в повседневной жизни. Так, например, в природной воде содержится гидрокарбонат железа (II)– $\text{Fe}(\text{HCO}_3)_2$. При поступлении воды в водопроводные трубы или в парогенератор эта соль превращается в карбонат железа (III) $\text{Fe}_2(\text{CO}_3)_3$, которая в результате полного гидролиза дает осадок $\text{Fe}(\text{OH})_3$:



В парогенераторе образуется осадок, понижающий теплопередачу, а в трубах осадок гидроксида железа (III) является почвой, на которой развиваются железистые водоросли, способные сплошь заполнить трубы.

С другой стороны, соли железа можно удалить из природной воды, пропуская воду через высокие башни, наполненные хворостом или коксом: $\text{Fe}(\text{OH})_3$ осаждается в башне и из нее вытекает чистая вода.

Контрольные вопросы

1. Составьте молекулярные и ионные уравнения реакций гидролиза следующих солей: $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$, K_2CO_3 , $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$.
2. Что характеризует водородный показатель и в каком интервале он изменяется?
3. Раствор Na_3PO_4 имеет сильнощелочную реакцию, а раствор NaH_2PO_4 – слабокислую. Дайте объяснение этим фактам.
4. Как изменяется величина ионного произведения воды с повышением температуры? Чем это вызывается?

Как только ставят вопрос правильно и обставляют его с экспериментальной стороны сколько-нибудь точно, так всегда получают новые сведения о законе природы, почти всегда простом.

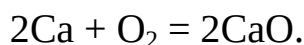
Дмитрий Менделеев

14. ОКИСЛИТЕЛЬНО-ВОССТАНОВИТЕЛЬНЫЕ ПРОЦЕССЫ

Все химические реакции можно разделить на две группы.

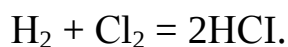
1. Реакции, протекающие без изменения степени окисления атомов или ионов. К ним относятся реакции в растворах электролитов – нейтрализации, гидролиза, обмена.

2. Реакции, протекающие с изменением степени окисления атомов или ионов. Например:



В реакциях такого типа происходит перераспределение электронной плотности между атомами, в результате чего атомы изменяют свой заряд в положительную или отрицательную сторону. Реакции, в которых происходит изменение зарядового состояния атомов, называют окислительно-восстановительными реакциями.

Рассмотрим реакцию окисления – восстановления:



При окислении атома водорода наблюдается смещение электронной плотности в сторону атома хлора, приводящее к возникновению положительного заряда у атома водорода и отрицательного заряда у атома хлора. Этот процесс можно охарактеризовать как изменение степени окисления у атомов водорода и хлора.

Степень окисления – это условный заряд атома элемента в соединении, если предположить, что соединение построено из ионов. При вычислении степени окисления предполагают полный переход электронов от одного атома к другому. Степень окисления может

быть определена также, как число электронов, смещенных от атома одного элемента к атому другого элемента в соединении.

При определении степени окисления атомов в соединении пользуются следующими правилами:

1. Степень окисления атома в простом веществе принимается равной нулю. Также нулю равен вклад в степень окисления от связи между атомами одного элемента.

2. Сумма степеней окисления (зарядов) атомов в соединении равна нулю.

3. Степень окисления фтора во всех его соединениях равна -1 . Степень окисления кислорода во всех его соединениях равна -2 , за исключением фторида кислорода F_2O , где степень окисления кислорода равна $+2$, и пероксидов, например, H_2O_2 , в которых степень окисления кислорода равна -1 .

4. Степень окисления водорода во всех его соединениях равна $+1$, за исключением гидридов металлов, например, CaH_2 , где степень окисления водорода равна -1 .

5. Элементы I–II групп, главных подгрупп, всегда имеют положительные степени окисления, равные номеру группы. Высшая степень окисления элементов главных подгрупп, как правило, равна номеру группы.

6. Как правило, элементы четных групп проявляют четную степень окисления, а элементы нечетных групп – нечетную. Это правило справедливо для элементов главных подгрупп (исключения – C, N, O).

При расчете степени окисления все полярные ковалентные связи принимаются за ионные. Пример такого расчета на основе представлений о полярности связей приведен на рис. 55.

В молекуле тиосерной кислоты имеются два атома серы, связанные между собой двойной связью. Эти связи считаются неполярными и, соответственно, дают нулевой вклад в степень окисления. Поэтому один из атомов серы находится в нулевой степени окисления, другой – в степени окисления $+4$.

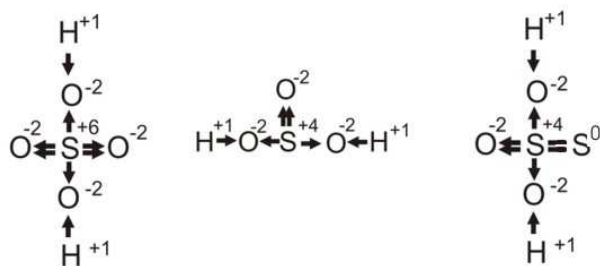


Рис. 55. Пример расчета степени окисления серы всерной, сернистой и тиосерной кислотах

Понятия степени окисления и валентности неэквивалентны. Для валентности имеет значение число электронных пар, принимающих участие в образовании химических связей, для степени окисления – еще и полярность связи. Например, углерод в органических соединениях всегда четырехвалентен, а степень его окисления зависит от типа заместителей. Пример данного различия показан на рис. 56 для производных метана.

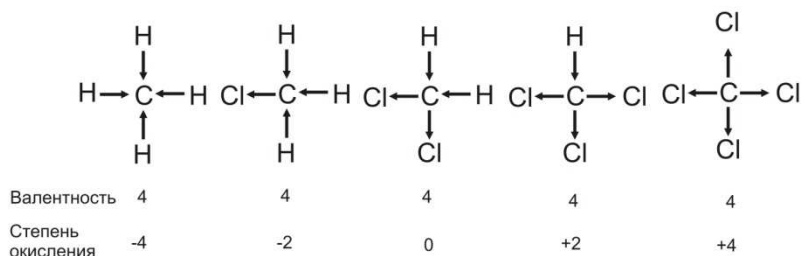


Рис. 56. Валентность и степень окисления углерода

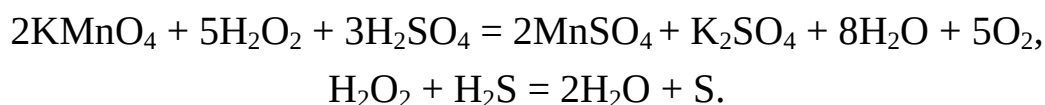
В ходе реакции окисления-восстановления происходит процесс передачи электронов от восстановителя к окислителю. Окисление – процесс отдачи электронов, сопровождающийся повышением степени окисления. Восстановление – процесс присоединения электронов, сопровождающийся понижением степени окисления.

Сильными окислителями являются галогены, кислород, озон. Окислителями могут быть химические соединения, в которых один из элементов находится в высокой степени окисления (KMnO₄, K₂Cr₂O₇, PbO₂, KClO₃, FeCl₃), а также кислоты в реакциях с металлами.

Сильными восстановителями являются металлы, водород, углерод, кремний и химические соединения, в которых один из элементов имеет низкую степень окисления (HI , H_2S , NH_3 , LiAlH_4).

Некоторые простые вещества – S , N_2 , P и соединения, содержащие элемент в промежуточной степени окисления, могут проявлять как окислительные, так и восстановительные свойства.

Например, пероксид водорода обычно проявляет восстановительные свойства, но в присутствии более сильного восстановителя становится окислителем:



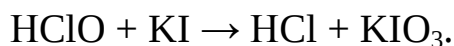
Восстановительные свойства элементов убывают в пределах периода таблицы Менделеева слева направо и возрастают в пределах главных подгрупп сверху вниз, окислительные – наоборот.

Запись уравнений окислительно–восстановительных реакций

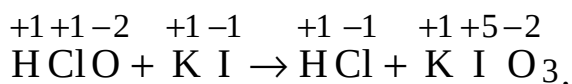
При составлении уравнения окислительно-восстановительной химической реакции должны, прежде всего, выполняться основные законы химии:

- Закон сохранения заряда. Помимо того, что сумма зарядов ионов слева должна равняться сумме зарядов ионов справа, в уравнение реакции должен входить, по меньшей мере, один окислитель и один восстановитель.
- Закон сохранения материального баланса. Для реакций в растворах для сохранения материального баланса следует использовать в качестве исходного вещества или продукта реакции воду.

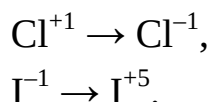
Рассмотрим составление уравнения реакции на примере реакции окисления иодида калия хлорноватистой кислотой:



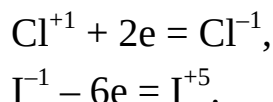
Прежде всего, определим степени окисления всех элементов, участвующих в реакции:



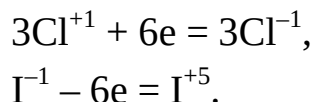
Мы видим, что степень окисления изменилась у двух элементов – хлора и иода. Запишем соответствующие изменения:



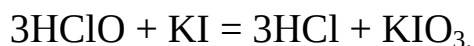
Эти уравнения не согласуются с законом сохранения заряда, для приведения их в соответствие с ним прибавим или вычтем необходимое число электронов, так чтобы сумма зарядов слева была равна сумме зарядов справа:



Теперь мы знаем, что окислителем в данной реакции является хлор, а восстановителем – иод. Число электронов, отдаваемых восстановителем, должно равняться числу электронов, принимаемых окислителем. Для этого домножаем первую полуреакцию на три:

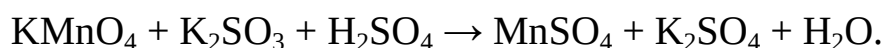


В такой записи у нас выполняется закон сохранения заряда – все электроны восстановителя перешли к окислителю. Значит, хлорноватистая кислота реагирует с иодидом калия в соотношении 3:1. Уравнение реакции:

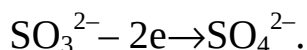
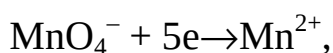


Приведенный пример уравнивания называется уравниванием методом электронного баланса. Этот метод использует лишь представление о степени окисления и не отражает действительного процесса окисления – восстановления. Например, в окислительно–восстановительных реакциях в растворах электролитов реагирующими частицами являются ионы. Для таких реакций используют другой

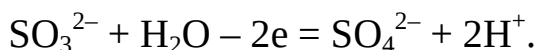
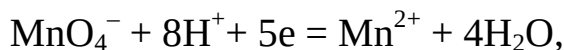
метод уравнивания, который называется электронно-ионным методом (методом полуреакций). В отличие от метода электронного баланса, в методе полуреакций записывают не элементы, а те частицы, которые принимают участие в реакции. Рассмотрим применение метода полуреакций на примере реакции перманганата калия с сульфитом калия в присутствии серной кислоты, добавленной для создания кислой среды:



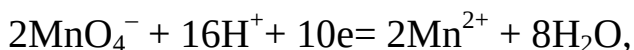
Найдем степени окисления всех элементов, участвующих в реакции и выясним, что в результате реакции изменилась степень окисления у двух элементов: у марганца она понизилась с +7 в перманганате калия до +2 в сульфате марганца (II), у серы она повысилась с +4 в сульфите калия до +6 в сульфате калия. Запишем эти изменения в виде уравнений полуреакций, отражающих изменение формы существования серы и марганца до и после реакции. Для каждой полуреакции прибавим или вычтем необходимое число электронов, соответствующее изменению степени окисления серы и марганца:



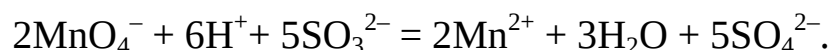
В каждом из уравнений соблюдается электронный баланс, но отсутствует материальный баланс. Для его выравнивания используем ионы водорода (среда кислая за счет добавления серной кислоты!) и воду, имеющуюся в избытке:



Теперь в каждом уравнении соблюдается материальный и электронный баланс, но в первой и второй полуреакциях принимает участие разное количество электронов. Наименьшим общим кратным будет 10, и поэтому:



Сложив эти два уравнения, получаем окончательное уравнение окислительно-восстановительной реакции:



Для получения молекулярного уравнения можно подставить любые необходимые противоионы (в нашем случае катионы калия и сульфат–анионы).

Восстановительный потенциал

Одной из основных задач при составлении уравнений окислительно-восстановительных реакций является поиск ответов на два вопроса:

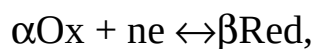
Возможна ли химическая реакция между данными веществами?

Каков будет состав продуктов?

Мы уже обсуждали, что ответы на эти вопросы может дать расчет термодинамических параметров реакции – изменения энтропии и энтальпии. Мы рассмотрим также другой метод, применяемый для окислительно–восстановительных реакций в растворах электролитов.

Возьмем раствор, в котором есть окисленная форма (восстановитель, Red) и восстановленная форма (окислитель, Ox) одного и того же вещества. Например, это могут быть Fe^{2+} и Fe^{3+} или Mn^{2+} и MnO_4^- . Опустим в раствор металлический электрод, на котором окисленная и восстановленная формы могут обмениваться электронами, но химически не взаимодействуют с раствором (рис. 57).

Металл в данном случае играет роль резервуара электронов, откуда окислитель может брать необходимое число электронов, а восстановитель – отдавать. Перенос электронов связан с изменением заряда электрода относительно раствора. В конечном итоге устанавливается равновесие, в результате которого металл окажется заряженным относительно раствора до определенного значения. Потенциал электрода относительно раствора называется восстановительным потенциалом (или оксеред потенциалом). Для любой полуреакции



величина восстановительного потенциала описывается уравнением Нернста:

$$E_{Ox/Red} = E_{Ox/Red}^0 + \frac{RT}{nF} \ln \frac{C_{Ox}^{\alpha}}{C_{Red}^{\beta}},$$

где R – газовая постоянная; T – температура; n – число электронов, передаваемых в полуреакции; F – число Фарадея. Под знаком логарифма находятся концентрации окислителя и восстановителя в растворе. Величина E^0 называется стандартным потенциалом, очевидно, что это величина потенциала, когда концентрации окислителя и восстановителя равны друг другу или единице.



Рис. 57. Схема возникновения восстановительного потенциала

При стандартных условиях:

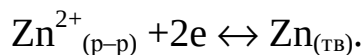
$$E_{Ox/Red} = E_{Ox/Red}^0 + \frac{0.059}{n} \lg \frac{C_{Ox}^{\alpha}}{C_{Red}^{\beta}}.$$

Очевидно, что абсолютную величину потенциала измерить невозможно, так как при введении любого проводника в раствор (а это необходимо сделать для того, чтобы иметь возможность измерить

разность потенциалов между раствором и металлом) на нем также возникнет оксред потенциал. Поэтому измеряют не абсолютное значение потенциала, а разность потенциалов двух систем окислитель–восстановитель.

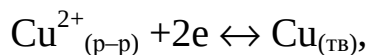
Рассмотрим измерение разности потенциалов на примере системы, приведенной на рис. 58.

Возьмем два стакана, в один из них поместим водный раствор соли цинка, например, ZnCl_2 с концентрацией 1 моль/л и цинковый электрод. На этом электроде у нас будет достигаться равновесие между ионами цинка в растворе и металлом:



В результате этого равновесия на цинке установится потенциал относительно раствора его соли, равный восстановительному потенциалу написанной выше полуреакции.

Во второй стакан нальем раствор соли меди, например, CuCl_2 с концентрацией 1 моль/л и поместим в раствор медный электрод. На нем установится равновесие:



и потенциал, отвечающий этому равновесию.

Поставим перед собой задачу измерить разность потенциалов для данных двух систем. Для этого соединим два стакана проводником – раствором какой-нибудь соли, например, хлорида калия. Если теперь с помощью вольтметра измерить разность потенциалов между медным и цинковым электродом, то ее значение будет равно разности восстановительных потенциалов для двух полуреакций.

Проделав такое измерение, мы получим:

$$\Delta E^0 = E^0_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}} - E^0_{\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}} = 1,10\text{В}.$$

Таким образом, хотя абсолютное значение восстановительного потенциала измерить трудно, для измерения разности восстановительных потенциалов не требуется каких-либо ухищрений. Если вы-

брать за точку отсчета электродный потенциал какой-либо системы, то можно построить шкалу потенциалов.

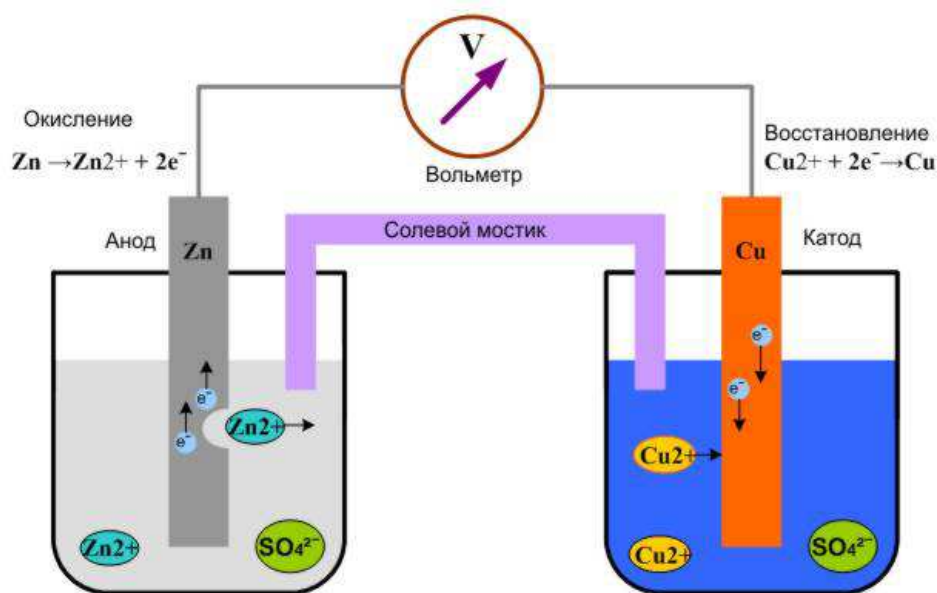
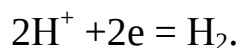
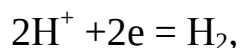


Рис. 58. Схема измерения разности окислительно-восстановительных потенциалов

По соглашению, в качестве такой точки отсчета выбрано значение потенциала полуреакции:



Его значение при $[\text{H}^+] = 1$ моль/л и давлении $1,013 \cdot 10^5$ Па принято равным нулю. Схема измерения потенциала приведена на рис. 59. Для измерений восстановительного потенциала создают так называемый водородный электрод. Для этого в водный раствор кислоты, в котором $[\text{H}^+] = 1$ моль/л помещают платиновый электрод. Платиновый электрод обдувают пузырьками водорода. На электроде имеет место полуреакция



потенциал которой равен:

$$E_{2\text{H}^+/\text{H}_2} = 0 + \frac{0.059}{2} \lg \frac{[\text{H}^+]^2}{p_{\text{H}_2}}.$$

При стандартных условиях значение оксид-ред. потенциала водорода принято за нуль.

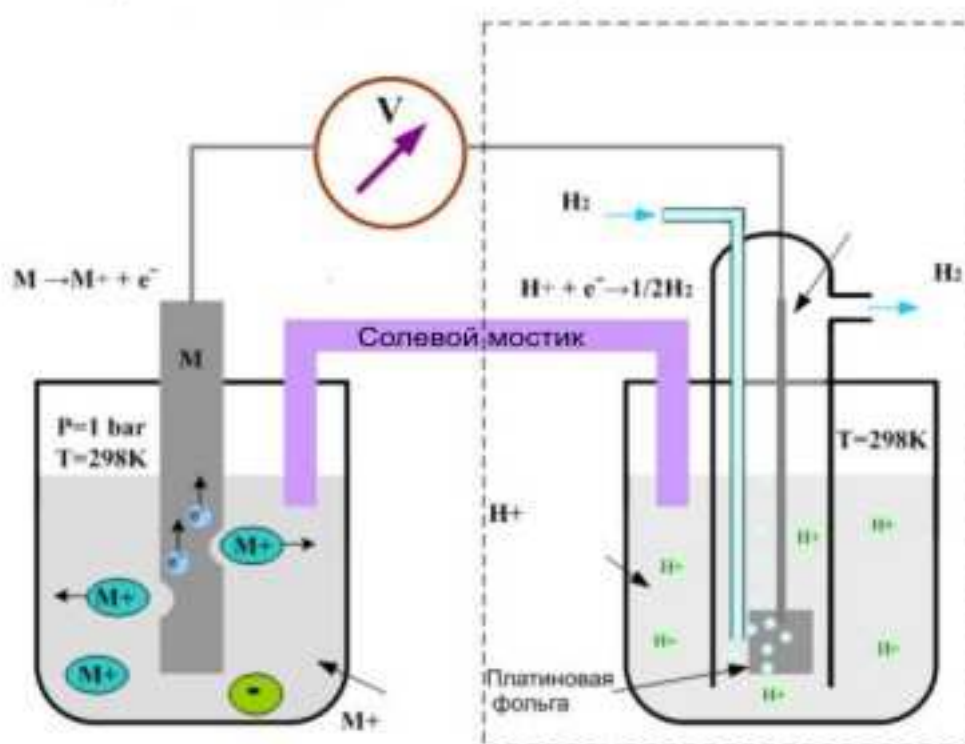


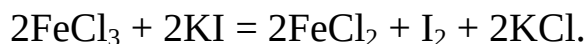
Рис. 59. Схема измерения восстановительного потенциала

Если к водородному электроду через солевой мостик подключить второй сосуд, в котором идет другая окислительно-восстановительная полуреакция, то можно измерить значение ее потенциала. Такие измерения выполнены для огромного числа полуреакций, и соответствующие значения можно найти в справочниках.

Значения восстановительного потенциала позволяют определить направление реакций и состав продуктов. Для этого следует определить знак разности потенциалов и его величину.

Направление реакции и знак потенциала

Определим возможность протекания реакции:



Окислителем в данной реакции является ион Fe^{3+} :

$\text{Fe}^{3+} + e = \text{Fe}^{2+}$. В справочнике найдем стандартное значение потенциала для данной полуреакции, $E_1^0 = +0,77 \text{ В}$.

Восстановителем является ион I^- . В состоянии равновесия для соответствующей полуреакции $\text{I}_2 + 2e = 2\text{I}^-$ стандартное значение потенциала, согласно справочным данным, $E_2^0 = +0,54 \text{ В}$.

В окислительно-восстановительной реакции электроны передаются от восстановителя к окислителю. С другой стороны, электроны должны двигаться от меньшего потенциала к большему. Эти два условия должны соблюдаться одновременно. В нашем случае это так, и поэтому эта реакция возможна. Сформулируем общее правило:

Необходимым условием возможности протекания окислительно-восстановительной реакции является требование: разность потенциалов = потенциал окислителя – потенциал восстановителя – должна быть >0 . Следствием этого является принцип: чем больше значение потенциала, тем более сильным окислителем является вещество и наоборот – чем меньше значение потенциала, тем более сильным восстановителем является данное вещество.

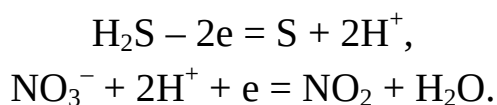
Рассмотрим теперь, как с помощью значений восстановительных потенциалов можно предсказать состав продуктов. Для этого рассмотрим реакцию:



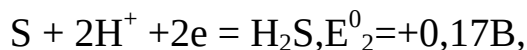
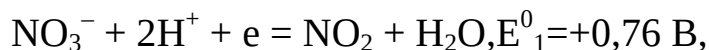
В качестве продуктов реакции, в которой окислителем является нитрат-ион в кислой среде, а восстановителем – сероводород, могут быть одно из нескольких соединений серы и соединений азота в низших степенях окисления. Ограничимся случаем, когда азотная кислота восстанавливается до диоксида азота NO_2 . Посмотрим, возможно ли окисление сероводорода до свободной серы:



Соответствующие полуреакции:



Найдем в справочнике значения потенциалов для этих полуреакций и разность потенциалов:

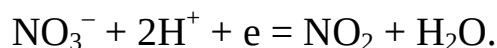
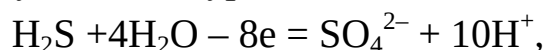


$$\Delta E^0 = +0,76 - 0,17 = +0,59 \text{ В}.$$

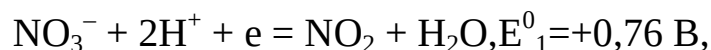
Разность потенциалов окислителя и восстановителя положительна, т. е. написанная реакция возможна. Эта реакция не единственная, которая должна быть проанализирована. Для этого запишем второй вариант, в котором сера окисляется до серной кислоты:



Соответствующие полуреакции:



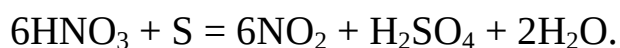
В справочнике найдем потенциалы данных полуреакций и определим разность потенциалов:



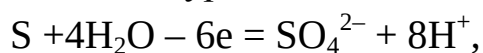
$$\Delta E^0 = 0,76 - 0,31 = +0,45 \text{ В}.$$

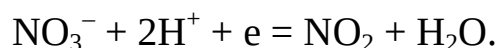
Для данной реакции разность потенциалов окислителя и восстановителя также положительна и, значит, данная реакция также возможна. Мы получили, что сера может окисляться азотной кислотой как до свободной серы, так и до серной кислоты. Вариант окисления серы до диоксида серы SO_2 мы даже не рассматривали, так как диоксид серы является сильным восстановителем, а восстановитель не может выделяться в среде сильного окислителя – азотной кислоты.

