

МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ И НАУКИ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ
ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ БЮДЖЕТНОЕ
ОБРАЗОВАТЕЛЬНОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ
ВЫСШЕГО ПРОФЕССИОНАЛЬНОГО ОБРАЗОВАНИЯ
«НИЖЕГОРОДСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ ТЕХНИЧЕСКИЙ
УНИВЕРСИТЕТ ИМ.Р.Е.АЛЕКСЕЕВА»

А.Л.Галкин, В.К.Османов

ХИМИЯ

*Рекомендовано Ученым советом Нижегородского государственного
технического университета им. Р.Е.Алексеева
в качестве учебного пособия для студентов нехимических специальностей
вечерней и заочной форм обучения*

Нижний Новгород 2013

УДК 546
ББК 24.1
Г 161

Рецензент:

доктор химических наук, профессор кафедры химии твердого тела
ННГУ им. Н.И. Лобачевского А.В. Князев

Галкин А. Л., Османов В. К.

Г 161 ХИМИЯ : учеб. пособие / А.Л. Галкин, В.К. Османов; Нижегородский
государственный технический университет им. Р.Е. Алексеева.–
Нижний Новгород, 2013. – 180 с.

ISBN 978-5-502-00158-8

В пособии, в соответствии с государственным образовательным стандартом, представлены основные разделы курса общей химии, изучаемого студентами нехимических специальностей Нижегородского государственного технического университета им. Р.Е.Алексеева.

Рис. 21. Табл. 6. Библиогр.: 26 назв.

УДК 546
ББК 24.1

ISBN 978-5-502-00158-8

© НГТУ им. Р.Е. Алексеева, 2013
© Галкин А.Л., Османов В.К., 2013

ВВЕДЕНИЕ	5
1. КЛАССИФИКАЦИЯ НЕОРГАНИЧЕСКИХ ВЕЩЕСТВ	6
1.1. Основания.....	6
1.2. Оксиды.....	7
1.3. Кислоты.....	7
1.4. Соли.....	8
2. ОСНОВНЫЕ ПОНЯТИЯ И ЗАКОНЫ ХИМИИ	10
3. СТРОЕНИЕ АТОМА	15
3.1. Квантовые числа.....	17
3.2. Принципы заполнения атомных орбиталей.....	18
3.3. Полная электронная формула.....	19
3.4. Периодический закон Д.И. Менделеева.....	20
4. ХИМИЧЕСКАЯ СВЯЗЬ И СТРОЕНИЕ МОЛЕКУЛ	23
4.1. Физические основы образования молекул.....	23
4.2. Метод валентных связей (метод ВС).....	25
4.3. Метод молекулярных орбиталей.....	36
4.4. Металлическая связь.....	40
4.5. Межмолекулярные взаимодействия.....	41
5. ЭНЕРГЕТИКА И НАПРАВЛЕНИЕ ХИМИЧЕСКИХ ПРОЦЕССОВ	45
5.1. Термодинамическая система и ее состояния.....	45
5.2. Изменение свойств термодинамической системы.....	46
5.3. Энергия, работа, теплота.....	47
5.4. Обратимые и необратимые процессы.....	47
5.5. Первый закон термодинамики.....	48
5.6. Направление химических реакций.....	50
6. СКОРОСТЬ ХИМИЧЕСКИХ РЕАКЦИЙ И ХИМИЧЕСКОЕ РАВНОВЕСИЕ	57
6.1. Влияние концентрации реагентов на скорость реакции.....	58
6.2. Влияние температуры на скорость реакции.....	60
6.3. Влияние катализатора на скорость реакции.....	63
6.4. Скорость гетерогенных химических реакций.....	65
6.5. Химическое равновесие.....	66
7. РАСТВОРЫ	71
7.1. Вода.....	72
7.2. Образование растворов.....	73
7.3. Способы выражения концентраций растворов.....	76
7.4. Растворы электролитов.....	78
8. ОКИСЛИТЕЛЬНО-ВОССТАНОВИТЕЛЬНЫЕ РЕАКЦИИ	89
8.1. Степень окисления.....	89
8.2. Типичные окислители и восстановители.....	90
8.3. Классификация окислительно-восстановительных реакций.....	91
8.4. Составление уравнений окислительно-восстановительных реакций.....	92

9. ОСНОВЫ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИХ ПРОЦЕССОВ	96
9.1.Измерение стандартных электродных потенциалов.....	98
9.2.Направление окислительно-восстановительных реакций.....	99
9.3.Влияние внешних факторов на величину электродного потенциала	99
9.4.Законы Фарадея.....	101
9.5.Элементы технической электрохимии.....	102
10. КОРРОЗИОННЫЕ ПРОЦЕССЫ.....	111
10.1.Электрохимическая коррозия.....	111
10.2.Кинетика коррозионных процессов.....	113
10.3.Методы защиты металлов от коррозии.....	115
11. НОМЕНКЛАТУРА И КЛАССИФИКАЦИЯ ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ.....	117
11.1.Номенклатура органических соединений.....	118
11.2.Классификация органических соединений по номенклатуре ИЮПАК	119
12. ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ.....	131
12.1.Классификация высокомолекулярных соединений.....	132
12.2.Сополимеры.....	136
12.3.Синтез высокомолекулярных соединений.....	137
12.4.Свойства полимеров.....	139
12.5.Важнейшие полимерные материалы.....	140
13. СПИСОК РЕКОМЕНДУЕМОЙ ЛИТЕРАТУРЫ.....	149
14. ПРИЛОЖЕНИЯ. Примеры решения задач.....	151

ВВЕДЕНИЕ

Химия – это одна из естественных наук. Она имеет дело со свойствами веществ в зависимости от их состава, строения и внешних условий. Изучение химии – это изучение законов, управляющих превращениями веществ. Химические реакции сводятся к взаимодействию самых внешних электронных оболочек (валентных орбиталей) атомов, в результате чего образуются новые химические связи, при этом исходные вещества (реагенты) исчезают, а новые вещества (продукты) образуются. Результатом химической реакции может быть изменение состава, структуры или заряда реагирующих частиц, при этом химическая природа атомов (заряд их ядра) не изменяется. Это объясняется тем, что энергия связи между элементарными частицами внутри атомного ядра в миллионы раз превышает энергию химической связи, образуемой электронными облаками.

Обычно химию как фундаментальную науку подразделяют на органическую и неорганическую. Органическая химия – это химия соединений углерода, неорганическая химия – это химия всех остальных элементов. В свою очередь эти науки состоят из особых разделов, имеющих собственные названия: общая химия, физическая химия, аналитическая химия, биохимия, химическая технология и другие.

Химию можно рассматривать в двух аспектах. Описательная химия занимается открытием явлений и их описанием. Теоретическая химия включает в себя разработку теорий, позволяющих после проверки обнаруженных фактов обобщить и представить их в виде теории, объясняющей природу некоторого круга явлений. Теория имеет право на существование до тех пор, пока вновь накопившиеся экспериментальные факты не начнут опровергать ее основные положения.

1. КЛАССИФИКАЦИЯ НЕОРГАНИЧЕСКИХ ВЕЩЕСТВ

Простые вещества. Молекулы состоят из атомов одного вида (атомов одного элемента). В химических реакциях они не могут разлагаться с образованием других веществ.

Сложные вещества (или химические соединения). Молекулы состоят из атомов разного вида (атомов различных химических элементов). В химических реакциях разлагаются с образованием нескольких других веществ.



Рис.1.1. Классификация

Резкой границы между металлами и неметаллами нет, так как есть простые вещества, проявляющие двойственные свойства.

Аллотропия

Это способность некоторых химических элементов образовывать несколько простых веществ, различающихся по строению и свойствам.

C - алмаз, графит, карбин, фуллерен и др.

O - кислород, озон.

S - ромбическая, моноклинная, пластическая.

P - белый, красный, чёрный и др.

Явление аллотропии вызывается двумя причинами:

- различным числом атомов в молекуле, например кислород O_2 и озон O_3 ;
- образованием различных кристаллических форм, например алмаз и графит.

1.1. ОСНОВАНИЯ

Основания - это сложные вещества, в которых атомы металлов соединены с одной или несколькими гидроксидными группами (ОН). С точки зрения теории электролитической диссоциации, основания – это сложные вещества, при диссоциации которых в водном растворе образуются катионы металла (или NH_4^+) и гидроксид – анионы ОН). Амфотерные основания могут проявлять свойства слабых кислот.

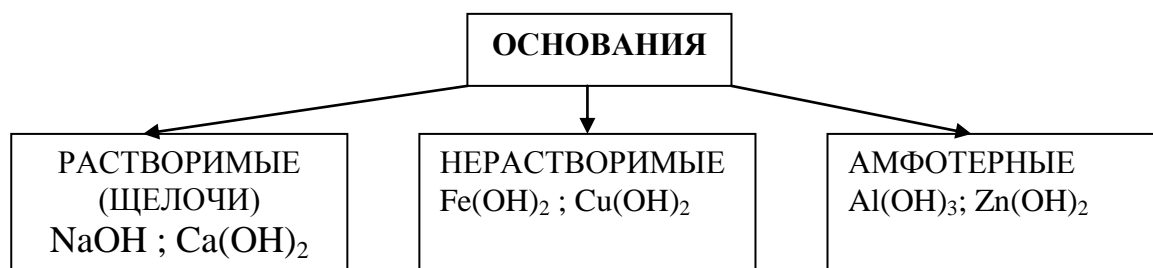


Рис. 1.2. Классификация

1.2. ОКСИДЫ

Оксиды – это сложные вещества, состоящие из двух элементов, один из которых кислород.

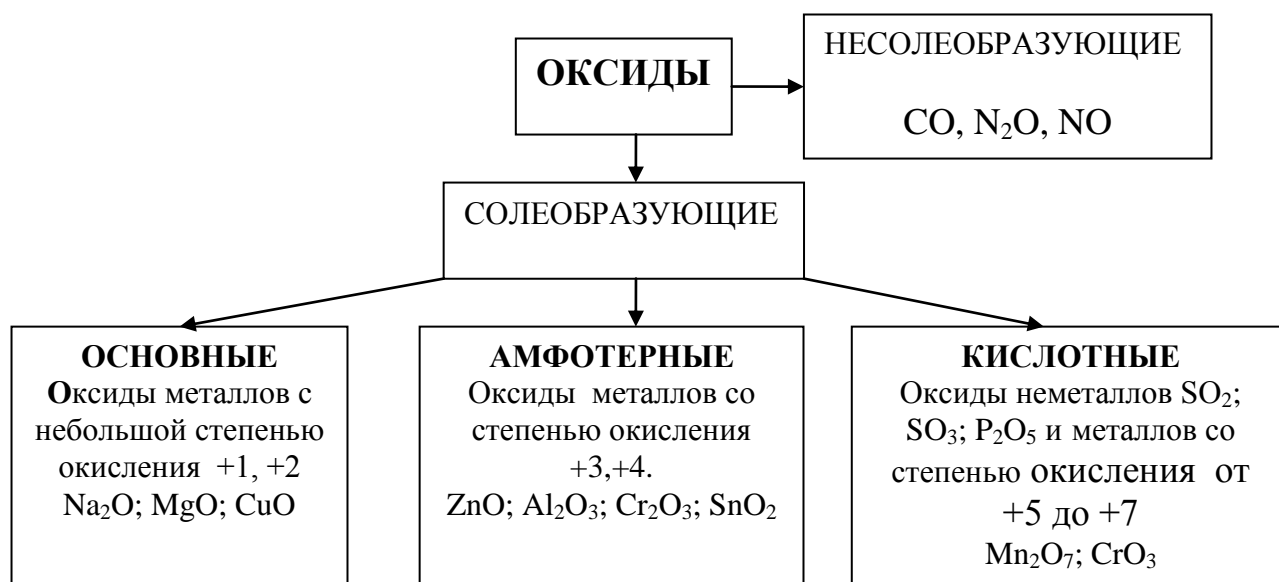


Рис. 1.3. Классификация

В качестве гидратов (соединений с водой) **основным оксидам** соответствуют основания, **кислотным** – кислоты, **амфотерным** – и те и другие.

1.3. КИСЛОТЫ

Кислоты – сложные вещества, состоящие из атомов водорода и кислотного остатка.

По теории электролитической диссоциации кислоты – это электролиты, которые при диссоциации в качестве катионов образуют только H^+ (H_3O^+). По составу: бескислородные и кислородсодержащие.

По числу атомов водорода, способных замещаться на металл: одно-, двух- и трёхосновные.

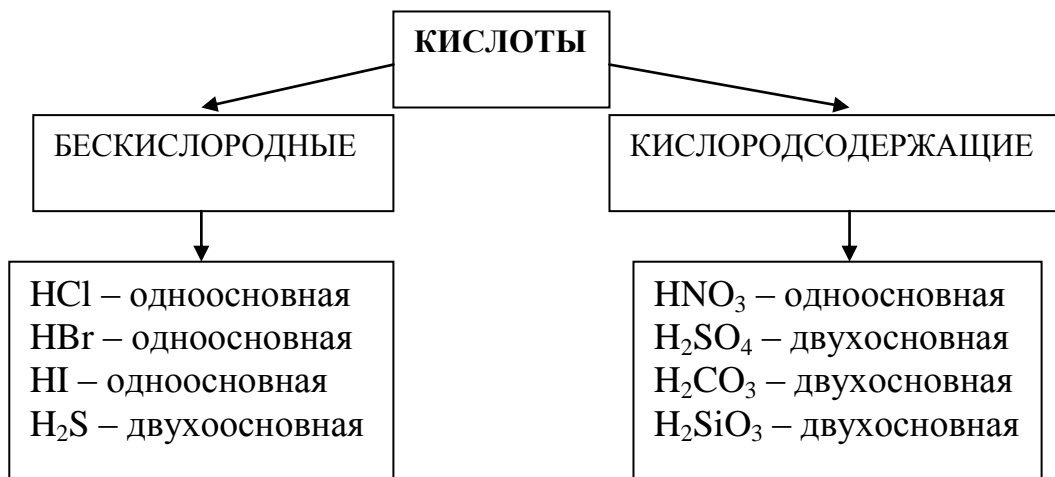


Рис. 1.4. Классификация

1.4 СОЛИ

Соли – сложные вещества, которые состоят из атомов металла и кислотных остатков. Это наиболее многочисленный класс неорганических соединений.

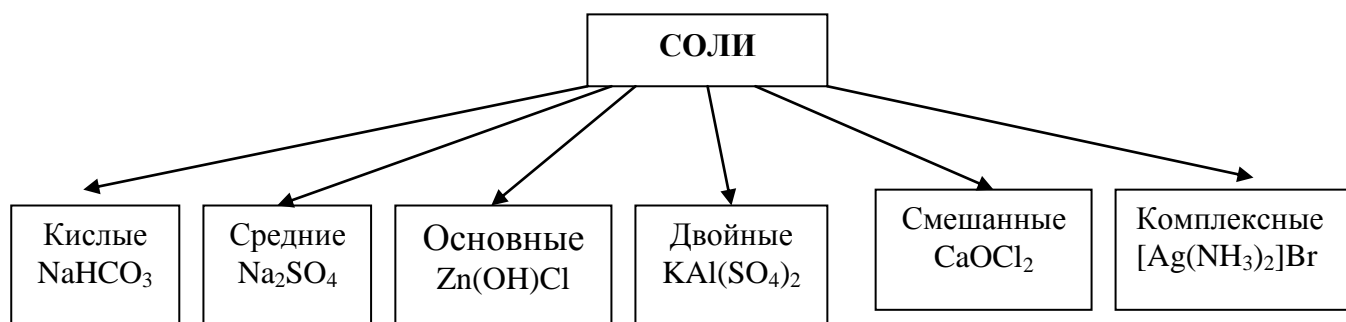


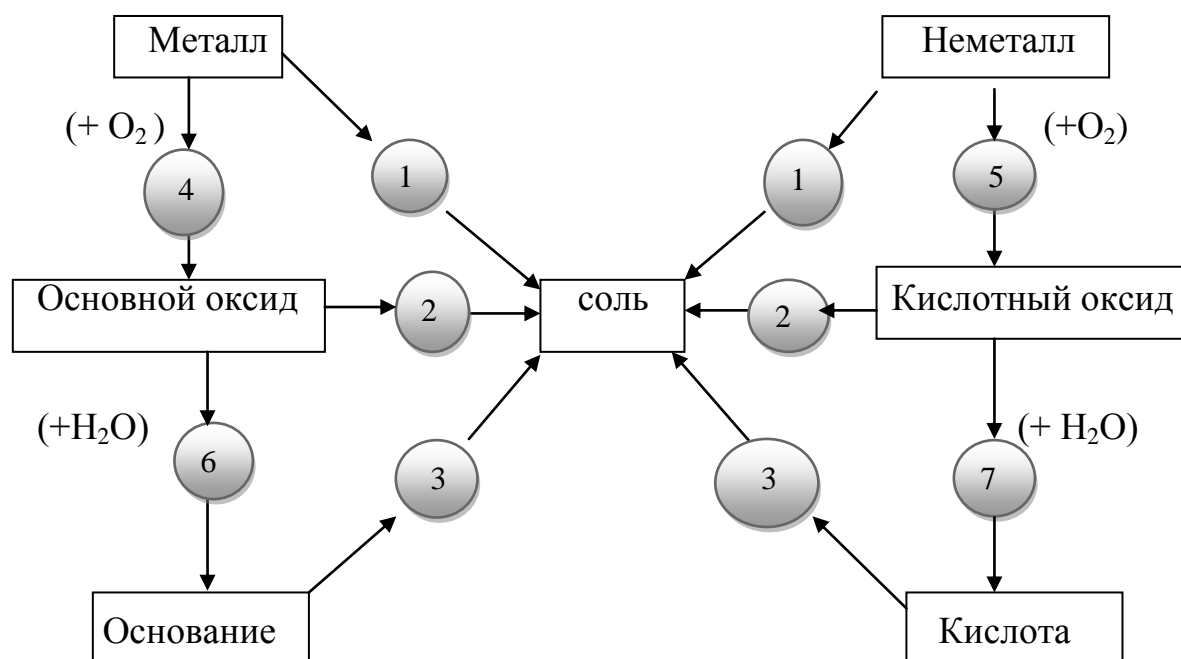
Рис. 1.5. Классификация

Комплексные соли

Строение. $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_2$: 2Cl^- - внешняя сфера; $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$ – внутренняя сфера (комплексный ион); Cu^{2+} – комплексообразователь (центральный ион); 6 - координационное число; (NH_3) – лиганд.

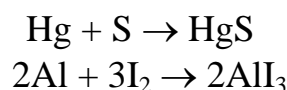
Центральными ионами (атомами) обычно служат металлы больших периодов (Co, Ni, Pt, Hg, Ag, Cu); типичными лигандами являются OH^- , CN^- , NH_3 , CO, H_2O ; они связаны с центральным атомом донорно-акцепторной связью

**ГЕНЕТИЧЕСКАЯ СВЯЗЬ
МЕЖДУ РАЗЛИЧНЫМИ КЛАССАМИ СОЕДИНЕНИЙ**

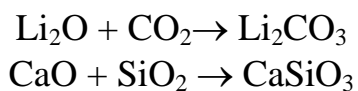


Примеры

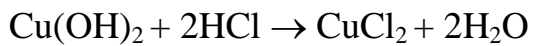
1) металл + неметалл → соль



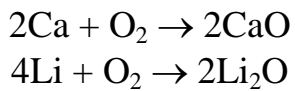
2) основной оксид + кислотный оксид → соль



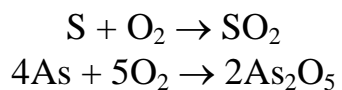
3) основание + кислота → соль



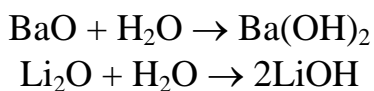
4) металл + O₂ → основной оксид



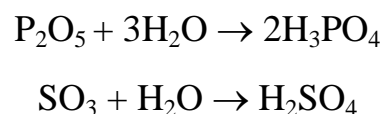
5) неметалл + O₂ → кислотный оксид



6) основной оксид + H₂O → основание



7) кислотный оксид + H₂O → кислота



2. ОСНОВНЫЕ ПОНЯТИЯ И ЗАКОНЫ ХИМИИ

Современные теоретические представления в химии базируются на атомно-молекулярном учении, в рамках которого вводятся некоторые понятия и величины.

АТОМ – электронейтральная система взаимодействующих элементарных частиц, состоящая из положительно заряженного ядра и отрицательно заряженных электронов, сохраняющая свойства химического элемента.

ХИМИЧЕСКИЙ ЭЛЕМЕНТ – это совокупность атомов, имеющих одинаковый заряд атомного ядра. Заряд ядра атома равен его порядковому номеру в периодической системе элементов и определяет его местоположение.

МОЛЕКУЛА – это наименьшая электрически нейтральная частица вещества, обладающая его химическими свойствами и способная к самостоятельному существованию. Молекулы могут содержать от одного (инертные газы) до многих тысяч атомов (органические молекулы).

ИОН – это заряженная частица, представляющая собой атом или группу химически связанных друг с другом атомов с избытком (анионы: SO_4^{2-} , Cl^- , ClO_4^-) или недостатком (катионы: Na^+ , Ca^{2+} , NH_4^+) электронов.

СВОБОДНЫЕ РАДИКАЛЫ – это частицы, содержащие ненасыщенные связи (неспаренные электроны) - ($-\text{CH}_3$, $-\text{NH}_2$, $-\text{H}$)

Сила, с которой два атома удерживаются вместе в составе молекулы, определяет прочность химической связи, а энергия, необходимая для ее разрыва, называется **энергией химической связи**. Ее величина изменяется от 80 до 800 кДж/моль.

ХИМИЧЕСКАЯ ФОРМУЛА – это символическая запись, характеризующая качественный и количественный состав химического соединения и отражающая количественные соотношения между атомами разных элементов, образующих данную частицу. Химическая формула достоверно отражает количественный состав веществ, у которых преобладает ковалентная связь (Cl_2 , H_2 , H_2O). Для веществ с большой долей ионной связи и веществ металлоидного типа количественные соотношения между атомами в формуле носят усредненный характер и не отражают реального состава.

АТОМНАЯ ЕДИНИЦА МАССЫ (а.е.м.). Атомная единица массы определяется как 1/12 часть массы атома углерода в ядре которого содержится 6 протонов и 6 нейтронов. $1 \text{ а.е.м.} = 1,66 \cdot 10^{-27} \text{ кг}$. Условно можно считать массы протона и нейтрона одинаковыми и равными (приблизительно) 1 а.е.м. В химии чаще пользуются относительными атомными массами химических элементов (A_r). Это отношение массы атома данного элемента к 1/12 массы атома изотопа углерода ^{12}C .

МОЛЬ – это единица количества вещества. 1 моль содержит столько же структурных единиц (атомов, ионов, молекул), сколько содержится атомов в 12 граммах углерода (изотоп ^{12}C) Число атомов в 12 граммах углерода легко рассчитывается как отношение массы 1 моль (молярной массы) к массе 1 атома углерода:

$$N_a = 12 \text{ г/моль} / 1,993 \cdot 10^{-23} \text{ г} = 6,022 \cdot 10^{23} \text{ моль}^{-1}.$$

Число N_a является одной из фундаментальных констант и носит название **постоянная Авогадро (число Авогадро)**.

МОЛЯРНАЯ МАССА (M) – это масса 1 моль вещества. Она численно равна отношению массы вещества к его количеству ($M = m / \nu$) и измеряется в г/моль или кг/кмоль. Численное значение молярной массы, измеренное в г/моль, совпадает по величине с молекулярной, атомной и формульной массой данного вещества.

ОТНОСИТЕЛЬНАЯ МОЛЕКУЛЯРНАЯ МАССА (M_r) – это отношение массы молекулы вещества к 1/12 массы атома углерода (изотоп ¹²C). Поскольку химические формулы чаще всего отражают лишь формальный количественный состав соединения, то правильнее говорить о **ФОРМУЛЬНОЙ МАССЕ ВЕЩЕСТВА**, понимая под ней сумму атомных масс всех элементов, входящих в соединение, с учетом числа атомов каждого из элементов в формуле.

Среди множества законов, на которые опирается химия, можно выделить ряд основных. Это законы, сформулированные в рамках атомно-молекулярного учения. К ним относят закон сохранения массы, законы постоянства состава, кратных и объемных соотношений, закон Авогадро. Эти законы называют **стехиометрическими**, поскольку именно они положены в основу всех количественных расчетов масс и объемов веществ, принимающих участие в химических превращениях.

ЗАКОН СОХРАНЕНИЯ МАССЫ

Масса веществ, вступивших в химическую реакцию, равна массе веществ, образовавшихся в результате реакции.

Сохранение массы вещества в химических реакциях объясняется тем, что при химических превращениях ядра атомов не разрушаются и не образуются. Учитывая, что практически вся масса атома сосредоточена в ядре, массы веществ до и после реакции должны быть одними и теми же.

ЗАКОН КРАТНЫХ ОТНОШЕНИЙ (закон ДАЛЬТОНА)

Если два вещества образуют друг с другом более одного соединения, то массы одного вещества, приходящиеся на одну и ту же массу другого вещества, относятся как целые числа.

Например: состав оксидов азота в процентах по массе:

	N ₂ O	NO	N ₂ O ₃	NO ₂	N ₂ O ₅
Азот N(%)	63,7	46,7	36,8	30,4	25,9
Кислород O(%)	36,3	53,3	63,2	69,6	74,1

Частное $\frac{O}{N} =$ 0,57 1,14 1,71 2,28 2,85

Разделив числа последнего ряда на 0,57, получим ряд целых чисел:

1,0 2,0 3,0 4,0 5,0

ЗАКОН ПОСТОЯНСТВА СОСТАВА

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

Данный закон строго применим только для веществ молекулярного типа. Большинство соединений с атомной или ионной структурой имеют переменный состав вследствие ненасыщаемости их химических связей.

Из закона постоянства состава химических веществ следует, что они вступают во взаимодействие друг с другом в строго определенных массовых соотношениях или эквивалентных количествах.

ЗАКОН ЭКВИВАЛЕНТОВ

Массы реагирующих друг с другом веществ пропорциональны их эквивалентам или эквивалентным массам:

$$\frac{m_1}{m_2} = \frac{\mathcal{E}_1}{\mathcal{E}_2} . \quad (2.1)$$

Из закона следует, что при любом химическом взаимодействии один эквивалент вещества всегда реагирует с одним эквивалентом другого вещества.

Химический эквивалент (n) элемента или соединения – это такое его количество, которое может провзаимодействовать (реально или формально) с 1 моль атомов водорода или заместить его в химических реакциях.

Единицей химического эквивалента является моль.

ПРИМЕР:

$n(\text{H}_2) = 1/2$ моль; $n(\text{O}_2) = 1/4$ моль; $n(\text{CO}) = 1/2$ моль; $n(\text{CO}_2) = 1/4$ моль

ЭКВИВАЛЕНТНАЯ МАССА (\mathcal{E}_m) – это масса одного эквивалента вещества.

Эквивалентная масса элемента или соединения рассчитывается по формуле:

$\mathcal{E} = M \cdot n$, где M – молярная масса элемента или соединения, n – химический эквивалент этого элемента или соединения.

ПРИМЕР: $\mathcal{E}_m(\text{H}_2) = 2 \text{ г/моль} \cdot 1/2 \text{ моль} = 1 \text{ г} .$

$\mathcal{E}_m(\text{O}_2) = 32 \text{ г/моль} \cdot 1/4 \text{ моль} = 8 \text{ г} .$

$\mathcal{E}_m(\text{SiO}) = 28 \text{ г/моль} \cdot 1/2 \text{ моль} = 14 \text{ г} .$

$\mathcal{E}_m(\text{SiO}_2) = 44 \text{ г/моль} \cdot 1/4 \text{ моль} = 11 \text{ г} .$

$\mathcal{E}_m(\text{Cr}_2\text{O}_3) = 152 \text{ г/моль} \cdot 1/6 \text{ моль} = 25,3 \text{ г} .$

ЭКВИВАЛЕНТНЫЙ ОБЪЕМ (\mathcal{E}_v , л) – это объем, занимаемый одним эквивалентом газообразного вещества. Эквивалентный объем газа находят умножением молярного

объема газа на его эквивалент $\mathcal{E}_v = V_M \cdot n$.

ПРИМЕР: $\mathcal{E}_v(\text{H}_2) = 22,4 \text{ л/моль} \cdot 1/2 \text{ моль} = 11,2 \text{ л} .$

$\mathcal{E}_v(\text{O}_2) = 22,4 \text{ л/моль} \cdot 1/4 \text{ моль} = 5,6 \text{ л} .$

$\mathcal{E}_v(\text{Cl}_2) = 22,4 \text{ л/моль} \cdot 1/2 \text{ моль} = 11,2 \text{ л} .$

Таким образом, эквивалент составляет некоторую часть моля или равен ему, а эквивалентная масса равна такой же части молярной массы или равна ей. Эквивалентный объем равен такой же части молярного объема или равен ему.

Для расчетов в окислительно-восстановительных реакциях используется понятие **окислительно-восстановительного эквивалента (redox эквивалент)**. Это такое количество элемента или соединения, которое может отдать или присоединить 1 моль электронов.

Химический эквивалент $\text{KMnO}_4 = 1$ моль, а его окислительно-восстановительный эквивалент непостоянен и зависит от числа электронов, присоединяемых в окислительно-восстановительной реакции.

<i>ПРИМЕР:</i>	РЕАКЦИЯ	REDOX ЭКВИВАЛЕНТ
	$\text{MnO}_4^- + 8\text{H}^+ + 5\text{e} = \text{Mn}^{2+} + 4\text{H}_2\text{O}$	1/5 моль
	$\text{MnO}_4^- + 2\text{H}_2\text{O} + 3\text{e} = \text{MnO}_2 + 4\text{OH}^-$	1/3 моль
	$\text{MnO}_4^- + \text{e} = \text{MnO}_4^{2-}$	1 моль

На количественное соотношение реагирующих веществ в уравнениях химических реакций указывают **стехиометрические коэффициенты**, стоящие перед символом веществ: $3\text{H}_2 + \text{N}_2 = 2\text{NH}_3$. Стехиометрические коэффициенты могут указывать на соотношение взаимодействующих частиц (атомов, молекул, ионов) или их молей.

ЗАКОН АВОГАДРО

В равных объемах любых газов, находящихся при одинаковых температуре и давлении, содержится одинаковое число молекул.

Из закона Авогадро следует, что 1 моль любого газа занимает одинаковый объем.

При *нормальных условиях* (н.у.) ($T=273\text{K}$ или 0°C и $P=101325$ Па или 1 атм или 760 мм. рт. ст.) этот объем называется молярным (V_M) и равен 22,4 л.

УРАВНЕНИЕ СОСТОЯНИЯ ИДЕАЛЬНОГО ГАЗА

Из закона Авогадро следует, что массы равных объемов двух газов относятся друг к другу, как их молярные массы:

$$D = \frac{m_1}{m_2} = \frac{M_1}{M_2}. \quad (2.2)$$

Величиной D называется **относительная плотность первого газа по второму**.

ПРИМЕР: плотность кислорода по воздуху $D = \frac{M_{\text{O}_2}}{M_{\text{возд}}} = \frac{32}{29} = 1,1$.

Объединенное уравнение, описывающее состояние идеального газа, носит название **УРАВНЕНИЕ СОСТОЯНИЯ ИДЕАЛЬНОГО ГАЗА** (уравнение Клапейрона – Менделеева):

$$PV = \nu RT, \quad (2.3)$$

где для газов $\nu = \frac{m}{M} = \frac{V}{V_M}$. В этом уравнении P (Па) - давление, при котором находится данное количество газа; V (м³) - объем, занимаемый газом; ν (моль) – число молей газа; T (К) – абсолютная температура; R (8,31 Дж/моль·К) – универсальная газовая постоянная (R – это работа расширения 1 моль идеального газа при нагревании его на 1 градус). Универсальная газовая постоянная связана с константой Больцмана соотношением

$$R = k \cdot N_a = 13,805 \cdot 10^{-22} \cdot 6,02 \cdot 10^{23} = 8,31 \text{ Дж/моль} \cdot \text{К}.$$

Для расчета параметров газа, находящегося в смеси с другими газами, используют понятие парциального давления.

Парциальное давление газа – это давление, которое оказывал бы данный газ, если бы занимал весь объем, занимаемый газовой смесью. Общее давление газовой смеси равно сумме парциальных давлений отдельных газов. Парциальные давления газов в смеси пропорциональны их объемному содержанию.

ПРИМЕР: газовая смесь (воздух) состоит на 20% из кислорода и на 80% из азота. Давление воздуха составляет 1 атмосферу. В этом случае парциальное давление кислорода $P_{O_2} = 0,2$ атм., а парциальное давление азота – $P_{N_2} = 0,8$ атм.

3. СТРОЕНИЕ АТОМА

Простейшая модель строения атома в современной науке принадлежит Резерфорду. Согласно этой модели атом представляет собой электронейтральную систему, состоящую из положительно заряженного ядра и совокупности отрицательно заряженных электронов, которые двигаются в поле этого ядра. Заряд ядра и порядковый номер элемента в таблице Д.И.Менделеева определяется числом протонов в ядре. Формальный заряд протона равен +1. Число электронов в атоме равно числу протонов в его ядре. Формальный заряд электрона -1. Модель Резерфорда не могла объяснить природу устойчивости атомов (согласно классической механике заряженная частица – электрон, двигаясь по круговой или иной орбите вокруг ядра, должна непрерывно испускать энергию и в течение 10^6 с упасть на это ядро. Этого не происходит. Время жизни отдельных атомов может превышать миллиарды лет. Кроме того, была непонятна зависимость химических свойств атомов от заряда их ядра и способность испускать и поглощать энергию в виде строго определенных порций – квантов. В 1913 году датский физик Нильс Бор попытался объединить модель Резерфорда с квантовой теорией Макса Планка. Созданная им теория строения атома водорода базируется на двух постулатах:

1. В атоме существуют некоторые орбиты, по которым электрон может двигаться не испуская и не поглощая энергии;

2. При переходе электрона с одной орбиты на другую атом испускает или поглощает энергию строго определенной частоты.

В рамках своей теории Бор получил уравнение полной энергии электрона в атоме, а также уравнения, позволяющие рассчитать скорость электрона и радиус разрешенных орбит. Оказалось, что полная энергия электрона в атоме - величина отрицательная. Электрон может находиться в составе атома до тех пор, пока его положительная кинетическая энергия будет меньше по абсолютной величине, чем его отрицательная потенциальная энергия взаимодействия с ядром.

Уравнения представляют собой набор постоянных величин (констант), кроме множителя n , который может принимать значения любых целых чисел – 1, 2, 3, 4 Значение множителя n соответствует номеру разрешенного электронного уровня, по которому электрон может двигаться без изменения своей энергии. При переходе с уровня на уровень энергия электрона меняется скачкообразно, так как между ними электрон существовать не может. Повышение номера уровня соответствует увеличению энергии электрона, а понижение – уменьшению энергии. Таким образом, наименьшим запасом энергии электрон обладает находясь на первом энергетическом уровне (первой боровской орбите). Это положение соответствует минимальному запасу энергии атома и, значит, наиболее устойчивому состоянию.

Переход электрона на вышестоящие уровни определяется термином «возбужденное состояние атома». Возврат атома в нормальное состояние соответствует переходу электрона на исходный энергетический уровень, при этом атом последовательно испускает кванты (порции) энергии, соответствующие разнице энергий между разрешенными уровнями.

Эти кванты энергии фиксируются специальными приборами, в результате чего исследователи получают атомный спектр, который имеет вид набора светлых и темных полос, лежащих в определенной области спектра. Чем ближе к ядру атома располагается разрешенный электронный уровень, тем больше энергия (короче длина волны), необходимая для возбуждения атома.

Дальнейшее развитие учения о строении атома связано со становлением науки, получившей название **КВАНТОВАЯ МЕХАНИКА**. В основе ее лежат корпускулярно-волновые представления о природе микрочастиц.

Луи де Бройль в 1924 году вывел соотношение, которое получило его имя :

$$mv = \frac{h}{\lambda}, \quad (3.1)$$

где m – масса частицы; v – скорость частицы; h – постоянная Планка; λ – длина волны. Согласно этому соотношению любой частице, обладающей массой m и движущейся со скоростью v , соответствует длина волны λ .

В 1927 году немецкий физик В.Гейзенберг вывел положение, получившее название «принцип неопределенности Гейзенберга», согласно которому невозможно одновременно точно определить координаты микрочастицы и ее скорость (импульс). Чем точнее определяется местоположение частицы, тем менее точно можно определить ее скорость. Эта неопределенность заставила отказаться от понятия траектория движения электрона. Было введено понятие вероятности нахождения электрона в различных точках атомного пространства, а вместо боровских разрешенных орбит понятие «электронная орбиталь».

Последний термин обозначает часть околоядерного пространства, где электрон бывает с максимальной долей вероятности. Область этого пространства, в которой электрон проводит более 90% своего времени называется граничная поверхность.

В 1926 году австрийский физик Э.Шредингер предложил уравнение, связывающее воедино корпускулярно-волновые свойства микрочастиц с их энергией. В уравнение входит величина Ψ , называемая волновой функцией. По существу, волновая функция – это решение уравнения Шредингера, называемое «атомная орбиталь». Квадрат этой функции Ψ^2 – определяется как вероятность нахождения электрона в разных точках атомного пространства.

Расчеты, сделанные для атома водорода показали, что точки атомного пространства, где электрон находится с максимальной долей вероятности, образуют пространственную фигуру, практически полностью по форме и размерам совпадающую с первой боровской орбитой.

Изучение атомных спектров многоэлектронных атомов показало, что они имеют более тонкую структуру, чем простые линии. Внутри линий были обнаружены пакеты более тонких линий – «мультиплетов», появление которых связано с взаимодействием электрона со своими соседями. Эти взаимодействия были учтены, когда для описания движения электронов в теории Бора были использованы четыре квантовых числа.

3.1. КВАНТОВЫЕ ЧИСЛА

Состояние каждого электрона в атоме обычно описывают с помощью четырех квантовых чисел: главного (n), орбитального (l), магнитного (m) и спинового (s). Первые три характеризуют движение электрона в пространстве, а четвертое - вокруг собственной оси.

Главное квантовое число (n) определяет полную энергию электрона на энергетическом уровне и, следовательно, номер энергетического уровня электрона, удаленность уровня от ядра, размер электронного облака, принимает целые значения ($n = 1, 2, 3 \dots$) и соответствует номеру периода. Из периодической системы для любого элемента по номеру периода можно определить число энергетических уровней атома, а также какой энергетический уровень является внешним.

Например, элемент кадмий Cd расположен в пятом периоде, значит $n = 5$. В его атоме электроны распределены по пяти энергетическим уровням ($n = 1, n = 2, n = 3, n = 4, n = 5$); внешним будет пятый уровень ($n = 5$).

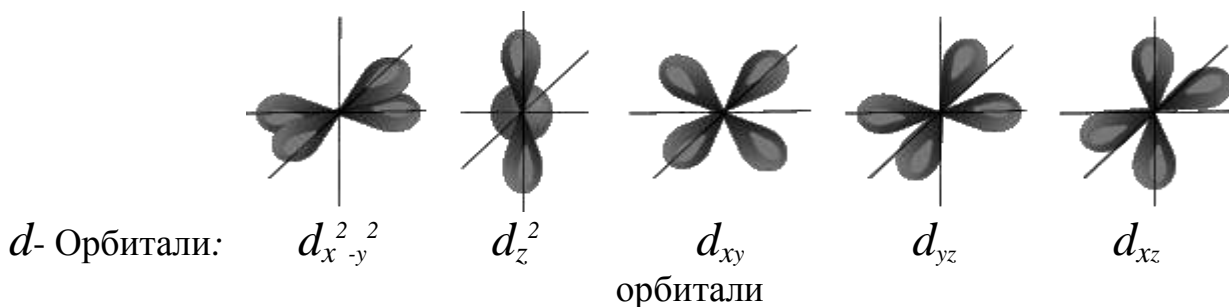
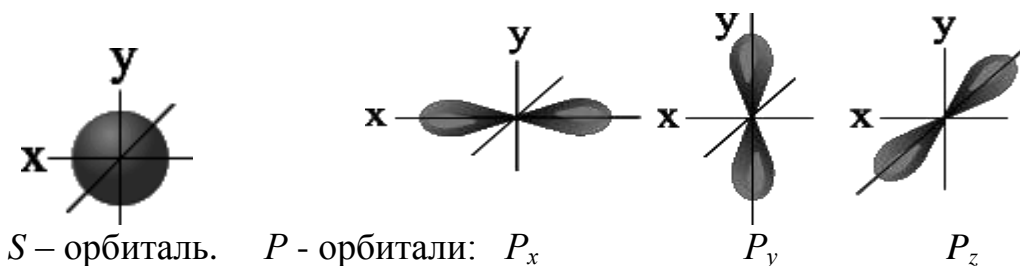
Орбитальное квантовое число (l) характеризует момент количества движения электрона (mvr), а значит, и геометрическую форму орбитали, принимает значение целых чисел от 0 до ($n - 1$). Независимо от номера энергетического уровня, каждому значению орбитального квантового числа соответствует свое буквенное обозначение и орбиталь особой формы. Набор орбиталей с одинаковыми значениями n называется энергетическим уровнем с одинаковыми n и l - подуровнями.

$l=0$ s - подуровень, s - орбиталь – орбиталь сфера

$l=1$ p - подуровень, p - орбиталь – орбиталь гантель

$l=2$ d - подуровень, d - орбиталь – орбиталь сложной формы

$l=3$ f -подуровень, f -орбиталь – орбиталь еще более сложной формы



На первом энергетическом уровне ($n = 1$) орбитальное квантовое число принимает единственное значение $l = (n - 1) = 0$. Форма орбитали - сферическая; на первом уровне только один подуровень - $1s$. Для второго энергетического уровня ($n = 2$) орбитальное квантовое число может принимать два значения: $l = 0$, s -орбиталь - сфера большего размера, чем на первом энергетическом уровне; $l = 1$, p -орбиталь - гантель. Таким образом, на втором энергетическом уровне имеются два подуровня - $2s$ и $2p$. Для третьего энергетического уровня ($n = 3$) орбитальное квантовое число l принимает три значения: $l = 0$, s -орбиталь - сфера большего размера, чем на втором энергетическом уровне; $l = 1$, p -орбиталь - гантель большего размера, чем на втором энергетическом уровне; $l = 2$, d -орбиталь сложной формы. Таким образом, на третьем энергетическом уровне могут быть три энергетических подуровня - $3s$, $3p$ и $3d$.

Магнитное квантовое число (m) характеризует изменение энергии орбиталей одного подуровня во внешнем магнитном поле. Это обусловлено различным направлением орбиталей в пространстве. Можно сказать, что m характеризует положение электронной орбитали в пространстве и принимает целочисленные значения от $-l$ до $+l$, включая 0. Это означает, что для каждой формы орбитали существует $(2l + 1)$ энергетически равноценных ориентации в пространстве.

Для s -орбитали ($l = 0$) такое положение одно и соответствует $m = 0$. Сфера не может иметь разные ориентации в пространстве.

Для p -орбитали ($l = 1$) - три равноценные ориентации в пространстве ($2l + 1 = 3$): $m = -1$ (P_y), 0 (P_z), $+1$ (P_x).

Для d -орбитали ($l = 2$) - пять равноценных ориентаций в пространстве ($2l + 1 = 5$): $m = -2$ (d_{xy}), -1 (d_{yz}), 0 (d_z^2), $+1$ (d_{xz}), $+2$ ($d_{x^2-y^2}$).

Таким образом, на s -подуровне - одна, на p -подуровне - три, на d -подуровне - пять, на f -подуровне - 7 орбиталей.

Спиновое квантовое число (s) характеризует магнитный момент, возникающий при вращении электрона вокруг своей оси. Принимает только два значения: $+1/2$ и $-1/2$, соответствующие противоположным направлениям вращения.

3.2. ПРИНЦИПЫ ЗАПОЛНЕНИЯ АТОМНЫХ ОРБИТАЛЕЙ

1. Принцип Паули. В атоме не может быть двух электронов, у которых значения всех квантовых чисел (n , l , m , s) были бы одинаковы, т.е. на каждой орбитали может находиться не более двух электронов (с противоположными спинами).

2. Правило Клечковского (принцип наименьшей энергии). В основном состоянии каждый электрон располагается так, чтобы его энергия была минимальной. Чем меньше сумма $(n + l)$, тем меньше энергия орбитали. При заданном значении $(n + l)$ наименьшую энергию имеет орбиталь с меньшим n . Энергия орбиталей возрастает в ряду:

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

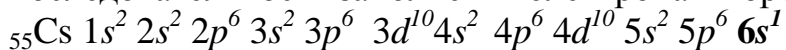
3.Правило Хунда. Атом в основном состоянии должен иметь максимально возможное число неспаренных электронов в пределах определенного подуровня.

3.3. ПОЛНАЯ ЭЛЕКТРОННАЯ ФОРМУЛА АТОМА

Запись, отражающая распределение электронов в атоме химического элемента по энергетическим уровням и подуровням, называется электронной конфигурацией этого атома. В основном (невозбужденном) состоянии атома все электроны удовлетворяют принципу минимальной энергии. Это значит, что сначала заполняются подуровни, для которых:

1. Главное квантовое число n минимально;
2. Внутри уровня сначала заполняется s - подуровень, затем p - и лишь затем d - (l минимально);
3. Заполнение происходит так, чтобы $(n + 1)$ было минимально (правило Клечковского);
4. В пределах одного подуровня электроны располагаются таким образом, чтобы их суммарный спин был максимален, т.е. содержал наибольшее число неспаренных электронов (правило Хунда).
5. При заполнении электронных атомных орбиталей выполняется принцип Паули. Его следствием является то, что энергетическому уровню с номером n может принадлежать не более чем $2n^2$ электронов, расположенных на n^2 подуровнях.

ПРИМЕР: цезий (Cs) находится в 6-м периоде, его 55 электронов (порядковый номер 55) распределены по 6 энергетическим уровням и подуровням. Соблюдая последовательность заполнения электронами орбиталей, получим:



При химических реакциях ядра атомов остаются без изменений, изменяется лишь строение электронных оболочек вследствие перераспределения электронов между атомами. Способностью атома отдавать или присоединять электроны определяются его химические свойства. Эта способность определяется количественно как величина, называемая электроотрицательность (ЭО).

В свою очередь она зависит от энергии (потенциала) ионизации (I) и энергии сродства к электрону (F):

$$\text{ЭО} = \frac{1}{2}(I_1 + F), \text{ эВ} \quad (3.2)$$

I_1 – первый потенциал (энергия) ионизации – энергия, необходимая для отрыва электрона от нейтрального атома;

F – энергия сродства к электрону – энергия, которая выделяется при присоединении первого электрона к нейтральному атому.

Для всех элементов периодической системы эти величины измерены и сведены в специальные таблицы.

В образовании химических связей принимают участие только самые удаленные от ядра электроны, называемые валентными. Они располагаются на орбиталях самого внешнего электронного уровня и предвнешнего незаполненного d – подуровня. У цезия валентной орбиталью является $6s^1$, на которой расположен всего один электрон.

ПРИМЕР: у германия ${}_{32}\text{Ge}$ электронная формула $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{10}4s^2 4p^2$. Валентными являются $4s^2 4p^2$ орбитали, так как предвнешний $3d^{10}$ – подуровень полностью завершен. У марганца ${}_{25}\text{Mn}$ - $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^5 4s^2$ валентными являются $4s^2$ и незавершенные $3d^5$ орбитали. Таким образом, зная валентные орбитали атома, можно определить его местоположение в периодической системе элементов. Значение главного квантового числа n соответствует номеру периода, число валентных электронов – номеру группы, принадлежность к подгруппе определяется отношением элемента к различным семействам. Семейства элементов определяются по тому, какой подуровень в атоме заполняется.

ПРИМЕР: у германия заполняется p -подуровень. Это значит, что он относится к семейству p -элементов. У марганца заполняется d -подуровень и значит, что это d -элемент. s и p элементы образуют главные (А подгруппы), d и f элементы образуют побочные (В подгруппы). Следуя этим правилам, можно сказать, что ${}_{32}\text{Ge}$ $4s^2 4p^2$ располагается в 4-м периоде ($n = 4$), в IV группе ($2+2=4$ валентных электрона), в главной подгруппе (p -элемент). ${}_{25}\text{Mn}$ - $3d^5 4s^2$ в 4-м периоде ($n = 4$), VII группе ($2+5=7$ валентных электронов), побочной подгруппе (d – элемент).

3.4. ПЕРИОДИЧЕСКИЙ ЗАКОН ЭЛЕМЕНТОВ Д. И. МЕНДЕЛЕЕВА

Формулировка Д.И.Менделеева: «Свойства элементов, а потому и образуемых ими простых и сложных тел (веществ), стоят в периодической зависимости от их атомного веса».

Современная формулировка: «свойства химических элементов, а также свойства и форма образуемых ими соединений, находятся в периодической зависимости от заряда ядра их атомов».

Физический смысл химической периодичности

Периодические изменения свойств химических элементов обусловлены правильным повторением электронной конфигурации внешнего энергетического уровня их атомов с увеличением заряда ядра.

Одним из графических изображений периодического закона является восьмиклеточный вариант периодической таблицы, который и является наиболее распространенным. Она состоит из 7-и горизонтальных рядов (периодов) и 8-и вертикальных рядов (групп).

Период - горизонтальные ряды элементов с одинаковым максимальным значением главного квантового числа валентных электронов.

Номер периода обозначает число энергетических уровней в атоме элемента. Периоды могут состоять из 2 (первый), 8 (второй и третий), 18 (четвертый и пятый) или 32 (шестой) элементов в зависимости от количества электронов на внешнем энергетическом уровне. Последний, седьмой, период незавершен.

Все периоды (кроме первого) начинаются щелочным металлом (s -элементом), а заканчиваются благородным газом ($ns^2 np^6$).

Металлические свойства рассматриваются как способность атомов элементов легко отдавать электроны, а неметаллические - присоединять электроны из-за стремления атомов приобрести устойчивую конфигурацию с заполненными подуровнями. Заполнение внешнего s - подуровня указывает на металлические свойства атома, а формирование внешнего p - подуровня - на неметаллические свойства. Увеличение числа электронов на p - подуровне (от 1 до 5) усиливает неметаллические свойства атома. Атомы с полностью сформированной, энергетически устойчивой конфигурацией внешнего электронного слоя ($ns^2 np^6$) химически инертны.

В больших периодах переход свойств от активного металла к благородному газу происходит более плавно, чем в малых периодах, так как происходит формирование внутреннего $(n - 1) d$ - подуровня при сохранении внешнего ns^2 - слоя. Большие периоды состоят из четных и нечетных рядов.

У элементов четных рядов на внешнем слое ns^2 - электроны, поэтому в них преобладают металлические свойства, ослабление которых, с ростом заряда ядра, невелико; в нечетных рядах формируется np - подуровень, что объясняет значительное ослабление металлических свойств.

Группы - вертикальные столбцы элементов с одинаковым числом валентных электронов, равным номеру группы. Различают главные и побочные подгруппы.

Главные подгруппы (или подгруппы A) состоят из элементов малых и больших периодов, валентные электроны которых расположены на внешних ns - и np - подуровнях, т.е. их образуют семейства s и p элементов.