Какая из рассмотренных выше двух реакций более вероятна? Для ответа на этот вопрос проанализируем, будет ли устойчивой система азотная кислота – сера, или сера будет взаимодействовать с азотной кислотой по реакции:

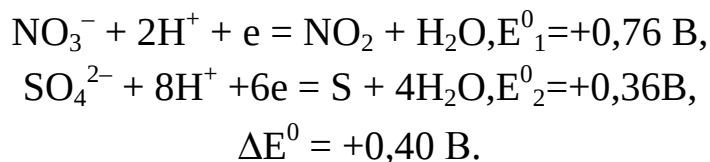


Запишем уравнения полуреакций:





Найдем значения потенциалов и вычислим разность потенциалов в окислительно-восстановительной системе сера – азотная кислота:

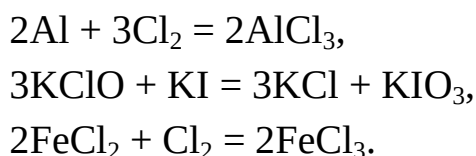


Реакция возможна. Это значит, что сера не сможет выделиться в результате протекания первой из рассмотренных реакций, так как она должна взаимодействовать с азотной кислотой, окисляясь до серной кислоты.

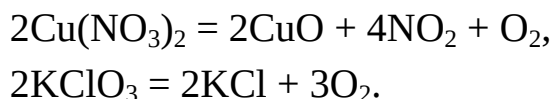
Приведенный пример анализа реакции показывает, что, используя значения окислительно–восстановительных потенциалов, можно выяснить возможность протекания окислительно-восстановительной реакции и состав продуктов.

Основные типы окислительно-восстановительных реакций

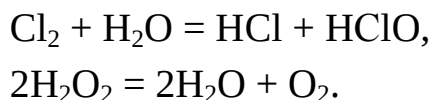
1. Межмолекулярные реакции окисления-восстановления. Окислитель и восстановитель входят в состав разных веществ. Вещества могут быть как простыми, так и сложными. Примеры:



2. Реакции внутримолекулярного окисления-восстановления. Окислитель и восстановитель входят в состав одного вещества. Примеры:



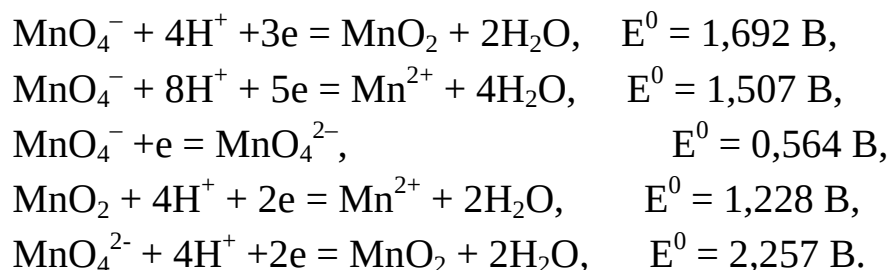
3. Реакции диспропорционирования. Один и тот же элемент в одном и том же веществе является окислителем и восстановителем. Примеры:



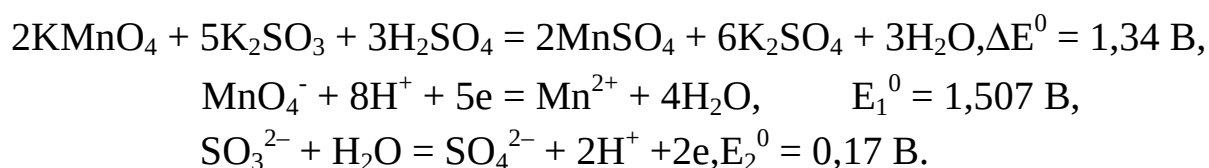
Влияние среды

При анализе окислительно-восстановительных реакций, протекающих в водных растворах, следует учитывать кислотность среды. Рассматривая табличные данные по оксеред потенциалам, можно увидеть разные полуреакции для одного и того же иона или молекулы в зависимости от кислотности среды и, соответственно, разные значения потенциалов. Таким образом, состав продуктов реакции может зависеть от среды: кислой, нейтральной или щелочной.

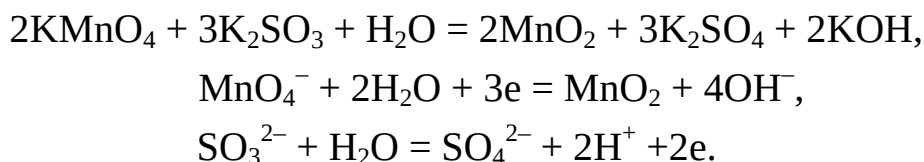
Для примера, перманганат-ион и продукты его восстановления в кислой среде характеризуются следующими значениями потенциала:



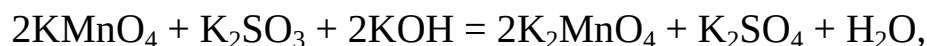
Все они существенно положительны, т. е. все промежуточные формы восстановления перманганат-иона – манганат-ион и диоксид марганца будут окислять сильные восстановители. Поэтому в кислой среде сильные восстановители, например, сульфит-ион будут восстанавливать перманганат-ион до иона Mn^{2+} :

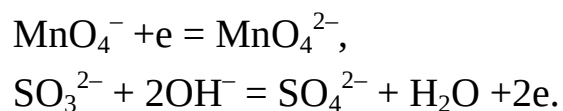


В нейтральной среде диоксид марганца не является окислителем и поэтому перманганат-ион восстанавливается до диоксида марганца:



Наконец, в щелочной среде перманганат-ион восстанавливается до манганат-иона:





Приведенный пример зависимости состава продуктов реакции от кислотности среды характерен для многих соединений переходных металлов.

Контрольные вопросы

1. Каковы причины возникновения восстановительного потенциала?
2. Охарактеризуйте окислительные свойства катионов водорода (H^+) нейтрального, щелочного и кислого раствора по отношению к металлам.
3. Какие факторы влияют на состав продуктов окислительно-восстановительных реакций? Приведите примеры реакций.
4. Что является критерием самопроизвольного протекания окислительно-восстановительных реакций?

Металлом называется светлое тело, которое ковать можно. Таких тел мы находим только шесть: золото, серебро, медь, олово, железо и свинец.

Михаил Ломоносов

15. ОБЩИЕ СВОЙСТВА МЕТАЛЛОВ

Металлами называют простые вещества с металлическим типом связей между атомами. Большая часть элементов периодической системы относится к металлам (рис. 60).

Группа	1	2							3	4	5	6	7	8(0)	
Период															
1	1 H														2 He
2	3 Li	4 Be									5 B	6 C	7 N	8 O	9 F
3	11 Na	12 Mg									13 Al	14 Si	15 P	16 S	17 Cl
4	19 K	20 Ca	21 Sc	22 Ti	23 V	24 Cr	25 Mn	26 Fe	27 Co	28 Ni	29 Cu	30 Zn	31 Ga	32 Ge	33 As
5	37 Rb	38 Sr	39 Y	40 Zr	41 Nb	42 Mo	43 Tc	44 Ru	45 Rh	46 Pd	47 Ag	48 Cd	49 In	50 Sn	51 Sb
6	55 Cs	56 Ba	57 La	72 Hf	73 Ta	74 W	75 Re	76 Os	77 Ir	78 Pt	79 Au	80 Hg	81 Tl	82 Pb	83 Bi
7	87 Fr	88 Ra	89 Ac	104 Rf	105 Db	106 Sg	107 Bh	108 Hs	109 Mt	110 Ds	111 Rg				
* Лантаниды		* 58 Ce 59 Pr 60 Nd 61 Pm 62 Sm 63 Eu 64 Gd 65 Tb 66 Dy 67 Ho 68 Er 69 Tm 70 Yb 71 Lu													
** Актиниды		** 90 Th 91 Pa 92 U 93 Np 94 Pu 95 Am 96 Cm 97 Bk 98 Cf 99 Es 100 Fm 101 Md 102 No 103 Lr													

Рис. 60. Металлы в периодической системе

Металлы обладают рядом характерных свойств, общих для всех металлов:

- Высокая электропроводность. Наличие «электронного газа», обладающего высокой подвижностью, способствует высокой проводимости всех металлов.

- Высокая теплопроводность металлов обусловлена также наличием в металлах «электронного газа». Большая часть тепла переносится в металлах электронами.

- Высокий коэффициент отражения света («металлический блеск»). Все металлы обладают характерным цветом, большинство из них – серебристым блеском. Тусклый блеск, характерный для многих металлов и наблюдаемый в обычных условиях, связан с наличием на поверхности слоя оксидов или гидроксидов.

- Пластичность. Высокочистые металлы обладают высокой пластичностью – при их деформации первоначально происходит изменение формы и лишь затем разрушение. Хрупкость металлов, часто наблюдаемая на опыте, обусловлена наличием в металлах примесей.

Металлы являются технически важными материалами. Успехи в технологии получения и применения металлов определяли развитие человеческой цивилизации в течение многих тысячелетий. В технике к металлам принято относить простые вещества со свойствами металлов и материалы (сплавы), обладающие основными физическими свойствами металлов. Обычно их подразделяют на несколько групп:

- Черные металлы. Это, в основном, сплавы на основе железа.

- Цветные металлы – сплавы на основе меди, алюминия, цинка и т. п. металлов.

- Благородные металлы – металлы, устойчивые к коррозии и встречающиеся в природе в самородном виде – золото, серебро, платина и т. п.

- Тяжелые металлы – к ним относят металлы, молярная масса которых больше, чем у железа.

- Редкие металлы. Металлы, содержание которых в земной коре невелико и месторождения которых рассеяны в виде небольших скоплений бедных руд.

Электродный потенциал

Разновидность восстановительного потенциала – потенциал, возникающий между металлом и раствором его соли. Между ионами металла в растворе и ионами металла в кристаллической структуре металла устанавливается равновесие. Схематически процесс перехода иона металла из твердой фазы в раствор изображен на рис. 61. Работа выхода иона металла из металла в раствор компенсируется энергией его сольватации (гидратации):



Установившемуся равновесию перехода ионов металла в раствор из электрода, сделанного из того же металла, соответствует определенная величина потенциала. Этот потенциал принято называть электродным потенциалом.

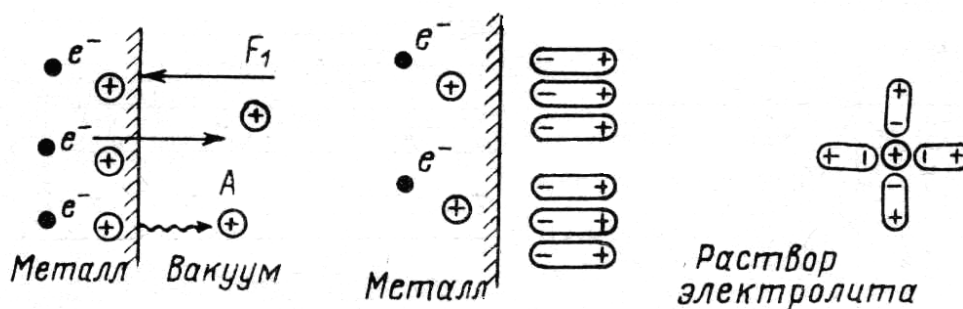


Рис. 61. Гидратация иона металла при переходе его в раствор

Измерение электродного потенциала, также как измерение любого другого восстановительного потенциала производится по отношению к водородному электроду (см. рис. 59), выбранному за стандартный электрод, восстановительный потенциал которого при стандартных условиях принят за нулевой. Значения электродных потенциалов всех металлов можно найти в справочных таблицах. Они приведены для стандартных условий, когда концентрация ионов металлов в растворе равна 1 моль/л.

По величине электродного потенциала металлы могут быть расположены в ряд – в последовательности возрастающего потенциала. Несколько примеров электродных потенциалов для наиболее важных металлов приведено в табл. 14.

Как следует из данных табл. 14, наименьшими значениями электродного потенциала характеризуются щелочные и щелочноземельные металлы. Вспомним, что чем меньше значение восстановительного потенциала для данного вещества, тем сильнее у него выражены восстановительные свойства. Таким образом, щелочные и щелочноземельные металлы должны обладать ярко выраженными восстановительными свойствами.

Наибольшие значения электродного потенциала наблюдаются у благородных металлов – золота и платины. Это означает, что восстановительные свойства для этих металлов нехарактерны.

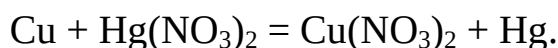
Таблица 14

Электродные потенциалы некоторых металлов

Металл	Электродная реакция	E° , В
Ba	$\text{Ba}^{2+} + 2e^{-} = \text{Ba}$	–2,91
Na	$\text{Na}^{+} + e^{-} = \text{Na}$	–2,71
Al	$\text{Al}^{3+} + 3e^{-} = \text{Al}$	–1,66
Ti	$\text{Ti}^{2+} + 2e^{-} = \text{Ti}$	–1,63
Zn	$\text{Zn}^{2+} + 2e^{-} = \text{Zn}$	–0,76
Cr	$\text{Cr}^{3+} + 3e^{-} = \text{Cr}$	–0,74
Fe	$\text{Fe}^{2+} + 2e^{-} = \text{Fe}$	–0,44
Sn	$\text{Sn}^{2+} + 2e^{-} = \text{Sn}$	–0,14
H_2	$2\text{H}^{+} + 2e^{-} = \text{H}_2$	0,00
Cu	$\text{Cu}^{2+} + 2e^{-} = \text{Cu}$	+0,34
Hg	$\text{Hg}^{2+} + 2e^{-} = \text{Hg}$	+0,79
Po	$\text{Po}^{2+} + 2e^{-} = \text{Po}$	+0,65
Pt	$\text{Pt}^{2+} + 2e^{-} = \text{Pt}$	+1,19
Au	$\text{Au}^{+} + e^{-} = \text{Au}$	+1,69

Реакции замещения в растворах солей металлов

Используя значения электродных потенциалов, можно выяснить возможность протекания реакций замещения металлов друг другом при взаимодействии металла и соли. Рассмотрим пример: медная пластинка опущена в раствор соли ртути. Запишем возможную реакцию замещения, когда медь вытесняет ртуть из раствора ее соли:

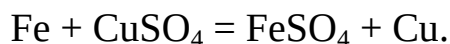


Рассчитаем далее разность электродных потенциалов, исходя из того, что медь является восстановителем, а ион ртути – окислителем:

$$\Delta E^0 = +0,79 - (+0,34) = 0,45 \text{ В}.$$

Эта разность потенциалов положительна, т. е. реакция возможна. Протекание данной реакции замещения очень легко увидеть на опыте: медная пластинка или монета, опущенная в раствор соли ртути, сразу же покрывается серебристой пленкой ртути.

Второй пример: реакция замещения меди железом



В данной реакции ион меди является окислителем, а железо – восстановителем. Разность электродных потенциалов:

$$\Delta E^0 = +0,34 - (-0,44) = 0,78 \text{ В},$$

положительна, т. е. реакция возможна в том направлении, в котором она записана. В протекании этой реакции также можно легко убедиться на опыте: железный предмет, например, гвоздь, опущенный в раствор соли меди, быстро покрывается красноватой медной пленкой.

Приведенные примеры позволяют сформулировать общее правило.

Металл, имеющий больший электродный потенциал, восстанавливается из растворов солей металлами, имеющими меньшую величину электродного потенциала.

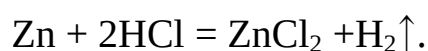
Взаимодействие металлов с кислотами

Большинство реакций металлов с кислотами протекает с образованием соли и выделением водорода, однако, не всегда. Дело в том, что все часто встречающиеся кислоты можно разделить на две группы:

Кислоты с кислотными остатками – окислителями. К ним относятся азотная кислота любой концентрации и концентрированная серная кислота.

Все остальные кислоты. К ним относятся, например, разбавленная серная кислота, HCl, HBr, HI, H₃PO₄ и другие кислоты.

Рассмотрим взаимодействие металлов с обычными кислотами, например, цинка с соляной кислотой:

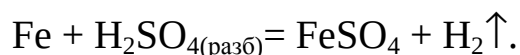


В данной реакции ион водорода является окислителем, а цинк восстановителем. Разность электродных потенциалов:

$$\Delta E^0 = 0 - (-0,76) = 0,76 \text{ В},$$

положительна, т.е. реакция возможна. Тот же самый результат мы получим для любого другого металла, электродный потенциал которого отрицателен. Все они будут реагировать с обычными кислотами с выделением водорода. Металлы с положительным значением электродного потенциала с кислотами не реагируют.

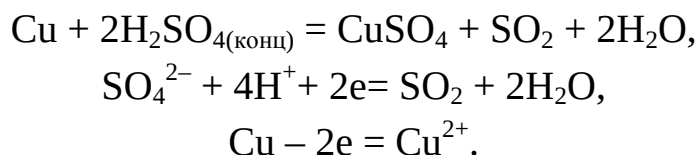
Взаимодействие металлов с серной кислотой. Разбавленная серная кислота ведет себя по отношению к металлам с отрицательным электродным потенциалом как обычная кислота: при взаимодействии металла с разбавленной серной кислотой окислителем является ион водорода:



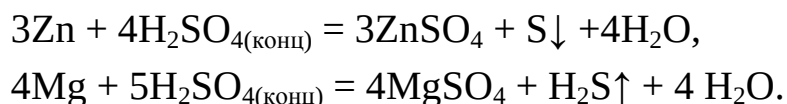
В концентрированной серной кислоте окислителем является сульфат-анион, который в зависимости от силы металла как восстановителя может восстанавливаться до SO₂, S, H₂S. Особенность кон-

центрированной серной кислоты состоит в том, что она взаимодействует со всеми неблагородными металлами, кроме пассивирующихся (Cu, Fe, Al, Cr, Ti, и т. п.).

С неактивными металлами (электродный потенциал которых положителен) сульфат-анион восстанавливается до SO₂. Например:



В реакциях с активными металлами (стоящими левее Zn в ряду активности металлов, включая Zn) концентрированная серная кислота может восстанавливаться также до S и H₂S:



Азотная кислота является особой кислотой в том смысле, что из нее при взаимодействии с металлами водород никогда не выделяется. Во всех случаях окислителем при взаимодействии азотной кислоты с металлами является нитрат-ион. Во всех состояниях (концентрированная и разбавленная) азотная кислота реагирует со всеми неблагородными металлами.

Некоторые металлы пассивируются концентрированной азотной кислотой (Al, Fe, Cr, Ti), а некоторые и разбавленной (Al, Cr, Ti). Продукты восстановления нитрат-ионов приведены в табл. 15.

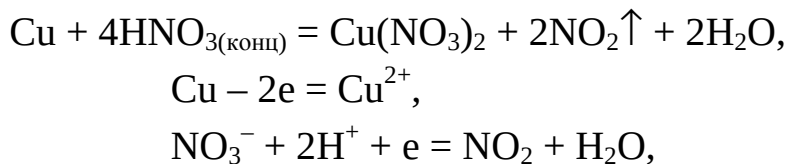
Таблица 15

Продукты восстановления нитрат-ионов при взаимодействии азотной кислоты с металлами

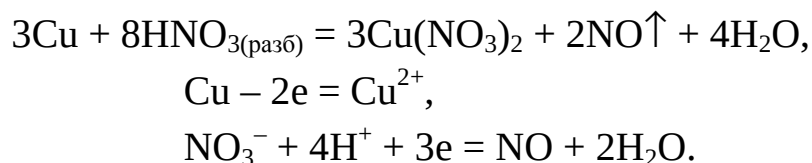
Металл	Концентрированная HNO ₃	Разбавленная HNO ₃	Очень разбавленная HNO ₃
Неактивный (Cu, Ag, Pb, и т. п.)	NO ₂	NO	NO
Активный (Zn, Mg, и т. п.)	(NO ₂)	NO, N ₂ O	NH ₃ (NH ₄ NO ₃)

Приведем некоторые примеры.

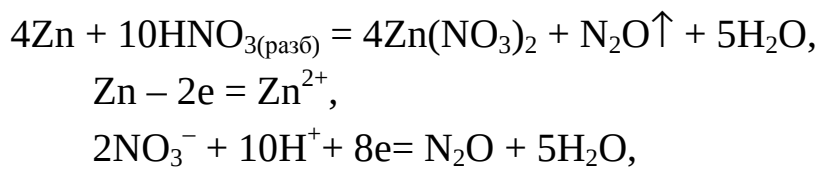
Взаимодействие неактивного металла с концентрированной азотной кислотой:



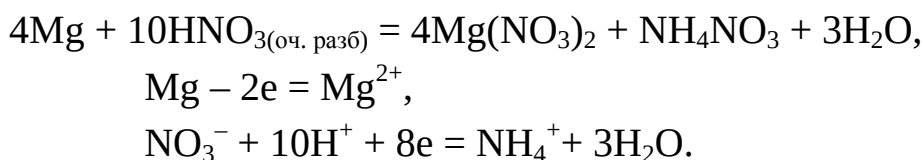
и с разбавленной:



Взаимодействие активного металла с разбавленной азотной кислотой:

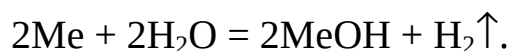


и с очень разбавленной азотной кислотой:



Взаимодействие металлов с водой

В чистой воде концентрация ионов водорода равна 10^{-7} моль/л. Соответствующее значение электродного потенциала для водорода: $E_{2\text{H}^+/\text{H}_2} = -0,41$ В. Это означает, что все металлы, электродный потенциал которых меньше $-0,41$ В, должны реагировать с водой с выделением водорода:



Однако для многих металлов в действительности реакция идет или очень медленно, или не идет вовсе из-за образования оксидной пленки на поверхности металла, которая пассивирует его, препятствуя дальнейшему взаимодействию металла с водой.

Взаимодействие металлов со щелочами

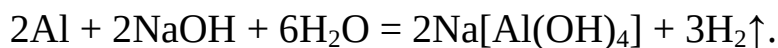
Для раствора щелочи концентрацией 1 моль/л, $[H^+] = 10^{-14}$ моль/л и соответствующее значение электродного потенциала водорода равно: $E_{2H^+/H_2} = -0,83$ В. Это означает, что только наиболее активные металлы реагируют со щелочами с выделением водорода. К числу таких металлов относится, например, алюминий. Хотя алюминий должен реагировать с водой, эта реакция не идет из-за образования пассивирующего слоя оксида на поверхности алюминия. Щелочь разрушает пассивирующий слой оксида, так как оксид алюминия обладает амфотерными свойствами и металл реагирует с водой с выделением водорода:



Гидроксид алюминия реагирует со щелочью с образованием тетрагидроксометаалюмината натрия:



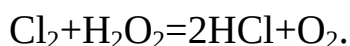
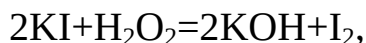
Окончательно уравнение реакции растворения алюминия в растворе щелочи:



Кроме алюминия, со щелочами реагируют и другие «амфотерные металлы», например, Be, Zn.

Контрольные вопросы

1. Почему золото не растворяется в соляной и азотной кислотах, но растворяется в их смеси («царской водке»)?
2. Почему цинк, железо и некоторые другие металлы, расположенные в ряду напряжений левее водорода не растворяются в воде?
3. Запишите уравнения реакций, описывающих поведение цинка в щелочной, солянокислой, сернокислой и азотнокислой средах.
4. Докажите термодинамическую возможность протекания реакций при стандартных условиях:



У научного изучения предметов две основных или конечных цели: предвидение и польза.

Дмитрий Менделеев

16. ЭЛЕКТРОЛИЗ. ХИМИЧЕСКИЕ ИСТОЧНИКИ ТОКА

Электролизом называется процесс разложения веществ при прохождении через них электрического тока. Рассмотрим процесс электролиза на примере электролиза расплава хлорида натрия. Расплавленный NaCl состоит из ионов Na^+ и Cl^- . Опустим в расплав два химически инертных электрода (например, графитовые электроды) (рис. 62). При приложении постоянного электрического поля к электродам ионы натрия будут двигаться в направлении отрицательно заряженного электрода (катода), а ионы хлора к положительно заряженному – аноду.

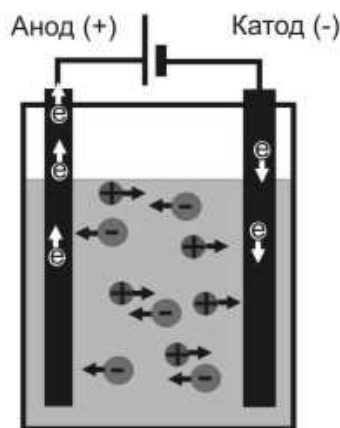


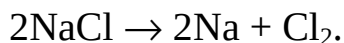
Рис. 62. Схема электролиза расплава хлорида натрия

Смещение равновесия на электродах приведет к тому, что на них будут идти электродные процессы:

Катодный процесс: $\text{Na}^+ + e \rightarrow \text{Na}$.

Анодный процесс: $2\text{Cl}^- - 2e \rightarrow \text{Cl}_2$.

Суммарный химический процесс можно записать как уравнение реакции разложения хлорида натрия под действием электрического тока:



Электрический ток является самым сильным «окислителем» и самым сильным «восстановителем»: с помощью электролиза можно окислить любые анионы и восстановить любые катионы. Это можно осуществить, взяв расплавленную соль или другое соединение с ионным типом химических связей между атомами и химически инертные электроды. Таким методом в промышленности получают многие металлы, например, магний, алюминий, щелочные металлы и неметаллы, прежде всего, фтор.

Электролиз водных растворов является более сложным процессом, из-за того, что кроме катионов и анионов электролита, способных разряжаться на электродах, в растворе имеются также ионы водорода и ионы гидроксидов. Прежде чем обсуждать электролиз водных растворов, рассмотрим некоторые электрохимические термины и понятия.

Поляризация и перенапряжение

Прежде чем рассматривать процесс электрохимической коррозии, рассмотрим некоторые понятия электрохимии – науки, изучающей химические превращения, идущие с участием электрического тока. Равновесный электродный потенциал описывается уравнением Нернста:

$$E = E^0(T) + \frac{RT}{nF} \ln[Me^{n+}] \approx E^0(T) + \frac{0.059}{n} \lg[Me^{n+}].$$

Сделаем важное для дальнейшего рассмотрения заключение. Если химический процесс происходит с участием электрического тока, т. е. является электрохимическим, то мерой скорости химической реакции является величина электрического тока, текущего в системе. Это понятно, если учесть, что величина тока, текущего при электролизе через границу раздела электрод–электролит, определяется как

суммарный заряд ионов, перешедших через границу за единицу времени.

Химическое равновесие, устанавливающееся на металлическом электроде, погруженном в раствор, можно рассматривать как равновесие токов переноса ионов из металла в раствор и из раствора в металл. Ток в состоянии равновесия называется током обмена. Его значение $i_0 = |i_{\rightarrow}| = |i_{\leftarrow}|$ зависит от природы ионов и электродов и меняется в широких пределах. Для примера, в табл. 16 приведены значения тока обмена процесса $2\text{H}^+ + 2\text{e} \leftrightarrow \text{H}_2$ для различных материалов электрода.

Таблица 16

Токи обмена разряда ионов водорода на разных электродах

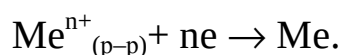
Электрод	Pb	Zn	Cu	Fe	Pt	Pt чернь
$i_0, \text{A}/\text{cm}^2$	$2 \cdot 10^{-13}$	$5 \cdot 10^{-11}$	$1 \cdot 10^{-7}$	$1 \cdot 10^{-6}$	$1 \cdot 10^{-3}$	$1 \cdot 10^{-2}$

Наибольшая скорость реакции восстановления-окисления водорода наблюдается на так называемой платиновой черни - платиновой пластинке, покрытой слоем пористой платины.

Согласно сформулированному положению, понятие тока обмена эквивалентно утверждению о равенстве при равновесии скоростей прямой и обратной химических реакций.

Равновесие на электроде, как и всякое химическое равновесие, может быть смещено. В электрохимических реакциях сместить равновесие, кроме других способов, можно, приложив к электроду внешний потенциал. Такой процесс отклонения потенциала электрода от равновесного значения называется поляризацией электрода. Построим электрохимическую схему, изображенную на рис. 63. Она состоит из двух одинаковых ячеек с одинаковыми электродами, находящимися в одинаковых растворах. Потенциалы электродов одинаковы и, если соединить их проводником, а растворы – солевым мостиком, ток в такой системе течь не будет. Если один из электродов подключить к стандартному водородному электроду, разность потенциалов, изме-

ряемая вольтметром на рис. 63, будет равна значению равновесного электродного потенциала. Вставим теперь в проводник между двумя одинаковыми ячейками источник тока. Так как система электрически замкнута, в ней потечет ток. Появление тока в системе означает смещение равновесия на электродах. На катоде (электроде, поляризованном в отрицательном направлении от равновесного потенциала) будет происходить выделение металла на металле из раствора. Равновесие при этом смещается в направлении реакции:



При этом через ячейку будет течь катодный ток i_k .

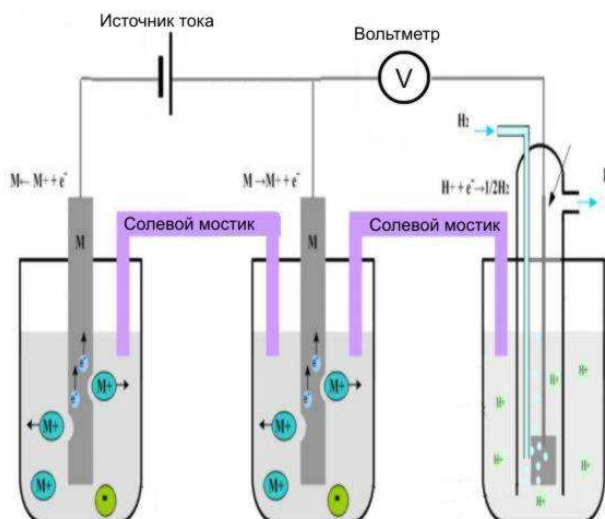
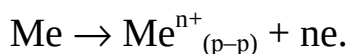


Рис. 63. Схема поляризации электрода

На аноде (электроде, поляризованном положительно) равновесие будет смещено в направлении растворения металла:



При этом через ячейку будет течь анодный ток i_a .

Токи на электродах равны:

$$i_k = -i_a.$$

Знак и величина тока через электрод характеризуют смещение равновесия на электроде – скорость электрохимической реакции. Измерение потенциала электрода, через который течет ток, покажет, что его значение отличается от равновесного значения. Эта разница меж-

ду потенциалом электрода и его равновесным значением: $\eta = E_i - E_{\text{равн}}$ называется перенапряжением. Перенапряжение характеризует степень отклонения системы от равновесия, а ток – направление и скорость результирующей химической реакции.

Наиболее детально изучен процесс выделения и растворения водорода на различных электродах. Если говорить о катодном процессе (процессе выделения водорода), то скорость этого процесса (плотность катодного тока j) связана с перенапряжением соотношением Тафеля:

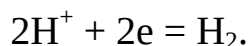
$$\eta = a + b \times \lg j,$$

где a и b – константы. Подобные зависимости наблюдаются и для других электрохимических реакций.

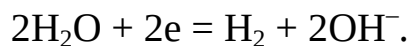
Электролиз воды

Рассмотрим сначала процесс электролиза чистой воды. Общая концентрация ионов водорода и гидроксидов в воде очень мала — $2 \cdot 10^{-7}$ моль/л, поэтому проводимость воды очень низкая (удельное сопротивление составляет порядка $10^6 \text{ Ом} \cdot \text{см}^{-1}$). Большой ток через воду пропустить не удастся, но, тем не менее, последствия пропуска тока наблюдать удастся.

При электролизе воды катодный процесс состоит в выделении газообразного водорода (разряде ионов водорода):



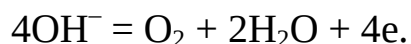
Мы запишем это уравнение в соответствии с правилами записи уравнений реакций с участием ионов: большая часть ионов водорода в чистой воде находится в связанном виде – в виде молекул воды:



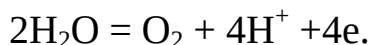
В чистой воде $[\text{H}^+] = [\text{OH}^-] = 10^{-7}$ моль/л, соответственно, равновесное значение электродного потенциала равно, как это следует из уравнения Нернста,

$$E_{2\text{H}^+/\text{H}_2} = -0,41 \text{ В}.$$

На аноде могут разряжаться только ионы гидроксила. Уравнение для анодного процесса можно было бы записать в виде:



Мы, однако, будем записывать уравнение анодного процесса, следуя тем же правилам, что и для других ионных реакций – в воде большая часть ионов гидроксила связана в молекулах воды, поэтому для чистой воды:

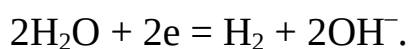
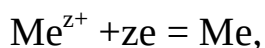


Восстановительный потенциал этой реакции равен 1,23 В.

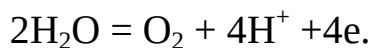
Очевидно, что для начала процесса электролиза воды разность потенциалов между электродами должна быть больше, чем разность электродных потенциалов анодного и катодного процессов: $\Delta E = 1,23 - (-0,41) = 1,64$ В. Соответствующая величина называется потенциалом разложения воды. Таким образом, электролиз возможен только при приложении к электролиту разности потенциалов большей, чем потенциал разложения данного электролита.

Электролиз водных растворов солей с инертными электродами

В растворе соли MeA имеются катионы металла и водорода, анионы кислотного остатка и ионы гидроксила. При электролизе возможно несколько процессов. Возможные катодные процессы:



Возможные анодные процессы:



Состав возможных продуктов электролиза определяется общим правилом: *разряжаться на катоде и аноде будет та пара ионов, потенциал разложения которой меньше*. При этом необходимо учитывать величину перенапряжения, которая существенна для процессов выделения, особенно, водорода и кислорода. Рассмотрим применение

этого правила на примере электролиза водного раствора хлорида натрия:

В системе $\text{NaCl} - \text{H}_2\text{O}$ возможен электролиз следующих пар:

Na^+ и OH^- Потенциал разложения $\Delta E = 0,40 + 2,71 = 3,11 \text{ В}$,

Na^+ и Cl^- Потенциал разложения $\Delta E = 1,36 + 2,71 = 4,07 \text{ В}$,

H^+ и Cl^- Потенциал разложения $\Delta E = 1,36 + 0,2 = 1,56 \text{ В}$,

H^+ и OH^- Потенциал разложения $\Delta E = 1,64 \text{ В}$.

Минимальные значения потенциала разложения у воды и хлороводорода, но у кислорода большое перенапряжение выделения, поэтому на аноде будет выделяться хлор. Таким образом, уравнение для процесса электролиза следует записать следующим образом:

Катод: $2\text{H}^+ + 2\text{e} = \text{H}_2$, или $2\text{H}_2\text{O} + 2\text{e} = \text{H}_2 + 2\text{OH}^-$.

Анод: $2\text{Cl}^- = \text{Cl}_2 + 2\text{e}$.

Общее уравнение электролиза будет:



Правило минимума потенциала разложения эквивалентно правилу для водных растворов: *из пары катион – ион водорода разряжаться будет тот ион, электродный потенциал которого больше. Из пары анион – анион гидроксидила разряжаться будет тот ион, восстановительный потенциал которого меньше.* Это правило следует применять с учетом перенапряжения выделения, когда значения потенциалов близки. Рассмотрим еще один пример, иллюстрирующий применение данного правила. Определим состав продуктов электролиза водного раствора сульфата калия. Найдем справочные значения электродных потенциалов:

$\text{K}^+/\text{K}, E^0 = -2,92 \text{ В}$,

$2\text{H}^+/\text{H}_2, E = -0,41 \text{ В}$.

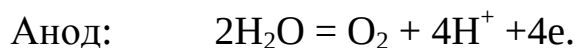
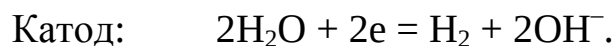
В данной паре более положительный потенциал у водорода.

$2\text{SO}_4^{2-}/\text{S}_2\text{O}_8^{2-}, E^0 = 2,05 \text{ В}$,

$2\text{H}_2\text{O}/\text{O}_2 + 4\text{H}^+, E^0 = 1,23 \text{ В}$.

В данной паре менее положительный потенциал у иона гидроксидила. Следовательно, при электролизе водного раствора сульфата

калия на катоде будет выделяться водород, а на аноде – кислород, т. е. будет идти электролиз воды:



Перенапряжение и электролиз

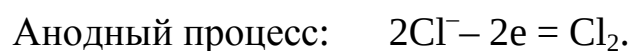
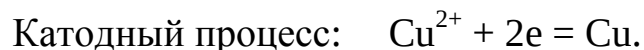
Ранее уже упоминалась необходимость учитывать перенапряжение выделения при определении состава продуктов электролиза. В частности, специфика водорода и кислорода – большое перенапряжение выделения их на металлических электродах. Для того чтобы определить, насколько велика роль перенапряжения, рассмотрим катодный процесс, происходящий, например, при электролизе водного раствора сульфата цинка.

На рис. 64 приведена зависимость катодного тока от поляризации цинкового электрода для двух процессов – выделения водорода и осаждения металлического цинка. Равновесный потенциал водорода больше, чем потенциал цинка. Однако перенапряжение выделения водорода на цинке столь велико, что выделение цинка с заметной скоростью происходит при более отрицательном значении потенциала, чем выделение водорода.

Высокое значение перенапряжения водорода приводит к тому, что при электролизе водных растворов могут быть осаждены металлы, находящиеся в ряду напряжений правее цинка.

Электролиз водных растворов с растворимым анодом

Рассмотрим сначала процесс электролиза, например, раствора хлорида меди (II) в ячейке с инертными электродами, скажем, графитовыми. При электролизе водного раствора CuCl_2 на электродах протекают следующие реакции:



Таким образом, на катоде мы сможем наблюдать выделение меди, а на аноде – хлора. Что изменится, если мы возьмем не графитовые, а медные электроды?

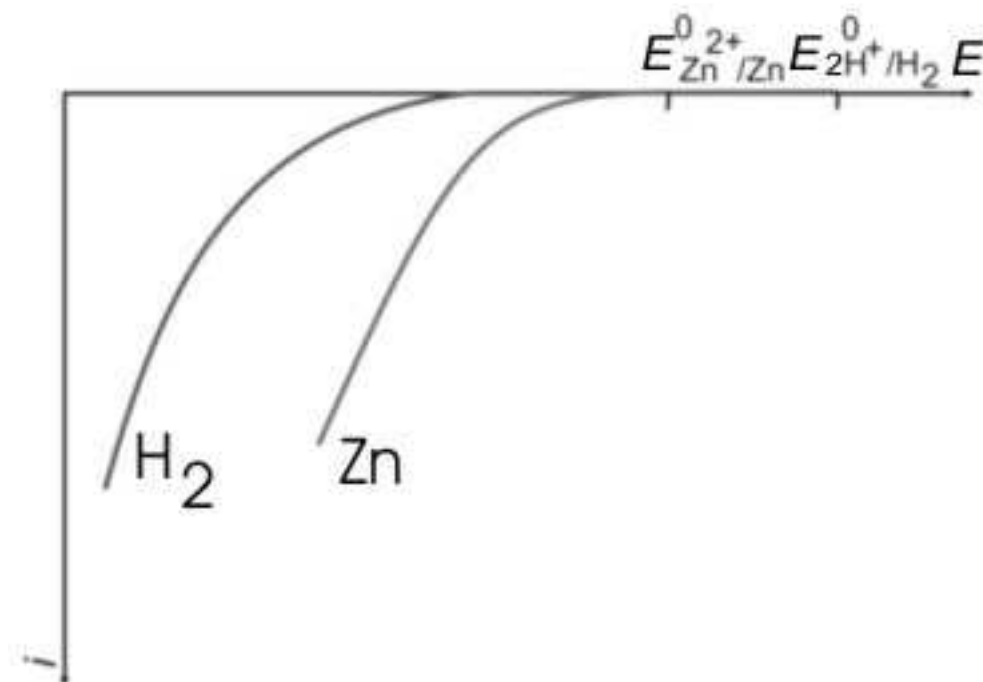
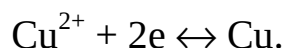


Рис. 64. Поляризационные кривые для водорода и цинка на цинковом электроде

В отсутствии тока на каждом из электродов имеет место равновесие:



При положительной поляризации анода равновесие смещается в сторону растворения меди, а при отрицательной поляризации катода – в сторону осаждения меди:



Таким образом, в ячейке с медными электродами (или хотя бы только с медным анодом) будет наблюдаться растворение меди на аноде и ее осаждение на катоде. Это соответствует просто переносу меди с анода на катод через ее растворение и осаждение. Подобные

процессы используются в промышленности для очистки металлов, полученных химическим восстановлением. При электролизе анод, изготовленный из технического металла, растворяется, а на катоде осаждается чистый металл. Примеси, потенциал которых больше, чем у металла, выпадают в виде осадка на дно ячейки, а с меньшим потенциалом – растворяются в растворе и не осаждаются на катоде.

В заключение сформулируем общие правила для определения состава продуктов при электролизе водных растворов:

- На аноде разряжаются анионы бескислородных кислот.
- Анионы кислородных кислот не разряжаются на аноде – вместо этого происходит выделение кислорода.
- На катоде разряжаются катионы металлов, электродный потенциал которых больше, чем электродный потенциал цинка.
- Если анод изготовлен из растворимого металла, то при электролизе происходит растворение анода.

Законы электролиза

Количественные характеристики электролиза описываются двумя законами Фарадея. Они связывают количество вещества, выделяющегося на электроде, или растворяющегося с него, с количеством электричества, прошедшего через границу раздела электрод – электролит. Количество электричества – это заряд перешедших границу электронов, поэтому законы Фарадея интуитивно понятны, поскольку согласуются с общехимическими соображениями и теми процессами, которые были рассмотрены ранее.

Первый закон Фарадея:

Масса веществ, образовавшихся на электродах, прямо пропорциональна количеству пропущенного электричества:

$$m = k \times I \times \tau,$$

где k – коэффициент пропорциональности; I – средняя сила тока; τ – время электролиза.

Второй закон Фарадея:

При прохождении через разные электролиты одного и того же количества электричества, массы веществ, образовавшихся на электродах, прямо пропорциональны их эквивалентным массам.

Второй закон Фарадея является расширением первого закона, так как он уточняет физический смысл коэффициента пропорциональности: он пропорционален эквивалентной массе вещества. Второй закон Фарадея может быть записан в виде:

$$m = \frac{\mathcal{E}_m}{F} I \tau,$$

где $\mathcal{E}_m$ – эквивалентная масса вещества; F – число Фарадея, его значение $F \approx 96500$ Кл/моль является одной из физических постоянных.

Второй закон Фарадея позволяет проводить количественные расчеты химических реакций при электролизе.

Химические источники тока

Химическими источниками тока называются устройства для прямого преобразования химической энергии в электрическую. К ним относятся:

- Гальванические элементы – источники тока однократного использования, в которых происходит реакция окисления-восстановления с участием жидких или твердых растворов.
- Аккумуляторы – источники тока той же природы, но обратимые, т. е. эдс и запасаемая энергия которых могут восстанавливаться до исходных значений с помощью внешнего источника тока.
- Топливные элементы – гальванические элементы, в которых происходит реакция окисления газообразных веществ (водорода, метилового спирта, метана и т. п.) кислородом воздуха.

Принцип действия всех химических источников тока основан на протекании электрохимических реакций на двух электродах – аноде и

катоде, разделенных электролитом подходящего состава. Например, если соединить электроды двух ячеек проводником, то по этому проводнику будет течь ток, величина которого зависит от скорости химической реакции.

Вероятно, первым химическим источником тока был элемент Вольта, представляющий собой медную и цинковую пластинки с проводниками, разделенные тканью, пропитанной раствором кислоты. С помощью такого элемента можно получить большую силу тока, однако элемент не удовлетворяет требованиям к электрохимической реакции, которая используется в химическом источнике тока:

- ✓ Устойчивость системы при разомкнутых контактах. Потребитель хотел бы, чтобы вещества вступали в реакцию только тогда, когда источник используется для получения необходимого количества электричества. Обычно срок хранения источников тока определяется скоростью химической реакции при разомкнутых контактах (процессом саморазряда).
- ✓ Величина перенапряжения мала (низкая поляризуемость электродов). Чем ниже поляризуемость электродов, тем меньше разность потенциалов между полюсами источника будет зависеть от величины тока и тем удобнее будет применение источника для питания различных устройств.
- ✓ Возможность как можно более полного расходования исходных веществ в электрохимической реакции. В идеальном источнике ток можно будет получать до тех пор, пока не будет израсходовано одно или оба исходных вещества.
- ✓ Обратимость реакции (для аккумуляторов), поскольку процесс зарядки аккумулятора заключается в проведении обратной электрохимической реакции при пропускании тока в обратном направлении от внешнего источника.

Мы рассмотрим несколько примеров химических источников тока.

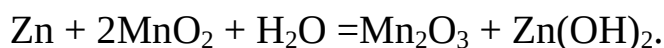
Элемент Лекланше

Схематически устройство приведено на рис. 65. Элемент состоит из цинкового стакана. В центр стакана введен графитовый стержень, на внешнюю поверхность которого нанесена смесь графитового порошка и порошка оксида марганца (IV). Пространство между графитовым электродом и стаканом заполнено электролитом – студнеобразным раствором хлорида аммония. Электрохимические реакции, которые происходят при замыкании электродов – графитового стержня и цинкового стакана, можно записать следующим образом:

Катодный процесс: $\text{Zn} = \text{Zn}^{2+} + 2\text{e}^-$.

Анодный процесс: $2\text{MnO}_2 + \text{H}_2\text{O} + 2\text{e}^- = \text{Mn}_2\text{O}_3 + 2\text{OH}^-$.

Суммарная реакция:



Разность потенциалов для данной реакции (эдс гальванического элемента) $\Delta E^0 = 1,5 \text{ В}$. В ходе реакции расходуется цинк – происходит разрушение стакана и это приводит к тому, что некачественные элементы «текут».

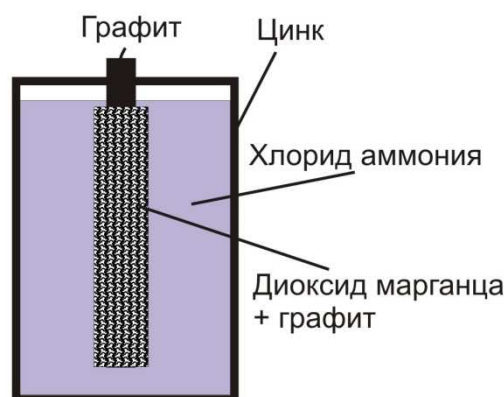


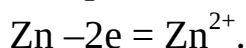
Рис. 65. Устройство элемента Лекланше

Элемент Лекланше в течение почти 100 лет является самым массовым гальваническим элементом. Единственное усовершенствование состоит в том, что в современных элементах в качестве электро-

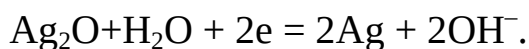
лита используется не хлорид аммония, а щелочь (надпись “alkaline” на батарейках). Элементы прекращают работу, когда образующийся непроводящий ток оксид марганца (III) препятствует протеканию тока, или когда электролит теряет слишком много воды (вспомните советы по «оживлению» батареек).

Серебряно–цинковый элемент

Серебряно–цинковый элемент устроен аналогично элементу Лекланше. В качестве катода также используется цинковый электрод, а в качестве анода – оксид серебра (I). Соответственно, на катоде также, как в предыдущем случае, происходит растворение цинка:



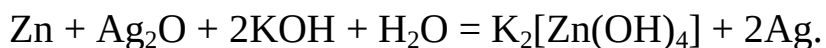
На аноде происходит восстановление оксида серебра до металла:



Суммарно электрохимическая реакция в серебряно–цинковом элементе может быть записана в виде:



Или в молекулярном виде:



Разность потенциалов для данной реакции составляет 1,5 В. Поэтому серебряно–цинковый элемент можно использовать для питания тех же устройств, что и элемент Лекланше. Преимуществом серебряно–цинкового элемента является возможность полного использования оксида серебра – это самый высокоэффективный гальванический элемент. Его широкому применению препятствует высокая стоимость серебра.