Побочные подгруппы (или подгруппы B) состоят из элементов только больших периодов. Их валентные электроны находятся на внешнем ns - подуровне и внутреннем $(n - 1) d$ - подуровне (или $(n - 2) f$ - подуровне), таким образом, в них располагаются d и f элементы.

В главных подгруппах сверху вниз металлические свойства усиливаются, а неметаллические ослабевают. Элементы главных и побочных подгрупп сильно отличаются по свойствам.

Номер группы показывает высшую валентность элемента (кроме O, F, элементов подгруппы меди и восьмой группы).

Общими для элементов главных и побочных подгрупп являются формулы высших оксидов (и их гидратов). У высших оксидов и их гидратов элементов I - III групп (кроме бора) преобладают основные свойства, с IV по VIII - кислотные.

Таблица 3.1

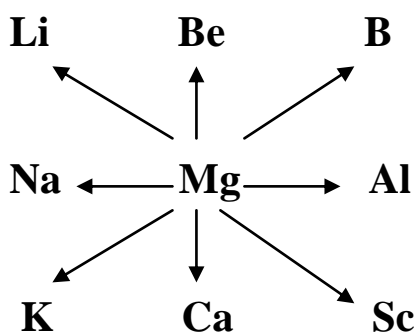
Формулы высших оксидов и гидроксидов элементов периодической системы

Группа	I	II	III	IV	V	VI	VII	VIII
Высший оксид	$Э_2O$	$ЭO$	$Э_2O_3$	$ЭO_2$	$Э_2O_5$	$ЭO_3$	$Э_2O_7$	$ЭO_4$
Гидрат высшего оксида	$ЭОН$	$Э(OH)_2$	$Э(OH)_3$	$H_2ЭO_3$	$H_3ЭO_4$	$H_2ЭO_4$	$HЭO_4$	$H_4ЭO_4$

Для элементов главных подгрупп общими являются формулы водородных соединений. Элементы главных подгрупп I - III групп образуют с водородом твердые вещества - гидриды (водород в степени окисления - 1), а IV - VII групп – газообразные соединения. Водородные соединения элементов главных подгрупп IV группы (ЭН_4) - нейтральны, V группы (ЭН_3) - основания, VI и VII групп ($\text{H}_2\text{Э}$ и HЭ) - кислоты.

Свойства атома, связанные с его электронной конфигурацией, определяют положение элемента в периодической системе. Атомный радиус по периоду слева направо уменьшается, а в подгруппе сверху вниз возрастает; энергия ионизации по периоду возрастает, а в подгруппе уменьшается; электроотрицательность по периоду увеличивается, а в подгруппе уменьшается.

По положению элемента в периодической системе можно прогнозировать его наиболее вероятные свойства как средние всех его соседей:



4. ХИМИЧЕСКАЯ СВЯЗЬ И СТРОЕНИЕ МОЛЕКУЛ

4.1. ФИЗИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ ОБРАЗОВАНИЯ МОЛЕКУЛ

Атомы химических элементов могут образовывать три типа частиц, способных участвовать в химических превращениях: молекулы, ионы и свободные радикалы. Природа взаимодействий между атомами в этих частицах долгое время оставалась неясной. В начале XIX века Бергман и Бертолле предположили, что в основе химического взаимодействия лежат силы гравитации. Однако было установлено, что химическое сродство атомов не пропорционально их массам.

В начале XX века, с развитием представлений об электронном строении атома, мерой их химической активности стали считать стремление к образованию электронной оболочки, подобной оболочкам атомов инертных газов. Наиболее устойчивой и наименее активной. Это стремление может осуществляться либо приемом, либо отдачей электронов и превращением нейтральных атомов в отрицательные и положительные ионы. Последующее их взаимное электростатическое притяжение обеспечивает устойчивое состояние веществ. Эти представления были положены в основу теории ионной связи, сформулированной Косселем в 1916 году. В природе веществ с чисто ионной связью достаточно мало. Преимущественно это неорганические соединения, образованные атомами с большой разницей в электроотрицательностях, например галогениды щелочных металлов NaCl, KF. Примерно в эти же годы Льюис и Лэнгмюр предложили первую теорию ковалентной связи. Согласно ей стремление атомов завершить свои электронные оболочки до структур атомов инертных газов удовлетворяется не за счет отдачи или принятия чужих электронов, а за счет объединения неспаренных электронов в общие электронные пары. Количество таких пар между атомами определяет кратность или порядок связи (одинарная, двойная или тройная). В 1927 году Гейтлер и Лондон, а в 30-х годах Слейтер и Поллинг предложили спиновую теорию валентности, или метод электронных пар. В основе теории лежат квантово-механические расчеты энергии и длины связи в молекуле водорода.

Физическая устойчивость любой молекулы основана на том, что объединение атомов сопровождается понижением полной энергии системы.

Основной вклад в энергию связи в молекуле вносит энергия взаимодействия электронов с ядрами, электронов и ядер между собой. Если силы притяжения преобладают над силами отталкивания, то потенциальная энергия взаимодействующих атомов понижается, в противном случае - повышается.

Устойчивому состоянию молекулы отвечает минимальное значение энергии и определенное относительное расположение ядер в пространстве, называемое *равновесной конфигурацией молекулы*. Равновесная конфигурация молекулы характеризуется равновесным расстоянием (r_0) между атомами (длина связи) и энергией связи ($E_{св}$).

Проиллюстрируем это на примере образования молекулы водорода H₂ (рис. 4.1.). Согласно спиновой теории валентности два атома водорода могут образовать между собой химическую связь только в том случае, если имеющиеся у них валентные электроны имеют противоположные спины (кр.1)

По мере сближения двух атомов потенциальная энергия системы понижается, поскольку электроны одновременно притягиваются к двум ядрам. Однако при очень малых межъядерных расстояниях ($r < r_0$) потенциальная энергия вновь начинает повышаться вследствие возрастания отталкивания между ядрами. Следовательно, наблюдаемая длина связи устанавливается в результате того, что притяжение атомов друг к другу уравнивается силами отталкивания между ядрами и между электронами. В случае, когда спины электронов параллельны (кр.2), при сближении атомов энергия всей системы только нарастает и образование общей электронной пары не происходит.

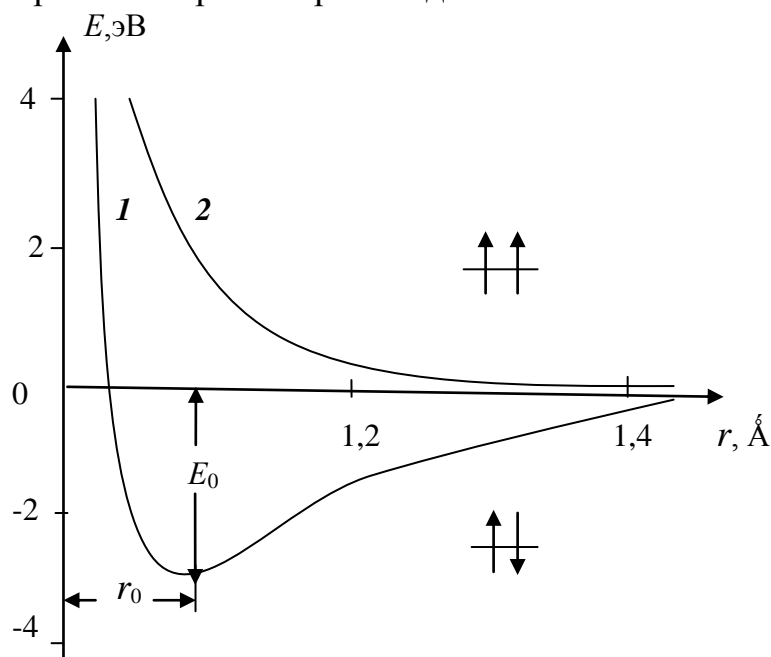
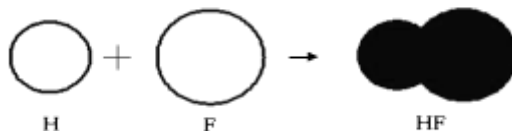


Рис. 4.1. Изменение энергии в системе атомов Н-Н при их сближении.
 $r_0 = 0,74 \text{ \AA}$ - межатомное расстояние в молекуле водорода (длина связи)

Равновесное расстояние между атомами в молекуле всегда меньше, чем сумма радиусов изолированных атомов, что может быть продемонстрировано на примере образования молекулы HF. Радиус атома водорода составляет $0,53 \text{ \AA}$, атома фтора – $0,41 \text{ \AA}$, а расстояние между ядрами атомов в молекуле HF равно $0,92 \text{ \AA}$.



Таким образом, длина связи в молекуле – это расстояние между центрами ядер двух вступивших в химическую связь атомов.

Спиновая теория валентности была положена в основу теории химической связи, получившей название метод валентных связей.

4.2. МЕТОД ВАЛЕНТНЫХ СВЯЗЕЙ (метод ВС)

Основные положения метода ВС.

1. Одинарную химическую связь образуют два электрона с противоположными спинами, принадлежащие разным атомам. Связь образуется за счет перекрывания их волновых функций и образования общей электронной пары. В результате между ядрами атомов появляется зона повышенного отрицательного заряда, так как в этой области время пребывания электронов больше, чем в других точках молекулярного пространства. Образование общей электронной пары приводит к снижению полной энергии системы в целом и образованию ковалентной связи.
2. Связь является ориентированной в пространстве и располагается в том направлении, где возможность перекрывания волновых функций максимальна.
3. Из двух атомных орбиталей более прочную связь образует та, которая сильнее перекрывается с орбиталью второго атома. Чем больше перекрывание орбиталей, тем больше выделяется энергии при образовании связи, тем она прочнее.

Характеристики ковалентной связи.

1. Энергия связи $E_{св}$, кДж/моль.
2. Полярность связи.
3. Насыщаемость связи.
4. Направленность связи.

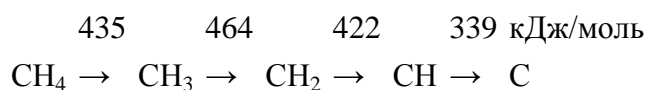
Рассмотрим их более подробно.

Энергия связи.

Устойчивость двухатомной молекулы к распаду на атомы характеризуется величиной ее энергии диссоциации, или прочностью связи. В молекуле водорода энергия связи численно равна энергии, которая выделяется при образовании молекулы H_2 из атомов $H + H = H_2 + 432$ кДж. Эту же энергию нужно затратить, чтобы разорвать связь $H_2 = H + H - 432$ кДж.

В молекулах состава AB_n последовательный отрыв атомов «В» сопровождается неравномерными затратами энергии.

Например, значения энергии (кДж/моль) последовательного отщепления атомов водорода от молекулы метана существенно различаются:



При этом энергия связи С-Н определяется как средняя величина затраченной энергии на всех стадиях: $CH_4 = C + 4H$; $\Sigma = 1660$ кДж/моль; $E_{(C-H)} = 1660 / 4 = 415$ кДж/моль.

Энергия связи конкретной пары атомов, например С-Н, зависит от того, в какую молекулу эта пара входит. Однако изменения этой энергии в разных молекулах невелики. Это подтверждает предположение о том, что связывающие атомы электронные пары локализованы между атомами.

Если сравнивать между собой энергии связи С-Н во многих молекулах, то среднее значение окажется равным 413 кДж/моль, что не слишком отличается от вычисленной для связи С-Н в молекуле CH_4 (415 кДж/моль).

Чем выше энергия химической связи, тем прочнее связь. Связь считается прочной, или сильной, если ее энергия превышает 500 кДж/моль (например, 942 кДж/моль для N₂), слабой – если ее энергия меньше 100 кДж/моль (например, 69 кДж/моль для NO₂). Если при взаимодействии атомов выделяется энергия менее 15 кДж/моль, то считают, что химическая связь не образуется, а наблюдается межмолекулярное взаимодействие (например, 2 кДж/моль для Xe₂). Прочность связи обычно уменьшается с увеличением ее длины (табл.4.1).

Таблица 4.1
Значения длины и энергии связи у галогеноводородных кислот

Соединение	HF	HCl	HBr	HI
Длина связи, нм	0,092	0,128	0,141	0,160
Энергия связи, кДж/моль	565	431	364	217

Одинарная связь всегда слабее, чем кратные связи – двойная и тройная между теми же атомами.

Полярность связи

Если ковалентная связь образована двумя атомами одного и того же элемента, то общая электронная плотность располагается абсолютно симметрично в поле обоих ядер. Если же общая пара связывает атомы двух различных элементов, то электронная плотность является не симметричной. Она смещена к атому более электроотрицательного элемента. В результате на этом атоме наводится избыточный (частичный) отрицательный заряд, а на противоположном – частичный положительный. В результате в молекуле образуются два разноименно заряженных полюса. Чем больше разница в электроотрицательностях атомов, тем более полярной является связь.

Полярные молекулы, имеющие разделенные в пространстве положительный и отрицательный полюса, называются ДИПОЛЯМИ. Расстояние между полюсами в диполе называют его длиной (L).

Произведение заряда одного из полюсов на длину диполя называют дипольным моментом (Кл·м).

$$\mu = Z \cdot L. \quad (4.1)$$

Дипольный момент является векторной величиной. В химии направление дипольного момента принято от положительного полюса к отрицательному. Например, в молекуле хлористого водорода на атоме водорода сосредотачивается избыточный (+), а на атоме хлора избыточный (-) $H^{\delta+} \rightarrow Cl^{\delta-}$. Для многоатомных молекул дипольный момент можно рассчитать как векторную сумму дипольных моментов отдельных связей, пренебрегая их взаимным влиянием. Моменты отдельных связей могут либо усиливать, либо компенсировать друг друга, изменяя суммарный момент.

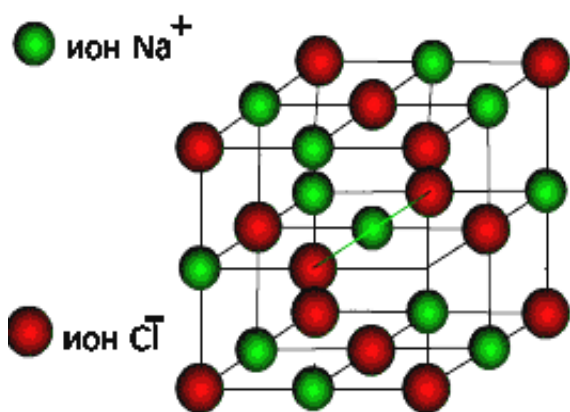
Например, линейные молекулы BeCl₂ и CO₂ являются неполярными. Хотя каждая из связей полярна. К таким молекулам можно отнести молекулы метана CH₄ и гексафторида серы SF₆, в которых дипольные моменты отдельных связей

компенсируют друг друга и суммарный дипольный момент молекулы равен нулю.

В предельном случае общая электронная пара полностью локализуется у одного из атомов. В результате образуются два разноименно заряженных иона. Атом, потерявший электрон, превращается в катион (A^+), а атом, захвативший чужой электрон, - в анион (A^-). В результате взаимного притяжения двух противоположно заряженных частиц возникает ионная связь.

Ионная связь формируется за счет электростатического притяжения между частицами с зарядами противоположного знака, которые образуются за счет переноса одного или нескольких электронов от одного атома к другому. По теории Косселя (1916 г.) атом всякого элемента, вступая в соединение, теряя или присоединяя соответствующее число электронов, стремится приобрести электронную оболочку атома ближайшего (в Периодической системе) благородного газа ns^2 или ns^2np^6 . В результате присоединения или потери электронов образуется анион или катион соответственно.

Так, например, для ионного кристалла NaCl образование ионов Na^+ и Cl^- из нейтральных атомов показывает, что атом натрия теряет электрон, а атом хлора его присоединяет. В результате этого образуются Na^+ ($2s^22p^6$ – оболочка Ne) и Cl^- ($3s^23p^6$ – оболочка Ar). Эти ионы формируют внутри кристалла правильную трехмерную структуру.



Ионы в кристалле находятся в равновесных положениях, поэтому силы кулоновского притяжения между ними должны компенсироваться силами отталкивания их электронных оболочек.

Известно, что идеальной ионной связи не существует. Даже в тех соединениях, которые обычно относят к ионным, не наблюдается полного перехода электронов от одного атома к другому. Электроны всегда частично остаются в

общем пользовании.

Так, например, связь во фториде лития на 80% ионная, а на 20% – ковалентная. По этой причине правильнее говорить о степени ионности химической связи.

Доминирующая ионная связь появляется только в том случае, если взаимодействующие атомы (например, натрий и хлор) сильно отличаются энергиями ионизации и сродства к электрону (металл-неметалл).

Взаимодействие между катионами и анионами в ионном кристалле не зависит от направления, поэтому об ионной связи говорят, как о ненаправленной. Каждый катион может притягивать любое число анионов, и наоборот. По этой причине ионная связь является ненаправленной и ненасыщенной, а число взаимодействий между ионами в твердом состоянии ограничивается лишь

размерами кристалла. Поэтому «молекулой» ионного соединения следует считать весь кристалл.

По этой причине ионные кристаллы очень твердые и хрупкие и имеют высокие значения энергии кристаллической решетки.

Если попытаться деформировать ионную решетку, то один из слоев будет сдвигаться относительно другого до тех пор, пока одноименно заряженные ионы не окажутся слишком близко друг от друга. Это приводит к резкому возрастанию сил отталкивания, и решетка быстро разрушается.

Насыщаемость связи

Ковалентная связь – наиболее общий вид химической связи, возникающей в соединениях различного типа. Принято выделять два возможных механизма ее образования: обменный механизм, когда каждый из взаимодействующих атомов поставляет по одному электрону, и донорно-акцепторный, если электронная пара передается в общее пользование одним атомом (донором) другому атому (акцептору), имеющему свободную электронную орбиталь.

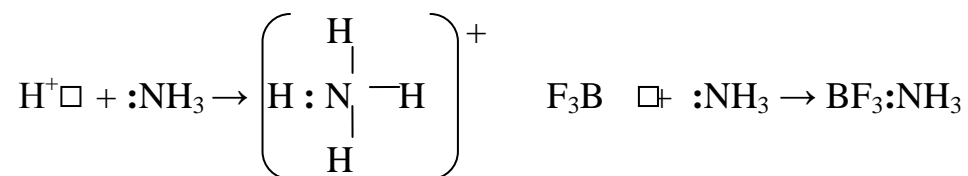
1. Обменный механизм $A\cdot + \cdot B = A : B$
2. Донорно-акцепторный механизм $A \square : B = A : B$

Молекула водорода служит простейшим возможным примером образования ковалентной связи по обменному механизму.

В рамках представлений Льюиса об обменном механизме валентность элемента определяется числом общих электронных пар, образуемых атомом в молекуле.

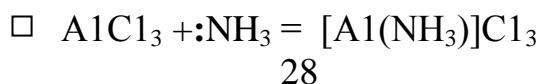
В некоторых случаях оба электрона при образовании ковалентной связи поставляются только одним из атомов. Это называется *донорной валентностью*. Если такая связь образована, она становится неотличимой от любой другой ковалентной связи. Донорно-акцепторная связь реализуется во многих молекулах и ионах.

При образовании иона аммония NH_4^+ и молекулы BF_3NH_3 атом азота в молекуле аммиака NH_3 имеет несвязывающую $2s^2$ электронную пару. Ион водорода H^+ - свободную $1s$ орбиталь, а атом бора в молекуле BF_3 - свободную $2p$ орбиталь.



В ионе NH_4^+ акцептором служит ион H^+ , а в молекуле BF_3NH_3 – атом бора (В). Атом азота, входящего в состав молекулы аммиака, в обоих случаях выступает в качестве донора.

Донорно-акцепторное взаимодействие между разными молекулами может сопровождаться образованием комплексных соединений:



Атом азота в NH_3 имеет неподеленную пару электронов и играет роль донора, а атом Al в молекуле AlCl_3 – свободную орбиталь и играет роль акцептора.

Все это говорит о том, что валентность атомов зависит не только от количества неспаренных электронов, но и от наличия вакантных орбиталей и количества неподеленных электронных пар соответственно.

В ионе NH_4^+ все связи центрального атома азота N-H, несмотря на их различное происхождение, равноценны и не различимы, что наглядно доказывает одинаковую природу ковалентных и донорно-акцепторных связей.

Связи, образуемые по донорно-акцепторному механизму, обычно образуются уже после того, как атом - донор использовал имеющиеся у него неспаренные электроны для образования связей по обменному механизму. Это объясняется тем, что при образовании общих электронных пар с участием электронов другого атома происходит насыщение валентного уровня атома донора, при этом его электроотрицательность снижается и он легче отдает свои несвязывающие пары для образования связей по донорно-акцепторному механизму.

Свободные орбитали акцепторов характеризуются очень низким значением энергии. Этим объясняется их склонность к заполнению электронами по донорно-акцепторному механизму. Донорно-акцепторное взаимодействие лежит в основе таких процессов, как полимеризация некоторых молекул при переходе из газообразного в жидкое состояние, образование комплексных соединений, гидролиз анионов.

Направленность связи

Образование ковалентной связи является результатом перекрывания валентных электронных облаков (атомных орбиталей АО), которые характеризуются определенными ориентациями в пространстве, и поэтому ковалентная связь имеет строго определенную направленность.

Направление ковалентных связей характеризуется валентными углами – углами между линиями, соединяющими центры связываемых атомов. Сама по себе графическая формула молекулы или иона не несет информации о валентных углах. Например, в ионе $[\text{SO}_4]^{2-}$ валентные углы между связями S-O равны $109,5^\circ$, а в ионе $[\text{PdCl}_4]^{2-}$ Pd-Cl – 90° ; молекула BF_3 – плоская треугольная, NF_3 – пирамидальная, а ClF_3 имеет T-образную форму, хотя все три последние молекулы имеют состав AF_3 .

Совокупность длин связей и валентных углов в молекуле определяет ее пространственное равновесное строение, в котором имеет место равенство сил притяжения и отталкивания и которое обеспечивает оптимальное пространственное строение и минимальное значение энергии молекулы.

Перекрывание атомных орбиталей вдоль линии, связывающей ядра атомов, приводит к образованию σ -связей. Между двумя атомами в химической частице возможна только одна σ -связь. Все σ -связи обладают осевой симметрией относительно межъядерной оси.

Фрагменты химических частиц могут вращаться вокруг межъядерной оси без нарушения степени перекрывания атомных орбиталей, образующих σ -связи.

Совокупность направленных, строго ориентированных в пространстве σ -связей создает пространственную структуру частиц.

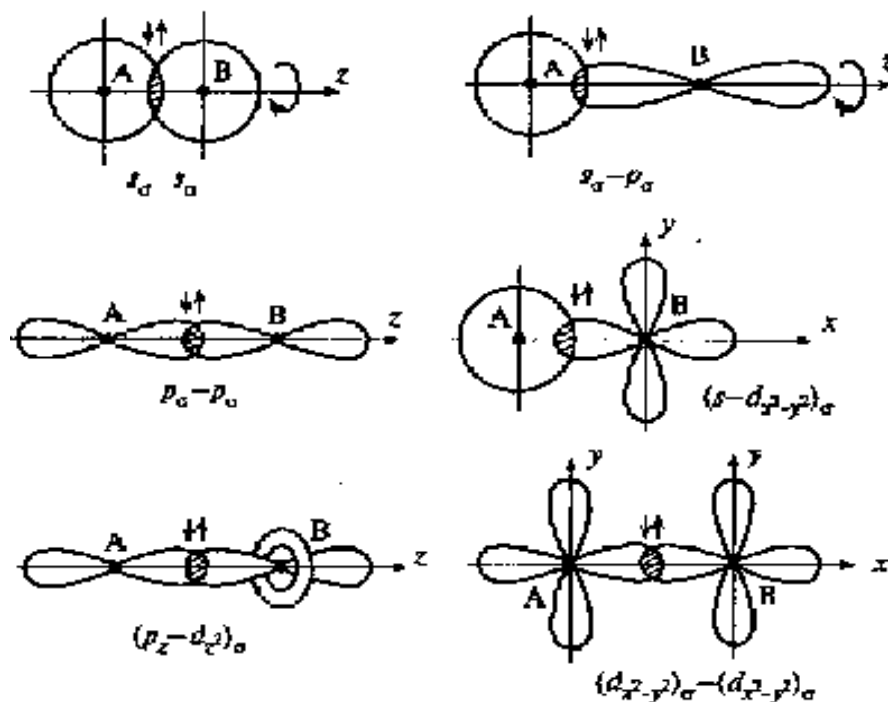


Рис. 4.2. Схемы образования σ -связей с участием электронов различных типов

При дополнительном перекрывании атомных орбиталей, перпендикулярных линии связывающей ядра взаимодействующих атомов, образуются π -связи, в которых могут принимать участие $p-p$, $p-d$ и $d-d$ -орбитали (рис.4.3).

С появлением π -связи, не имеющей осевой симметрии, свободное вращение фрагментов химической частицы вокруг σ -связи становится невозможным, так как оно должно привести к разрыву π -связи.

Число связей, образующихся между атомами, называется **кратностью**, или **порядком связи**, и определяется числом общих электронных пар.

Установлено, что среднее расстояние между связанными атомами (длина связи) уменьшается с возрастанием числа обобществленных электронных пар.

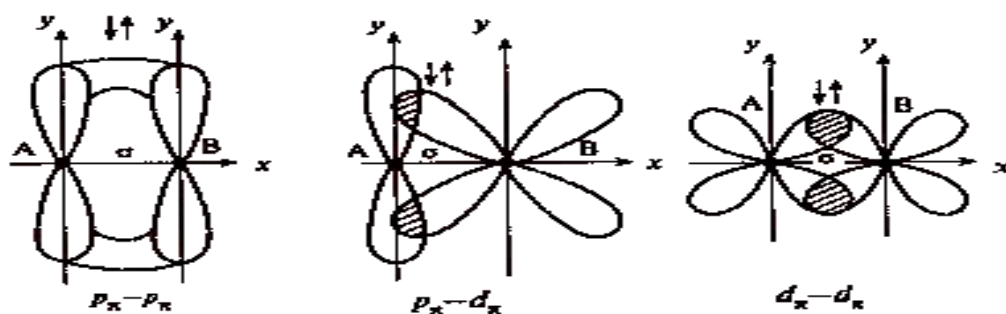


Рис. 4.3. Схемы образования π -связей с участием электронов различных типов

Это связано с тем, что электронная плотность между двумя положительно заряженными ядрами возрастает, вследствие чего увеличивается и притяжение между ядрами, а следовательно, возрастает и **энергия связи** (табл. 4.2).