Топливные элементы

В топливных элементах исходные вещества – окислитель и восстановитель вводятся извне элемента по мере их расходования. В качестве окислителя в промышленных топливных элементах используют кислород или воздух. Восстановителем служит водород, или водо-

родсодержащие газы – метан или метанол. Преимуществом топливных элементов является прямое превращение химической энергии в электрическую (сравните с процессом получения электроэнергии на тепловых электростанциях). Они обладают максимальным КПД по сравнению с другими источниками тока, легко масштабируются – можно изготовить элемент для питания компьютера, а можно – для снабжения энергией небольшого удаленного от источников электроэнергии городка.

Схематически устройство топливного элемента представлено на рис. 66. Элемент состоит из двух камер: анодной и катодной, которые разделены мембраной. Мембрана является электролитом с достаточно высокой электрической проводимостью.

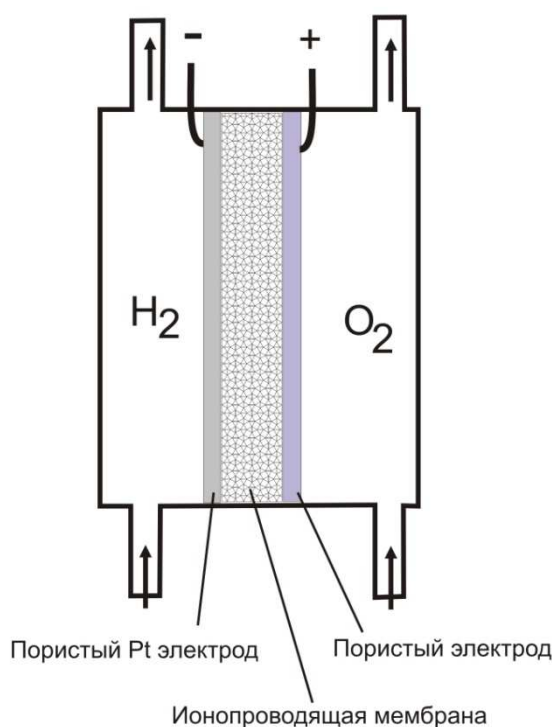


Рис. 66. Схема устройства водород–кислородного топливного элемента

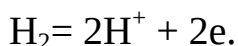
Ранее в качестве мембран использовали асбест, пропитанный раствором, например, раствором щелочи или карбоната калия. В настоящее время разработаны новые материалы с высокой ионной проводимостью – твердые электролиты, в которых носителем заряда яв-

ляются ионы водорода или кислорода. На противоположные стороны мембраны нанесены электроды. Электроды должны быть пористыми и в присутствии водорода и кислорода работать как обратимый водородный или кислородный электрод. В качестве материалов электродов используют платину и ее аналоги, а также оксиды переходных металлов.

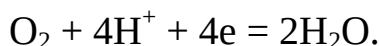
В настоящее время производятся два типа топливных элементов. Топливные элементы с протонопроводящей мембраной. Мембрана изготавливается из материала, в котором высокая проводимость обеспечивается протонами. В основном это – органические полимеры.

Если мембрана проводит протоны, то электрохимический процесс можно записать следующим образом:

На катоде идет процесс окисления водорода:

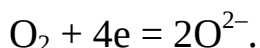


Образующиеся протоны переносят заряд через мембрану и на анодной стороне восстанавливают кислород:

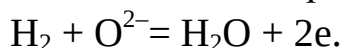


Сложность использования подобных топливных элементов заключается в механической непрочности мембраны: трудно изготовить элемент большого размера (мощность элемента пропорциональна площади мембраны). Кроме того, элемент работает в ограниченном интервале температур, при $t \approx 80^\circ\text{C}$. Поэтому если требуется производство больших количеств электроэнергии, применяют топливные элементы с кислородпроводящей мембраной.

Кислородпроводящие мембраны изготавливают на основе оксидов, которые проводят электрический ток за счет движения ионов кислорода O^{2-} . К таким оксидам относится, например, оксид циркония ZrO_2 : при температуре выше 800°C он обладает высокой проводимостью и носителями заряда являются исключительно ионы кислорода. В топливном элементе на основе оксида циркония на катодной стороне мембраны происходит восстановление кислорода:



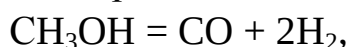
Ионы кислорода движутся в направлении анодной стороны мембраны, где происходит окисление водорода или метана:



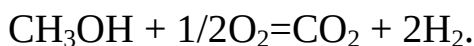
Процесс идет при высокой температуре мембраны, которая изготовлена в виде керамических трубок. Необходимость предварительного разогрева топливного элемента для перевода его в работоспособное состояние относится к его недостаткам, а простота масштабирования и невосприимчивость к виду топлива – к его преимуществам.

Наряду с разработкой источников тока для энергоемких потребителей, имеется и другое направление – миниатюрные топливные элементы для питания переносных устройств – компьютеров, телефонов и т. п.

В качестве восстановителя для компактных топливных элементов наиболее предпочтительно использовать метанол. Это – жидкое вещество, каталитическим разложением или окислением которого можно получить водород непосредственно в источнике тока:



или



Для создания компактных источников тока используется полимерная протонопроводящая мембрана. Электрохимическая реакция в компактных источниках тока аналогична рассмотренной выше.

Аккумуляторы

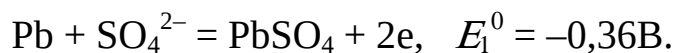
Аккумулятор – химический источник тока, в котором используется обратимая токообразующая химическая реакция. Мы рассмотрим два типа аккумуляторов, имеющих наибольшее применение – свинцовый и литий–ионный аккумуляторы.

Свинцовый кислотный аккумулятор

В свинцовом аккумуляторе оба электрода выполнены из свинца, один из которых частично окислен до оксида свинца (IV). Электролитом в аккумуляторе является серная кислота с концентрацией от 33 до 40 %. Электрохимическая схема выглядит следующим образом:



При разряде аккумулятора на катоде происходит процесс превращения металлического свинца в малорастворимый сульфат свинца:



На аноде оксид свинца (IV) восстанавливается до сульфата свинца:



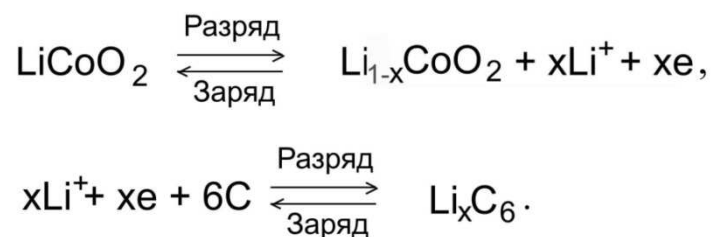
Суммарное уравнение реакции разряда аккумулятора может быть записано в виде:



В реакции разряда принимает участие серная кислота, ее концентрация влияет на значение потенциалов электродов и эдс аккумулятора. По изменению эдс аккумулятора оказывается возможным отслеживать степень разряженности аккумулятора. Реакции заряда аккумулятора являются обратными по отношению к реакциям разряда. Благодаря высокой емкости и простоте обслуживания свинцовые аккумуляторы широко используются в технике.

Литиевый ионный аккумулятор

В литиевом аккумуляторе происходят заряд и разряд самых легких катионов металлов – катионов лития. Благодаря этому, литиевые аккумуляторы характеризуются самой высокой энергоемкостью – количеством электричества, которое может быть запасено при заряде аккумулятора и отдано при его разряде в расчете на единицу веса аккумулятора. В литий-ионных аккумуляторах используется способность лития растворяться в оксидах и графите. В качестве электролита используются растворы солей лития в органических растворителях. Электрохимическая реакция для двух типов электродов – графита и кобальтита лития, может быть записана в виде:



В зависимости от типа электрода и электролита эдс литий-ионных аккумуляторов составляет от 3,3 до 4 В. Их преимущество перед другими типами аккумуляторов состоит в том, что они могут иметь любой размер и форму и быть адаптированы для конкретного устройства, питать которое они предназначены. При этом у них самый высокий выход количества электричества на единицу массы среди всех типов аккумуляторов.

Недостатком литий-ионного аккумулятора является трудность контроля степени его зарядки и разрядки, поэтому аккумуляторы этого типа подвержены старению и требуют использования специальной схемы питания. Ток короткого замыкания в таких аккумуляторах столь велик, что они могут взрываться при перегрузке.

Контрольные вопросы

1. Объясните возникновение тока в элементе Даниеля-Якоби.
2. Перечислите типы химических источников электрической энергии (ХИЭЭ). В чем различие каждого из типов ХИЭЭ?
3. Дайте сравнительную характеристику кислотному и щелочному аккумуляторам.
4. Охарактеризуйте электродные процессы в «сухом» элементе Лекланше.

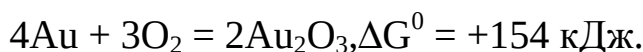
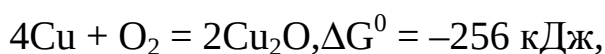
Бесполезно борта эти суриком красить стараться, все равно в океане они проржавеют насквозь.

Александр Городницкий

17. КОРРОЗИЯ МЕТАЛЛОВ

Коррозией называют самопроизвольное разрушение материалов под действием окружающей среды. Коррозия металлов относится к числу наиболее актуальных проблем: ежегодные потери от коррозии, в том числе от аварий и катастроф, вызванных коррозией металлических конструкций, достигают 4 % валового продукта.

Все металлы, за исключением благородных, должны окисляться на воздухе. Например:



Следовательно, хотя окисление металлов является термодинамически выгодным процессом, наблюдаемая устойчивость металлов и конструкций, изготовленных из них, объясняется низкой скоростью реакции.

Химическая коррозия

Взаимодействие металла с газовой фазой относится к числу процессов, называемых химической коррозией. К химической коррозии относятся также коррозия металлов в неводных жидкостях и коррозия высокочистых металлов.

Рассмотрим закономерности процесса химической коррозии на примере окисления металла сухим кислородом или воздухом.

Окисление металла – гетерогенный процесс, который происходит на границе раздела фаз в трехфазной системе металл – оксид –

газ. После появления слоя оксида процесс окисления происходит в результате переноса (диффузии) или кислорода к поверхности раздела металл–оксид, или металла к поверхности раздела оксид–газ (рис. 67). Соответственно, скорость окисления определяется скоростью диффузии металла или кислорода к поверхности раздела фаз.

Если скорость диффузии металла больше, чем скорость диффузии кислорода, то пленка растет с границы раздела газ – оксид. Если скорость диффузии кислорода больше скорости диффузии металла – пленка растет на границе металл – оксид.

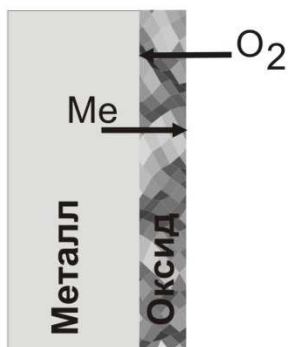


Рис. 67. Схема процесса взаимодействия металла с газом

Естественно, что чем толще будет слой оксида, тем процесс окисления металла будет медленней. Скорость окисления металла зависит также от плотности пленки, наличие в ней пор и трещин повышает скорость окисления. У некоторых металлов, например, щелочных, образующийся слой оксида настолько рыхлый, что он никак не препятствует окислению. В результате химической коррозии на поверхности многих чистых металлов образуется плотный слой оксида, препятствующий дальнейшему окислению металла. Это явление называется пассивацией. Наиболее типична пассивация для Al, Cr, Ti. Пассивация наблюдается не только при взаимодействии с газами, но и при взаимодействии с водой и растворами кислот, например, пассивация металлов азотной и серной кислотами.

Пассивирующая пленка оксида очень плотная, ее толщина составляет обычно десятки нм (рис. 68). Следует обратить внимание на масштабные метки на снимках. В некоторых случаях такие пленки выращивают намеренно для защиты поверхности металла от воздействия внешней среды. Примером такого процесса является процесс окисления кремния в технологии производства микросхем и электронных приборов.

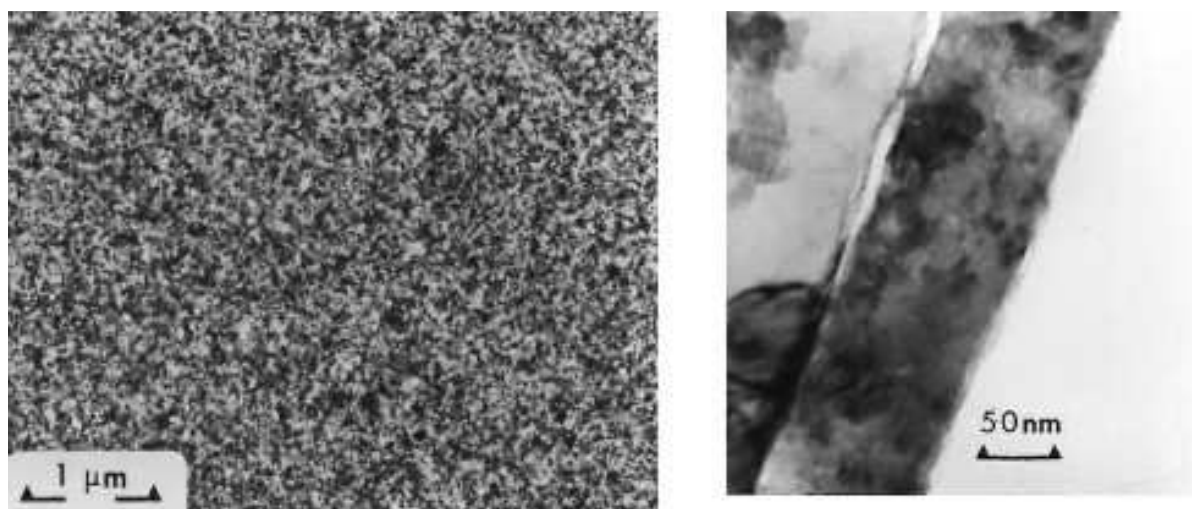


Рис. 68. Пассивирующий слой оксида на алюминии: слева – вид сверху, справа – вид поперечного среза

Наиболее распространенным типом коррозионного процесса в технике является электрохимическая коррозия, которая обусловлена неоднородностью реальных металлов и окружающей среды, которые рассматриваются как совокупность гальванических элементов, погруженных в воду или водный раствор. Реальный (технический) металл, находящийся в окружающей среде, подвергается одновременному воздействию воздуха и влаги. Поэтому следует рассматривать коррозионные процессы с участием двух окислителей: кислорода и ионов водорода воды. Электрохимическая коррозия имеет место также для металлов и сплавов при их контакте с водой или водными растворами.

Электрохимическое растворение

Поставим эксперимент. Опустим железную пластинку в раствор соляной кислоты с концентрацией, например, 1 моль/л. Для измерения потенциала железной пластинки подключим ее к стандартному водородному электроду. Равновесный электродный потенциал железа более отрицательный, чем у водорода, поэтому железо должно растворяться в соляной кислоте:



Скорость каждого процесса (ток) зависит от потенциала согласно уравнению Тафеля. Эти зависимости изображены на рис. 69.

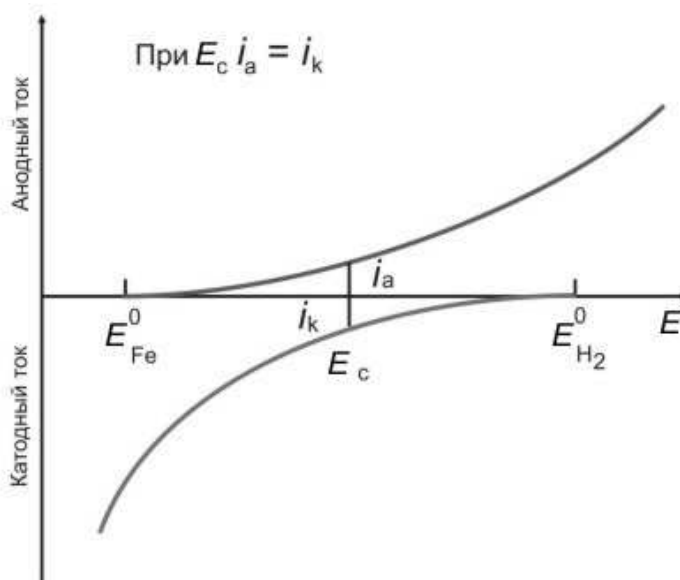


Рис. 69. Коррозионный потенциал

Скорость реакции растворения железа должна быть равна скорости выделения водорода. Как видно на рис. 69, равенство катодного и анодного тока будет иметь место при некотором значении потенциала электрода, равным E_c . Значение этого потенциала называется потенциалом растворения металла или коррозионным потенциалом.

Опыт можно изменить следующим образом. Возьмем теперь железную пластинку, в которой есть медная заклепка (рис. 70). Потенциал меди более положительный, чем потенциал железа и водорода, поэтому медь растворяться в растворе соляной кислоты не может.

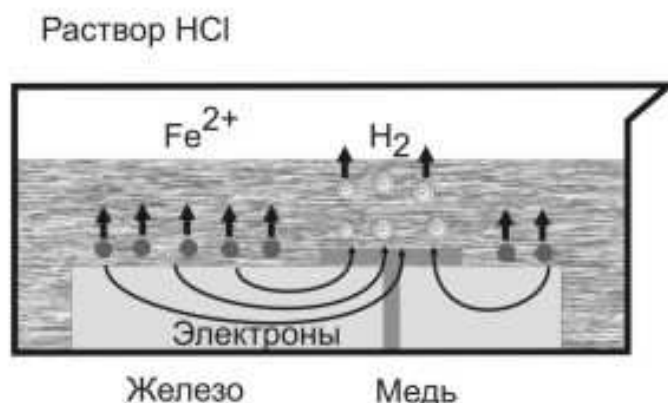
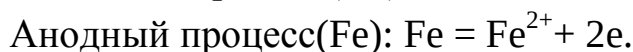
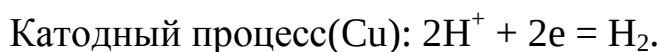


Рис. 70. Растворение железа, находящегося в контакте с медью

В такой конструкции медь может играть роль водородного электрода – на ней будет происходить выделение водорода. Процессы, происходящие в этом случае, можно записать следующим образом:

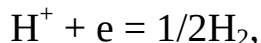


Благодаря тому, что анодный и катодный процесс разделены в пространстве, скорость растворения железа в присутствии меди возрастает.

Коррозия металлов в водной среде

В водной среде в присутствии растворенного в ней кислорода имеются два окислителя – ион водорода и растворенный кислород. Рассмотрим взаимодействие этих окислителей с железом.

Электродный потенциал водорода зависит от концентрации ионов водорода в водной среде в соответствии с уравнением Нернста. Для реакции:

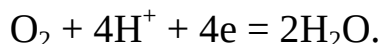


$$E = E^0(T) + \frac{0,059}{1} \lg [\text{H}^+].$$

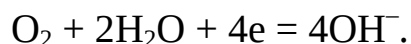
В нейтральной среде $\text{pH} = 7$ и электродный потенциал водорода равен $E = 0 + 0,059 \times (-7) = -0,41$ В. В кислой среде, например, при $\text{pH}=0$, электродный потенциал водорода равен

$$E = 0 + 0,059 \times 0 = 0 \text{ В.}$$

Электродный потенциал кислорода также зависит от кислотности среды, так как от кислотности зависит электродный процесс восстановления кислорода. В кислой среде процесс восстановления кислорода может быть записан в виде:



В щелочной и нейтральной средах уравнение соответствующего электродного процесса имеет вид:



В кислой среде значение потенциала растворения кислорода равно $E^0_{\text{OH/O}_2} \approx + 1,23 \text{ В}$.

В щелочной среде значение потенциала равно $E^0_{\text{OH/O}_2} \approx + 0,40 \text{ В}$, а в нейтральной среде - $E^0_{\text{OH/O}_2} \approx + 0,82 \text{ В}$.

Рассмотрим возможные реакции коррозии железа в различных средах.

Коррозия железа с выделением H_2

Мы будем рассматривать коррозию как электрохимический процесс, в котором катодный и анодный процессы пространственно разделены (рис. 71). Этот процесс коррозии с выделением водорода происходит на искусственно образованном гальваническом микроэлементе. Микроэлемент является короткозамкнутым (проводимость железа много больше, чем проводимость раствора).

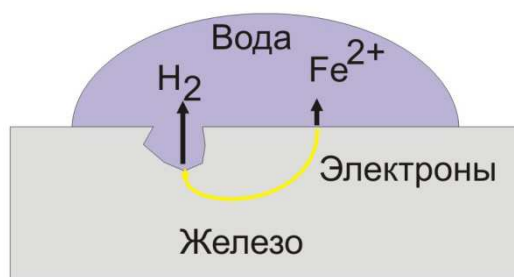


Рис. 71. Схема коррозии железа под действием ионов водорода

Экспериментально установлено, что перенапряжение выделения водорода на железе равно $\eta_{\text{H}_2} = -0,36$ В. Проанализируем возможность протекания катодного и анодного процессов для двух полуреакций:



1. Нейтральная среда, $\text{pH} = 7$. Для нейтральной среды при концентрации ионов водорода, равной 10^{-7} моль/л, электродный потенциал водорода равен $E = -0,41$ В. Соответствующий электродный потенциал железа равен $E^0_{\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}} = -0,44$ В. Отложим на оси абсцисс соответствующие значения равновесных потенциалов катодного и анодного процессов (рис. 72). Поляризационная кривая на графике отрывается от оси абсцисс, когда потенциал электрода будет больше (для анодного процесса) или меньше (для катодного процесса) равновесного потенциала на величину перенапряжения.

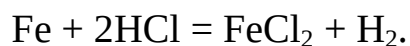
Из рис. 72 видно, что из-за высокого перенапряжения выделения водорода на железе, железо не должно растворяться в чистой воде с выделением водорода.

2. Кислая среда, $\text{pH} < 7$. В кислой среде, например, при $\text{pH} = 0$ значение равновесного электродного потенциала для водорода равно $E^0_{2\text{H}^+/\text{H}_2} = 0$ В. Значение перенапряжения выделения водорода по-прежнему равно $\eta_{\text{H}_2} = -0,36$ В. Соответствующее взаимное положение поляризационных кривых для коррозии железа в кислой среде схематически показано на рис. 73.