Таблица 4.2.
Взаимосвязь кратности, длины и энергии связи С - С, С - О и N - N

Связь	Длина (А°)	Е кДж/м	Связь	Длина (А°)	Связь	Длина (А°)
С-С	1,54	348	С-О	1,43	N - N	1,47
С=C	1,33	614	С=О	1,23	N = N	1,24
С≡С	1,31	839	С≡О	1,13	N ≡ N	1,10

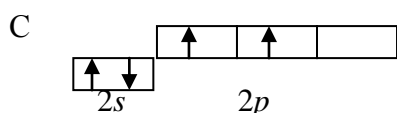
Одинарная связь всегда является σ -связью, в двойных связях - одна σ -связь и одна π -связь, в тройной связи - одна σ -связь и две π -связи.

σ -связи, образуемые s -электронами, являются неориентированными в пространстве, тогда как σ -связи, образованные с участием p -электронов, должны располагаться под углом 90° (p_x, p_y, p_z). Опыты показывают, что в молекулах PH_3 , AsH_3 , SbH_3 центральные атомы имеют по 3 неспаренных p -электрона. Связи между центральными атомами и атомами водорода абсолютно равноценны и расположены в пространстве под углами 90 - 93° .

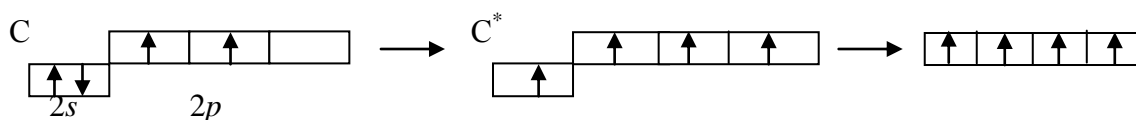
Большое число атомов образует связи с участием электронов разных подуровней. Например, у бериллия, бора и углерода в образовании связей участвуют s - и p -электроны второго уровня. Энергия σ -связей, образованных электронами разных подуровней, должна различаться. Однако экспериментально доказано, что в таких молекулах, как BeCl_2 , BF_3 , CH_4 , все связи абсолютно равноценны по энергии и молекулы являются абсолютно симметричными.

Теоретическое обоснование этих фактов было предложено Слейтером и Поллингом в виде **теории гибридизации** атомных орбиталей центрального атома в молекуле.

В нормальном состоянии атом углерода имеет следующую электронную структуру:



В данном состоянии атом углерода за счет имеющихся двух неспаренных электронов может образовать две ковалентные связи (одну σ - и одну π -связь). Однако для углерода более характерны соединения, в которых каждый его атом связан с соседними четырьмя ковалентными связями (CO_2 , CH_4 , C_2H_6 и т.д.). Это оказывается возможным благодаря тому, что при затрате небольшого количества энергии один из имеющихся спаренных s -электронов переходит на $2p$ -подуровень, а атом переходит в возбужденное состояние, и при этом число неспаренных электронов возрастает до четырех.



У возбужденного атома в момент образования химической связи под действием поля соседних атомов происходит перестройка валентных орбиталей, в результате которой они становятся равными по энергии (вырожденными) и по форме. Процесс смешивания и вырождения атомных орбиталей называется *гибридизацией*, для него характерно образование «равноценных» или вырожденных орбиталей, которые имеют форму сильно вытянутой в одну сторону восьмерки и усредненную энергию. Процесс гибридизации требует затрат энергии, однако эти затраты перекрываются энергией, которая выделяется при образовании более прочных связей.

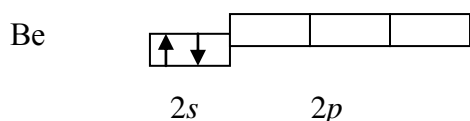
В процессе гибридизации могут принимать участие не только одноэлектронные орбитали, но и орбитали с несвязывающими электронными парами. Гибридные орбитали несут на себе одноименные заряды и отталкиваются друг от друга на возможно большее расстояние.

Существуют три основные предпосылки для процесса гибридизации.

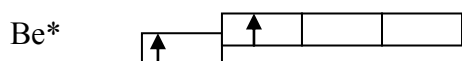
1. Химические связи образуются электронами, находящимися на разных подуровнях, не сильно отличающихся по энергии.
2. Валентные орбитали должны обладать достаточной электронной плотностью, т.е. иметь небольшой радиус.
3. Возможность достаточно большой степени перекрывания гибридных орбиталей с орбиталями периферийных атомов.

В зависимости от того, орбитали каких подуровней подвергаются гибридизации, различают несколько типов этого явления и соответственно различные пространственные формы молекул.

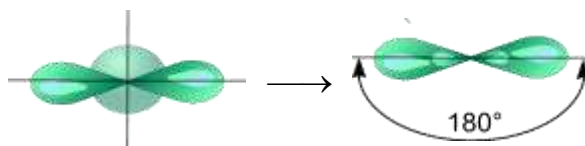
sp-Гибридизация. Этот вид гибридизации характерен для элементов IIА группы периодической системы Be, Mg, Ca и Ba, имеющих электронную конфигурацию ns^2 .



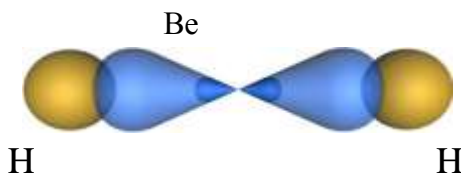
Для участия в образовании химических связей по обменному механизму атом Be должен перейти в возбужденное состояние:



Одна *s*-орбиталь и одна *p*-орбиталь превращаются в две одинаковые «гибридные» орбитали, угол между осями которых равен 180° :



Две sp -орбитали могут образовывать две σ -связи (BeH_2 , ZnCl_2). Молекула гидроксида бериллия выглядит следующим образом:



Молекулы, в которых осуществляется sp -гибридизация, имеют линейную геометрию.

sp^2 -Гибридизация. Данный вид гибридизации характерен для атомов В и А1 ($ns^2 np^1$). Три sp^2 -орбитали могут образовывать три σ -связи (BF_3 , AlCl_3). Примером молекулы, в которой осуществляется этот вид гибридизации, может служить молекула фторида бора BF_3 :

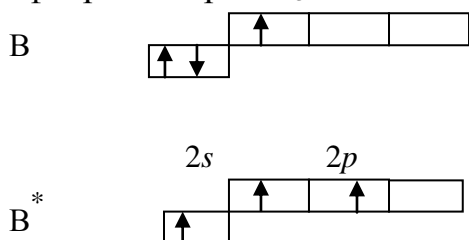
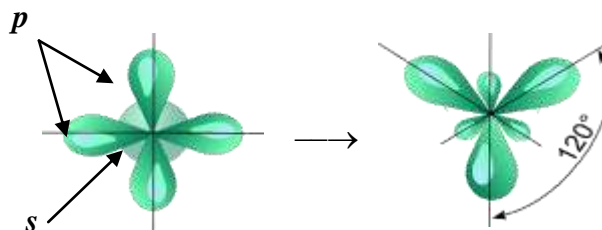
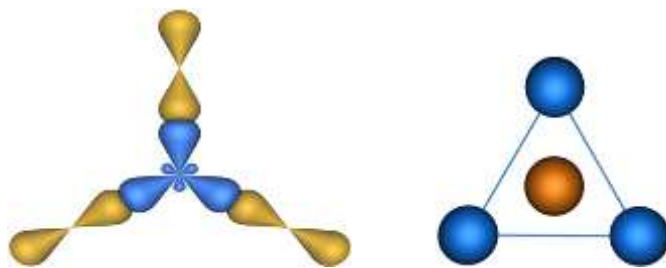


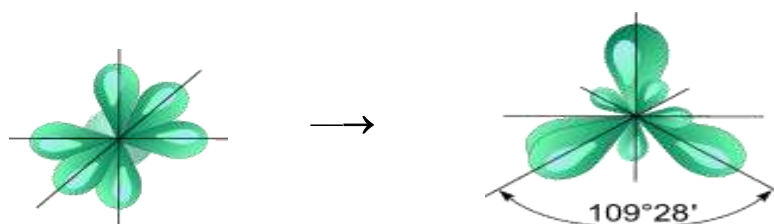
Схема возникновения гибридных орбиталей в этом случае выглядит следующим образом. Одна s -орбиталь и две p -орбитали превращаются в три одинаковые sp^2 «гибридные» орбитали, угол между осями которых равен 120° :



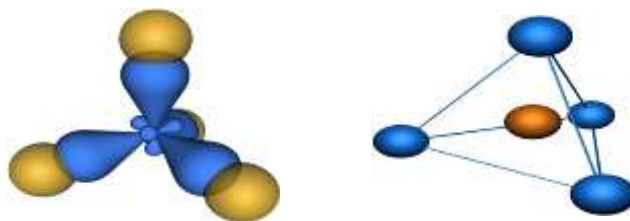
Молекулы, в которых осуществляется sp^2 -гибридизация, имеют плоскую геометрию. На схеме далее приведена модель и геометрия молекулы BCl_3 :



sp^3 -Гибридизация. В случае углерода и образования четырех σ -связей имеем так называемую sp^3 -гибридизацию (1 – s и 3 – p электрона; см. схему выше). Одна s -орбиталь и три p -орбитали превращаются в четыре одинаковые «гибридные» sp^3 -орбитали, угол между осями которых равен $109^\circ 28'$:



Молекулы, в которых осуществляется sp^3 -гибридизация, имеют тетраэдрическую геометрию (CH_4 , CCl_4):



Гибридизация осуществляется только по σ -связям, а π -связи в гибридизации не участвуют. Например, в этилене тип гибридизации для углерода sp^2 .

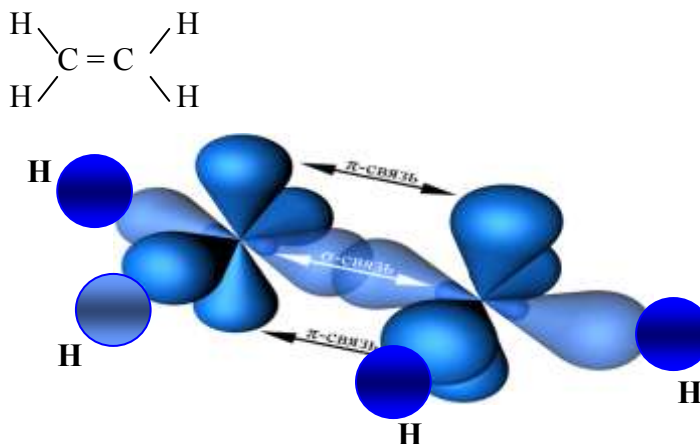


Рис. 4.4. Схема перекрывания АО в молекуле этилена

Из рис. 4.4 видно, что между С - С образуется одна гибридная σ -связь и одна не участвующая в гибридизации π -связь. Две орбитали p_z различных атомов углерода, не участвовавшие в гибридизации, перекрываются, образуя π -связь, и их геометрия такова, что перекрывание происходит не по линии связи С - С, а выше и ниже этой линии (на данном рисунке перекрывание p_z -орбиталей показано черными стрелками). Между двумя атомами углерода и четырьмя атомами водорода реализуются четыре σ -связи.

Во всех ацетиленовых углеводородах (алкинах): C_2H_2 (ацетилен), C_4H_6 , C_6H_{10} и т. д. (общая формула алкинов C_nH_{2n-2}) и других подобных органических соединениях со связями $-C \equiv C-$ наблюдается sp -гибридизация.

При этом гибридные орбитали атомов углерода образуют две σ -связи с соседними атомами, а негибридные орбитали атомов углерода образуют две π -связи. Перекрывание орбиталей между атомами с sp -гибридными орбиталями в ацетилене C_2H_2 показано на рис.4.5.

Как видно, в C_2H_2 между двумя атомами С - С образуется одна σ -связь и две π -связи, сформированные за счет перекрывания p_z - и p_y -орбиталей. Между С и Н реализуется σ -связь.

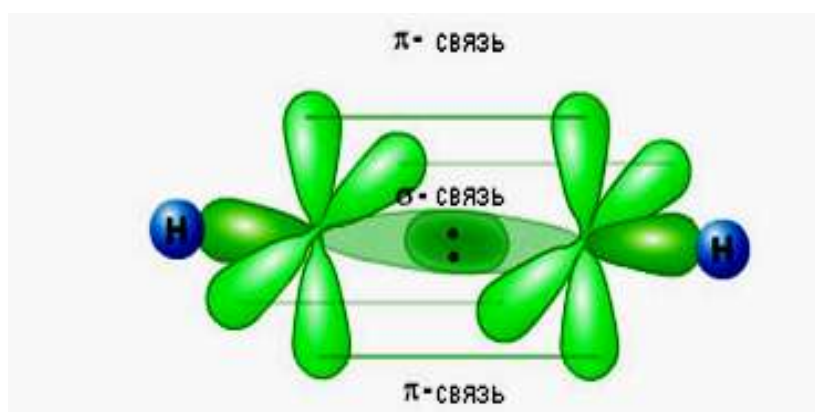


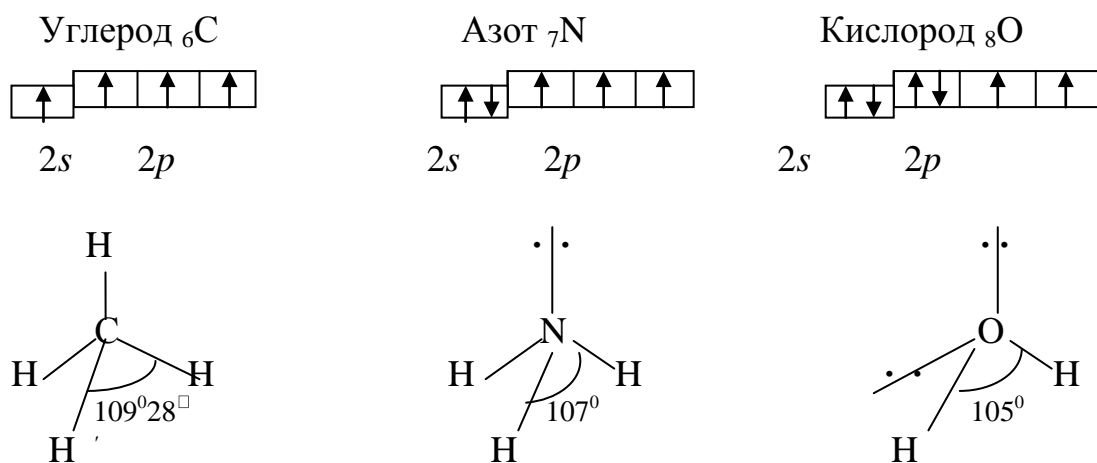
Рис. 4.5. Схема перекрывания АО в молекуле ацетилена

sp -гибридизации соответствует валентный угол в 180° , sp^2 – 120° , sp^3 – $109,5^\circ$ и т.д.

В некоторых случаях в гибридизации участвуют не образующие связь валентные электронные пары центрального атома (несвязывающие электронные пары). Пространственную конфигурацию молекулы или иона и тип гибридизации определяет суммарное число связывающих и несвязывающих σ -электронных пар.

В случае участия в гибридизации несвязывающих электронных пар происходит искажение правильной геометрии молекул, и валентный угол отклоняется от теоретического.

В качестве примера рассмотрим структуру sp^3 гибридных молекул (CH_4 , NH_3 , H_2O), образованных элементами второго периода.



Можно видеть, что молекула метана CH_4 имеет идеальное тетраэдрическое строение с углом $109^{\circ}28'$, в молекуле аммиака NH_3 в гибридизации принимает участие двухэлектронная $2s$ орбиталь, которая не образует связи с атомом водорода. Валентный угол искажается до 107° . В молекуле воды H_2O таких орбиталей две, а угол искажен еще больше 105° .

У атомов третьего и больших периодов в гибридизации могут принимать участие и d -орбитали. Однако это становится возможным только в том случае, когда они характеризуются примерно теми же размерами, что и s - и p -орбитали. В этом случае возможно образование sp^3d -, sp^3d^2 и sp^3d^3 гибридных орбиталей.

Следует отметить, что гибридные молекулы с одинаковыми периферийными атомами и без участия в гибридизации несвязывающих орбиталей, являются высокосимметричными и не полярными. Дипольные моменты отдельных связей компенсируют друг друга и суммарный дипольный момент молекулы равен нулю.

Конкретный тип гибридизации орбиталей иногда трудно спрогнозировать. Представления о типе гибридизации можно использовать только в том случае, если известна геометрия молекул.

Метод ВС имеет серьезные недостатки. Так, согласно методу ВС, в образовании химической связи принимают участие валентные электроны, которые, в соответствии с принципом Паули, должны иметь противоположно направленные спины (электроны спарены), и в этом случае все молекулы должны быть диамагнитными. Метод ВС принципиально не может объяснить магнитные свойства молекул. Кроме того, с помощью метода ВС невозможно объяснить существование иона H_2^+ , He_2^+ , свободных радикалов, образование молекул из ряда d -элементов.

Этих недостатков лишен **метод молекулярных орбиталей**.

4.3. МЕТОД МОЛЕКУЛЯРНЫХ ОРБИТАЛЕЙ

Полное название метода – *метод молекулярных орбиталей (МО) как линейная комбинация атомных орбиталей (ЛКАО)*. Метод МО ЛКАО рассматривает молекулу как единую систему, как единый коллектив взаимодействующих частиц с ядрами и электронами, которые и образуют молекулярные орбитали (МО).

Основу метода МО составляют следующие положения.

1. Молекулярные орбитали образуются путем линейной комбинации атомных орбиталей всех атомов в молекуле. Общее число образующихся МО равно числу взаимодействующих АО, т.е. из n взаимодействующих атомных орбиталей образуется n молекулярных орбиталей.

2. Каждый электрон в молекуле находится на определенном энергетическом уровне, характеризующемся соответствующими квантовыми числами.

3. Энергетическому уровню отвечает МО или волновая функция, которая является полиядерной.

Молекулярная волновая функция имеет тот же физический смысл, что и атомная, т.е. Ψ^2 определяет плотность вероятности пребывания электронов в данной точке пространства. Заполнение электронами энергетических уровней в молекуле также происходит по принципу минимума энергии, принципу Паули, согласно которому на одной орбитали может находиться не более двух электронов, и правилу Хунда.

Если волновую функцию изолированного атома А обозначить через Ψ_a , а волновую функцию изолированного атома В - Ψ_b , то, согласно методу ЛКАО, волновая функция молекулы представляет линейную комбинацию атомных волновых функций:

$$\Psi_{ав} = C_1\Psi_a \pm C_2\Psi_b, \quad (4.2)$$

где C_i – коэффициенты, учитывающие долю участия атомных орбиталей атомов А и В в образовании МО.

Сложение двух АО означает, что два электрона охватывают оба ядра. Такая МО является двухцентровой.

Сложение $\Psi_{ав} = C_1\Psi_a + C_2\Psi_b$ означает, что оба электрона проводят большую часть времени между двумя ядрами, где реализуется наибольшая электронная плотность, что и способствует связыванию атомов. Такую МО называют связывающей и обозначают (σ_s) , (σ_p) и т.д. Заселение связывающей МО электронами приводит к понижению энергии молекулы и повышению ее устойчивости.

При вычитании функций $\Psi_{ав} = C_1\Psi_a - C_2\Psi_b$ электронная плотность направлена в разные стороны от атомов, концентрируется за ядрами, а между ядрами она мала и практически равна нулю. Такое расположение электронной плотности растягивает межатомную связь, делая ее непрочной. Такую орбиталь называют *разрыхляющей* и обозначают (σ^*s) , (σ^*p) .

Заселение разрыхляющих или антисвязывающих орбиталей электронами приводит к повышению энергии молекулы и понижению ее устойчивости в целом. Поскольку в молекуле водорода взаимодействие возможно только по оси молекулы, то каждая из MO_{\pm} может быть обозначена как $\sigma^{CB} = 1s_1 + 1s_2$ и $\sigma^* = 1s_1 - 1s_2$ и названа соответственно *связывающей* (σ^{CB}) и *разрыхляющей* (σ^*) молекулярными орбиталями (рис. 4.6).

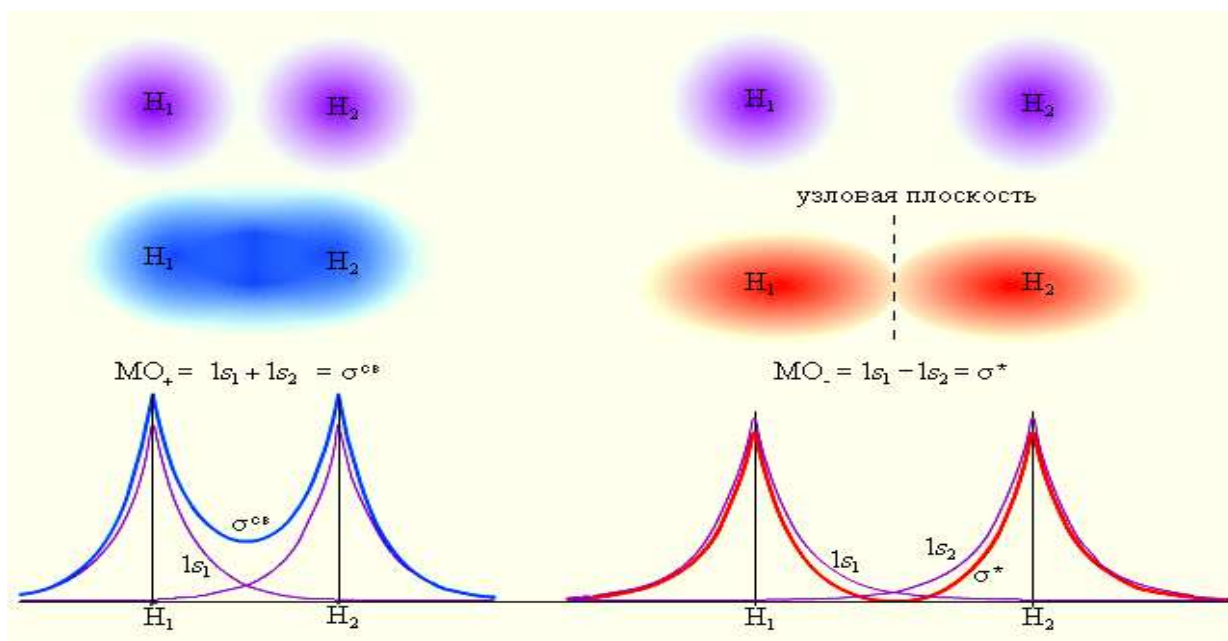


Рис. 4.6. Распределение электронной плотности в молекуле H_2

Из рис. 4.6 видно, что электронная плотность посередине между ядрами для σ^{cb} значительна, а для σ^* равна нулю. Отрицательно заряженное электронное облако, сконцентрированное в межъядерном пространстве, притягивает положительно заряженные ядра и соответствует связывающей молекулярной орбитали σ^{cb} . А МО с нулевой плотностью в межъядерном пространстве соответствует разрыхляющей орбитали σ^* . Состояния σ_{cb} и σ^* отвечают разным уровням энергии, причем молекулярная орбиталь σ^{cb} имеет более низкую энергию по сравнению с исходными АО двух невзаимодействующих атомов водорода $1s_1$ и $1s_2$ (рис. 4.7).

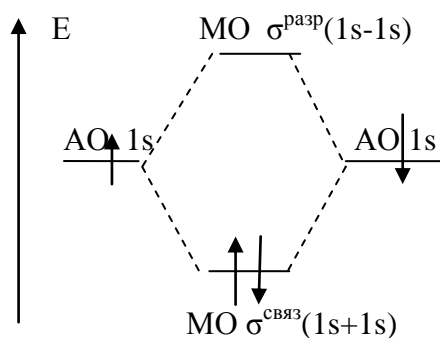


Рис. 4.7. Энергетическая диаграмма атомных и молекулярных уровней водорода

Заселение электронами связывающей МО σ_{cb} стабилизирует систему, а заселение разрыхляющих – дестабилизирует ее. Таким образом, переход двух электронов на МО σ^{cb} молекулы водорода способствует понижению энергии системы; этот энергетический выигрыш равен энергии связи между атомами в молекуле водорода $H-H$.

Аналогичным образом можно рассмотреть возможность образования частиц H_2^+ , He_2^+ и невозможность существования молекулы He_2 .

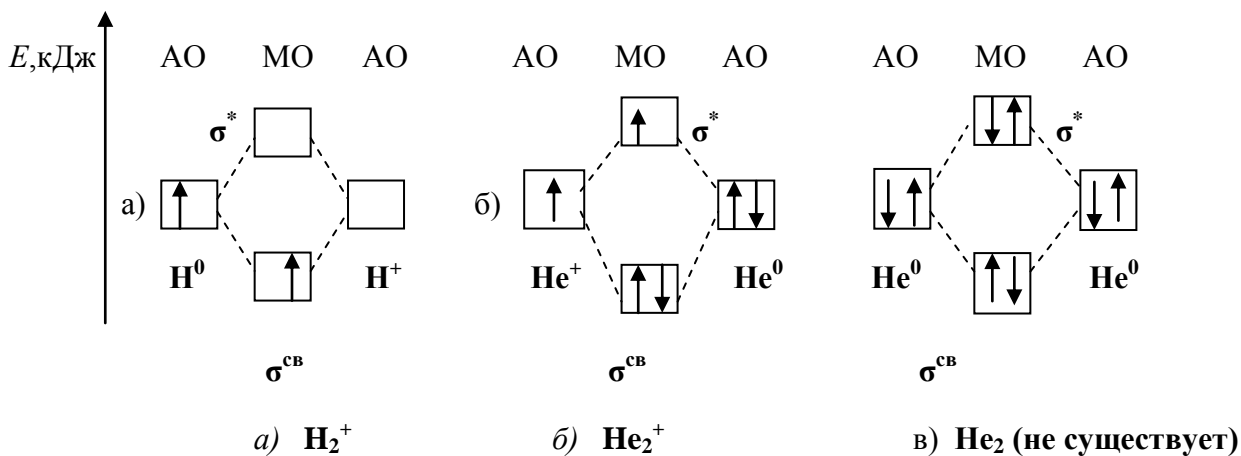


Рис. 4.8. Энергетические диаграммы образования МО H_2^+ , He_2^+ , He_2

Порядок связи. В методе МО понятие валентности как таковой теряется, поскольку даже спаренные электроны различных уровней заселяют те или иные МО. Вместо понятия валентности или кратности связи, в методе вводится новое понятие – *порядок связи*.

Порядок связи определяется как разность числа связывающих электронов и числа разрыхляющих электронов, деленная на два. В методе МО порядок связи играет такую же роль, что и валентность в методе ВС:

$$\text{ПС} = (\sum(e)_{\text{связ}} - \sum(e)_{\text{раз}})/2. \quad (4.3)$$

Если $\text{ПС} = 0$, то система неустойчива и связь не возникает, так как для образования соединения всегда необходимо, чтобы заселенность связывающих МО была выше, чем заселенность разрыхляющих. Образование системы энергетически выгодно и она устойчива, если $\text{ПС} > 0$ (например, для H_2^+ $\text{ПС} = 0,5$).

Таблица 4.3

Энергия, длина и порядок связи в молекулах элементов I периода

Молекулярные параметры	Молекулы и молекулярные ионы			
	H_2^+	H_2	He_2^+	He_2
МО				
σ^*	—	—	↓	↓↑
$\sigma_{\text{св}}$	↓	↓↑	↓↑	↓↑
$E_{\text{св}}, \text{кДж}\cdot\text{моль}^{-1}$	256	435	230	0
Длина связи, r^0 , нм	0,106	0,075	0,108	—
Порядок связи	0,5	1	0,5	0

Чем выше порядок связи, тем, при прочих равных условиях, прочнее данная молекула, что подтверждается экспериментальными данными. Наличие на МО хотя бы одного неспаренного электрона придает частице *парамагнитные свойства* и заставляет ее втягиваться в магнитное поле. Если все электроны спарены, то частица обладает *диамагнитными свойствами* и магнитным полем выталкивается.

4.4. МЕТАЛЛИЧЕСКАЯ СВЯЗЬ

Атомы металлов отличаются от атомов других элементов тем, что имеют малые энергии ионизации и сравнительно слабо удерживают свои внешние электроны. Поэтому в кристаллической решетке металла большое количество электронов покидает свои атомы, превращая их в положительно заряженные ионы. «Обобществленные» электроны передвигаются в междоузлиях кристаллической решетки и за счет электростатических сил «цементируют» ионы металла. Такая связь называется металлической и существует не только в твердых кристаллах металлов, но и в расплавах и в аморфном состоянии.

Единая система электронов в металлических веществах называется «электронным газом». Металл можно представить в виде остова из положительных ионов, погруженного в электронный газ, который компенсирует силы взаимного отталкивания положительных ионов. В свою очередь, «электронный газ» может свободно двигаться через решетку, состоящую из ионов металла обеспечивая его высокую электропроводность, теплопроводность и ковкость. В кристаллах металлов атомы ионизированы не полностью, и часть валентных электронов остается связанной. В результате возможно появление частично ковалентных связей между соседними атомами. Вклады ионной и ковалентной составляющей обнаружены во многих металлах. Металлическая связь имеет признаки, характерные как для ковалентной, так и для ионной связи.

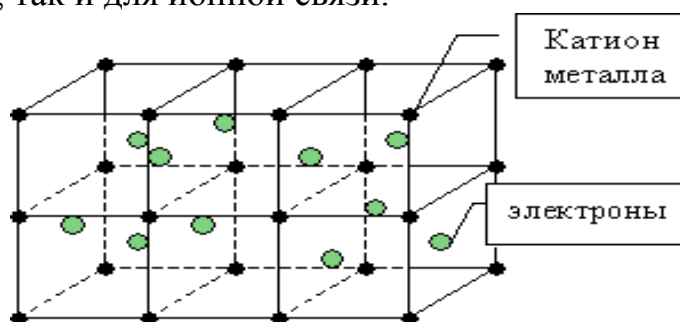


Рис. 4.9. Схематическое строение элементарной решетки металла

Электропроводность металлов уменьшается с ростом температуры. Это объясняется тем, что электроны в металле беспорядочно движутся, переходя от одного атома к другому. А положительно заряженные ионы лишь слегка колеблются около своего положения в кристаллической решетке. При нагревании металла колебания катионов усиливаются и электронам становится труднее продвигаться между ними, поэтому электрическое сопротивление металла увеличивается.

Наличие свободных электронов обуславливает высокую теплопроводность металлов и характерный металлический блеск. Их высокая пластичность и ковкость связаны с возможностью взаимного смещения катионов в металлической кристаллической решетке без разрыва химической связи.

Описываемая картина электростатического связывания ионов металла в решетке с помощью «электронного газа» слишком упрощена. В пользу этого свидетельствует следующее. Если бы ионы металлов были связаны только

делокализованными электронами, то все металлические системы были бы похожи: чем больше свободных электронов и меньше атомный радиус металла, тем в большей степени за счет электростатического притяжения фиксировались бы ионы металла в узлах решетки и тем прочнее должен бы быть металл. Но таких простых корреляций не наблюдается. Например, щелочные металлы легко теряют электроны, имеют высокую электропроводность, но они очень мягкие. Медь, серебро и золото также хорошо проводят электрический ток, но они на порядок тверже. Так, в гранецентрированной кубической решетке кристалла меди каждый атом окружен 12 другими атомами. Медь достаточно твердый металл, имеет высокую температуру плавления $T_{пл} = 1100\text{ }^\circ\text{C}$ и плотность $8,9\text{ г/см}^3$.

В решетку типа «меди» кристаллизуются такие прочные и твердые металлы, как: γ -Fe, Ni, Rh, Pd, Ir, Pt, Au. Однако такие металлы, как Mg, Al и Pb, тоже имеют гранецентрированную кубическую решетку, но их, в отличие от меди, можно резать ножом, и они сильно отличаются по плотности и температурам плавления, например: Mg ($\rho = 1,74\text{ г/см}^3$, $T_{пл} = 700\text{ }^\circ\text{C}$); Pb ($\rho = 11,34\text{ г/см}^3$, $T_{пл} = 327\text{ }^\circ\text{C}$).

Таким образом, количество свободных электронов и тип кристаллической решетки не являются определяющими при формировании механических и физических свойств металлов.

Для объяснения причин образования связей в металлах было предложено несколько теорий (теория резонансной связи Полинга, зонная теория, метод молекулярных орбиталей), каждая из которых внесла свой вклад в понимание вопроса и которые в той или иной мере дополняют друг друга.

4.5. МЕЖМОЛЕКУЛЯРНЫЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ

Водородная связь

Водородная связь – это связь между положительно заряженным атомом водорода одной молекулы и отрицательно заряженным атомом другой молекулы или между положительно заряженным атомом водорода одной молекулы и отрицательно заряженным атомом той же молекулы (внутримолекулярная водородная связь).

Водородная связь возникает между электроотрицательным элементом (F, O, N, S, Cl) и атомом водорода.

Водородная связь имеет частично электростатический и частично донорно-акцепторный механизм возникновения.

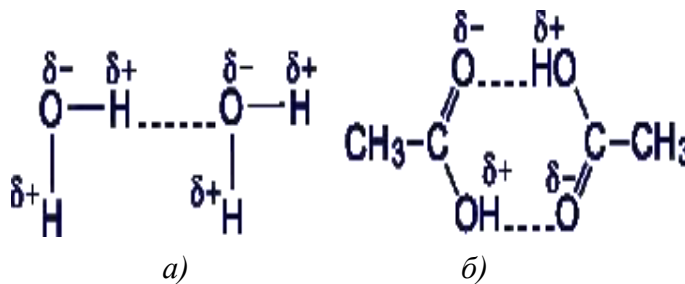


Рис. 4.10. Примеры водородных связей в H_2O (а) и уксусной кислоте (б)

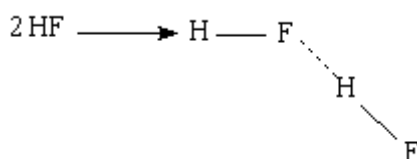
Наличием водородных связей обусловлены уникальные свойства многих веществ, в том числе и воды. Трехатомная молекула H_2O образует четыре водородные связи. В их образовании принимают участие оба атома водорода и атом кислорода, имеющий две неподеленные электронные пары, которые образуют две водородные связи с атомами водорода соседних молекул воды.

Водородные связи являются причиной и другого уникального свойства воды – плотность льда меньше плотности воды. В структуре льда каждый атом кислорода связан через атомы водорода с четырьмя другими атомами кислорода – из других молекул воды. В результате образуется очень рыхлая «ажурная» структура. Вот почему лед такой легкий.

При плавлении льда (0°C) около 10% водородных связей разрушается, и молекулы воды немного сближаются. Поэтому плотность жидкой воды при температуре плавления выше, чем плотность льда. Дальнейшее нагревание за счет увеличения амплитуды колебания молекул вызывает увеличение объема воды. Это происходит со всеми веществами.

Наличие водородных связей влияет и на кислотные свойства многих веществ. Так фтороводородная кислота, в отличие от других галогеноводородных кислот, является слабой, так как атомы водорода связаны сразу с двумя атомами фтора, что и препятствует отщеплению протона. Благодаря особо прочным водородным связям фтороводородная кислота – единственная одноосновная кислота, способная образовывать кислые соли, например, NaHF_2 .

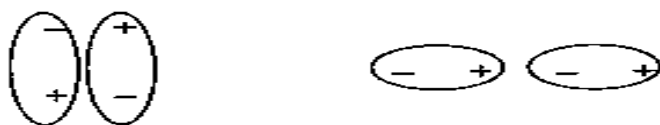
В газовой фазе HF существует в виде димера.



Наличие водородных связей объясняет высокие температуры кипения воды, спиртов и карбоновых кислот. Водородная связь увеличивает вязкость растворов, температуры кипения и плавления веществ. Энергия водородной связи находится в диапазоне 8-40 кДж/моль, что меньше энергии обычной ковалентной связи (150-400 кДж/моль).

Межмолекулярное взаимодействие – взаимодействие молекул между собой, не приводящее к разрыву или образованию новых химических связей. На расстояниях $\sim 10^{-9}$ м между соседними молекулами возникают заметные силы притяжения, называемые Ван-дер-Ваальсовыми силами. Эти силы имеют электрическую природу и включают в себя три составляющие (ориентационную, индукционную и дисперсионную), которые определяют отличие реальных газов от идеальных, существование жидкостей и молекулярных кристаллов. От них зависят многие структурные, спектральные и другие свойства веществ.

Ориентационное взаимодействие. Полярные молекулы, в которых центры тяжести положительного и отрицательного зарядов не совпадают, например, HCl , H_2O , NH_3 , ориентируются таким образом, чтобы рядом находились концы с противоположными зарядами. Между ними возникает притяжение:



Притяжение диполь-диполь может осуществляться только тогда, когда энергия притяжения превышает тепловую энергию молекул, что обычно имеет место в твердых и жидких веществах. Диполь-дипольное взаимодействие проявляется также в полярных жидкостях (вода, фтороводород и в ряде других).

Индукционное взаимодействие. Если полярная молекула окажется рядом с неполярными молекулами, то она начнет влиять на них. Поляризация нейтральной частицы под действием внешнего поля (наведение диполя) происходит благодаря наличию у молекул свойства поляризуемости γ . Поляризуемость – это способность вещества или молекулы образовывать диполь при наложении электрического поля. Постоянный диполь, или заряженная частица, может индуцировать дипольное распределение зарядов в неполярной молекуле.

Под действием заряженных концов полярной молекулы электронные облака неполярных молекул смещаются в сторону положительного заряда и подальше от отрицательного. Неполярная молекула становится полярной, и молекулы начинают притягиваться друг к другу, только намного слабее, чем две полярные молекулы:



Этот вид взаимодействия проявляется, главным образом, в растворах полярных соединений в неполярных растворителях.

Дисперсионное взаимодействие. Между неполярными молекулами также может возникнуть притяжение. Электроны, которые находятся в постоянном движении, на миг могут оказаться сосредоточенными с одной стороны молекулы, то есть неполярная частица на мгновение станет полярной. Это вызывает перераспределение зарядов в соседних молекулах, и между ними устанавливаются кратковременные связи:



Силы притяжения между неполярными частицами (атомами, молекулами) являются короткодействующими. Эти связи очень слабые – самые слабые из всех межмолекулярных взаимодействий.

Дисперсионное взаимодействие универсально, оно присуще всем молекулам и чем больше поляризуемость молекул, тем сильнее дисперсионное взаимодействие.

Энергия дисперсионного взаимодействия невелика (0,8-8,0 кДж/моль), примерно в 100 раз меньше энергии химической связи.

Межмолекулярное отталкивание. Если бы молекулы только притягивались друг к другу, это привело бы к их слиянию. Но на очень малых расстояниях их электронные оболочки начинают отталкиваться.

Таким образом, межмолекулярное взаимодействие присутствует всегда и обусловлено действием ориентационных, индукционных и дисперсионных сил, которые увеличивают температуры кипения и плавления веществ, напряжения сдвига и т.д. Наличие этих сил приводит к образованию целого ряда непрочных и устойчивых лишь при низких температурах соединений, в образовании которых могут участвовать и молекулы инертных газов: HgHe , WHe_2 , $\text{Ar}(\text{H}_2\text{O})_6$ и т.д.

5. ЭНЕРГЕТИКА И НАПРАВЛЕНИЕ ХИМИЧЕСКИХ ПРОЦЕССОВ

Благодаря тому, что в химических реакциях ядра атомов не изменяются, соблюдается закон сохранения вещества, т.е. сколько по массе веществ вступило в реакцию, столько же продуктов и получится. В химических реакциях и фазовых превращениях (испарение, конденсация и др.) происходит разрушение химических и иных связей в исходных реагентах и образование новых связей у продуктов. Эти процессы сопровождаются поглощением или испусканием энергии в различных формах: теплота, работа, различного рода излучения. Происходит эквивалентное превращение различных видов энергии друг в друга без ее исчезновения и образования. Соблюдается закон сохранения энергии.

Наука, которая изучает проблему взаимных переходов различных видов энергии друг в друга, а также их связь с работой и теплотой называется термодинамика. В рамках термодинамики устанавливается возможность и пределы самопроизвольного (т.е. без затраты работы) протекания различных процессов. Химическая термодинамика рассматривает возможность осуществления физико-химических превращений и возможности установления химического равновесия. Раздел термодинамики, в котором изучаются тепловые эффекты химических реакций называется термохимия.

5.1. ТЕРМОДИНАМИЧЕСКАЯ СИСТЕМА И ЕЕ СОСТОЯНИЯ

Под термодинамической системой обычно понимают конкретный объект, который выделяется из окружающего мира реально осязаемой или воображаемой границей. Например, раствор в колбе, раствор вместе с колбой или молекула в растворе.

В термодинамике принято различать открытые, закрытые и изолированные системы. **ОТКРЫТАЯ СИСТЕМА** – это система, которая через свои границы обменивается с окружающей средой и массой и энергией. **ЗАКРЫТАЯ СИСТЕМА** обменивается только энергией. **ИЗОЛИРОВАННАЯ СИСТЕМА** не обменивается с окружающей средой ни массой, ни энергией. В реальных химических процессах очень часто используются закрытые системы, когда процесс происходит в герметичном сосуде с теплопроводными стенками (химический реактор). Обмен энергией с окружающей средой осуществляется посредством теплоты.

Термодинамические системы делятся на гомогенные и гетерогенные. Первые состоят из одной фазы – однородное по составу и свойствам образование, отделенное от окружающей среды реальной границей (раствор в колбе). Гетерогенные системы состоят из двух или более фаз (раствор, кусочки льда и пары воды в колбе – трехфазная система). Фазой называют однородную во всех точках по составу и свойствам часть системы, отделенную от других частей реальной границей раздела.

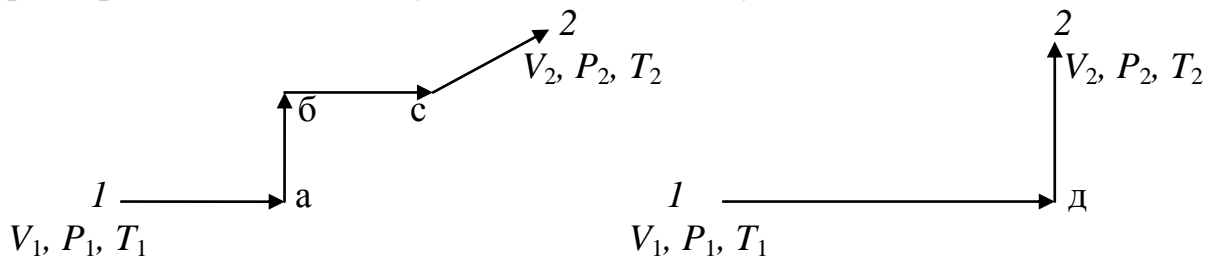
Любая термодинамическая система характеризуется рядом присущих ей термодинамических свойств: объемом, давлением, температурой, плотностью, концентрацией и др.

Все свойства системы подразделяют на две группы: ЭКСТЕНСИВНЫЕ и ИНТЕНСИВНЫЕ. Экстенсивные – это свойства, которые могут суммироваться (объем или масса двух систем при их смешении складываются). Интенсивные - это выравнивающиеся свойства (давление или температура системы, полученной при сложении двух более мелких, не равны сумме первоначальных давлений и температур). К этой категории свойств относится и концентрация химических веществ, вступающих во взаимодействие друг с другом.

Совокупность всех свойств системы определяет ее СОСТОЯНИЕ. Чтобы узнать состояние системы, надо определить количественные характеристики ее свойств (параметров состояния). Считается, что для однозначной термодинамической характеристики состояния системы достаточно знать только несколько ее свойств, так как между ними существуют функциональные зависимости. Так, например, для газовой системы достаточно знать только два каких-либо свойства из множества. Обычно выбирают два из трех основных: молярный объем, давление или температуру, а все остальные свойства окажутся строго определенными. Уравнение, связывающее эти свойства, называется уравнением состояния идеального газа: $PV_M = RT$, а P, V_M и T – параметрами состояния. Изменение параметров системы означает, что в ней происходят какие-то процессы.

5.2. ИЗМЕНЕНИЕ СВОЙСТВ ТЕРМОДИНАМИЧЕСКОЙ СИСТЕМЫ

Пусть некоторая газовая система находится в состоянии 1 и характеризуется некоторыми значениями V_1, P_1, T_1 . Оказывая на систему какое-либо воздействие, т.е. изменяя значение этих свойств, мы можем перевести систему в состояние 2 с параметрами V_2, P_2, T_2 по пути 1abc2, либо по пути 1д 2.



Эти пути в общем случае называются путями изменения системы, а в химии - пути реакции. Оказывается, что изменение свойств системы при переходе из состояния 1 в состояние 2 определяется только этими состояниями и не зависит от пути, т.е. $\Delta V = V_2 - V_1$, $\Delta P = P_2 - P_1$, $\Delta T = T_2 - T_1$. В самом деле, неважно, в каком порядке мы проводим сжатие, расширение или нагрев системы, важно, какими они стали в результате.

ЕСЛИ ИЗМЕНЕНИЕ КАКОГО-ЛИБО ПАРАМЕТРА СИСТЕМЫ НЕ ЗАВИСИТ ОТ ПУТИ ПРЕВРАЩЕНИЙ, ТО ЭТОТ ПАРАМЕТР ЯВЛЯЕТСЯ СВОЙСТВОМ ТЕРМОДИНАМИЧЕСКОЙ СИСТЕМЫ (ФУНКЦИЕЙ СОСТОЯНИЯ).

В зависимости от постоянства того или иного параметра в термодинамике различают ИЗОТЕРМИЧЕСКИЕ ПРОЦЕССЫ – идут при постоянной температуре, ИЗОБАРИЧЕСКИЕ ПРОЦЕССЫ – идут при постоянном давлении,

ИЗОХОРИЧЕСКИЕ – при постоянном объеме. Процессы, в которых совершается работа, но при этом система не обменивается теплом с окружающей средой, называются АДИАБАТИЧЕСКИМИ.

5.3. ЭНЕРГИЯ, РАБОТА, ТЕПЛОТА

Из всех видов энергии химическая термодинамика оперирует прежде всего с внутренней энергией системы – U (кДж). Запас внутренней энергии в системе определяется суммой кинетических энергий частиц и всех видов взаимодействий между частицами, образующими эту систему. Абсолютное значение внутренней энергии измерению не поддается, однако можно измерить ее изменение (Δ) относительно некоторого условного нулевого значения, оговоренного при стандартных условиях (ст. усл.), за которые в термодинамике принята температура 298 К (25⁰С) и давление 101325 Па (1атм). Считается, что если в ходе какого-либо процесса внутренняя энергия возрастает, то ΔU – величина положительная, если убывает – то отрицательная. Внутренняя энергия системы является ее свойством, т.е. не зависит от пути реакции, а определяется только разностью энергий начального и конечного состояний.

В ходе химических превращений энергия может передаваться от одной системы к другой в виде теплоты Q , работы A против внешних сил, действующих на систему, либо в виде различного вида излучений. Теплота и работа имеют размерность энергии, но далеко не однозначны с ней. И та и другая являются мерами энергии или формами ее передачи, но не являются свойствами системы, т.е. нельзя говорить о том, что они запасены в веществе. Говоря о работе мы всегда имеем в виду некоторый процесс, который одна система совершает над другой. Газ, расширяясь в цилиндре с поршнем, может сжать пружину и тем самым передать ей часть своей энергии. Следовательно, работа является одной из форм передачи энергии и носит макроскопический характер.

Второй формой передачи энергии является теплота, которую также нельзя рассматривать как запас свойства в веществе. Понятие теплоты часто отождествляют с запасом кинетической энергии частиц вещества. Однако это не совсем верно. Так, например, теплота, отдаваемая при конденсации пара, образуется в основном за счет уменьшения потенциальной энергии взаимодействия молекул. При передаче энергии в виде теплоты система получает ее в микромолекулярной форме, т.е. в виде изменения энергии взаимодействия частиц и энергии их движения.

Подытоживая, можно сказать, что работа является макрофизической формой передачи энергии, а теплота – микрофизической.

5.4. ОБРАТИМЫЕ И НЕОБРАТИМЫЕ ПРОЦЕССЫ

Термодинамически обратимыми процессами называются процессы, в которых при переходе из начального состояния в конечное и из конечного в начальное в точности повторяются все промежуточные состояния. Эти состояния должны представлять собой последовательность бесконечно близких друг к другу

положений равновесия. После совершения термодинамически обратимого процесса никаких изменений ни в системе, ни в окружающей среде не остается. Обратимые процессы являются идеальными. Реальные могут приближаться к ним только в условиях их бесконечно медленного протекания. В условиях обратимого процесса система совершает против внешних сил максимальную полезную работу (A_{\max}).

Термодинамика базируется на трех законах (началах), которые были сформулированы на основе наблюдений и не противоречат всему многовековому опыту человечества. Такие законы называют феноменологическими.

5.5. ПЕРВЫЙ ЗАКОН ТЕРМОДИНАМИКИ

Первый закон термодинамики является следствием закона сохранения энергии. «Теплота, подведенная к термодинамической системе, расходуется на увеличение ее внутренней энергии и на совершение работы против внешних сил». Если система представляет из себя газовый объем, то это работа расширения газа. Аналитическое выражение первого закона:

$$Q = \Delta U + A. \quad (5.1)$$

Если $A = p\Delta V$, то это уравнение можно преобразовать:

$$Q = \Delta U + p\Delta V = (U_2 - U_1) + p(V_2 - V_1) = (U_2 + pV_2) - (U_1 + pV_1).$$

Видно, что подведенная к системе теплота израсходовалась на изменение некоторой функции $H = U + pV$. Эта функция получила название ЭНТАЛЬПИЯ, или внутренняя энергия расширенной системы. Таким образом, подведенная при постоянном давлении теплота израсходовалась на изменение энтальпии системы:

$$Q_p = H_2 - H_1 = \Delta H \quad (5.2)$$

тогда как теплота подведенная при постоянном объеме расходуется на изменение внутренней энергии, так как $p\Delta V = 0$, $Q_v = \Delta U$. Так же, как и внутренняя энергия, энтальпия является функцией состояния, измеряется в кДж/моль и ее абсолютное значение не известно.

Стандартной энтальпией образования вещества (табличная величина) ΔH^0_{298} (кДж/моль) называют тепловой эффект реакции получения 1 моль сложного вещества из простых веществ в стандартных условиях. Индекс «0» вверху – символ стандартных условий, индекс 298 внизу означает температуру измерения данной величины. Стандартные энтальпии образования простых веществ приняты равными нулю. При существовании у вещества двух или более аллотропных модификаций стандартной считается наиболее термодинамически устойчивая форма. Например, для углерода – это графит, его $\Delta H^0_{298} = 0$. В общем случае изменение энтальпии в химических реакциях можно обозначить как $\Delta H^0_{\text{хр}}$.