Высокое перенапряжение водорода на железе не препятствует взаимодействию железа с кислотами по хорошо известной реакции, хотя и уменьшает скорость процесса:



Или в молекулярном виде:



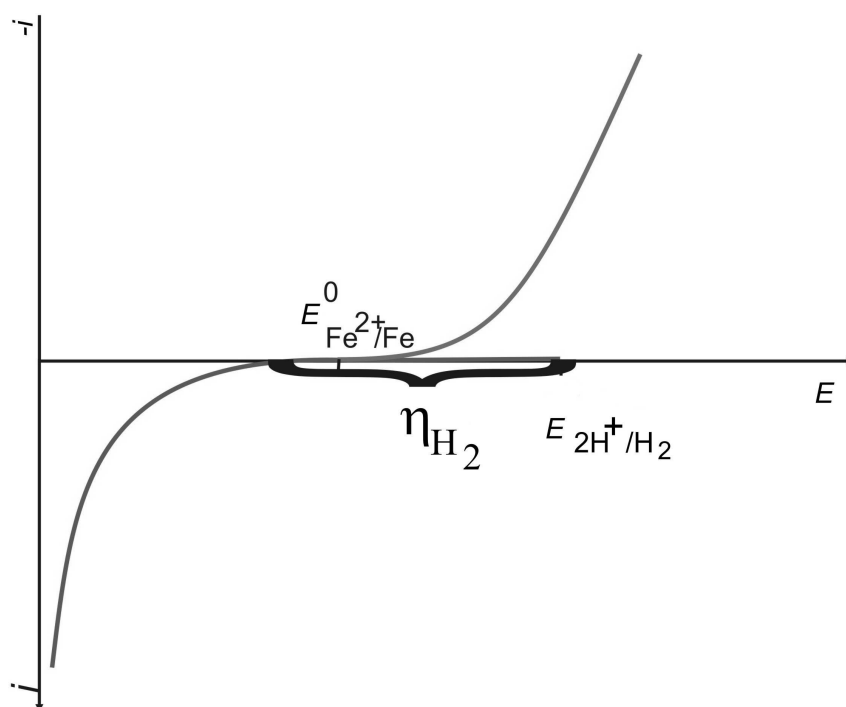


Рис. 72. Поляризационные кривые для коррозии железа под действием ионов водорода в нейтральной среде

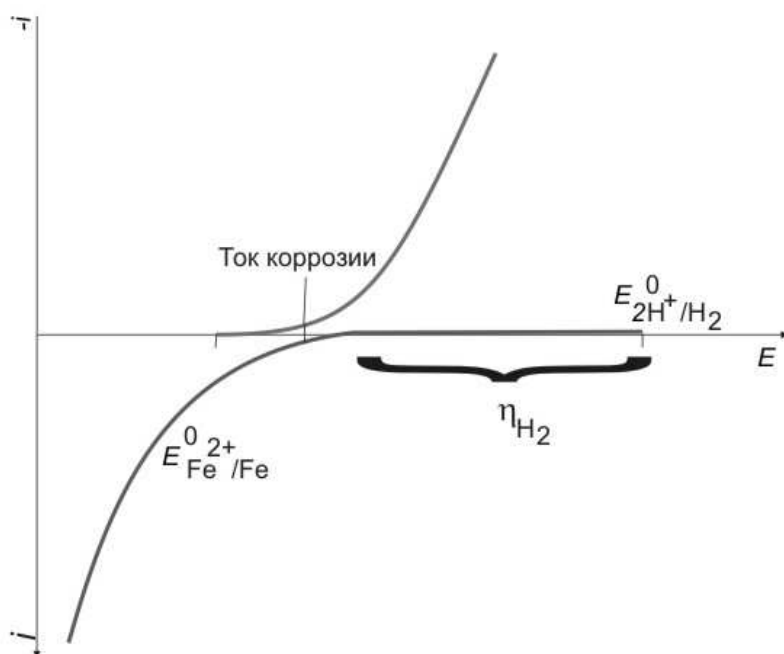


Рис. 73. Поляризационные кривые для коррозии железа под действием ионов водорода в кислой среде

Коррозия железа с участием кислорода

Коррозия железа происходит под действием кислорода, растворенного в воде (рис. 74). Также как и при взаимодействии железа с водородом, реакция железа с кислородом может идти по электрохимическому механизму: катодный и анодный процессы пространственно разделены. В анодной области железо превращается в гидроксид железа, а в катодной области – происходит растворение кислорода.

Экспериментально установлено, что перенапряжение растворения кислорода равно $\eta_{O_2} = -1,07$ В.

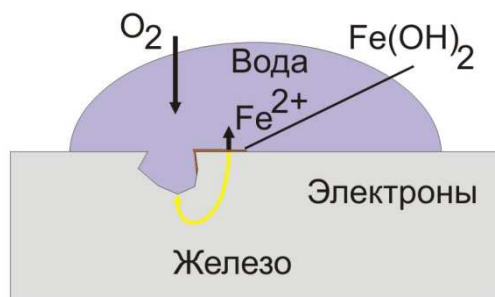


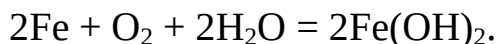
Рис. 74. Схема коррозии железа в присутствии кислорода

В нейтральной среде уравнение реакции может быть записано в виде:

Катодный процесс: $O_2 + 2H_2O + 4e = 4OH^-$, $E^0_{OH/O_2} = +0,82$ В.

Анодный процесс: $Fe = Fe^{2+} + 2e$, $E^0_{Fe^{2+}/Fe} = -0,44$ В.

Или в молекулярном виде:



С учетом перенапряжения растворения кислорода, поляризационные кривые могут быть схематически изображены так, как это показано на рис. 75.

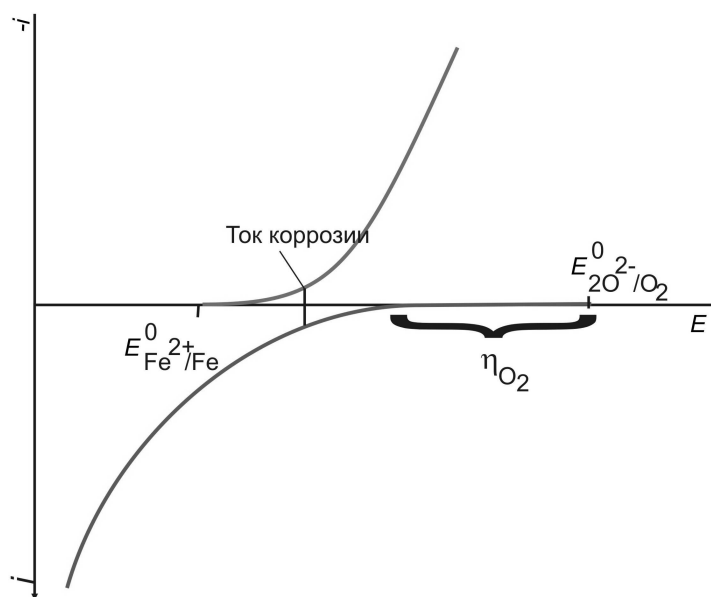


Рис. 75. Поляризационные кривые окисления железа кислородом, растворенным в воде

Таким образом, в нейтральной среде железо будет окисляться кислородом воздуха.

Для процесса коррозии железа в щелочной среде соответствующие значения восстановительных потенциалов и перенапряжения растворения кислорода равны:

$$E^0_{\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}} = -0,44 \text{ В};$$

$$E^0_{\text{OH}/\text{O}_2} = + 0,40 \text{ В};$$

$$\eta_{\text{O}_2} = -1,07 \text{ В}.$$

Соответствующие поляризационные кривые схематически изображены на рис. 76. Как видно из приведенного рисунка, величина

перенапряжения растворения кислорода полностью компенсирует разность потенциалов восстановительных полуреакций. Поэтому в щелочной среде железо не будет окисляться кислородом воздуха.

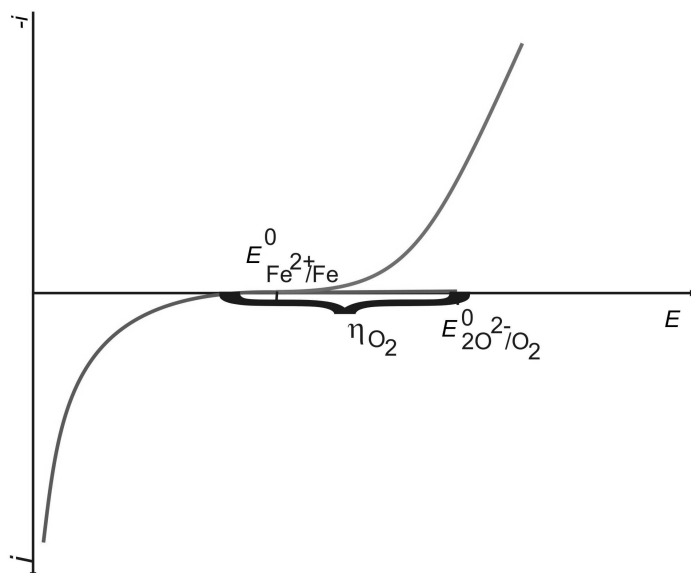


Рис. 76. Поляризационные кривые окисления железа растворенным в щелочном растворе кислородом

Представим полученные данные в виде сводки:

Среда	Процесс коррозии железа
Кислая	Катодный процесс: $2\text{H}^+ + 2\text{e} = \text{H}_2$ Анодный процесс: $\text{Fe} = \text{Fe}^{2+} + 2\text{e}$
Нейтральная	Катодный процесс: $\text{O}_2 + 2\text{H}_2\text{O} + 4\text{e} = 4\text{OH}^-$ Анодный процесс: $\text{Fe} = \text{Fe}^{2+} + 2\text{e}$
Щелочная	Железо устойчиво к коррозии

Аналогичные рассуждения можно проделать и для других металлов. Кроме величин восстановительных потенциалов и перенапряжения необходимо при этом принимать во внимание способность металлов образовывать на поверхности плотные пассивирующие пленки оксидов, защищающих металл от дальнейшего воздействия окружающей среды. Для примера, на рис. 77 показано влияние кислотности среды на скорость коррозии некоторых металлов.

Металлы подгруппы железа – кобальт и никель, ведут себя подобно железу: они интенсивно корродируют в нейтральной и кислой средах.

Алюминий пассивируется в нейтральной среде, но амфотерный оксид алюминия реагирует как с кислотами, так и с основаниями, поэтому он максимально устойчив к коррозии в нейтральной среде.

Скорость коррозии благородных металлов практически равна нулю в любых средах.

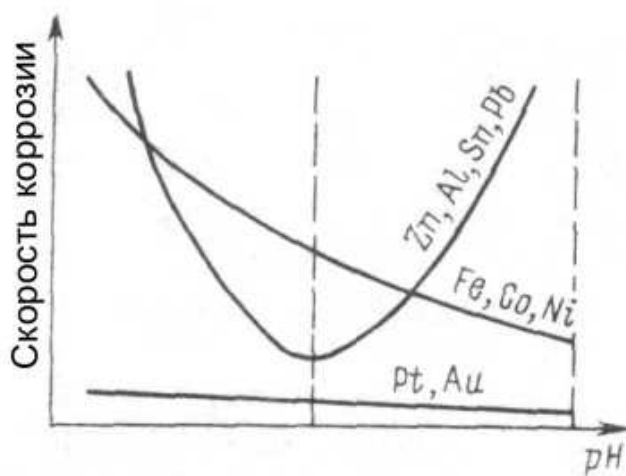


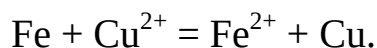
Рис. 77. Зависимость скорости коррозии некоторых металлов от кислотности среды

Влияние посторонних веществ на скорость коррозии

В природе взаимодействие металлов происходит не с чистой водой, а с водой, в которой находятся растворенные примеси. Например, в природной воде содержатся соли натрия, кальция, магния, главным образом, в виде гидрокарбонатов. Углекислый газ, растворенный в воде, придает ей слабокислую среду ($pH \approx 6$). В городах и вблизи промышленных объектов дождевая и грунтовая вода может содержать множество других примесей. Поэтому для правильного понимания коррозии необходимо рассматривать коррозию в воде, содержащей примеси разной природы. Мы рассмотрим порознь влияние на скорость коррозии растворенных в воде катионов и анионов.

Влияние катионов. Катионы активных металлов влияния на коррозию не оказывают. К активным металлам относятся, прежде всего, катионы K^+ , Na^+ , Mg^{2+} , Ca^{2+} , Ba^{2+} и др., гидрокарбонаты и гидроксиды которых сравнительно хорошо растворимы в воде.

Катионы неактивных металлов (Cu^{2+} , Hg^{2+} , Ag^+ , Au^{3+} и др.) являются катализаторами коррозии железа и других металлов, таких как цинк или алюминий. Механизм катализа объясняется тем, что на поверхности железа осаждаются частицы неактивного металла:



В результате осаждения частиц неактивного металла на поверхности металла образуются высокоэффективные микрогальванические элементы (рис. 78).

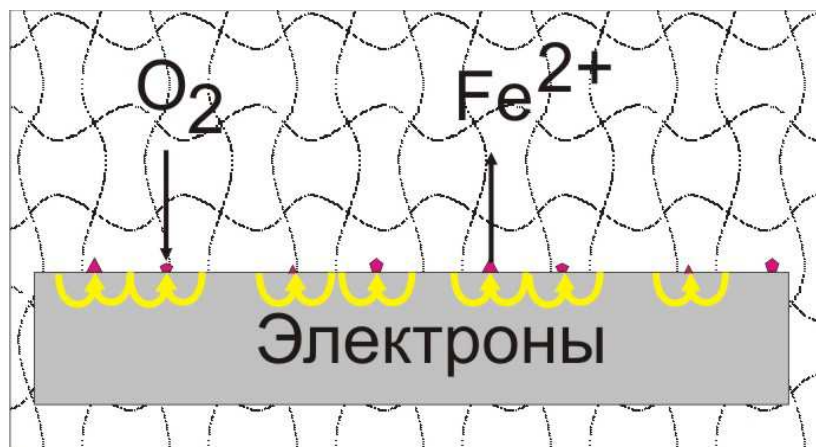
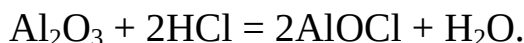


Рис. 78. Микрогальванические элементы на поверхности железа в растворе, содержащем ионы меди

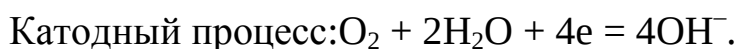
Влияние анионов. Если анионы не образуют нерастворимых солей с ионами железа, то они повышают проводимость воды – сопротивление среды уменьшается и за счет этого коррозия ускоряется. Если анионы образуют с катионами железа нерастворимые соли (MnO_4^- , CrO_4^{2-} , PO_4^{3-}), то они или замедляют процесс коррозии при образовании плотной пленки, или, если пленка рыхлая, не влияют на скорость коррозии.

Специфическое влияние на скорость коррозии оказывают ионы галогенов – F^- , Cl^- , Br^- , которые разрушают оксидную пленку на ме-

таллах и ускоряют процесс коррозии. Например, на алюминии плотная пассивирующая пленка защитного оксида алюминия преобразуется в пористую пленку проводящего оксохлорида алюминия:



Образующийся оксохлорид алюминия за счет высокой пористости хорошо удерживает воду, а благодаря проводящим свойствам он способен играть роль катода. Поэтому в присутствии ионов хлора коррозия алюминия очень сильно ускоряется. Процессы, происходящие в этом случае можно записать следующим образом:



Коррозия реальных металлоконструкций

Все реальные металлы фактически являются сплавами, т. е. наряду с основным металлом в них содержатся металлические и неметаллические примеси. Металлы содержат неоднородности, которые принимают участие в процессе коррозии основного металла. Наиболее распространенной теорией (не означает – правильной) является теория электрохимической коррозии реальных металлоконструкций. В ее основе лежит положение о том, что причиной коррозии является возникновение на поверхности металла короткозамкнутых гальванических элементов той или иной природы. Протекание тока в таких элементах и определяет скорость коррозии металла. Ниже мы рассмотрим некоторые примеры образования гальванических элементов при коррозии металлов в водно-воздушной среде.

Сталь наряду с кристаллами железа содержит кристаллы цемента Fe_3C . Кристаллы цемента при коррозии играют роль катода, кристаллы железа – роль анода.

Любые воздействия на материал могут привести к увеличению скорости коррозии. Например, если металлическую конструкцию изогнуть, в ней возникнут механические напряжения, неоднородно рас-

пределенные по поверхности металла. Так как свойства металла в деформированной и недеформированной областях различны, то такие области способны образовывать гальванические пары (рис. 79).

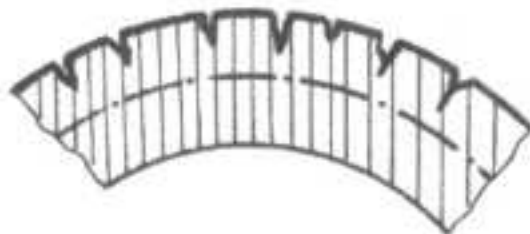


Рис. 79. Коррозия деформированного металла

Неоднородная структура металла создается и при локальном термическом воздействии на металл. Например, при сварке металлических конструкций вблизи сварного шва металл разогревается, и в нем происходят изменения строения. Примером является коррозия сварных швов в «нержавеющей» стали. Типичная нержавеющая сталь содержит 18 % Cr, 8 % Ni и от 0,1 до 0,2 % C. При 500 – 800 °C из кристаллов стали выделяется карбид хрома Cr_{23}C_6 . Области между отдельными зернами, где выделился карбид хрома, обедняются хромом, в то время как состав зерен практически не изменяется. Структура стали становится неоднородной – в ней появляются катодные и анодные области (рис. 80).

Реальная среда часто является неоднородной. В результате электродные потенциалы разных частей конструкции оказываются различными. Возникающая разность потенциалов является движущей силой коррозии. Примеры неоднородной среды приведены на рис. 81.

Если поверхность жидкости, контактирующая с воздухом, невелика, в объеме электролита концентрация кислорода не постоянна по объему. Области, обогащенные кислородом, являются катодом. В этих областях происходит катодное восстановление кислорода.

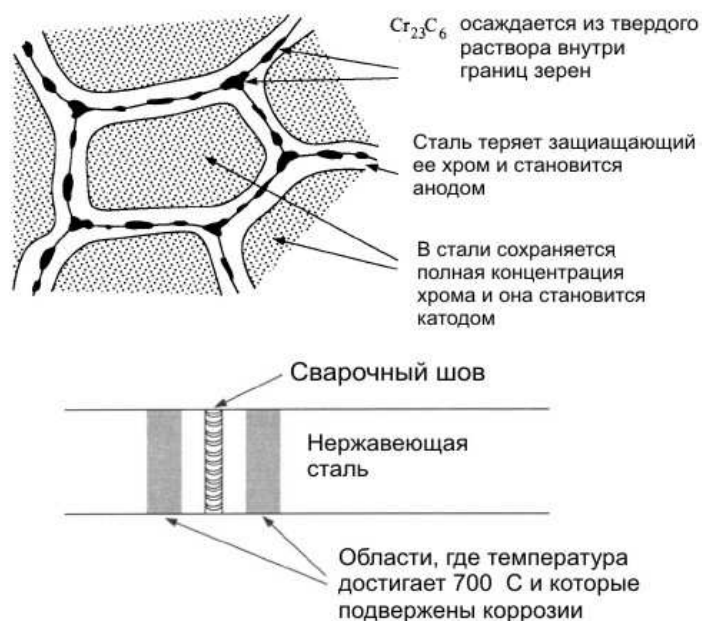


Рис. 80. Схема коррозии стали вблизи сварного шва

Коррозия в неоднородной среде

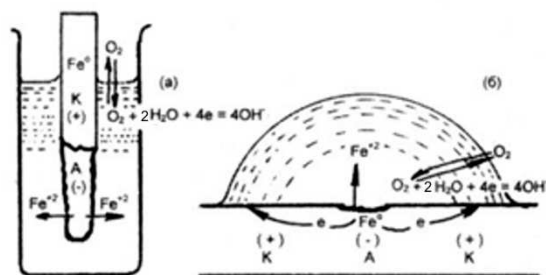


Рис. 81. Коррозия в неоднородной среде

Блуждающие токи

Блуждающими токами называют токи, вызванные наличием внешней разности потенциалов в грунте и водоемах. Источниками блуждающих токов являются заземленные источники питания: железнодорожные и трамвайные пути, электрические подстанции и т. п. Например, большая часть электрического тока, идущего от работающего электротранспорта, идет к источнику тока по рельсу, но часть его идет также по грунту (рис. 82). Если на пути тока находится ме-

таллическая конструкция, например, труба, на ней возникает анодный участок, где происходит растворение железа и катодный участок, на котором выделяется водород.

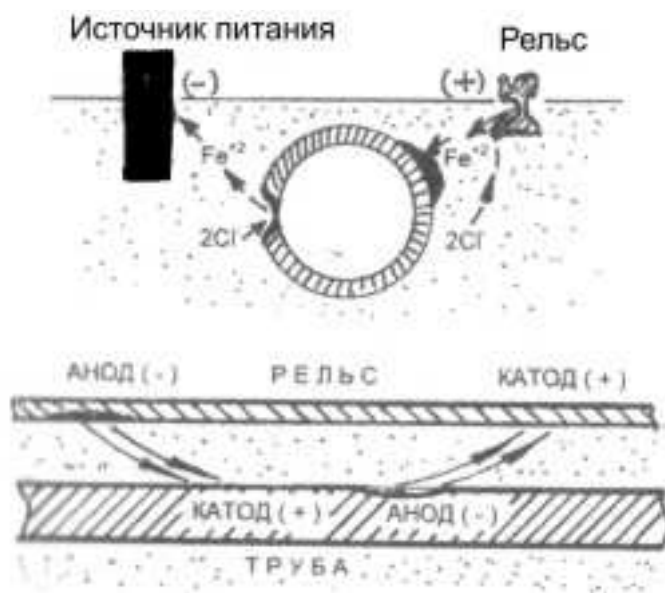


Рис. 82. Схема коррозии железа под действием блуждающего тока

Потери от коррозии в результате действия блуждающих токов особенно велики в городских условиях. Для справки: блуждающий ток силой 1 А в течение года растворяет 9,2 кг железа.

Методы защиты от коррозии

Одним из наиболее эффективных методов защиты от коррозии является использование чистых металлов. Металлы высокой степени чистоты намного более устойчивы к коррозии, чем металлы, содержащие примеси. Например, высокочистое железо покрывается плотной пленкой оксида (пассивируется) и становится устойчивым к атмосферной коррозии. Однако этот метод защиты от коррозии дорогостоящий и поэтому используется крайне редко.

Наиболее распространенные методы защиты от коррозии основаны на изоляции поверхности металла с помощью искусственных пассивирующих слоев. В качестве пассивирующих слоев используют пленки оксидов и солей (фосфатов, хроматов), лаки, краски, пленки

металлов. Поверхность может быть также защищена применением специальных ингибиторов коррозии. Ниже мы рассмотрим некоторые приемы.

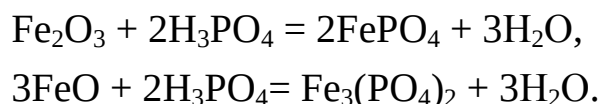
Лакокрасочные и полимерные покрытия

Нанесение лаков и красок относится к наиболее распространенному способу защиты поверхности металла от коррозии. Плотная, водонепроницаемая пленка краски или лака защищает поверхность металла до тех пор, пока в ней не появятся трещины или отслоения. При этом защитные свойства лакокрасочного покрытия легко восстанавливаются. Основной проблемой нанесения лаков и красок на металл является их плохое сцепление (низкая адгезия) друг с другом. Поэтому покрытию металла лаком или краской предшествуют стадии очистки поверхности от грязи, ржавчины и жиров. Затем на поверхность металла наносят грунтовое покрытие (праймер), которое химически взаимодействует с металлом, модифицируя его поверхность. Нанесение грунтового покрытия способствует улучшению сцепления краски с металлом. Защитное покрытие наносится на грунтовое покрытие.

Химические защитные покрытия

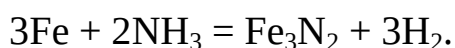
При создании химических защитных покрытий на поверхности металла с помощью химических реакций создают тонкую пленку устойчивого соединения, изолирующую металл от контакта с атмосферой. К наиболее распространенным способам создания защитных покрытий на сплавах железа относятся фосфатирование, азотирование и воронение.

Фосфатирование заключается в обработке железных сплавов в средах, содержащих фосфорную кислоту. Фосфорная кислота преобразует поверхностный слой оксидов железа в нерастворимые фосфаты железа:



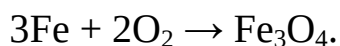
Достоинство фосфатирования состоит в том, что слои фосфатов железа имеют хорошее сцепление с лакокрасочными покрытиями и его обычно применяют при подготовке поверхности к окраске.

Азотирование. Проводят при повышенной температуре, обрабатывая детали в атмосфере аммиака при высокой температуре. В процессе азотирования на поверхности железа образуется тонкий слой нитрида железа:



Слой нитрида железа обладает очень высокими защитными свойствами. Недостатком азотирования является высокая стоимость процесса. Кроме того, при контакте с водородом многие сплавы железа приобретают хрупкость. Поэтому азотирование используют не очень часто.

Оксидирование (воронение). Этим методом на сплаве железа выращивают плотный слой оксида железа (II–III). Для этого железное изделие обрабатывают горячим окислительным раствором с сильно щелочной реакцией. При 80 °С образуется плотная пленка оксида:



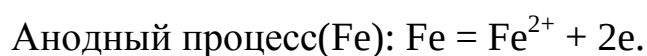
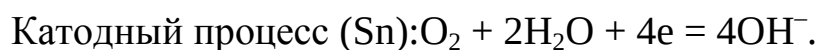
Оксид, образующийся при воронении, обладает высокой твердостью и хорошими защитными свойствами. Поэтому воронение часто используют для защиты от коррозии тех деталей, которые не могут быть покрашены.

Защитные металлические покрытия. Для защиты металлов от коррозии часто используют нанесение защитных пленок металлов. Особенно часто защитные металлические покрытия наносят на сплавы железа (кровельное железо, консервные банки, кузова автомобилей). Различают два типа покрытий – катодное и анодное.