Учитывая уравнение состояния идеального газа $p\Delta V = \Delta V RT$, взаимосвязь энтальпии и внутренней энергии можно преобразовать:

$$\Delta H = \Delta U + \Delta V RT, \quad (5.3)$$

где $\Delta V = V_{\text{кон}} - V_{\text{исх}}$ – изменение числа молей газа в ходе химической реакции.

Если в ходе реакции количество газов не меняется ($\Delta V = 0$), то $\Delta H = \Delta U$.

Тепловым эффектом химической реакции называют количество теплоты, выделяемое или поглощаемое в результате реакции, протекающей при постоянном давлении или объеме, при условии, что температура исходных веществ и продуктов реакции одинакова и система не совершает других работ, кроме работы расширения. Раздел термодинамики, изучающий тепловые эффекты реакций, называется термохимия. Стехиометрические уравнения химических реакций с указанием агрегатного состояния реагентов и продуктов и величиной теплового эффекта называют термохимическими. Если в результате реакции энтальпия системы понижается ($\Delta H_{\text{хр}}^0 < 0$), то она в виде тепла выделяется в окружающую среду – экзотермическая реакция. Если в реакции энтальпия возрастает ($\Delta H_{\text{хр}}^0 > 0$), то теплота поглощается из окружающей среды – эндотермический процесс.

$\text{H}_{2(\text{г})} + 1/2\text{O}_{2(\text{г})} = \text{H}_2\text{O}_{(\text{ж})} + 285,83 \text{ кДж}$ экзотермическая реакция
($\Delta H_{\text{хр}}^0 = \Delta H_{298}^0 = -285,83 \text{ кДж/моль} < 0$)

$1/2 \text{H}_{2(\text{г})} + \text{C}_{\text{графит}} + 1/2 \text{N}_{2(\text{г})} = \text{HCN}_{(\text{г})} - 105 \text{ кДж}$ эндотермическая реакция
($\Delta H_{\text{хр}}^0 = \Delta H_{298}^0 = +105 \text{ кДж/моль} > 0$)

Основным законом термохимии является закон Гесса (1840 год):

«Тепловой эффект химической реакции зависит только от природы и агрегатного состояния реагентов и продуктов и не зависит от пути реакции».

В качестве наглядного примера рассмотрим два варианта окисления графита до углекислого газа.

1. Прямое окисление $\text{C}_{(\text{графит})} + \text{O}_{2(\text{г})} = \text{CO}_{2(\text{г})}$, $\Delta H_{298}^0(\Sigma) = -393,5 \text{ кДж/моль}$

2. Окисление с промежуточным получением монооксида углерода

2.1. $\text{C}_{(\text{графит})} + 1/2 \text{O}_{2(\text{г})} = \text{CO}_{(\text{г})}$ $\Delta H_{298}^0(1) = -110,5 \text{ кДж/моль}$

2.2. $\text{CO}_{(\text{г})} + 1/2 \text{O}_{2(\text{г})} = \text{CO}_{2(\text{г})}$ $\Delta H_{298}^0(2) = -283,0 \text{ кДж/моль}$

Видно, что $\Delta H_{298}^0(\Sigma) = \Delta H_{298}^0(1) + \Delta H_{298}^0(2) = -110,5 + (-283,0) = -393,5 \text{ кДж/моль}$. Тепловой эффект реакции полного окисления равен сумме тепловых эффектов промежуточных стадий (реакций 2.1 и 2.2).

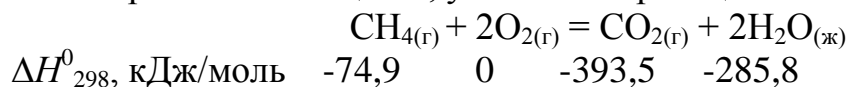
Расчет тепловых эффектов химических реакций ($\Delta H_{\text{хр}}^0$) может быть проведен в соответствии с 1-м следствием из закона Гесса: **«Изменение энтальпии в химической реакции равно разности между суммой стандартных энтальпий образования продуктов реакции и суммой стандартных энтальпий образования исходных веществ, с учетом знаков и стехиометрических коэффициентов»**

$$\Delta H_{\text{хр}}^0 = \sum \Delta H_{298}^0(\text{продуктов}) - \sum \Delta H_{298}^0(\text{реагентов}) \quad (5.4)$$

Расчет теплового эффекта по этому уравнению возможен при любых температурах, так как с определенной долей приближения можно считать его независимым от температуры.

Пример. Рассчитать тепловой эффект реакции.

Запишем уравнение реакции и выберем табличные значения стандартных энтальпий образования веществ, участников реакции.



Согласно 1-му следствию из закона Гесса

$$\Delta H_{\text{xp}}^0 = \sum \Delta H_{298}^0(\text{продуктов}) - \sum \Delta H_{298}^0(\text{реагентов}) ;$$

$$\Delta H_{\text{xp}}^0 = [\Delta H_{298}^0(\text{CO}_2) + 2 \cdot \Delta H_{298}^0(\text{H}_2\text{O})] - [\Delta H_{298}^0(\text{CH}_4) + 2 \cdot \Delta H_{298}^0(\text{O}_2)] ;$$

$$\Delta H_{\text{xp}}^0 = [(-393,5) + 2 \cdot (-285,8)] - [(-74,9) + 2 \cdot 0] = -890,2 \text{ кДж.}$$

Получили, что $\Delta H_{\text{xp}}^0 < 0$. Реакция экзотермическая, идет с выделением тепла.

5.6. НАПРАВЛЕНИЕ ХИМИЧЕСКИХ РЕАКЦИЙ

САМОПРОИЗВОЛЬНЫЕ И НЕСАМОПРОИЗВОЛЬНЫЕ ПРОЦЕССЫ

Из первого закона термодинамики следует, что любые процессы, в которых один вид энергии эквивалентно превращается в другой, равновероятны. Первый закон устанавливает эквивалентность различных форм энергии. В частности, для внутренней энергии это работа и теплота. Так, например, такие процессы, как переход тепла от холодного тела к горячему или сжатие пружины за счет уменьшения внутренней энергии окружающей среды, не противоречат первому закону термодинамики. Однако эти процессы в реальности не происходят. Иными словами, первый закон термодинамики ничего не говорит о возможности и вероятности процессов, связанных с превращением и перераспределением энергии.

Все происходящие вокруг нас процессы можно разделить на две группы: САМОПРОИЗВОЛЬНЫЕ и НЕСАМОПРОИЗВОЛЬНЫЕ.

Самопроизвольные процессы не требуют затрат внешней работы и в соответствующих условиях могут совершать работу сами в количествах, эквивалентных происходящему изменению. Примерами самопроизвольных процессов могут служить процессы смешения газов, переход внутренней энергии заряженного аккумулятора в теплоту при замыкании его на сопротивление и др.

Если попытаться повернуть самопроизвольный процесс в обратную сторону, то окажется, что это либо очень сложно, либо вообще невозможно. Попробуйте зарядить аккумулятор за счет внешней теплоты или разделить два газа.

Это потребует затрат энергии, эквивалентной производимым изменениям. Такие процессы называют несамопроизвольными.

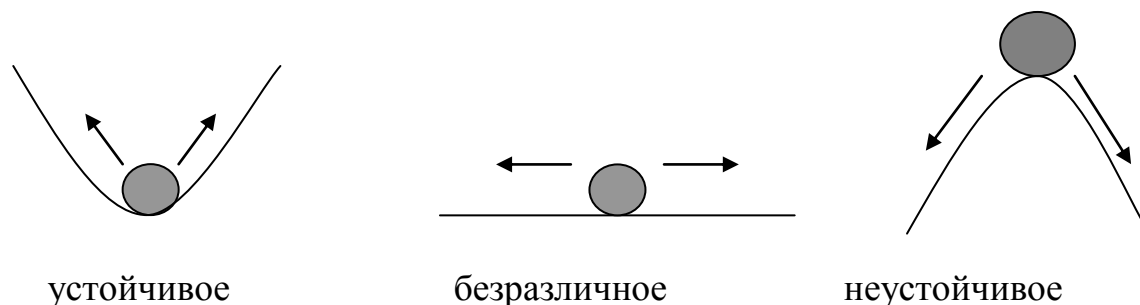
Самопроизвольные процессы ведут систему к состоянию равновесия, т.е. к состоянию, когда силы, вызывающие процесс, уравниваются. Например, выравниваются температуры или давления систем. В состоянии равновесия никаких видимых изменений на макроуровне в системе не происходит.

Обычно различают УСТОЙЧИВОЕ, БЕЗРАЗЛИЧНОЕ И НЕУСТОЙЧИВОЕ состояния равновесия.

В состоянии устойчивого равновесия любое малое воздействие на систему приводит к столь же малому ее изменению.

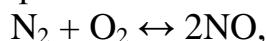
Устойчивое равновесие еще называют **ИСТИННЫМ** равновесием. Оно характеризуется еще и тем, что к нему можно подойти с двух сторон.

Для пояснения сказанного рассмотрим несколько примеров.



В этом примере состояние равновесия рассматривается с точки зрения изменения запаса потенциальной энергии шариков.

В химии примером устойчивого равновесия может служить обратимая реакция:



в которой при достаточно высокой температуре устанавливается состояние химического равновесия, когда скорости прямой и обратной реакций равны. При небольшом изменении температуры равновесие смещается в ту или иную сторону, при этом возрастает концентрация либо исходных веществ, либо продукта.

Примером безразличного равновесия может служить равновесие в системе жидкость/насыщенный пар. Пока эта пара существует, их относительные количества безразличны, так как давление насыщенного пара зависит только от температуры.

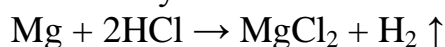
В состоянии неустойчивого равновесия при стандартных условиях находится смесь газообразных водорода и кислорода ($2\text{H}_2 + \text{O}_2$). Она может существовать сколь угодно долго, но при малейшей искре произойдет взрыв, в результате которого образуется вода $2\text{H}_2 + \text{O}_2 = 2\text{H}_2\text{O}$.

Таким образом, чем дальше система находится от положения устойчивого равновесия, тем, в принципе, большую работу она может совершить. Положение равновесия – это промежуточное состояние между самопроизвольными и несамопроизвольными процессами.

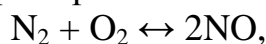
При устойчивом равновесии любое состояние, смежное с ним, менее устойчиво и переход к нему требует затрат работы извне.

В химии под понятиями обратимая и необратимая реакции подразумевают возможность или невозможность их протекания до полного расходования хотя бы одного из исходных веществ.

Так, например, реакция между магнием и соляной кислотой - необратима. Она идет до полного растворения магния в случае избытка HCl.



В обратимых реакциях, например синтез окиси азота



после установления равновесия в системе можно обнаружить как исходные вещества (N_2 и O_2), так и продукт реакции (NO). Чтобы вывести данную систему из равновесного состояния, необходимо оказать на нее какое-либо внешнее воздействие. Например: изменить температуру, давление или вывести из реакционной среды какое-то количество одного из компонентов.

Критерии самопроизвольности процессов устанавливаются в рамках второго закона термодинамики.

ВТОРОЙ ЗАКОН ТЕРМОДИНАМИКИ

Существует несколько формулировок второго закона – формулировка Клаузиуса, формулировка Кельвина и другие. Их суть может быть обобщена.

«Если к термодинамической системе подведена некоторая теплота Q и система совершила работу против внешних сил A , то произведенная работа будет всегда меньше, чем подведенная теплота» :

$$Q > A.$$

Это соотношение позволяет ввести понятие коэффициента полезного действия (кпд). Согласно второму закону $КПД = A/Q < 100\%$.

Из второго закона следует неэквивалентность двух форм передачи внутренней энергии – работы и теплоты. Если работу можно полностью превратить в теплоту, то теплоту полностью превратить в работу невозможно.

Этот закон применим только к системам, состоящим из большого количества частиц, т.е. таким, поведение которых подчиняется вероятностным законам.

Часть энергии в виде теплоты, которая может быть полностью превращена в работу, называется свободной энергией: $G = -A_{\max}$.

В рамках второго закона термодинамики установлено, что осуществимость природных процессов, в том числе и химических реакций, определяется не только изменением внутренней энергии системы, но и вероятностными факторами. Например, испарение жидкости, являясь эндотермическим процессом ($\Delta H_{\text{исп}} > 0$), протекает более интенсивно при простом увеличении объема закрытого сосуда. Переход вещества из жидкого состояния в газообразное приводит к тому, что система становится более хаотичной.

Изменение степени хаотичности систем можно описать количественно как новое свойство вещества. Это новое свойство получило название ЭНТРОПИЯ.

Энтропия является функцией состояния, т.е. ее изменение не зависит от пути реакции. Энтропия - экстенсивное свойство, т.е. она суммируется при сложении систем. Энтропия измеряется в Дж/моль К.

Рассмотрим понятие энтропии более подробно.

Любую термодинамическую систему можно описать с точки зрения ее макро- и микросостояния. Макросостояние некоторого объема идеального газа может быть описано при помощи P, V, T . Описание микросостояния потребует описания состояния каждой частицы вещества (молекул, атомов и т.д.). Каждому макросостоянию соответствует бесчисленное число микросостояний. Это число микросостояний называют ТЕРМОДИНАМИЧЕСКОЙ ВЕРОЯТНОСТЬЮ СОСТОЯНИЯ ВЕЩЕСТВА (W).

С точки зрения статистики состояние равновесия - это наиболее вероятное состояние. Чем больше в системе число микросостояний, тем больше в ней «беспорядка». За меру неупорядоченности системы принимают логарифмическую функцию, называемую ЭНТРОПИЯ. Взаимосвязь термодинамической вероятности и энтропии была установлена Больцманом:

$$S = R \ln W. \quad (5.5)$$

Так как логарифм является величиной безразмерной, то размерность энтропии и газовой постоянной совпадают.

Рассмотрим случай обратимого изотермического расширения 1 моль идеального газа от объема V_1 до объема V_2 . В этом случае энтропия увеличится на величину

$$\Delta S = S_2 - S_1 = R \ln W_2/W_1, \quad (5.6)$$

а подведенная к системе теплота полностью превратится в работу расширения

$$Q = A = RT \ln V_2/V_1. \quad (5.7)$$

Так как вероятность состояния газа определяется его объемом, то из последних двух уравнений следует, что

$$\Delta S = \Delta Q/T, \quad (5.8)$$

отношение Q/T называют приведенной теплотой.

Для изобарического процесса $\Delta Q = \Delta H$. Значит,

$$\Delta S = \Delta H/T. \quad (5.9)$$

Если это выражение применить к процессам фазовых переходов - плавление, испарение, возгонка (десублимация) или обратным им кристаллизации, конденсации и сублимации, которые протекают при постоянной температуре и давлении, то окажется, что первые из них идут с поглощением теплоты ($\Delta H_{ф.п.} > 0$) и, следовательно, энтропия в ходе таких процессов всегда возрастает, а вторые - с выделением тепла ($\Delta H_{ф.п.} < 0$) и в ходе них энтропия уменьшается.

ПОСТУЛАТ ПЛАНКА (третий закон термодинамики)

Из всего вышесказанного следует, что реально определить можно только относительное изменение энтропии, а не ее абсолютное значение. В этом смысле энтропия ничем не отличается от других термодинамических функций - внутренней энергии и энтальпии. На самом деле это не совсем так. Известно, что наименьшей энтропией обладают твердые тела при низкой температуре.

В 1911 году Макс Планк высказал постулат:

«Энтропия правильно сформированного кристалла чистого вещества при абсолютном нуле температур равна нулю».

Следует подчеркнуть, что вещество должно быть абсолютно чистым, а кристалл не должен иметь дефектов, так как все это увеличивает число микросостояний вещества и, значит, энтропию.

Из экспериментальных данных известно, что при температурах близких к абсолютному нулю вещества как бы теряют связь с миром тепловых явлений, т.е. такие их свойства, как теплоемкость, объем, энтропия перестают зависеть от температуры.

Наиболее убедительное объяснение постулата Планка достигается в рамках статистической термодинамики, согласно которой энтропия является мерой беспорядка в веществе. С этой точки зрения идеальный кристалл при абсолютном нуле Кельвина, когда все тепловые флуктуации в веществе прекращаются, является примером предельной упорядоченности системы, а, значит, число микросостояний обращается в единицу ($W=1$, $\ln 1 = 0$) и энтропия тоже равна нулю.

Если принять постулат Планка за действительность, то окажется, что при равновесном переходе от кристаллического состояния при абсолютном нуле в стандартное состояние мы получаем не относительное увеличение энтропии, а ее абсолютное значение в стандартном состоянии. Таким образом, в термодинамических таблицах приводятся значения стандартной энтропии, а не ее изменения. Эти значения определены либо на основе калориметрических измерений и дальнейшего расчета, либо методами статистической термодинамики.

Изменение энтропии в химической реакции может быть рассчитано при любых температурах как разность между суммой стандартных энтропий образования продуктов реакции и суммой стандартных энтропий образования реагентов:

$$\Delta S_{\text{х.р}}^0 = \sum S_{298}^0 (\text{прод}) - \sum S_{298}^0 (\text{реаг}). \quad (5.10)$$

Это возможно потому, что изменение энтропии в химической реакции так же, как и изменение энтальпии, очень слабо зависит от температуры.

КРИТЕРИИ САМОПРОИЗВОЛЬНОГО ПРОТЕКАНИЯ ХИМИЧЕСКИХ РЕАКЦИЙ

Исторически первая попытка сформулировать критерии самопроизвольности процессов была предпринята Бертло.

1. ПРИНЦИП БЕРТЛО. «Самопроизвольно могут протекать только те процессы, в результате которых энергия системы понижается».

Для химических реакций это означало, что самопроизвольно могут идти только экзотермические реакции, так как в них $\Delta H_{\text{хр}}^0 < 0$. Это не соответствует опыту, так как существует множество самопроизвольных эндотермических процессов, в которых $\Delta H_{\text{хр}}^0 > 0$.

2. ПРИНЦИП ВОЗРАСТАНИЯ ЭНТРОПИИ В ИЗОЛИРОВАННЫХ СИСТЕМАХ. «В изолированных системах энтропия может либо оставаться постоянной, либо возрасти». $\Delta S \geq 0$.

Большинство реальных химических процессов протекает либо в открытых сосудах при постоянном давлении, либо в закрытых, при постоянном объеме. В обоих случаях система является закрытой, а не изолированной и принцип возрастания энтропии срабатывает не всегда.

Например, процесс окисления активных металлов кислородом воздуха (атмосферная коррозия) протекает самопроизвольно с уменьшением энтропии в системе (тв.+ газ = тв. $\Delta S < 0$).

3. ПРИНЦИП УБЫЛИ СВОБОДНОЙ ЭНЕРГИИ. «Самопроизвольно могут протекать химические реакции, в результате которых свободная энергия системы убывает».

Проведем объединение аналитических выражений первого и второго законов термодинамики для изобарно - изотермического процесса в условиях состояния термодинамического равновесия.

Из первого закона следует, что подводимая к системе теплота расходуется на увеличение внутренней энергии системы и на совершение внешней работы

$\Delta Q = \Delta U + p\Delta V$, при $P, T = \text{const}$ $Q = \Delta H$. В то же время из второго закона следует, что $Q = T\Delta S$, объединив выражения первого и второго законов получим, что в условиях равновесия $T\Delta S = \Delta H$ или $\Delta H - T\Delta S = 0$. Эта функция получила название **изобарно-изотермический потенциал или свободная энергия Гиббса** $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$

Из вышесказанного следует, что в изобарно-изотермических условиях состояние равновесия характеризуется выражением $\Delta G = 0$, когда энергия Гиббса достигла своего минимума. Также можно показать, что условием самопроизвольности процесса служит неравенство $\Delta G < 0$, а для не самопроизвольных процессов $\Delta G > 0$.

Знак и величина свободной энергии определяются соотношением двух факторов – энтальпийного (ΔH) и энтропийного ($T\Delta S$). Энтальпийный фактор отражает стремление системы перейти в состояние с наименьшей внутренней энергией, что достигается процессами укрупнения частиц (их агрегация). Энтропийный фактор учитывает стремление системы к достижению состояния с максимальным значением энтропии (беспорядка), т.е. к разукрупнению частиц (их дезагрегация). Действие этих факторов разнонаправлено и момент их уравнивания ($T\Delta S = \Delta H$) соответствует состоянию равновесия системы.

В зависимости от соотношения энтальпийного и энтропийного факторов можно определить необратимые и обратимые химические реакции.

1. Необратимые реакции.

1.1 $\left. \begin{array}{l} \Delta H < 0 \\ \Delta S > 0 \end{array} \right\} \Delta G < 0$ при любых температурах. Реакция самопроизвольно может протекать в прямом направлении (термодинамически разрешена)

1.2. $\left. \begin{array}{l} \Delta H > 0 \\ \Delta S < 0 \end{array} \right\} \Delta G > 0$ при любых температурах. Реакция самопроизвольно не может протекать в прямом направлении (термодинамически запрещена).

2. Обратимые реакции.

2.1. $\left. \begin{array}{l} \Delta H < 0 \\ \Delta S < 0 \end{array} \right\} \Delta G < 0$, если $|\Delta H| > |T\Delta S|$. Реакция разрешена в прямом направлении только лишь за счет энтальпийного фактора (знак ΔG определяется энтальпийным фактором).

2.2. $\Delta H > 0$ }
 $\Delta S > 0$ } $\Delta G < 0$, если $|\Delta H| < |T\Delta S|$. Реакция разрешена в прямом направлении только лишь за счет энтропийного фактора (знак ΔG определяется энтропийным фактором).

Для обратимых реакций соотношение энтальпийного и энтропийного факторов можно менять, изменяя температуру. Следовательно, в случаях 2.1 и 2.2 всегда имеется температура, при которой $T\Delta S = \Delta H$ и реакция меняет направление своего самопроизвольного протекания. Назовем эту температуру температурой инверсии ($T_{инв.}$).

$$T_{инв} = \Delta H_{хр} / \Delta S_{хр}. \quad (5.11)$$

Следует отметить, что состояние равновесия ($\Delta G = 0$) является идеальным состоянием, достижение которого требует бесконечно много времени. Считается, что реальные процессы начинают протекать с заметной скоростью в том или ином направлении, когда изменение свободной энергии превышает 40 кДж/моль.

В стандартных условиях расчет изменения свободной энергии в химической реакции ($\Delta G^0_{хр}$) можно определить как разность между суммой стандартных свободных энергий Гиббса продуктов реакции и суммой стандартных свободных энергий Гиббса исходных веществ с учетом знаков и коэффициентов.

$$\Delta G^0_{хр} = \sum \Delta G^0_{298}(\text{продуктов}) - \sum \Delta G^0_{298}(\text{реагентов}). \quad (5.12)$$

Если температура реакции отлична от стандартной, то рассчитывать изменение свободной энергии в химической реакции следует по уравнению (для заданной температуры)

$$\Delta G^0_{хр} = \Delta H^0_{хр} - T\Delta S^0_{х.р}. \quad (5.13)$$

6. СКОРОСТЬ ХИМИЧЕСКИХ РЕАКЦИЙ И И ХИМИЧЕСКОЕ РАВНОВЕСИЕ

В рамках раздела химической термодинамики мы рассмотрели вопросы, связанные с принципиальной возможностью протекания химических реакций и условиями наступления состояния равновесия. При рассмотрении любого химического процесса возникают два вопроса. Первый - возможна ли данная реакция вообще при данных условиях? Второй – при каких условиях данная реакция будет протекать достаточно быстро, что бы этот процесс имел практическое значение? Первый вопрос разрешен в рамках термодинамики: процесс принципиально возможен, если в результате этой реакции свободная энергия системы убывает ($\Delta G_{хр} < 0$). Однако, на пути этой реакции могут возникать достаточно большие затруднения, которые в реальных условиях делают реакцию практически невозможной. Разрешением второго вопроса занимаются в рамках раздела химии, называемого химическая кинетика.

Химическая кинетика – это раздел химии, в котором изучают влияние внешних факторов на скорость химической реакции, ее механизм и быстроту наступления состояния равновесия.

Рассматриваются только реакции, которые термодинамически разрешены ($\Delta G_{\text{хр}} < 0$). В химических реакциях происходит превращение одного или нескольких химических веществ, называемых исходными веществами (реагентами), в одно или несколько других химических веществ, называемых продуктами реакции.

Для завершения любой химической реакции нужно некоторое время, причем одни реакции идут медленно, другие быстро. Примером очень быстрых реакций могут служить реакции между ионами, которые не сопровождаются изменением степеней окисления, например, реакция нейтрализации между сильной кислотой и сильным основанием. Эта реакция протекает с той же скоростью, что и смешение растворов, т.е. практически каждое столкновение между ионом водорода и ионом гидроксида приводит к химическому превращению их в молекулы воды. К таким же быстрым реакциям можно отнести реакции образования осадков трудно растворимых веществ.

Примером очень медленной реакции может служить термодинамически разрешенное взаимодействие между водородом и кислородом с образованием воды при комнатной температуре.

Если реакция протекает во всем объеме (в одной фазе), то реакция является гомогенной, а если на границе раздела фаз (на поверхности) – гетерогенной.

Химическая реакция, как правило, осуществляется не простым превращением исходных частиц в продукты реакции, а состоит из нескольких стадий. В этих стадиях происходит образование промежуточных частиц, которые затем расходятся в последующих стадиях. Промежуточные частицы могут представлять из себя неустойчивые, коротко живущие молекулы, ионы и свободные радикалы. Совокупность промежуточных стадий, в результате которых образуются продукты реакции, называют «механизмом химической реакции».

Кинетические характеристики реакции, такие как скорость, концентрации реагентов и промежуточных частиц, неразрывно связаны с механизмом реакции в отличие от изменения термодинамических функций (энтальпии, энтропии, свободной энергии и констант равновесия), которые никак не связаны с путем реакции, а определяются их начальным и конечным состояниями.

Скоростью химической реакции называют изменение концентрации реагирующих веществ или продуктов реакции (ΔC) в единицу времени: $v = \pm \frac{\Delta C}{\Delta t}$. Скорость реакции измеряется в моль/л·с, если она идет во всем объеме системы (гомогенная реакция) и в моль/м²·с, если реакция идет на границе раздела фаз (гетерогенная реакция). Средняя скорость реакции $v_{\text{ср}}$ в интервале времени от t_1 до t_2 определяется соотношением

$v_{\text{ср}} = \pm \frac{\Delta C}{\Delta t}$, где $\Delta C = C_2 - C_1$, $\Delta t = t_2 - t_1$; C_1 и C_2 – молярная (моль/л) концентрация любого участника реакции в моменты времени t_1 и t_2 соответственно.

Знак (-) перед дробью относится к изменению концентраций исходных веществ, $\Delta C < 0$; знак (+) - к изменению концентраций продуктов реакции, $\Delta C > 0$.

Мгновенная скорость – это скорость реакции в момент времени t . Она определяется производной от концентрации по времени $\vartheta_t = \pm \frac{dc}{dt}$ (моль/л·с; моль/л·час).

Скорость реакции $aA + bB \rightarrow cC + dD$ экспериментально можно определять либо по убыли концентраций исходных веществ, либо по увеличению концентраций продуктов реакции:

$$\vartheta_t = -\frac{dc(A)}{dt} = -\frac{dc(B)}{dt} = \frac{dc(C)}{dt} = \frac{dc(D)}{dt}. \quad (6.1)$$

Скорость реакции в значительной степени зависит от условий ее протекания. Как правило, она со временем уменьшается. Однако известны автокаталитические и цепные реакции, скорость которых во времени нарастает. Можно создать условия, при которых скорость реакции будет оставаться постоянной.

6.1. ВЛИЯНИЕ КОНЦЕНТРАЦИИ РЕАГЕНТОВ НА СКОРОСТЬ РЕАКЦИИ

Скорость реакции, протекающей при постоянном объеме, обычно пропорциональна произведению концентраций реагирующих веществ, взятых в степенях, равных их стехиометрическим коэффициентам.

Рассмотрим случай, когда молекула вещества A является неустойчивой и самопроизвольно распадается на вещества B и C ($A = B + C$).

Например: $\text{H}_2\text{CO}_3 = \text{H}_2\text{O} + \text{CO}_2$

Очевидно, что число молекул, распадающихся в единицу времени, будет пропорционально общему числу молекул A . Если объем реакционной смеси будет оставаться постоянным, то концентрация молекул A будет уменьшаться со скоростью, пропорциональной этой концентрации. Если обозначить исходную концентрацию вещества A как $[A]$, то скорость уменьшения концентрации будет $-d[A]/dt$. Таким образом для элементарной реакции можно записать

$$-d[A]/dt = k[A]. \quad (6.2)$$

Множитель k - называют «константа скорости» реакции первого порядка. Это скорость реакции, когда концентрация реагентов равна 1. Константа скорости определяется природой реагирующих веществ и не зависит от их концентрации. Помимо природы веществ, на величину константы оказывают влияние температура и присутствие катализатора. Размерность константы скорости с^{-1} . Так если $k = 0,001\text{с}^{-1}$, то это означает, что за одну секунду будет реагировать 1/1000 от исходного числа молекул.

Если химическая реакция происходит в результате столкновения и взаимодействия двух молекул A и B ($A + B = C$), то скорость такой реакции будет пропорциональна числу столкновений, которое, в свою очередь, пропорционально произведению концентраций реагирующих веществ A и B .

Учитывая сказанное, уравнение скорости реакции будет иметь вид

$$-d[A]/dt = -d[B]/dt = k[A][B],$$

так как каждая молекула вещества А реагирует с одной молекулой вещества В. В этом уравнении k - константа скорости реакции второго порядка.

В общем виде для реакции: $aA + bB = cC + dD$ уравнение скорости запишется в следующем виде:

$$v = k [A]^a [B]^b. \quad (6.3)$$

Это выражение носит название закона действующих масс и было сформулировано в XIX веке двумя норвежскими химиками Гульдбергом и Вааге:

«При постоянной температуре скорость элементарной химической реакции прямо пропорциональна произведению концентраций реагирующих веществ, взятых в степенях, равных их стехиометрическим коэффициентам».

Сумма стехиометрических коэффициентов $n = a + b$ называется «порядок реакции». Это справедливо только для элементарных (одностадийных) реакций, к которым применимо понятие «молекулярность». Оно характеризует число частиц, участвующих в элементарном акте. Различают моно-, би- и тримолекулярные реакции, в которых участвуют соответственно одна, две и три частицы.

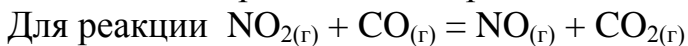


Столкновение четырех частиц одновременно является практически невероятным.

В случае сложных реакций совокупность элементарных стадий составляет механизм химической реакции. Стадия, имеющая наименьшую скорость, определяет скорость реакции в целом и называется «**лимитирующей стадией**» реакции.

Порядок реакции определяет характер зависимости скорости от концентрации. Истинный порядок реакции определяется по уравнению, описывающему скорость лимитирующей стадии процесса, полученному из эксперимента. Таким образом, общий (суммарный) кинетический порядок реакции - это сумма показателей степеней при концентрациях реагирующих веществ в уравнении лимитирующей стадии реакции, определенном экспериментально.

Рассмотрим более подробно такое понятие, как «механизм реакции».

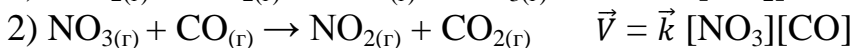
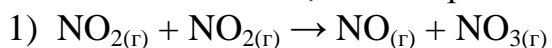


уравнение скорости $\vec{v} = \vec{k} [NO_2][CO]$.

Однако экспериментально установленное уравнение скорости этой реакции имеет другой вид: $\vec{v} = \vec{k} [NO_2]^2 [CO]^0$.

Поскольку порядок реакции не соответствует стехиометрическим коэффициентам ее полного уравнения, реакция не может протекать в одну стадию, которая включала бы столкновение между молекулами NO_2 и CO .

Установлено, что эта реакция протекает в две бимолекулярные стадии:



Каждая из этих стадий называется элементарной реакцией. На первой стадии происходит столкновение двух молекул NO_2 , в результате чего атом кислорода переходит от одной из молекул NO_2 к другой. Образовавшийся NO_3 затем быстро передает атом кислорода молекуле CO , в результате чего получается молекула CO_2 и молекула NO_2 .

Первая стадия является очень медленной и определяет скорость всей реакции («лимитирующая стадия»). Таким образом, данная реакция имеет второй порядок по $\text{NO}_{2(\text{г})}$ и нулевой порядок по $\text{CO}_{(\text{г})}$. Суммарный порядок полной реакции определяется молекулярностью лимитирующей стадии и равен 2.

Частица $\text{NO}_{3(\text{г})}$ является интермедиатом (промежуточной частицей) поскольку она не входит ни в число реагентов, ни в число продуктов, а лишь образуется в одной элементарной реакции и расходуется в следующей. В этой реакции показатели степени при концентрациях реагентов (два для диоксида азота и нуль для монооксида углерода) со стехиометрическими коэффициентами не совпадают. Они отражают молекулярность (и стехиометрию) лимитирующей стадии (1) и отсутствие влияния участников второй быстрой стадии на скорость реакции в целом.

6.2. ВЛИЯНИЕ ТЕМПЕРАТУРЫ НА СКОРОСТЬ РЕАКЦИИ

Вторым фактором, влияющим на скорость реакции (после концентрации реагентов), является температура.

Существует эмпирическое правило, по которому скорость большинства химических реакций возрастает примерно в 2-4 раза при повышении температуры на 10 градусов.

Эта зависимость была описана Вант-Гоффом и носит его имя

$$\frac{v_2}{v_1} = \gamma^{\frac{T_2 - T_1}{10}} . \quad (6.4)$$

Величина γ - называется температурным коэффициентом.

Однако это не всегда справедливо.

Для реакций, в которых участвуют очень большие молекулы, например, скорость реакции денатурации яичного альбумина (процесс, происходящий при варке яиц), при повышении температуры на 10 градусов возрастает приблизительно в 50 раз.

Если произвести расчеты ожидаемых скоростей реакций по молекулярно-кинетической теории, то окажется, что реальные скорости, как правило, во много раз ниже ожидаемых. По-видимому, не каждый акт столкновения молекул реагирующих веществ приводит к их химическому взаимодействию, т.е. не каждая молекула вещества способна при данных условиях вступить в химическое взаимодействие. Это можно объяснить тем, что часть молекул, не обладая достаточным запасом кинетической энергии, при столкновении упруго отталкиваются за счет межмолекулярных сил и в реакцию не вступают.

Поскольку концентрация веществ от температуры не зависит, то влияние T на скорость реакции определяется ее влиянием на константу скорости реакции.

Эта зависимость была установлена Аррениусом:

$$k = A_0 e^{-\frac{E_a}{RT}}. \quad (6.5)$$

В этом уравнении вероятностный множитель A_0 учитывает число соударений молекул, вероятность распада промежуточного состояния на исходные вещества и т.д. В первом приближении A_0 не зависит от температуры. E_a , кДж/моль - энергия активации реакции, R – газовая постоянная, T , К – температура.

Аррениус высказал гипотезу о том, что в химическую реакцию могут вступить только те частицы, запас энергии которых выше некоторого уровня, который необходим для преодоления сил отталкивания между молекулами. Таким образом, он ввел понятие **ЭНЕРГЕТИЧЕСКОГО БАРЬЕРА РЕАКЦИИ**. Все молекулы, энергия которых равна или выше энергетического барьера, находятся в особом состоянии, называемом **АКТИВИРОВАННЫМ КОМПЛЕКСОМ**. (рис.6.1).

$$\Delta H_{xp} = \vec{E}_a - \overleftarrow{E}_a, \quad (6.6)$$

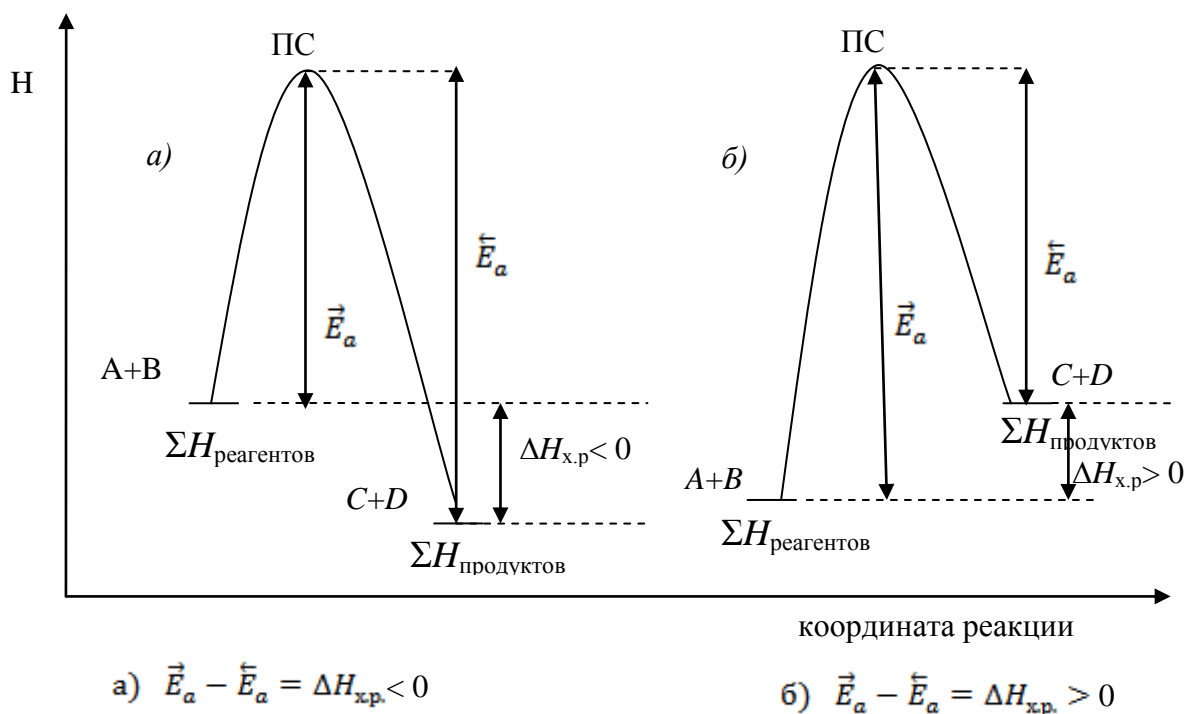


Рис. 6.1. Энергетические диаграммы:

а) экзотермической и б) эндотермической реакций общего вида $A + B = C + D$

H – энтальпия, \vec{E}_a – энергия активации прямой реакции, \overleftarrow{E}_a – энергия активации обратной реакции; ПС – переходное состояние (активированный комплекс).

Это состояние является переходным (ПС), и время его существования не превышает 10^{-14} с. В нем как бы уже нет исходных молекул, но еще и нет продуктов реакции. Разность между энергией переходного состояния и средней энергией молекул исходных веществ и является энергией активации данной реакции. Энергия системы в переходном состоянии является максимальной, поэтому частицы в этом состоянии крайне неустойчивы. Из них могут

образоваться как начальные вещества, так и конечные. Если средний уровень энергии молекул в конечном состоянии ниже, чем в исходном, то такая реакция идет с выделением тепла.

Из энергетических диаграмм видно, что тепловой эффект реакций может быть рассчитан как разность энергий активации прямой и обратной реакций.

Энергия активации E_a - один из основных параметров, характеризующих скорость химической реакции. Она определяется, прежде всего, природой реагирующих веществ. Чем выше E_a , тем ниже скорость реакции при прочих равных условиях. Энергия активации расходуется на ослабление химических связей в исходных реагирующих веществах и на преодоление отталкивательного взаимодействия между электронными оболочками реагирующих частиц. Чем больше энергия связи в исходных молекулах, тем выше энергия активации. Максимальными энергиями активации характеризуются реакции между молекулами с прочными ковалентными связями. Для реакций между ионами E_a достаточно мала, так как разноименно заряженные ионы обычно сильно притягиваются друг к другу и затрат энергии на преодоление сил отталкивания не требуется. Энергия активации всегда меньше энергии химических связей в исходных молекулах, и ее не достаточно для их разрыва. Энергия активации расходуется на образование активированного комплекса, а остаток необходимой энергии появляется при начале образования новых связей между наиболее активными частицами.

Понятие энергии активации имеет физический смысл лишь для элементарных реакций и сложных реакций с одной лимитирующей стадией.

Обычно считается, что реакции у которых $E_a > 150 \text{ кДж/моль}$, при стандартных условиях практически не идут. Таким образом, энергия активации и является тем кинетическим фактором, благодаря которому реакции вполне разрешенные с точки зрения химической термодинамики ($\Delta G_{\text{хр}} < 0$), на практике не идут. Для случая, когда $E_a = 0$ (безбарьерные реакции), константа скорости равна предэкспоненциальному множителю A_0 и является максимально возможной. Однако реальные скорости реакций и в этих условиях чаще всего ниже теоретически возможных. Это объясняется тем, что для химического взаимодействия молекулам необходим не только избыток энергии, равный E_a , но еще и определенная их взаимная ориентация. Влияние пространственной ориентации молекул на скорость реакции (или на константу скорости) может быть учтено с помощью СТЕРИЧЕСКОГО (вероятностного) фактора P , который характеризует долю молекул, реально вступающих в химическую реакцию от числа молекул, имеющих достаточную энергию для этого акта. Величина стерического коэффициента для различного типа молекул колеблется от 1 до 10^{-9} . Причем чем крупнее молекулы, тем сложнее им сориентироваться в пространстве для химического взаимодействия и тем меньше величина стерического коэффициента.

6.3. ВЛИЯНИЕ КАТАЛИЗАТОРА НА СКОРОСТЬ РЕАКЦИИ

В химии для ускорения реакций очень широко используются вещества, называемые КАТАЛИЗАТОРАМИ. Эти вещества, резко ускоряя реакцию, сами в ходе нее не расходуются.

Механизм действия катализаторов очень сложен и до конца не изучен, поэтому предсказать, какой катализатор для данной реакции является наилучшим, часто невозможно. Эту проблему обычно решают чисто эмпирическим путем. Однако в настоящее время накоплен большой фактический материал, позволяющий делать некоторые обобщения. Катализатор, вступая во взаимодействие с исходными веществами, образует новое промежуточное состояние, которое легко превращается в продукты реакции. При этом сам катализатор в акте химической реакции между молекулами выступает в качестве некоторой матрицы, облегчающей взаимодействие как за счет снижения энергии активации, так и за счет стерических (пространственных) эффектов

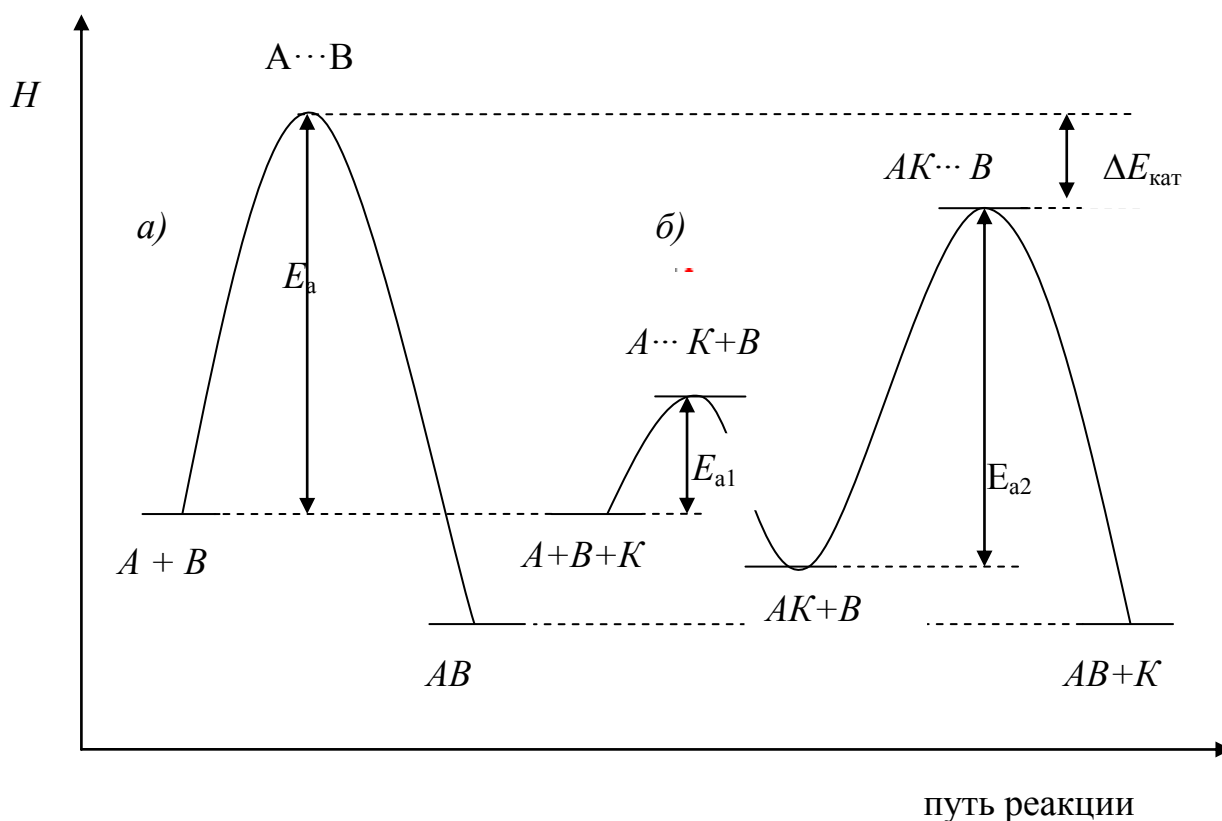


Рис.6.2. Энергетическая диаграмма реакции $A + B = AB$:

а) без катализатора и б) в присутствии катализатора

E_a – энергия активации некаталитической реакции; E_{a1} и E_{a2} – энергия активации каталитической реакции; AK – промежуточное реакционноспособное соединение катализатора с одним из реагентов; $A...K$, $AK...B$ – активированные комплексы каталитической реакции; $A...B$ – активированный комплекс некаталитической реакции; $\Delta E_{кат}$ – снижение энергии активации под влиянием катализатора.

Считают, что катализатор ускоряет гетерогенную реакцию благодаря тому, что за счет адсорбционного взаимодействия ослабляет химические связи у реагирующих молекул и удерживает их в положении благоприятном для образования новых связей. Причем каталитический эффект, как правило, наступает только в случае обратимой адсорбции, когда энергия адсорбционного взаимодействия не слишком велика.

При увеличении энергии адсорбции каталитический эффект снижается. Таким образом, катализатор направляет химическую реакцию по новому, более энергетически легкому, пути, изменяя ее механизм.

Присутствие в реакционной среде катализатора приводит к снижению энергетического барьера, т.е. облегчает как прямую, так и обратную реакции. Поэтому говорят, что катализаторы ускоряют наступление состояния химического равновесия.

Еще одним признаком каталитической реакции может служить то, что в его присутствии тепловой эффект химической реакции не изменяется. Это видно и из диаграммы.

Различают гомогенный и гетерогенный катализ. При гомогенном катализе катализатор находится в одной фазе с реагирующими веществами. Типичным примером гомогенного катализа являются биохимические реакции с участием ферментов, которые, являясь катализаторами, во много раз увеличивают скорости реакций расщепления жиров и белков в организме.

При гетерогенном катализе реакции протекают на поверхности катализатора, который образует самостоятельную фазу.

Катализаторы очень часто проявляют специфичность действия, т.е. способны проявлять себя только в определенных реакциях. Благодаря этому из одних и тех же исходных веществ можно получать различные продукты.

Из практики известно, что далеко не вся поверхность катализатора является активной. Процесс активированной адсорбции может протекать только на отдельных центрах. Поэтому чем больше их количество на единице поверхности катализатора, тем выше его активность. Активность катализатора тем выше, чем выше запас его свободной энергии, т.е. чем выше его термодинамическая неустойчивость. Она, в свою очередь, определяется степенью дисперсности катализатора, степенью несовершенства кристаллов, числом дефектов, наличием примесей и т.д.

В 1929 году Баландиным была предложена мультиплетная теория гетерогенного катализа, в основу которой положен принцип структурного и энергетического соответствия между катализатором и реагирующими веществами. Согласно этой теории в качестве активных центров выступают мультиплеты - совокупности поверхностных атомов, которые отвечают принципу структурного и энергетического соответствия реагирующим молекулам. Структурное соответствие обеспечивает избирательное действие катализатора. Вторым условием активности катализатора является энергетическое соответствие связей в реагирующих молекулах связям, которые они образуют с атомами катализатора.

Ввиду ограниченности числа активных центров на работу катализаторов сильное влияние оказывают всевозможные примеси, которые могут блокировать их. Такие примеси называют КАТАЛИТИЧЕСКИМИ ЯДАМИ. Некоторые из них могут необратимо отравить катализатор, воздействие других можно исправить. Вещества, усиливающие каталитическую активность, называются ПРОМОТОРЫ. При необходимости замедлить химическую реакцию часто используют вещества, называемые ИНГИБИТОРАМИ.

Механизм действия ингибиторов различен. Они могут связывать промежуточные частицы в химически неактивные соединения, могут блокировать активные центры реакционной поверхности за счет адсорбции, могут способствовать обрыву реакционных цепей в цепных реакциях и т.д. Примерами ингибиторов можно считать вещества, препятствующие коррозии металлов, - уротропин или тетраэтилсвинец, который добавляется в бензин и замедляет взрывную реакцию его горения.

6.4. СКОРОСТЬ ГЕТЕРОГЕННЫХ ХИМИЧЕСКИХ РЕАКЦИЙ

Реакции между веществами, находящимися в различном агрегатном состоянии, называются гетерогенными. Эти реакции протекают на границе раздела фаз.

Учитывая, что зоной реакции в этом случае является межфазная граница, скорость реакции будет зависеть не от общей концентрации жидкого или газообразного вещества, а от их концентрации на реакционной поверхности, например на поверхности твердого вещества.

Поэтому в выражении закона действующих масс в этом случае, используют не общую, а поверхностную концентрацию реагирующих частиц. Ее относят к единице поверхности и измеряют в моль/м². Таким образом, скорость гетерогенной химической реакции будет определяться изменением концентрации реагирующих веществ на единице поверхности в единицу времени и измеряться в моль/м²·с. Так как концентрация твердого реагента в процессе реакции не изменяется, то она в выражении для скорости реакции не учитывается.

Например, скорость реакции $\text{Si}_{(\text{ТВ})} + \text{O}_{2(\text{Г})} = \text{SiO}_{2(\text{ТВ})}$ будет рассчитываться по уравнению $v = k [\text{O}_2]$.

В гетерогенных процессах общая скорость реакции очень часто определяется скоростью доставки реагирующих веществ к реакционной поверхности или скоростью отвода продуктов реакции, т.е. скоростью диффузии. В таких реакциях для расчета скорости используют не поверхностную, а объемную концентрацию газообразных и жидких веществ. В этом случае скорость гетерогенной реакции становится функцией площади реакционной поверхности, так как чем больше поверхность, тем больше число столкновений реагирующих частиц, тем быстрее убывает концентрация газообразного вещества, значит и выше скорость реакции.

6.5. ХИМИЧЕСКОЕ РАВНОВЕСИЕ

Если в ходе химической реакции одно из реагирующих веществ расходуется полностью, то такая реакция называется необратимой. К разряду необратимых реакций с хорошей долей приближения можно отнести реакции, идущие с образованием газов, труднорастворимых и малодиссоциирующих веществ.

Возможность образования таких соединений может служить критерием того, возможна данная реакция или нет.