Катодное покрытие. В этом случае железо покрывают металлом с более положительным значением электродного потенциала. Рассмотрим, например, железо, на поверхность которого нанесена

пленка олова. Электродный потенциал олова ($-0,14\text{ В}$) больше электродного потенциала железа ($-0,44\text{ В}$). Олово образует пленку, полностью изолирующую железо от воздействия внешней среды. Однако если защитное покрытие повреждается, возникает гальваническая пара, в которой железо, как вещество с меньшим значением электродного потенциала, является анодом, а олово – катодом.

Соответствующие уравнения коррозионного процесса:



В соответствии с уравнением процесса, при повреждении катодного покрытия коррозионному разрушению подвергается железо.

Анодное покрытие – это покрытие железа металлом с более отрицательным электродным потенциалом. Рассмотрим схему коррозии железа, покрытого цинком – металлом с меньшим значением электродного потенциала ($-0,76\text{ В}$), чем у железа ($-0,44\text{ В}$). При разрушении анодного покрытия создается гальваническая пара, в которой цинк является анодом, а железо – катодом (рис. 83).

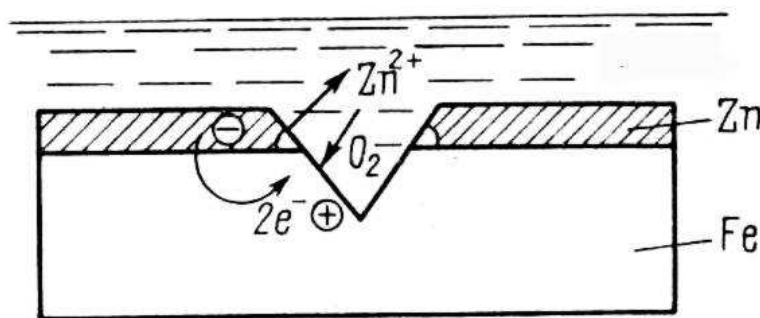
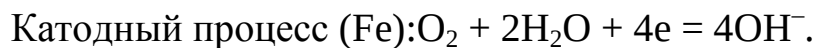


Рис. 83. Схема коррозии железа с защитной пленкой цинка

Соответствующие уравнения коррозионного процесса:



Анодный процесс (Zn): $\text{Zn} = \text{Zn}^{2+} + 2\text{e}$.

В соответствии с соотношением электродных потенциалов железа и цинка, при нарушении сплошности цинкового покрытия, коррозии первоначально будет подвергаться цинк. Железо не будет корродировать до тех пор, пока цинковое покрытие не разрушится полностью.

Анодные протекторы

Вместо анодного покрытия, защищающего основной металл от коррозии, можно использовать специальные куски металла с меньшим электродным потенциалом. Для этого на корпус конструкции специальным образом крепятся пластины металла (рис. 84). На железные конструкции крепят пластины из цинкового сплава. Этим методом намеренно создаются благоприятные условия для коррозии, объектом которой являются анодные протекторы.

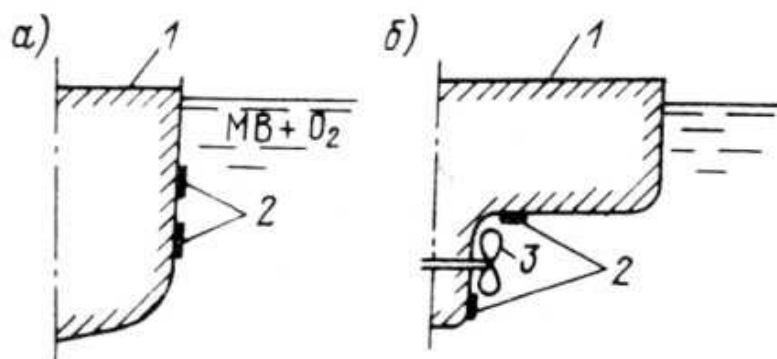


Рис. 84. Схема установки анодной защиты (2) на корпус судна (1). МВ – морская вода

Уравнения, описывающие процесс коррозии, такие же, как и для коррозии анодного защитного металлического покрытия.

Катодный процесс (Fe): $\text{O}_2 + 2\text{H}_2\text{O} + 4\text{e} = 4\text{OH}^-$.

Анодный процесс (Zn): $\text{Zn} = \text{Zn}^{2+} + 2\text{e}$.

Эффективность анодной защиты зависит от проводимости электролита – она тем эффективнее, чем выше проводимость водного раствора. Поэтому наиболее часто анодную защиту применяют для конструкций, находящихся в морской воде, и движущихся объектов.

Катодная защита

Принцип катодной защиты заключается в приложении к железной конструкции электрического потенциала такой величины, чтобы она играла роль катода в процессе электролиза в электролитической ячейке, схематически изображенной на рис. 85.

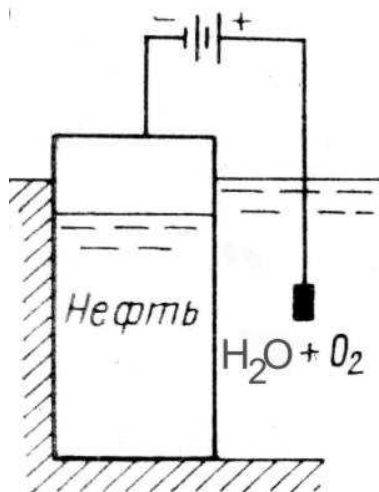
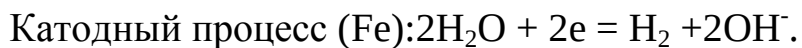


Рис. 85. Схема катодной защиты металла от коррозии

В процессе электролиза воды на катоде выделяется водород, уравнение реакции имеет вид:



Катодная защита используется в двух вариантах: с растворимым анодом и инертным (нерастворимым) анодом. Если анод выполнен из железа, то он растворяется, и уравнение реакции имеет вид:



Очень часто анод выполняют из материала, не растворяющегося под действием электрического тока (нержавеющая сталь, титан). Уравнение анодной реакции на нерастворимом аноде имеет вид:



Таким образом, в последнем случае в электролитической ячейке, образованной конструкцией, защитным анодом и окружающей средой происходит электролиз воды. Естественно, что для эффективной защиты конструкция должна быть полностью погружена в электролит (воду). Поэтому она используется, прежде всего, для защиты от коррозии трубопроводов и береговых сооружений.

Контрольные вопросы

1. Что такое коррозия? Каковы основные виды коррозии?
2. Какие окислительно-восстановительные реакции протекают на электродах при электролизе расплавов и растворов электролитов?
3. Каковы особенности электрохимической коррозии? В чем ее отличие от химической?
4. Что такое протекторная защита?
5. Приведите основные способы защиты металлов от коррозии.

Точно так же как из минеральных веществ химическим путем может быть приготовлено множество новых соединений, не встречающихся в природе, так и из органических тел, природой доставляемых, получается искусственно масса производных.

Александр Бутлеров

18. ПОЛИМЕРЫ

Полимеры относятся к числу высокомолекулярных соединений (ВМС), в состав молекул которых входят сотни и тысячи отдельных атомов, связанных друг с другом химическими связями. Каждая молекула полимера представляет собой гигантское образование, имеющее молекулярную массу, измеряемую десятками и сотнями тысяч относительных атомных масс. Вследствие большого размера молекул их называют макромолекулами.

К полимерам относят высокомолекулярные вещества, молекулы которых состоят из множества звеньев одинаковых или нескольких типов. Отсюда происхождение их названия (poly + meros – много частей). Молекулы полимеров можно представить себе состоящими из множества более простых молекул – мономеров, связанных между собой в единую полимерную молекулу ковалентными связями. Элементами химического строения макромолекул ВМС является множество повторяющихся звеньев одного или нескольких типов, называемых элементарным звеном. Мономерами могут быть вещества, молекулы которых способны взаимодействовать не менее чем с двумя другими молекулами.

Реакция образования полимера из молекул мономера называется реакцией полимеризации.

Распространенность полимеров

Полимеры относятся к числу веществ, широко распространенных в природе и искусственно созданных технически чрезвычайно важных материалов. Наиболее типичными природными полимерами являются полисахариды, в которых мономером является глюкоза и ее производные. Многие природные смолы также являются полимерами, например, янтарь. Полимерами можно считать белки, все разнообразие которых построено на определенной последовательности чередования мономеров – аминокислот.

Начиная с начала 20-го века были получены синтетические полимеры. Число их непрерывно растет, удовлетворяя требования для самых разных применений. Большинство полимеров используются в технике в виде пластмасс – композиций, состоящих из полимера и наполнителя, придающего материалу требуемые механические, оптические или гигиенические свойства.

Высокополимеры и олигомеры

Макромолекулу полимера можно охарактеризовать степенью полимеризации. Степень полимеризации, n – число, показывающее, сколько раз в макромолекуле повторяется элементарное звено. По значению степени полимеризации макромолекулы делят на два класса.

Если степень полимеризации составляет $n = 5000 - 10\,000$ и более, то вещества, состоящие из таких макромолекул, относят к высокополимерам. Вещества со степенью полимеризации $n = 1000$ и менее называют олигомерами. Олигомеры имеют промежуточные свойства между свойствами обычных низкомолекулярных веществ и полимеров. Различие между высокополимерами и олигомерами состоит также в том, что при очень большой степени полимеризации можно пренебречь концевыми группами. Например, для свойств высокомолекулярного полиэтилена оказывается не столь важным, что находится на концах цепи $[-CH_2-CH_2-]_n$, так как вклад в свойства высокополимера концевых групп ничтожен.

$$\begin{array}{c} & \text{C} & & \text{C} & & \text{C} & \\ & / \quad \backslash & & / \quad \backslash & & / \quad \backslash & \\ \text{C} & & \text{C} & & \text{C} & & \text{C} \end{array}$$

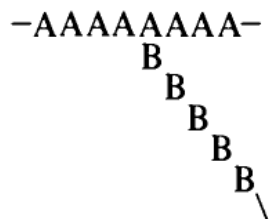
По количеству видов мономера испособам соединения молекул мономера в макромолекулу полимеры делят на несколько групп.

Сополимеры с упорядоченной последовательностью – полимеры, состоящие из двух, трех или более типов мономеров. Молекулы мономеров в молекуле полимера повторяются регулярным образом: АВАВАВАВАВАВАВАВ. Примером такого полимера является фенолформальдегидная смола.

Блок-сополимеры построены из чередования малых олигомерных отрезков гомоцепей: ААААААААВВВВВВВВВВ. Примером является сополимер бутадиена со стиролом.

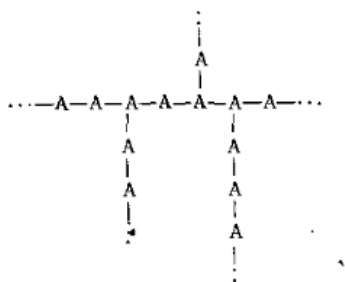
228

+



Полимеры отличаются друг от друга по своей пространственной структуре.

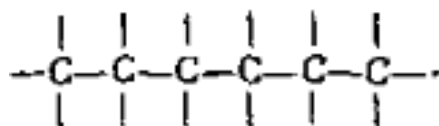
Линейные полимеры построены из длинных цепей: АААААААААААААА. Если к полимерным цепям привиты другие цепи, образуются разветвленные полимеры:



Полимеры могут образовывать и сетчатые структуры, вплоть до образования жесткой пространственной структуры:

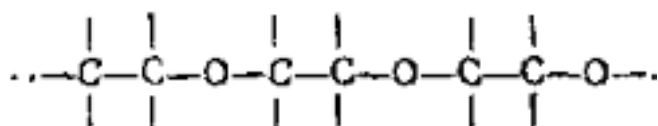


По типу последовательности химических связей в основной цепи макромолекулы, полимеры делят на *гомоцепные* и *гетероцепные*. Гомоцепные полимеры, как правило, характеризуются последовательностью С–С связей. Такие полимеры называют также карбоцеп-



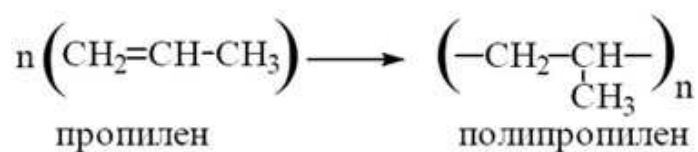
ными.

В макромолекуле гетероцепных полимеров наблюдается чередование разных связей, например, С–С, С–О, С–N:



Реакции полимеризации

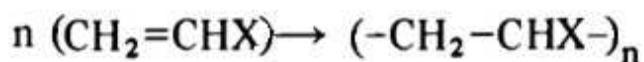
Мы рассмотрим два основных типа реакций полимеризации. Реакции присоединения, в результате протекания которых происходит раскрытие двойных связей, например:



И реакции раскрытия циклов, например:

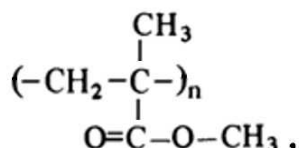


В реакциях присоединения могут участвовать одинаковые мономеры. Например, на основе производных этилена получают множество технически важных полимеров:

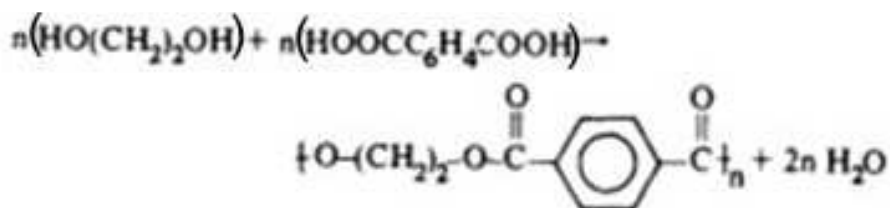


Среди них полиэтилен $(-\text{CH}_2-\text{CH}_2-)_n$, полихлорвинил $(-\text{CH}_2-\text{CHCl}-)_n$, политетрафторэтилен (торговые марки тефлон и фторопласт) $(-\text{CF}_2-\text{CF}_2-)_n$ и т. д. С помощью реакций присоединения получают также технически важные полимеры на основе бутадиена, являющиеся основой каучуков— полибутадиен $(-\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}_2-)_n$.

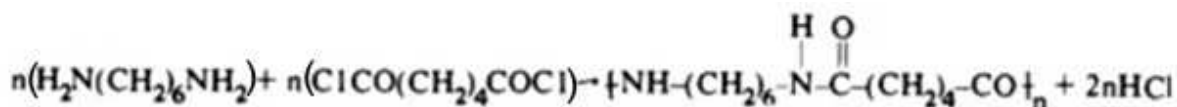
Еще одним примером полимера, широко применяемого не только в быту, но и в электронной промышленности, является полиметилметакрилат (торговые марки плексиглас и оргстекло):



Разновидностью реакций присоединения можно считать реакции поликонденсации. Они происходят тогда, когда молекула мономера не имеет двойных связей способных к раскрытию, но такая возможность раскрытия появляется в результате отщепления какого-либо низкомолекулярного побочного продукта, чаще всего воды. Примером таких реакций является реакция полимеризации полиэтилентерeftалата (торговые марки лавсан, терилен, майлар, дакрон):



Или реакция синтеза полиамида, например, нейлона:



Поведение полимеров при нагревании

По отношению к нагреванию, полимеры можно разделить на три группы.

Термопластичные полимеры при нагревании сначала размягчаются, становятся текучими, хотя часто очень вязкими жидкостями. При более сильном нагревании наблюдаются процессы деструкции полимеров. По характеру выделяющихся при термической деструкции газов очень часто можно определить тип полимера (подобные опыты следует проводить в хорошо проветриваемом помещении и с очень малым количеством полимера, так как многие продукты разложения полимеров сильно ядовиты!). Примером термопластичного полимера является полиэтилен, полипропилен, каучуки, поливинилацетат, полиметилметакрилат и т. п. Из таких полимеров в промышленности литьем или выдуванием получают многочисленные изделия.

Нетермопластичные полимеры при нагревании не размягчаются вплоть до начала деструкции. Примерами нетермопластичных полимеров являются фторопласт, кевлар, целлюлоза и т. д. Из таких полимеров требуемые изделия получают или, осаждая полимер из раствора (кевлар), или прессуя под очень высоким давлением, когда полимер демонстрирует пластическую деформацию (фторопласт), или механической обработкой (древесина).

Термореактивные полимеры – при нагревании в них идут реакции сшивки цепей – полимер становится твердым и нетермопластичным. Примером такого полимера является фенолформальдегидная смола. Изделия из нее изготавливают одновременно с процессом полимеризации в специальных литьевых машинах.

Структура полимеров

Специфика структуры полимеров связана со свободой вращения элементов вокруг связей С–С, образующих цепь макромолекулы. Рас-

смотрим процесс вращения вокруг С–С связи в молекуле этана (рис. 86).

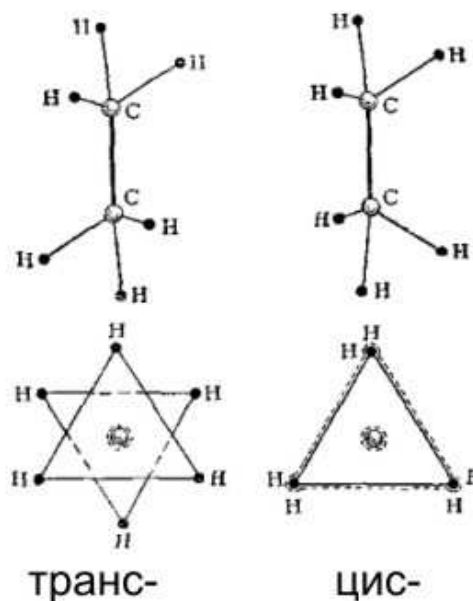


Рис. 86. Транс– и цис– конформации молекулы этана

При вращении метильных групп относительно друг друга по оси С–С связи возможны два крайних взаимных положения метильных групп (две конформации). В первой два треугольника находятся в совпадающей ориентации – такая конформация называется цис–, во второй – в транс – конформации метильные треугольники разведены друг от друга максимальным образом. Естественно, что эти два состояния несколько отличаются по энергии, хотя тенденция к росту энтропии приведет к тому, что в газообразном этане концентрации цис– транс– изомеров будут равны друг другу.

В полимерной молекуле такая возможность образовывать разные конформации реализуется у каждой отдельной С–С связи. Макромолекула имеет огромное число конформаций и в результате она оказывается «закрученной» случайным образом (рис. 87).

Большое число состояний (конформаций) молекулы определяет ее реальную протяженность. Если подвижность молекулы ничем не ограничена, она стремится свернуться в клубки (рис. 88). Клубки можно рассматривать состоящими из отдельных сегментов. Длина

упорядоченных сегментов определяется энтропийным фактором: полностью разупорядоченный клубок характеризуется максимальной энтропией. Разупорядочению мешает взаимодействие отдельных сегментов между собой, которое стремится упорядочить взаимное расположение сегментов. Иногда это взаимодействие настолько сильное, что при низкой температуре (порядка комнатной) молекула полимера самоорганизуется, образуя клубок полностью упорядоченных сегментов. Примером такого упорядочения является спираль, образуемая молекулами ДНК.

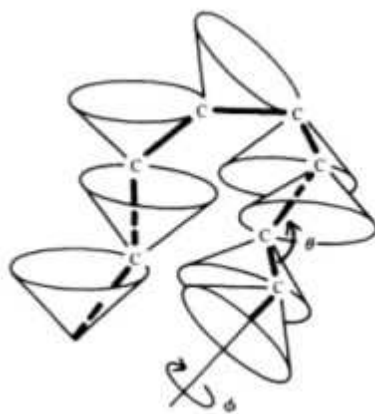


Рис. 87. Конформации цепочечной молекулы



Рис.88. Макромолекулярный клубок аморфного полимера

Если отдельные макромолекулы образуют абсолютно неупорядоченные клубки, то отдельные клубки в полимере переплетаются между собой и образуют неупорядоченную аморфную структуру. Такие полимеры называются аморфными. Высокая гибкость цепей обуславливает упругость таких полимеров – при растяжении молекулы раскручиваются, и наблюдается высокое удлинение образца, при снятии натяжения молекулы снова скручиваются в клубки, и исходная форма образца восстанавливается.

Гораздо чаще отдельные сегменты разных макромолекул упорядочиваются, образуя области, где структура полимера – кристаллическая (рис. 89).

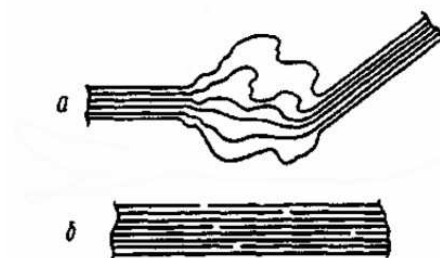


Рис. 89. Частично кристаллический (а) и кристаллический (б) полимер

Частично кристаллический полимер обладает упругими свойствами, выраженными менее ярко, чем у аморфного полимера – кристаллические области не обладают низким модулем упругости и способностью к большим растяжениям. Кристаллический полимер обладает высокими значениями модуля упругости и температуры плавления. Такие полимеры, как правило, относятся к нетермопластичным высокопрочным полимерам.

Применение полимеров

Практическое применение полимеров в настоящее время безгранично – от строительства до электроники и медицины. Это определяется тем, что число полимеров, которые можно синтезировать,

ничем не ограничено. Различные сочетания структурных характеристик (степень кристалличности, степень сшивания, состав цепи и боковых групп и т. п.) позволяют менять свойства полимеров в широких пределах. В принципе все полимеры, с точки зрения практического применения, можно разделить на четыре группы: полимер может использоваться в виде волокна, гибкого пластика, жесткого пластика или эластомера (каучука). Например, для производства одежды используют волокна, упаковочной пленки – гибкие пластики, контактных линз – жесткие пластики, стирательных резинок – эластомеры.

Полимеры находят все более широкое применение в электронике и в электронной промышленности. Основой любого производства электронных приборов является литография – вытравливание на подложке заданных рисунков. Для создания таких рисунков используются полимеры – резисты, растворимость которых меняется в результате облучения светом, электронами или рентгеновскими лучами. В настоящее время созданы полимеры с высокой электрической проводимостью, на основе которых создаются светодиоды, полимеры с высокой ионной проводимостью для применения в химических источниках тока и сенсорах.

Контрольные вопросы

1. Какие реакции лежат в основе промышленных способов получения высокомолекулярных соединений? Приведите примеры.
2. Каково важнейшее свойство кремнийорганического каучука? Где он применяется?
3. Что называется полимером и степенью полимеризации? Приведите примеры.
4. Каково значение полимеров в народном хозяйстве и в быту?

Загустелыми соками называются твердые материи, которые в чистой воде распускаются и прозрачности ее не отнимают и притом в огне сами одни не горят, но только растапливаются.

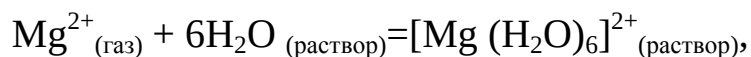
Михаил Ломоносов

19. КОМПЛЕКСНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ. КИСЛОТЫ И ОСНОВАНИЯ

При изучении явления гидратации было найдено, что ион металла окружен гидратной оболочкой, т. е. молекулами воды, ориентированными вполне определенным образом относительно катиона. Очень часто число молекул воды, образующих гидратную оболочку, постоянно для данного сорта ионов. В результате в воде катион находится в виде образования вполне определенного состава, например, $[\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$, $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$. Такие образования называют комплексными ионами, а соответствующие им молекулярные соединения – комплексными соединениями или комплексами.

Частицы, непосредственно связанные с данным ионом, образуют координационную сферу. Число частиц, составляющих координационную сферу, называется координационным числом иона.

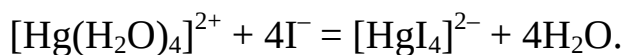
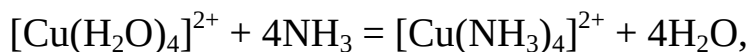
Химическая связь в комплексных ионах подобного типа осуществляется за счет донорно–акцепторного взаимодействия между неподеленными электронными парами кислорода в молекулах воды и незанятыми орбиталями иона металла. Прочность таких связей приближается к прочности обычных ковалентных связей. Например, тепловой эффект реакции



равен $\Delta H^0 = -1908$ кДж, т. е. энергия одной связи в моле комплексного иона по донорно–акцепторному механизму составляет порядка 300 кДж/моль. Более детально химическая связь в комплексных соединениях будет обсуждаться ниже.

У многих металлов гидратная оболочка столь устойчива, что их соли кристаллизуются, сохраняя молекулы воды в кристаллической структуре – образующиеся соединения называют кристаллогидратами.

Молекулы воды в первой гидратной оболочке могут полностью или частично замещаться на другие полярные молекулы или ионы, имеющие неподеленные электронные пары для образования связи по донорно-акцепторному механизму. Эти реакции относятся к реакциям замещения, при протекании которых координационное число иона металла остается постоянным:



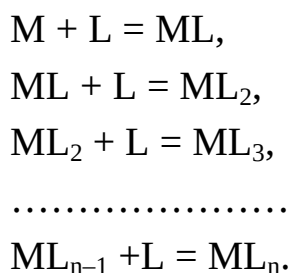
Любой комплекс состоит из центрального иона, являющегося акцептором электронов, и окружающих его молекул или ионов – доноров электронов, которые принято называть лигандами. В качестве центральных ионов выступают ионы металлов. Комплексообразование особенно характерно для переходных металлов. В качестве центрального иона может выступать не только ион переходного металла, но и нейтральный атом. Примеры таких комплексов мы будем рассматривать позднее.

Комплексный ион сохраняется, как правило, при выделении комплекса в кристаллическом состоянии. В комплексе можно выделить две сферы. Центральный ион вместе с частицами образуют внутреннюю сферу комплекса, противоионы – внешнюю сферу. При записи формулы комплекса внутреннюю сферу выделяют, заключая ее в квадратные скобки, например, $[\text{Zn}(\text{NH}_3)_4]\text{Cl}_2$, $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$, $\text{H}[\text{AuCl}_4]$, $\text{Na}_3[\text{Al}(\text{OH})_6]$ и т. д. В узлах кристаллической структуры можно найти внутрисферные и внешнесферные ионы. Лиганды оказываются более прочно связанными с центральным ионом, чем внешнесферные ионы, поэтому такое деление является физически обоснованным.

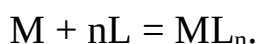
Константа устойчивости комплекса

Рассмотрим равновесие образования устойчивого комплекса ML_n . Конкретная природа металла и лиганда, также как и их заряд не имеют значения для последующего рассмотрения.

Образование комплекса можно рассматривать как последовательность реакций:



Суммарный процесс образования комплекса:



Константа равновесия для любой из стадий $K_i = \frac{[ML_i]}{[ML_{i-1}][L]}$ называется ступенчатой константой комплексообразования или константой устойчивости комплекса ML_i . Полная константа устойчивости комплекса может быть найдена по уравнению:

$$K_{уст} = \frac{[ML_n]}{[M][L]^n} = \prod_{i=1}^n K_i.$$

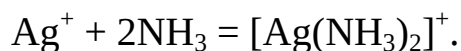
Значения констант устойчивости комплексов можно найти в справочниках (в старых справочниках часто приводят значения констант нестойкости, т. е. констант равновесия диссоциации комплекса, поэтому следует проявлять внимательность). Константа устойчивости и константа нестойкости связаны между собой соотношением:

$$K_{нест} = \frac{1}{K_{уст}}.$$

Равновесие образования комплекса может быть смещено, а также участвовать в смещении других равновесий. Рассмотрим, например, галогениды серебра – хлорид, бромид и иодид. Соответствующие значения произведения растворимости равны: $ПР = 1,7 \cdot 10^{-10}$ для $AgCl$, $ПР = 4,4 \cdot 10^{-13}$ для $AgBr$ и $ПР = 1,0 \cdot 10^{-16}$ для AgI . В насыщенном рас-

творе над осадком AgCl равновесная концентрация ионов серебра равна: $[Ag^+] = 1,3 \cdot 10^{-5}$ моль/л, над осадком AgBr: $[Ag^+] = 6,6 \cdot 10^{-7}$ моль/л и $[Ag^+] = 1,0 \cdot 10^{-8}$ моль/л над осадком AgI.

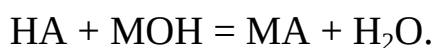
Добавим к насыщенному раствору аммиак. Ионы серебра в растворе теперь участвуют в равновесии образования комплекса:



Константа устойчивости аммиачного комплекса серебра $K_{уст} = 2,5 \cdot 10^7$. Если в растворе концентрация комплекса равна 1 моль/л и концентрация аммиака равна также 1 моль/л, то равновесная концентрация ионов серебра в таком растворе будет равна $4,0 \cdot 10^{-8}$ моль/л. Таким образом, концентрация ионов серебра над осадком хлорида и бромида серебра больше, чем равновесная концентрация ионов серебра, образующихся при диссоциации комплекса. Следовательно, равновесие растворения этих осадков сместится в сторону растворения осадка. Для осадка иодида серебра ситуация противоположная, и осадок иодида серебра не будет растворяться в одномолярном растворе аммиака.

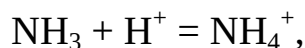
Кислоты и основания в химии

При описании электролитической диссоциации уже была дана интерпретация кислотно–основных свойств веществ. Их определение основывается на представлении Аррениуса: кислоты – вещества, диссоциирующие в водном растворе с образованием ионов водорода, а основания – вещества, диссоциирующие в водном растворе с образованием ионов гидроксидов. Кислоты и основания реагируют между собой с образованием соли и воды:



Мерой силы кислоты или основания является значение константы диссоциации. Соединения, которые в зависимости от условий отщепляют или протон или ион гидроксидов, относятся к амфотерным электролитам.

Теория Аррениуса не всегда полно описывает даже свойства водных растворов электролитов. Например, реакция

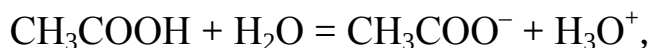


не относится к кислотно–основным, а реакция



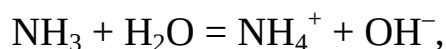
относится.

Теория Аррениуса была расширена Бренстедом на любые взаимодействия с участием протона. По Бренстеду, кислота – это вещество – донор протонов, а основание – акцептор протонов. Кислота, отдавая протон, превращается в сопряженное основание, а основание, принимая протон – в сопряженную кислоту. Например, в реакции



уксусная кислота является кислотой, вода основанием, ацетат–ион – сопряженное основание, ион гидроксония – сопряженная кислота. В данной реакции вода, принимая протон, выступает в роли основания.

В другом примере:

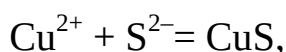


вода, отдавая протон, является кислотой. Таким образом, вода является, согласно теории Бренстеда, амфотерным соединением. Ее можно рассматривать в качестве разделителя – вещества, которые отдают протон более охотно, чем вода (их константа протолитической диссоциации больше, чем у воды), относятся к кислотам, а вещества, принимающие протон более охотно, чем вода (константа диссоциации сопряженной кислоты меньше, чем у воды) – к основаниям.

В теории Бренстеда кислоты и основания при взаимодействии между собой обмениваются заряженной частицей – протоном. В принципе, все химические реакции, в которых реагирующие вещества обмениваются заряженными частицами можно отнести к реакции типа «кислота + основание». Эта идея была развита Льюисом, который предложил кислотой называть вещество, выступающее в роли акцептора пары электронов, а основанием – вещество, выступающее в роли донора электронов.

Жесткие и мягкие кислоты и основания

В соответствии с теорией кислот и оснований Льюиса, катионы металлов следует рассматривать как кислоты, поскольку у них есть вакантные орбитали, благодаря которым катионы играют роль акцепторов при образовании комплексов. Анионы, наоборот, играют роль доноров электронной пары и потому являются основаниями. Поэтому реакция типа



является реакцией взаимодействия между кислотой и основанием.

Представления о кислотах и основаниях по Льюису были развиты Пирсоном, который разделил химические элементы на группы, в соответствии с кислотно–основными свойствами их атомов и ионов.

Мягкие кислоты. К ним относятся относительно большие по размеру катионы металлов с небольшим зарядом, например, Tl^+ , Pb^{2+} , Hg^{2+} , Pt^{2+} и т. д.

Мягкие основания: легко окисляющиеся донорные атомы и анионы элементов с невысокой электроотрицательностью, с низкими энергиями ближайших вакантных орбиталей. К ним относятся, например, I^- , S^{2-} .

Жесткие кислоты. Ими следует считать катионы с высоким зарядом, у которых отсутствуют легкополяризуемые электроны на внешнем слое, например, H^+ , все ионы щелочных и щелочноземельных металлов, трехзарядные ионы элементов III–ей группы, а также ионы переходных металлов из начала каждого ряда.

Жесткие основания. Донорные атомы с высокой электроотрицательностью, низкой поляризуемостью и относительно малого размера, например, F^- , O^{2-} , N^{3-} .

Разумеется, возможны и промежуточные случаи, когда атом в одних реакциях ведет как жесткое соединение, в других – как мягкое.

Понятие жесткости и мягкости оснований является развитием многовекового химического принципа «подобное взаимодействует с подобным». В данном случае этот принцип состоит в том, что мягкие

основания образуют более прочные соединения с мягкими кислотами, а жесткие основания – с жесткими кислотами. Например, мягкая кислота – ртуть образует достаточно устойчивые соединения с серой, селеном и теллуром, которые в свою очередь относятся к мягким основаниям. Соединение же ртути с кислородом легко разлагается при нагревании. Мягкая кислота – золото в природе образует соединение с мягким основанием – теллуром, AuTe и никогда – с кислородом. Поверхность золота чрезвычайно легко реагирует с органическими соединениями серы и никогда с кислородсодержащими соединениями.

Комплементарность

Комплементарность является одним из проявлений кислотно–основных свойств в применении к биологическим объектам.

Макромолекулу нуклеиновой кислоты можно схематически представить так, как это показано на рис. 90.

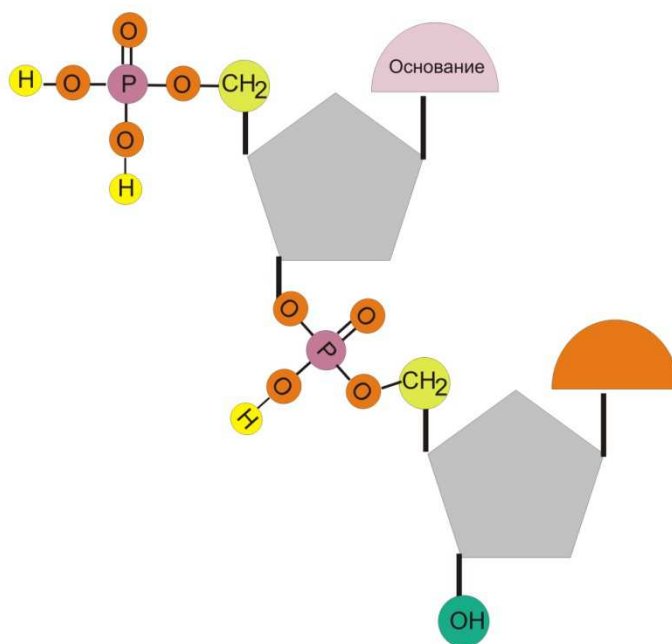


Рис. 90. Схема строения звена молекулы нуклеиновой кислоты

Звено молекулы состоит из нуклеозида (пятиугольник на рис. 90), соединенного с основанием (полуокружность). Вместе основание и нуклеозид образуют нуклеотид. Нуклеотиды соединены между собой мостиками ортофосфорной кислоты. Нуклеозид представляет собой кислородсодержащее циклическое соединение, основание – азотсодержащее циклическое соединение с аминогруппой NH_2 (рис. 91). Все многообразие нуклеиновых кислот образуется за счет строго определенной последовательности чередования нуклеотидов разного типа.

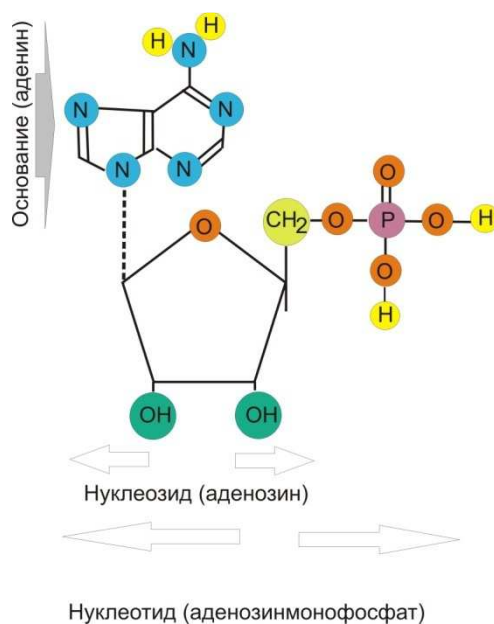


Рис. 91. Пример структуры нуклеотида

В качестве оснований в природе встречаются пурины – аденин и гуанин, а также пиримидины: урацил, тимин, цитозин. В примере на рис. 91 в качестве основания показан аденин. Основания образуют боковые ответвления цепи. Атомы водорода в аминогруппе основания обладают способностью образовывать водородные связи с атомами азота и кислорода соседних оснований. Различие в структуре оснований приводит к тому, что наиболее сильное взаимодействие имеется между вполне определенными парами оснований. Пример такого взаимодействия показан на рис. 92. Например, аденин наиболее прочно связывается с тиминам соседней цепи нуклеиновой кислоты, а гуанин – с цитозином.

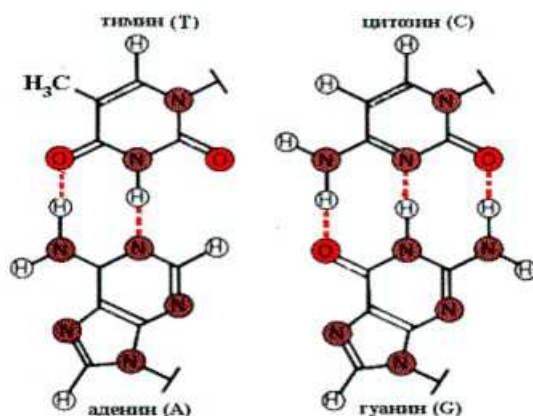


Рис. 92. Комплементарность оснований
в нуклеиновых кислотах

Явление самоорганизующего взаимодействия в химических системах называется комплементарностью. Благодаря комплементарности, цепи нуклеиновых кислот взаимодействуют друг с другом вполне определенным образом (рис. 93).

Цепи макромолекул нуклеиновых кислот, благодаря комплементарному взаимодействию, объединяются в более сложные упорядоченные структуры – спирали, в которых каждая макромолекула взаимодействует с другой макромолекулой, имеющей заданную последовательность чередования в цепи оснований. При умеренном нагревании спиральные структуры могут обратимо распадаться на отдельные макромолекулы. Этот процесс называется денатурацией.

Явление комплементарности применяется для анализа структуры одного из типов нуклеиновых кислот – дезоксирибонуклеиновой кислоты (ДНК).

Для анализа нужно взять денатурированные фрагменты исследуемой ДНК и определить, какие из фрагментов с известной последовательностью оснований взаимодействуют с фрагментами исследуемой ДНК. Тем самым можно установить последовательность чередования оснований в молекуле ДНК, а значит и наличие в ней генов того или иного вида.

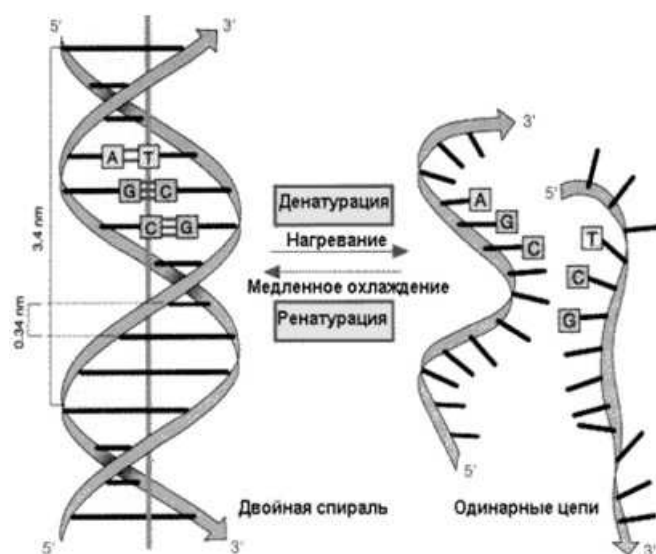


Рис. 93. Спиральная структура нуклеиновой кислоты и ее денатурация при нагревании

Контрольные вопросы

1. Укажите внутреннюю и внешнюю сферы, комплексообразователь (центральный ион) и лиганды в следующих комплексных соединениях: $K_3[Fe(CN)_6]$, $K_2[HgJ_4]$, $Na_2[Zn(OH)_4]$, $[Ag(NH_3)_2]Cl$, $H[AuCl_4]$.

2. Почему в реакции $HgJ_2 + 2KJ = K_2[HgJ_4]$ комплексный ион образуется, а в реакции $K_2[HgJ_4] + Na_2S = HgS \downarrow + 2KJ + 2NaJ$ тот же комплексный ион разрушается?

3. Как диссоциируют комплексные соединения $[Ag(NH_3)_2]Cl$ и $K_2[HgJ_4]$?

Допустим, мне надо посмотреть, мог ли Наполеон встретиться с Кантом. Я беру тома на "Н" и на "К", смотрю, что годы жизни Наполеона – 1769–1821, а Канта – 1724–1804. В 1804 году Наполеон уже был императором, значит, не исключено, что они встречались. Наверно, я полезу смотреть об этом статью "Кант", потому что Наполеон в своей жизни перевидал столько людей, что о встрече его с Кантом в короткой статье могли и не упомянуть, а вот если Кант встречался с Наполеоном, то в статье о нем этот факт может быть упомянут.

Умберто Эко

20. ХИМИЧЕСКАЯ ИДЕНТИФИКАЦИЯ

На сегодняшний день трудно найти отрасли производства, науки и техники, которые не имели бы прямого отношения к химии. Химия, наука о веществах и их превращениях, представляет собой разветвленную область знаний о составе веществ, их электронном и геометрическом строении, а, следовательно, и свойствах, включает в себя целый ряд отдельных, но, тем не менее, тесно связанных дисциплин. Аналитическая химия разрабатывает теоретические основы и методы химического анализа веществ и их смесей. Химическая идентификация состоит из двух этапов. Сначала устанавливается качественный состав веществ, т. е. решается вопрос, из каких элементов, групп элементов или ионов состоит вещество (качественный анализ), а затем определяются количественные соотношения между ними (количественный анализ).

Как правило, качественный анализ предшествует количественному. К качественному анализу приходится прибегать даже в тех случаях, когда возникает задача определения в исследуемом веществе процентного содержания некоторых компонентов, о наличии которых заведомо известно. Это объясняется тем, что только сведения о пол-

ном качественном составе исследуемой пробы позволяют выбрать наиболее подходящий для данного случая метод количественного определения данной составной части с необходимой погрешностью. С другой стороны, качественная реакция может дать представление и о количестве того или иного компонента в исследуемом объекте: много ли этого компонента содержится, мало ли или только «следы», т. е. очень малое его содержание.

Качественный и количественный анализ имеет огромное научное и практическое значение. Практически при любом научном исследовании, так или иначе соприкасающемся с химическими явлениями, приходится пользоваться этими аналитическими методами. Огромное значение химический анализ имеет и для промышленности: без него невозможен химический контроль производства в важнейших промышленных отраслях – металлургии, химической индустрии и фармакологии, пищевой промышленности, исследовании качества почв и полезных ископаемых, продуктов сельского хозяйства и т. п.

Решение подобного рода задач производится с применением различных методов – химических, физических и физико–химических.

В химических методах качественного анализа определяемый элемент или ион переводят в какое–либо соединение, обладающее теми или иными характеристиками, свойственными исключительно этому соединению и отличающими его от других, на основании чего можно установить, что образовалось именно это соединение.

Химические методы анализа, как и любые другие экспериментальные методы, имеют определенную область применения, за пределами которой они оказываются непригодными. Скорость выполнения химических анализов далеко не всегда удовлетворяет нужды производства, где зачастую чрезвычайно важно получить результаты анализа своевременно, чтобы в случае необходимости успеть вмешаться в химический процесс и направить его в нужное русло. Поэтому наряду с химическими методами получают все большее распространение физические и физико–химические методы.

Физические и физико–химические (или инструментальные) методы анализа широко применяются как для контроля и управления производственными процессами, так и при выполнении научно–исследовательских работ. Их значение резко возрастает в связи с автоматизацией производственных процессов и самого химического анализа, так как эти методы позволяют получать данные о составе исследуемых объектов в виде электрических или оптических сигналов, воспринимаемых регистрирующим устройством с дальнейшей компьютерной обработкой. Применение компьютеров в ходе автоматизации различных производств и научных исследований позволяет при необходимости вносить мгновенные коррективы и вмешиваться в течение даже сложных и многостадийных химических процессов, протекающих с большими скоростями, при высоких температурах и давлениях, высоких уровнях радиации и т. д.

Инструментальные методы основаны на измерении какого–либо параметра системы, который является функцией качественного и количественного состава и, следовательно, требуют применения измерительных приборов и аппаратуры. На первый взгляд, различные методы химического анализа не имеют между собой ничего общего, настолько различны их применение, приемы и аппаратура. На самом деле принцип определения химического состава любыми независимыми методами один и тот же: состав вещества определяется по его свойствам. Дело в том, что каждое вещество, отличающееся от других своим составом и строением, обязательно обладает некоторыми индивидуальными, только ему одному присущими свойствами. Например, спектры испускания, поглощения и отражения веществом излучений имеют характерный для каждого вещества вид.

Определив свойства неизвестного вещества, можно отождествить его с одним из известных веществ, т. е. опознать, определить его. Для такого качественного анализа достаточно исследовать несколько

характерных аналитических свойств данного вещества или продуктов некоторых его реакций. Очень важно то, что многие свойства веществ могут быть легко использованы для получения сигналов, обнаруживающих (или отличающих) эти вещества среди других веществ – так называемых аналитических сигналов. Так, при нагревании вещество испускает лучи, т. е. дает сигнал. Вещество также поглощает излучение, благодаря чему можно заметить уменьшение падающего на него светового сигнала – это тоже сигнал. Но каждое вещество всегда находится в совокупности с другими веществами (например, смесь газов, жидкостей или твердых веществ); даже так называемое «чистое вещество» содержит некоторое количество – «следы» – тех или иных посторонних примесей. Понятно, что аналитические сигналы интересующего нас вещества Y способны сливаться и сливаются с сигналами сопутствующих и окружающих веществ, на фоне которых они могут и не выделяться, т. е. с фоном, который эти вещества создают Y_{ϕ} .

Таким образом, мы всегда принимаем суммарный сигнал:

$$Y_{\Sigma} = Y + Y_{\phi}.$$

Другими словами, аналитический сигнал интересующего нас вещества определяется из разности:

$$Y = Y_{\Sigma} - Y_{\phi}.$$

Необходимо отметить, что фоновое значение Y_{ϕ} складывается из сигналов сопутствующих и окружающих веществ, а кроме того, при использовании измерительных приборов, усилителей и другой аппаратуры, в которых возможно возникновение так называемых шумов – сигналов, которые не имеют отношения к интересующему нас веществу, но накладывающиеся на его собственный сигнал, что увеличивает значение Y_{ϕ} . Чтобы определить фоновое значение Y_{ϕ} , измеряют сигнал в «холостом опыте», который проводится точно так же, как определение концентрации интересующего нас вещества принятым методом, но в отсутствии этого вещества.

Полезный сигнал можно измерить обычными методами, например, визуально, если этот сигнал, по крайней мере, на 2 % интенсивнее фона. Так, окрашенное пятно на бумаге различимо на глаз только тогда, когда оно поглощает на два процента больше света, чем сама бумага. Кстати следует отметить, что глаз чувствительнее многих приборов.

Вообще, когда количество определяемого вещества в анализируемом образце достаточно велико, все другие вещества данной совокупности веществ считаются примесями; если это количество мало, то само вещество является примесью; при содержании этого вещества $10^{-3}\%$ следует говорить о следовых количествах. И в том, и в другом случае нас интересует концентрация анализируемого вещества, т. е. его содержание в единице объема исследуемого раствора, смеси газов и т. д.

Концентрацию веществ определяют, пользуясь тем, что она напрямую связана со значением исходящих от вещества (или поглощаемым им) сигналов. Зная эту зависимость, можно находить концентрацию данного вещества по величине значения того или иного сигнала, указывающего на его присутствие. Например, по зависимости интенсивности излучения атомов щелочных, щелочноземельных и редкоземельных элементов в пламени газовой горелки от концентрации их в растворе, который распыляется в этом пламени, определяют содержание данных элементов в растворе.

Наибольшее распространение в заводских и научных лабораториях получили физико–химические методы количественного анализа: фотоколориметрия, спектрофотометрия, спектральный анализ, радиометрические, масс–спектрометрические, электрохимические и хроматографические методы, а также комбинированные и гибридные методы.

Химические методы количественного анализа

Одним из основных принципов аналитических определений является измерение количества продукта химической реакции исследуемого вещества с каким-либо реагентом (по массе осадка, объему газа). Используя закон эквивалентов (согласно которому массовые количества взаимодействующих друг с другом веществ, а также продуктов реакции, пропорциональны их эквивалентным массам), по количеству продуктов реакции можно рассчитать количество (концентрацию или массу) определяемого вещества. Аналогичного результата можно добиться измерением объема реагента (газа или раствора), израсходованного на химическое взаимодействие с интересующим нас веществом. При этом, например, в случае растворов, раствор реагента (с известной нормальной концентрацией N_2) добавляют небольшими порциями (до объема V_2 , который и определяется) к раствору определяемого вещества (нормальность которого – N_1 – неизвестна, но изначально известен его объем V_1), и устанавливают точку эквивалентности химической реакции (следует отметить, что нормальная концентрация раствора, или нормальность, в настоящий момент во многих изданиях носит название молярная концентрация эквивалентов вещества – $C_{\text{эк}}$ [моль/л] – и определяется как отношение количества эквивалентов растворенного вещества к объему раствора). Согласно закону эквивалентов, в этой точке выполняется соотношение:

$$N_1 V_1 = N_2 V_2.$$

Это одно из основных расчетных уравнений химического анализа, от которого легко перейти к другим расчетным формулам химического анализа, в частности, к массовым содержаниям веществ. Процесс определения точки эквивалентности называется титрованием, а сам анализ – титриметрическим. Методы титриметрического анализа основаны на кислотно-основных реакциях, реакциях осаждения, окисления-восстановления и комплексообразования. Титровать можно как раствор неизвестной нормальности (но известного объема) раствором известной нормальности (и тем самым определить объем, со-

ответствующий точке эквивалентности), так и точную навеску неизвестного вещества. Для этого навеску (точно взвешенное количество вещества) анализируемого вещества растворяют в воде, доводят до известного объема V_1 , по каплям прибавляют раствор титранта известной нормальности N_2 до определения точки эквивалентности, что соответствует объему титранта V_2 .

Сама точка эквивалентности может определяться визуально по изменению цвета добавленного в пробы индикатора, либо при помощи инструментальных методов (см. далее).

На рис. 94 представлена характерная кривая титрования 0,1 N раствора CH_3COOH раствором щелочи одинаковой концентрации в виде зависимости кислотности среды (рН раствора от объема добавленного раствора щелочи). Точка перегиба на графике и есть точка эквивалентности. Там же показаны значения рН, при которых происходит смена окраски индикаторов – метилового оранжевого и фенолфталеина. Кроме кислотно–основных индикаторов существуют и окислительно–восстановительные (или редокс-) индикаторы, у которых окисленная форма отличается от восстановленной по цвету. Переход индикатора из одной формы в другую происходит при определенном значении восстановительного потенциала, при котором наблюдается равенство концентраций окисленной и восстановленной форм индикатора. Примером таких индикаторов могут служить дифениламин (восстановленная форма бесцветна, окисленная форма – сине-фиолетовая, потенциал перехода $E^0 = + 0,76 \text{ В}$) и метиленовый синий (окисленная форма – сине-зеленая, восстановленная – бесцветная, $E^0 = +0,52 \text{ В}$). Редокс–индикаторы применяются в методе окислительно–восстановительного титрования, который основан на реакциях окисления–восстановления.

Если титрование проводится вручную, то объем титранта V_2 определяется при помощи бюретки – длинного и точного мерного цилиндра с пипеткой (или краником) в нижней части, закрепленного на

штативе. Существуют и механизированные методики титрования, в которых применяются автоматические титраторы (бюретки).

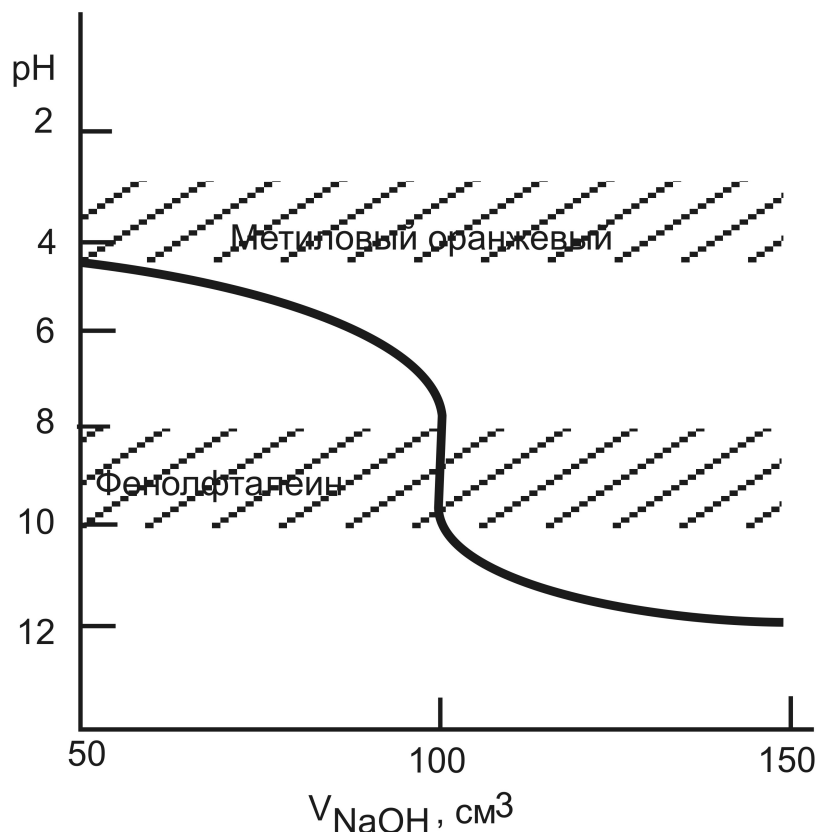


Рис.94. Кривая титрования 100 мл раствора уксусной кислоты концентрацией 0,1 моль/л раствором NaOH той же концентрации. Показаны области pH, в которых происходит смена окраски индикаторов

При гравиметрическом анализе с веществом последовательно проводят ряд химических операций, первой из которых является растворение (в воде, кислотах, при комнатной температуре, при нагревании, иногда вещество перед растворением предварительно сплавляется со щелочью и т. д.). Затем следует процесс осаждения – подбирается реагент–осадитель, позволяющий произвести наиболее полное осаждение, т. е. получить наименее растворимое соединение, которое должно иметь величину произведения растворимости не меньше $1 \cdot 10^{-8} \div 1 \cdot 10^{-10}$. Чаще всего применяют реактивы, при взаимодействии

которых с исследуемым веществом образуются нерастворимые гидроксиды, карбонаты, сульфиды и сульфаты, оксалаты, фосфаты металлов. Для полноты осаждения осадитель добавляется в избытке. После осаждения осадки отфильтровывают (через стеклянные или бумажные беззольные фильтры), промывают водой или другими растворителями, затем промытый осадок сушат, а иногда, при необходимости, прокаливают. В результате получается так называемая гравиметрическая форма соединения, которую и взвешивают. Например, ион серебра осаждают в виде осадка AgCl , который высушивают (можно под вакуумом) до постоянного веса и взвешивают при помощи аналитических весов. Наиболее часто используются весы с погрешностью измерений $\pm 5,0 \cdot 10^{-4} \div 1,0 \cdot 10^{-5}$ г.

Физические и физико–химические методы анализа

Оптические методы основаны на измерении эффектов взаимодействия веществ с электромагнитным излучением оптического диапазона в интервале длин волн λ от ~ 100 до ~ 100000 нм. По типу взаимодействия с веществом, методы оптического анализа можно классифицировать следующим образом.

Методы, основанные на измерении эффектов поляризационных взаимодействий, – рефрактометрия, интерферометрия и поляриметрия. Все эти методы связаны с явлениями поляризации молекул вещества.

Абсорбционные методы основаны на измерении поглощения веществом светового излучения, – это колориметрия, фотоколориметрия и спектрофотометрия (эти методы основаны на поглощении излучения молекулами и ионами). На поглощении света атомами основаны атомно–абсорбционные методы. Любое вещество способно поглощать электромагнитное излучение определенной длины волны в одной из областей спектра. Растворы, поглощающие в одном из участков видимой области спектра, окрашены. Цвет в этом случае обусловлен той частью светового потока, которая не была поглощена при прохождении через раствор. Следовательно, цвет излучения, про-

шедшего через раствор, отличается от цвета поглощенной его части и называется дополнительным (или кажущимся) цветом. Длина волны поглощаемого цвета у различных веществ отличается и зависит от их структуры, что создает дополнительные возможности для их обнаружения. Таким образом, цвет – это первая оптическая характеристика растворов.

Поглощение меняется при изменении концентрации раствора и толщины его слоя. Зависимость интенсивности монохроматического светового потока, прошедшего через слой окрашенного раствора I , от интенсивности падающего светового потока I_0 , концентрации окрашенного вещества C и толщины слоя раствора l определяется основным законом светопоглощения – законом Бугера – Ламберта – Бера, лежащего в основе большинства фотометрических методов анализа:

$$I = I_0 \cdot e^{-kCl},$$

где k – коэффициент поглощения, который зависит от природы растворенного вещества, сорта растворителя, температуры и длины волны падающего света. Если размерность концентрации – [моль/л], толщины слоя – [см], то k представляет собой молярный коэффициент поглощения света и обозначается ϵ_λ , тогда оптическая плотность раствора $D = -\lg(I/I_0)$ прямо пропорциональна молярному коэффициенту поглощения света, концентрации поглощающего вещества и толщине слоя раствора $D = \epsilon_\lambda Cl$.

Существуют и эмиссионные методы, основанные на измерении интенсивности света, излучаемого веществом – флюориметрия (молекулярно–эмиссионный метод) и атомно–эмиссионные методы – пламенная фотометрия и эмиссионный спектральный анализ.

Для получения эмиссионного спектра частицам анализируемого вещества необходимо придать дополнительную энергию. С этой целью проба вводится в источник возбуждения (пламя, электрический разряд, высокотемпературная печь), где она нагревается и испаряется, а попавшие в газовую фазу молекулы диссоциируют на атомы, которые при столкновении с электронами переходят в возбужденное со-

стояние. В этом состоянии атомы находятся очень недолго (10^{-7} – 10^{-8} с) и самопроизвольно возвращаются в основное или промежуточное состояние с испусканием избыточной энергии в виде кванта света.

Интенсивность спектральной линии I_{ik} (или мощность излучения при переходе атомов из одного энергетического состояния в другое, с меньшей энергией) определяется числом излучающих атомов в i -ом возбужденном состоянии – N_i и вероятностью перехода атомов A_{ik} из этого состояния в состояние с меньшей энергией k :

$$I_{ik} = N_i A_{ik} h \nu_{ik},$$

где h – постоянная Планка; ν_{ik} – частота перехода, соответствующая данной спектральной линии.

В случае термодинамического равновесия заселенность различных возбужденных уровней атома можно выразить через концентрацию невозбужденных атомов, тогда выражение для интенсивности спектральной линии принимает следующий вид:

$$I_{ik} = A_{ik} (g_i/g_0) h \nu_{ik} (1-x) N_0 \exp[-E_i/kT],$$

здесь g_i и g_0 – статистические веса верхнего и нормального состояний; x – степень ионизации ($x = N^+ / (N^+ + N_0)$, где N^+ – концентрация ионов, N_0 – концентрация атомов); E_i – энергия возбужденного состояния (для частиц N_i); k – постоянная Больцмана; T – температура.

Таким образом, оптимальная температура плазмы, при которой достигается максимальная интенсивность линии, зависит от энергии ионизации данных атомов и энергии возбуждения данной спектральной линии. Кроме того, степень ионизации атомов, а также интенсивность спектральной линии, зависят и от химического состава плазмы, и от концентрации в ней других элементов, и от температуры. Существуют и другие факторы влияния, которые мы рассматривать не будем.

В практике атомно-эмиссионного спектрального анализа в качестве источников возбуждения спектров применяют пламя, электрические дуги постоянного и переменного тока, низко- и высоковольтную

конденсированную искру, низковольтный импульсный разряд, различные формы тлеющего газового разряда, а также различные виды высокочастотных разрядов – источник индуктивно-связанной высокочастотной плазмы, микроволновой разряд и др.

Атомно-абсорбционный спектральный анализ основан на измерении поглощения света (определенной длины волны) при прохождении его через пламя (или специальную высокотемпературную печь), в котором находится анализируемый элемент в газообразном состоянии. Поглощение происходит вследствие перехода электронов в атомах элемента, находящихся в пламени, на более высокие энергетические подуровни и поглощения при этом кванта света определенной энергии. Величина поглощения подчиняется закону Бугера–Ламберта–Бера и, следовательно, она пропорциональна концентрации атомов в исследуемом паре.

Рентгеноспектральный анализ основан на наблюдении и измерении рентгеновских спектров веществ в зависимости от наблюдаемых явлений. Различают рентгенофлюоресцентный анализ – наблюдение спектров флюоресценции, возникающей при рентгеновском облучении вещества; рентгено-электронную спектрометрию – наблюдение спектров электронного излучения, вызванного рентгеновским излучением; рентгеноабсорбционный анализ – наблюдение спектров поглощения рентгеновского излучения, прошедшего через вещество; рентгеноструктурный анализ – регистрация дифракции рентгеновского излучения, прошедшего через кристаллы вещества.

Масс-спектрометрия основана на разделении ионов по массе и заряду при их пролете через электрическое или магнитное поле. Масс-спектрометрия использует основное физическое свойство вещества – величину молекулярной или атомной массы, поэтому позволяет определить состав вещества или частей (фрагментов) его молекулы.

Процесс масс-спектрометрического разделения проводится в вакуумной камере ($\sim 1,0 \cdot 10^{-5}$ Па), куда подаются пары ионизированного вещества (2), рис. 95. Ионизация молекул и атомов, фрагментация мо-

лекул на ионы производится электронным ударом – потоком электронов (3) высокой энергии (или другим способом). При этом пары вещества превращаются в пары положительно заряженных ионов, пучок которых (1) подвергается разделению (по массе) в камере масс-спектрометра с помощью магнитного поля (образуемого магнитом 8) по времени пролета: под воздействием поля ионы разной массы и заряда отклоняются по-разному и на выходе из камеры распределяются на несколько пучков (7).

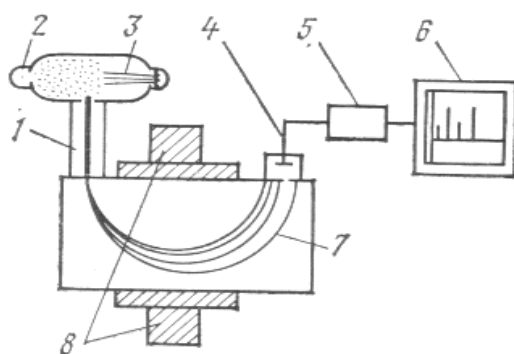


Рис. 95. Принципиальная схема масс-спектрометра

Полученный масс-спектр фиксируют специальными детекторами (4), сигнал которых усиливается (усилителем 5) и поступает в регистрирующее устройство (6). В масс-спектрометрах, работающих на принципе разделения ионов по времени пролета, используется способность ионов с меньшей массой (а, следовательно, с меньшей инерцией), получать большую скорость в электрическом ускоряющем поле. Ионы разной массы достигают детектора за различное время. Масс-спектрометры характеризуются диапазоном (масс-интервалом) массовых чисел ионов, анализируемых прибором, и разрешающей способностью – разницей в массовых числах разделяемых ионов. Чувствительность метода до 10^{-7} г, точность – до 1 %.

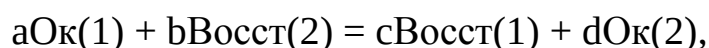
Хроматография – способ разделения и анализа веществ, основанный на различии в их коэффициентах распределения между двумя фазами, одна из которых неподвижна, а другая направленно движется

относительно первой (вдоль колонки или тонкого слоя неподвижной фазы). Характерными признаками хроматографии являются наличие достаточно большой поверхности раздела между фазами и динамический способ разделения (направленное движение одной фазы относительно другой). Сочетание этих двух свойств делает хроматографию высокоэффективным методом разделения, позволяющим отделять друг от друга очень близкие по своим свойствам вещества (например, изотопы элементов или оптически активные изомеры).

Создателем хроматографического метода анализа является русский ученый М. С. Цвет, который в 1903 году разработал хроматографический метод разделения компонентов красящего вещества зеленых листьев растений – хлорофилла. В настоящее время хроматографический анализ получил широчайшее распространение и развитие и используется не только в аналитической химии, но и в других областях науки и техники.

Электрохимические методы

Потенциометрия основана на измерении зависимости от концентрации электродвижущей силы ΔE окислительно–восстановительной реакции с участием интересующего нас вещества, протекающей в электрохимической (потенциометрической) ячейке. В идеальном случае для реакции



зависимость эдс системы от концентрации описывается уравнением Нернста:

$$\Delta E = \Delta E^0 - \frac{RT}{nF} \ln \frac{[\text{Восст}(1)]^c [\text{Ок}(2)]^d}{[\text{Ок}(1)]^a [\text{Восст}(2)]^b},$$

Где ΔE^0 – стандартное значение эдс этой реакции; R – газовая постоянная; T – температура; n – количество электронов, участвующих в реакции; F – число Фарадея (96 500 Кл/моль); $[\text{Ок}(1)]^a$, $[\text{Восст}(1)]^c$, $[\text{Ок}(2)]^d$ и $[\text{Восст}(2)]^b$ – концентрации (активности) окисленных и восстановленных форм участников реакции в степенях, соответствующих стехиометрическим коэффициентам.

Потенциал отдельного электрода (полуреакции $a\text{Ок}(1) + ne = c\text{Восст}(1)$) по отношению к стандартному водородному электроду составляет:

$$\Delta E = \Delta E^0 - \frac{RT}{nF} \cdot \ln \left\{ \frac{[\text{Восст}(1)]^c}{[\text{Ок}(1)]^a} \right\},$$

а при $T=298 \text{ К}$: $\Delta E = \Delta E^0 - 0,059/n \cdot \lg \left\{ \frac{[\text{Восст}(1)]^c}{[\text{Ок}(1)]^a} \right\}.$

Потенциометрические измерения проводят с использованием двух электродов, опущенных в раствор: один – индикаторный, реагирующий на концентрацию определяемых ионов, второй – стандартный электрод (электрод сравнения), относительно которого измеряется потенциал индикаторного.

В качестве электрода сравнения наиболее часто используют ртутный (каломельный) электрод (рис. 96).

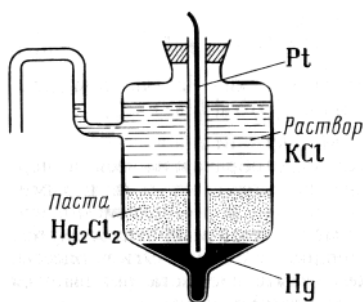


Рис. 96. Стандартный ртутный (каломельный) электрод

Стандартный ртутный электрод представляет собой стеклянный сосуд, в нижней части которого находится металлическая ртуть, поверхность которой помещается паста каломели (Hg_2Cl_2) и все это залито насыщенным раствором KCl . Схема электрода следующая: $\text{Hg} \mid \text{Hg}_2\text{Cl}_{2(\text{тв})}; \text{KCl}_{(\text{р-р})}$. Потенциал электрода (относительно стандартного водородного электрода) $E^0 = +0,2458 \text{ В}$. Другой распространенный электрод сравнения – хлорсеребряный (серебряная проволока, покрытая слоем хлорида серебра в насыщенном растворе хлорида калия) относительно водородного электрода имеет потенциал $E^0 = -0,2224 \text{ В}$.

Спектр задач, решаемых потенциометрией, достаточно широк. Потенциометрия применяется, например, для определения конечных

точек титрования (потенциометрическое титрование). В зависимости от типа используемых при титровании реакций, различают потенциометрическое титрование по методу осаждения, комплексообразования, нейтрализации и окислительно-восстановительное. В первых двух случаях используются электроды, обратимые по отношению к ионам, входящим в состав осадка или комплекса. Потенциал этих электродов определяется непрерывно относительно какого-либо электрода сравнения в ходе постепенного добавления титранта.

Потенциометрическое титрование очень удобно, например, для определения анионов, образующих нерастворимые соли с ионами серебра. При этом обычно в качестве индикаторного электрода используется серебряный электрод.

Потенциометрическое титрование имеет ряд преимуществ по сравнению с титриметрическими методами, в которых применяют химические индикаторы: объективность и точность в установлении конечной точки титрования, низкая граница определяемых концентраций, возможность титрования мутных и окрашенных растворов, возможность дифференцированного (раздельного) определения компонентов смесей из одной порции раствора (правда, если соответствующие значения E^0 разделяемых компонентов достаточно различаются). Потенциометрическое титрование можно проводить автоматически до заданного значения потенциала. По кривым титрования, записанных как в интегральной, так и в дифференциальной форме, можно определять "кажущиеся" константы равновесия различных процессов.

Потенциометрические методы анализа широко используют для автоматизации контроля технологических процессов в химической, нефтехимической, пищевой и других отраслях промышленности, в медицине, биологии, геологии, а также при контроле загрязнений окружающей среды.

Другими электрохимическими методами являются методы, разработанные на основе законов Фарадея. Это методы весового электро-

анализа и кулонометрии. В ходе проведения весового электролиза, при пропускании через растворили расплав электролита определенного количества электричества, на электродах происходит выделение продукта известного состава (металлического осадка, оксида, соли и т. д.), масса которого впоследствии определяется. При кулонометрии содержание вещества определяют по отмеренному количеству пропущенного электричества, затраченного на его электрохимическое превращение в другой продукт. В зависимости от состава анализируемого раствора (или расплава) электролиз и кулонометрию проводят в гальваностатическом (при постоянном токе) или потенциостатическом (при постоянном напряжении) режимах. Окончанию процесса в гальваностатическом режиме отвечает резкое изменение потенциала электрода; в случае потенциостатического режима – падения до нуля тока в цепи. Электролиз и кулонометрия в потенциостатическом режиме удобны, если система содержит несколько компонентов, способных участвовать в электродном процессе, например, несколько ионов различных металлов, способных к восстановлению в данных условиях: металлы последовательно восстанавливаются в соответствии со значениями их восстановительных потенциалов.

Контрольные вопросы

1. Каким требованиям должны удовлетворять реакции, применяемые для титрования?
2. В чем сущность фотометрического метода анализа?
3. В чем заключается сущность колориметрического метода анализа? Какова важнейшая область его применения?
4. В чем заключается сущность полярографического метода анализа? Как при этом методе производится открытие и определение катионов в растворе?

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. *Глинка Н. Л.* Общая химия / Н. Л. Глинка. — М.: Химия, 2011. — 752 с.
2. *Никольский А. Б.* Химия / А. Б. Никольский, А. В. Суворов. — М.: Высшая школа, 2001. — 623 с.
3. *Ахметов Н. С.* Общая и неорганическая химия / Н. С. Ахметов. — М.: Высшая школа, 2001. — 743 с.
4. *Угай Я. А.* Общая и неорганическая химия / Я. А. Угай. — М.: Высшая школа, 2004. — 527 с.
5. *Байдаков Л. А.* Курс лекций по общей и экологической химии / Л. А. Байдаков и др. — СПб: Изд-во СПбГУ, 1993. — 246 с.
6. *Блинов Л. Н.* Неорганическая химия. Сборник задач и упражнений / Л. Н. Блинов и др. — СПб: Изд-во Политехн. ун-та, 2008. — 83 с.
7. *Авраменко А. Г.* Неорганическая химия. Часть II. Сборник задач и упражнений / А. Г. Авраменко и др. — СПб: Изд-во Политехн. ун-та, 2008. — 39 с.

Михаил Дмитриевич Михайлов, Николай Иванович
Крылов, Иван Аристидович Соколов

Химия. Конспект лекций

Лицензия ЛР № от

Налоговая льгота – Общероссийский классификатор продукции
ОК 005–93, т.2; 953005 – учебная литература
Подписано в печать . Формат 60х84/16 Печать цифровая
Усл. Печ. Л. XX. Уч.–изд.л. XX. Тираж . Заказ
Отпечатано с готового оригинал–макета, предоставленного автором
В цифровом типографском центре Издательства Политехнического
университета:
195251, Санкт–Петербург, Политехническая ул., 29.
Тел. (812) 540–40–14
Тел./факс: (812) 927–57–76