Однако большое число химических реакций визуально прекращается задолго до того, как исходные вещества израсходовались. В этом случае говорят, что реакция достигла состояния равновесия.

Рассмотрим процесс достижения этого состояния на примере реакции взаимного превращения двуокиси и четырехокиси азота. Двуокись азота - газ, имеющий темно-бурую окраску, при охлаждении подвергается димеризации, образуя новое вещество N_2O_4 , не имеющее окраски.

Если в стеклянный сосуд при высокой температуре и нормальном давлении поместить двуокись азота, запаять этот сосуд, а затем начать его охлаждать, то мы увидим, как окраска постепенно бледнеет, а затем выпадают бесцветные кристаллы.

Этот переход соответствует реакции $2NO_2 \rightarrow N_2O_4$. Повторное нагревание колбы приводит к окрашиванию газа $N_2O_4 \rightarrow 2NO_2$. Если зафиксировать температуру при стандартных условиях, то в колбе будет газ светло - бурой окраски, которая не будет изменяться сколь угодно долго. Таким образом, при комнатной температуре в сосуде присутствуют оба газа, находящиеся в равновесии.

Прямая реакция $2NO_2 \rightarrow N_2O_4$ является реакцией второго порядка, и ее скорость будет равна

$$v_1 = k_1 [NO_2]^2$$

Обратная реакция $N_2O_4 \rightarrow 2NO_2$ является реакцией первого порядка и ее скорость будет равна

$$v_2 = k_2 [N_2O_4]$$

При условии химического равновесия скорость прямой реакции равна скорости обратной, т.е. начиная с этого момента в системе устанавливаются некоторые концентрации обоих газов, которые в дальнейшем не изменяются.

$$k_1[NO_2]^2 = k_2[N_2O_4] \quad \text{или} \quad K = \frac{k_1}{k_2}.$$

Это уравнение определяет состояние химического равновесия данной реакции, а величина K - КОНСТАНТА ХИМИЧЕСКОГО РАВНОВЕСИЯ. Видно, что она равна отношению констант скоростей прямой и обратной реакций.

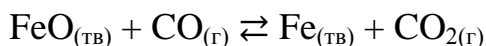
В общем случае для реакции $aA + bB + \dots \rightleftharpoons cC + dD + \dots$ константа химического равновесия равна отношению произведения равновесных концентраций продуктов реакции к произведению равновесных концентраций исходных веществ в степенях, равных их стехиометрическим коэффициентам.

$$K_c = \frac{[C]^c \cdot [D]^d \cdot \dots}{[A]^a \cdot [B]^b \cdot \dots} \quad (6.7)$$

Константа химического равновесия не зависит от механизма реакции и определяет глубину ее протекания до момента достижения равновесного состояния. Чем больше константа равновесия, тем больше степень превращения реагентов в продукты.

Константа химического равновесия так же, как и константы скоростей реакций, являются функциями только температуры и природы реагирующих веществ и не зависят от их концентрации.

Для гетерогенных процессов концентрация твердых веществ в выражение скорости реакции и константы химического равновесия не включается, так как реакция протекает на поверхности твердой фазы, концентрация которой остается во времени постоянной. Например, для реакции



выражение константы равновесия будет иметь вид:

$$K_c = \frac{[\text{CO}_2]}{[\text{CO}]}, \quad K_p = \frac{P_{\text{CO}_2}}{P_{\text{CO}}}.$$

Из термодинамики известно, что убыль свободной энергии химической реакции, идущей при $p, T = \text{const}$, не зависит от пути процесса и равна максимальной полезной работе реакции:

$$\Delta G = -A_{\text{max}}. \quad (6.8)$$

Чем отрицательнее $\Delta G_{\text{хр}}$, тем сильнее выражена принципиальная возможность данного процесса.

Рассмотрим химическую реакцию, протекающую обратимо при $p, T = \text{const}$ в газовой фазе $A + B = C + D$.

Для газов $A = vRT \ln \frac{P_2}{P_1}$, где P_2 и P_1 конечное и начальное давление в системе.

Тогда для нашего случая

$$-\Delta G = vRT \ln P_c \frac{P_c P_d}{P_a P_b}, \quad \text{где } \frac{P_c P_d}{P_a P_b} = K_p.$$

Из этих уравнений вытекает взаимосвязь между изменением свободной энергии Гиббса и константой химического равновесия:

$$\Delta G = -RT \ln K_p, \quad (6.9)$$

Это выражение лежит в основе термодинамических расчетов констант равновесия и, следовательно, равновесных выходов продуктов реакции.

Учитывая, что для газов $P_i = C_iRT$, константу равновесия можно выразить через молярные концентрации реагирующих веществ

$$K_c = \frac{[C][D]}{[A][B]}$$

Связь между K_p и K_c выражается уравнением

$$K_p = (RT)^{\Delta\nu} K_c, \quad (6.10)$$

где $\Delta\nu$ - изменение числа молей газообразных веществ в ходе реакции.

Из соотношения $\Delta G = -RT \ln K$ следует, что чем больше убыль свободной энергии Гиббса, тем больше константа равновесия. Зная изменение свободной энергии в химической реакции и рассчитав K по закону действующих масс, можно определить равновесные концентрации реагирующих веществ.

Соотношение между G и K является универсальным и применимо к любому типу равновесных процессов: диссоциации электролитов, равновесию жидкость - насыщенный пар, растворенное вещество – насыщенный раствор, позволяет рассчитывать константы равновесия окислительно-восстановительных реакций.

«ХИМИЧЕСКОЕ РАВНОВЕСИЕ - ЭТО УСТОЙЧИВОЕ СОСТОЯНИЕ, ПРИ КОТОРОМ РЕАКЦИИ В ПРЯМОМ И ОБРАТНОМ НАПРАВЛЕНИИ ИДУТ С РАВНЫМИ СКОРОСТЯМИ».

К состоянию равновесия можно подойти, взяв в качестве исходных веществ A и B , либо C и D , так как положение истинного равновесия не зависит от состава исходной смеси, то есть не зависит от того, с какой стороны к нему подходят.

Поскольку уравнение для константы химического равновесия выводится из условия равенства скоростей прямой и обратной реакций, то в это выражение входят не начальные, а равновесные концентрации веществ, не зависящие от времени. Равновесная концентрация вещества определяется как разность между исходной концентрацией вещества и тем количеством вещества, которое прореагировало к моменту равновесия.

6.5.1. Влияние внешних факторов на состояние равновесия

Состояние химического равновесия является устойчивым, если в нем система обладает минимальным запасом свободной энергии. Это состояние может продолжаться сколь угодно долго при заданных условиях, т.е. пока параметры, при которых оно сформировалось, остаются неизменными. При изменении условий равновесие нарушится и сместится в ту или другую сторону. Через некоторое время в системе установится новое состояние равновесия, отвечающее новым условиям и новым равновесным концентрациям веществ. Равновесие смещается потому, что изменение условий по-разному влияет на скорость прямой и обратной реакций. Если при изменении внешних условий скорость прямой реакции возросла больше, чем у обратной, то говорят, что равновесие сместилось вправо.

Оценить направление смещения равновесия можно либо при анализе уравнений, описывающих закономерности данной реакции, либо на основе анализа общих принципов, позволяющих оценить результаты изменения внешних условий на равновесные системы.

Одним из таких принципов является принцип Ле Шателье.

Если на систему, находящуюся в состоянии химического равновесия, оказать какое-либо внешнее воздействие, то равновесие сместится в сторону ускорения той реакции, которая приведет к уменьшению этого воздействия.

1. Изменение концентрации участников реакции. Изменение концентрации одного или нескольких реагентов в равновесной смеси приведет к смещению равновесия согласно уравнениям скорости для прямой и обратной реакций. Если увеличивается концентрация исходных веществ, то увеличивается скорость прямой реакции, тогда как скорость обратной остается неизменной. Это приведет к смещению равновесия вправо. Этот же эффект будет достигнут, если уменьшить концентрацию продуктов реакции, т.к. при этом скорость обратной реакции уменьшится, а скорость прямой останется постоянной. Увеличение концентрации продуктов реакции или уменьшение концентрации исходных веществ вызывает смещение равновесия влево, т.е. в сторону исходных веществ.

Согласно принципу Ле Шателье система в состоянии равновесия будет стремиться сохранить его. Увеличение концентрации исходных веществ сместит равновесие в сторону реакции, где они будут расходоваться вправо, а увеличение концентрации продуктов – влево. Также поведет себя система при уменьшении концентрации веществ. Снижение концентрации продуктов сместит равновесие в сторону реакции, где они будут восполняться, – вправо, а снижение концентрации исходных веществ – влево.

2. Влияние температуры. Из уравнения $\Delta G = -RT \ln K$ следует, что $\ln K_p = -\frac{\Delta G}{RT}$.

Учитывая, что $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$, получим $\ln K_p = -\frac{\Delta H}{RT} + \frac{\Delta S}{R}$.

Таким образом, константа химического равновесия при повышении температуры может как повышаться, так и понижаться. Например, для экзотермических реакций ($\Delta H_{\text{хр}} < 0$), с ростом температуры K_p уменьшается и равновесие сдвигается влево, а для эндотермических ($\Delta H_{\text{хр}} > 0$) K_p увеличивается и равновесие смещается вправо.

В соответствии с принципом Ле Шателье увеличение температуры сместит равновесие в сторону реакции, где тепло будет поглощаться (в сторону эндотермической реакции). При уменьшении температуры система будет стремиться восполнить потери тепла и равновесие сместится в сторону реакции, где тепло выделяется (в сторону экзотермической реакции).

Следует помнить, что при увеличении температуры скорость всех реакций повышается. Однако скорость эндотермических реакций будет возрастать сильнее, чем у экзотермических.

3. Влияние давления. Давление оказывает воздействие только на концентрацию газов. Чем выше давление, тем больше концентрация. Концентрация жидкостей и твердых веществ от давления не зависит. Таким образом, влияние изменения внешнего давления на состояние равновесия определяется так же, как и влияние концентрации реагентов. Однако учитываются только газообразные вещества.

Принцип Ле Шателье позволяет предсказать направление смещения равновесия следующим образом. Увеличение давления смещает равновесие в сторону реакции, идущей с уменьшением объема, т.е. туда, где образуется меньшее количество газообразных веществ и воздействие давления минимально.

4. Влияние катализаторов. Для обратимых реакций присутствие катализатора не изменяет состояния равновесия. При введении в реакционную среду катализатора потенциальный барьер (энергия активации) уменьшается как для прямой, так и для обратной реакций. Катализатор лишь ускоряет наступление состояния равновесия за счет увеличения скоростей прямой и обратной реакций

7. РАСТВОРЫ

Растворами называют гомогенные системы, состоящие из двух и более компонентов, состав которых можно изменять в определенных пределах без нарушения гомогенных свойств.

Если несколько веществ привести в соприкосновение, то можно получить либо механическую смесь, либо однородную смесь, либо химическое соединение. Процесс образования раствора является промежуточным между механическим смешением веществ и химической реакцией. Состав растворов в достаточно широком интервале концентраций, температур и давлений может изменяться непрерывно. Растворы не имеют постоянного состава, и к ним не применимы законы стехиометрии. Это роднит их с механическими смесями. С другой стороны, растворы являются однородными по составу системами и их образование сопровождается значительными объемными и тепловыми эффектами, что напоминает образование химических соединений.

Принято различать истинные и коллоидные растворы, а также грубодисперсные системы. В истинных растворах вещества присутствуют в виде частиц с размерами ионов и молекул 10^{-9} - 10^{-10} м. Коллоидные растворы (золи) имеют размер частиц 10^{-7} - 10^{-9} м. Следующие за ними грубодисперсные системы, имеющие размер частиц больше 10^{-7} см, являются неустойчивыми и без специальной стабилизации саморазрушаются, т.е. происходит расслоение системы на отдельные фазы.

Грубодисперсные системы подразделяют на СУСПЕНЗИИ - твердые частицы в жидкости и ЭМУЛЬСИИ - капли одной жидкости в другой. Типичной суспензией является система, полученная взбалтыванием глины в воде, а типичной эмульсией - молоко.

Примерами коллоидных систем являются водные растворы клея или желатина и АЭРОЗОЛИ - туман (капли жидкости в газе) и дым (твердые частицы в газе). Наиболее характерным отличием коллоидных растворов от истинных является то, что их более крупные частицы сильно рассеивают проходящий через них свет, чего не наблюдается у истинных растворов.

Истинные растворы подразделяют на газообразные (воздух), жидкие (морская вода) и твердые (сплавы).

В газообразном состоянии молекулы очень слабо взаимодействуют друг с другом. Поэтому при нормальном давлении газовые растворы можно считать механической смесью компонентов, однако размеры молекул газов позволяют отнести их к истинным растворам. При образовании газовых растворов объемные и тепловые эффекты не наблюдаются.

Твердые растворы - это системы с переменным составом, в которых частицы различных элементов располагаются в общей кристаллической решетке. Область существования твердых растворов обычно отличается достаточно узкими интервалами концентраций. Однако такие металлы, как медь и серебро, обладают практически полной взаимной растворимостью. Различают твердые растворы замещения и внедрения. В первых структурные единицы (атомы, ионы, молекулы) растворяющегося компонента замещают частицы растворителя в узлах

кристаллической решетки. Этот случай характерен для веществ, имеющих близкие размеры частиц и однотипные кристаллические решетки. Если же эти условия не соблюдаются, то могут образовываться твердые растворы внедрения. В этом случае происходит внедрение структурных единиц растворяемого компонента в междоузлия кристаллической решетки растворителя.

Жидкие растворы, как и все прочие, состоят из растворителя и растворенного вещества. Если растворяемое вещество – жидкость, то это деление условно. Обычно растворителем считают то вещество, которого в данной системе больше. Наиболее типичным и широко распространенным растворителем является вода.

7.1. ВОДА

Формула воды H_2O . Относительные весовые количества водорода и кислорода в этом веществе равны 2,016:16,000. В природной воде содержится примерно 99,73% таких молекул, остальное приходится на так называемую «тяжелую воду», где атомы водорода замещены на атомы дейтерия (изотоп водорода с массовым числом 2).

Вода - единственное в природе вещество, которое находится на земле одновременно в трех агрегатных состояниях – твердом, жидком и газообразном.

Вода – одно из наиболее распространенных в природе веществ. Ее запасы на земле оцениваются в $2,7 \div 2,9$ млрд·км³.

Таблица 7.1

Вода в природе

Содержание воды, млрд. км ³		
Атмосфера	Земная кора	Гидросфера
$(1,3 \div 1,5)10^{-5}$	1,3 ÷ 1,4	1,4 ÷ 1,5

Вода, содержащаяся в гидросфере, на 96% сосредоточена в мировом океане и только 4% - в виде рек, озер, ледников и подземных вод. Запасы пресной воды составляют не более 3%.

При нормальных условиях вода является очень слабым электролитом, т.е. присутствует в растворах в основном в виде молекул, а не ионов.

Концентрация ионов гидроксония (H_3O^+) и гидроксида (OH^-) в чистой воде при стандартных условиях равна 10^{-7} моль/л.

Вода обладает рядом очень специфических свойств, отличающих ее от любых других веществ. Так, большинство веществ при снижении температуры уменьшаются в объеме, при этом увеличивается их плотность. Вода имеет максимальную плотность при температуре $+3,98^{\circ}C$. При дальнейшем понижении температуры ее объем начинает возрастать, а плотность снижаться. Плотность воды в твердой фазе ниже, чем в жидкой, поэтому лед плавает. Температура замерзания и кипения воды значительно выше, чем можно было ожидать в сравнении с родственными ей соединениями. У воды необычно высокая диэлектрическая проницаемость, что делает ее одним из сильнейших растворителей.

Для большинства твердых веществ у каждой из частиц в среднем 12 ближайших соседей, в жидкостях - 10÷11. У воды каждая молекула окружена лишь четырьмя соседями, связанными с ней специфическими водородными связями, которые по энергии почти в 10 раз превышают электростатические силы. Водородные связи существуют как в твердом, так и в жидком состоянии. Поэтому даже в жидкой воде сохраняется квазистационарная кристаллическая решетка и молекулы имеют значительные ограничения в своей подвижности. Кипячение или другие сильные воздействия на воду разрушают эти «льдоподобные» структуры, что в значительной степени изменяет ее физико-химические свойства. Восстановление структуры и свойств воды требует нескольких дней. В настоящее время молекулярная структура воды до конца не выяснена.

7.2. ОБРАЗОВАНИЕ РАСТВОРОВ

В процессе растворения веществ изменяется как их структура, так и структура растворителя. Частицы вступают в новые типы взаимодействий, при этом изменяется состояние системы в целом. Процесс растворения сопровождается тепловыми и объемными эффектами. Например, при растворении 1л этилового спирта в 1л воды происходит выделение большего количества тепла, а объем образовавшегося раствора после охлаждения составляет 1,93л. Уменьшение объема связано с образованием водородных связей между молекулами спирта и воды и разрушением льдоподобных структур воды.

Физико-химический процесс взаимодействия молекул растворителя и молекул, ионов или атомов растворяемого вещества, в результате которого образуются сложные пространственные структуры, связанные воедино за счет различного рода взаимодействий, называется сольватацией (если растворитель вода, то гидратацией), а сами структуры сольватами (гидратами).

Тепловой эффект, наблюдаемый при растворении, следует рассматривать как результат ряда физических и химических явлений.

1. Разрушение химических и межмолекулярных связей в растворяющихся веществах. Этот процесс требует затрат энергии, которая поглощается системой из окружающей среды и, значит, изменение энтальпии процесса положительно $\Delta H_1 > 0$.

2. Физико-химическое взаимодействие растворяющегося вещества с молекулами растворителя с образованием сольватных структур. Этот процесс сопровождается выделением энергии в окружающую среду и, значит, энтальпия системы понижается, т.е. $\Delta H_2 < 0$.

3. Самопроизвольное перемешивание раствора, в результате которого концентрация сольватных структур по объему раствора выравнивается. Этот процесс требует небольших затрат энергии ($\Delta H_3 > 0$). Вклад этой составляющей в общий тепловой эффект незначителен.

Таким образом, суммарный тепловой эффект процесса растворения складывается из трех составляющих, причем основное значение имеют первые две.

$$\Delta H_{\text{ра-я}} = \Delta H_1 + \Delta H_2 + \Delta H_3.$$

В зависимости от соотношения этих трех величин суммарный тепловой эффект может быть как положительным, так и отрицательным.

При растворении в воде газов или жидкостей, у которых энергия химических связей между молекулами невелика, тепловой эффект, как правило, положителен.

В этом случае, в соответствии с принципом Ле Шателье, процессу растворения будет способствовать охлаждение системы, т.е. в холодной воде газы и жидкости растворяются лучше.

Для большинства кристаллических веществ энергия химической связи в кристаллах достаточно велика и для ее разрыва требуется значительная энергия. Поэтому растворение твердых веществ, как правило, сопровождается поглощением тепла и для интенсификации этого процесса требуется нагревание системы.

Процесс растворения является процессом самопроизвольным и протекает с убылью свободной энергии ($\Delta G < 0$).

Так же, как и любой физико-химический процесс, его можно охарактеризовать соотношением энтальпийного и энтропийного факторов или величиной изменения свободной энергии Гиббса. При растворении газов в жидкостях энтропия системы убывает ($\Delta S < 0$), а тепло выделяется ($\Delta H < 0$) - процесс идет за счет энтальпийного фактора. При растворении большинства твердых веществ ($\Delta S < 0$) наоборот, энтропия системы возрастает, а тепло поглощается ($\Delta H > 0$) - процесс идет за счет энтропийного фактора. Таким образом, состояние равновесия, в процессе растворения достигается при условии равенства энтальпийного и энтропийного факторов, когда свободная энергия системы не изменяется.

В процессе растворения растворы называются ненасыщенными. В момент, когда энтальпийный и энтропийный факторы выравниваются, наступает состояние равновесия и раствор становится насыщенным. В этом состоянии избыток растворимого вещества и раствор могут сосуществовать сколь угодно долго.

Если процесс растворения твердого вещества проводить при повышенной температуре до состояния насыщения, а затем медленно его начать охлаждать, то можно создать условия, при которых избыточное количество растворенного вещества в осадок выпадать не будет. Такой раствор называют пересыщенным. Система находится в состоянии неустойчивого равновесия и при малейшем воздействии разрушается.

Избыток растворенного вещества выпадает в осадок, а система переходит в состояние устойчивого равновесия. Существование пересыщенных растворов возможно потому, что процесс образования первичных кристаллических зародышей в объеме имеет незначительную энергию активации.

Концентрация вещества в насыщенном растворе характеризует его способность растворяться в данном растворителе. Эту концентрацию принято называть **РАСТВОРИМОСТЬЮ**.

Растворимость веществ колеблется в очень широких пределах. Так, например, в 100г воды может раствориться до 200г глюкозы или $1,3 \cdot 10^{-7}$ г иодида серебра.

Растворимость веществ в конкретном растворителе зависит от большого числа факторов и в большинстве случаев предсказана быть не может. Тем не менее, многие наблюдаемые факты объясняются с точки зрения теории химической связи. Прежде всего, это зависит от соотношения энергии связей между частицами в кристаллах и энергией сольватации этих частиц.

Между этими величинами должно быть определенное соответствие. Максимум растворимости достигается в том случае, когда молекулярное поле кристалла близко по величине молекулярному полю растворителя. Однако в ряде случаев это правило нарушается. Так, в случае химического взаимодействия растворителя и растворяемого вещества растворимость обычно резко возрастает.

Кроме температуры и давления, большое влияние на растворимость вещества оказывают примеси. Обычно они снижают растворимость. Это объясняют тем, что снижается количество свободных молекул растворителя.

Растворение веществ может протекать по различным механизмам, среди которых в качестве примера можно выделить наиболее характерные.

1. Растворение газов, химически не взаимодействующих с растворителем.

Например: растворение газообразного азота в воде.

Молекула N_2 переходит из газовой фазы в жидкую практически не изменяясь. Энергия на разрыв связей с другими молекулами не затрачивается. Гидратация молекул сопровождается небольшим выделением тепла, поэтому температура раствора незначительно повышается.

Растворимость азота при $0^{\circ}C$ составляет 23,54 мл на 1 л воды, и для ее увеличения раствор необходимо охлаждать.

2. Процесс растворения газообразного хлористого водорода в воде имеет гораздо более сложную картину. Молекулы HCl являются полярными за счет сдвига общей электронной плотности от атома водорода к атому хлора. В результате на атоме водорода наводится частичный заряд «+», а на атоме хлора частичный «-». Молекулы воды также полярны и являются диполями. Взаимодействие постоянных диполей HCl и H_2O приводит к разрыву молекулы HCl на два иона H^+ и Cl^- ($HCl \rightarrow H^+ + Cl^-$). Этот процесс носит название «электролитическая диссоциация». Разрыв ковалентной связи в молекуле хлористого водорода требует значительных затрат энергии. Образовавшиеся ионы водорода и хлора вступают во взаимодействие с молекулами воды и гидратируются, при этом энергия в виде тепла выделяется в окружающую среду. Дополнительно к этому процессу гидратация иона водорода сопровождается химической реакцией образования иона гидроксония $H^+ + H_2O = H_3O^+$. Образование ковалентной связи сопровождается выделением большого количества тепла.

В данном случае энергия, необходимая для разрыва связи $H-Cl$ (432 кДж/моль), компенсируется энергией, выделяющейся при образовании связи между протоном и молекулой воды в ионе гидроксония, а также энергией гидратации ионов гидроксония и ионов хлора. Процесс растворения хлористого водорода сопровождается значительным разогревом раствора, при этом растворимость хлористого водорода в воде аномально высокая.

3. В ряде случаев растворимое вещество уже в исходном виде состоит из ионов, например, ионные кристаллы NaCl построены из ионов Na^+ и Cl^- . При растворении кристалла происходит отрыв этих ионов от кристаллической решетки молекулами воды. Если сопоставить энергии кристаллической решетки и энергии сольватации, то окажется, что они примерно одинаковы, т.е. энергия сольватации катиона и аниона может скомпенсировать энергию, необходимую для разрыва связей в кристалле. Растворение кристаллических веществ, как правило, процесс эндотермический и для повышения растворимости раствор необходимо нагревать.

Исследование свойств растворов в зависимости от внешних условий и их концентрации позволило установить, что эти свойства в значительной степени отличаются от свойств чистого растворителя. Давление насыщенного пара над раствором всегда меньше, чем над чистым растворителем.

Температура кипения раствора всегда больше, а температура замерзания всегда меньше, чем у чистого растворителя (1 и 2 законы Рауля). Осмотическое давление в растворе возрастает по мере его концентрирования (Вант Гоффа). В этих законах изменение свойств находится в определенной зависимости от числа растворенных частиц вещества.

Законы Рауля и Вант Гоффа справедливы только для очень разбавленных растворов. По мере их концентрирования наблюдаются все большие отклонения. Это обусловлено различного рода взаимодействиями между частицами в растворе. Учесть все эти взаимодействия практически невозможно. Было предложено описывать свойства реальных растворов при помощи законов для идеальных, но заменить в них концентрацию вещества на его активность.

$$a = fC, \quad (7.1)$$

где f -коэффициент активности, который формально учитывает все виды взаимодействий между частицами в растворе, приводящие к отклонениям от идеальных растворов.

Коэффициент активности вычисляют на основании экспериментальных данных как частное от деления экспериментального значения какой-либо величины на ее теоретическое значение. f - величина безразмерная.

7.3. СПОСОБЫ ВЫРАЖЕНИЯ КОНЦЕНТРАЦИЙ РАСТВОРОВ

Количественной характеристикой состава растворов является концентрация. Под концентрацией понимают содержание растворенного вещества в определенной массе или в определенном объеме раствора или растворителя. Для выражения состава растворов чаще всего используются массовая доля растворенного вещества ($\omega, \%$), молярная (молярность, C_M), моляльная (моляльность, C_m), нормальная (нормальность, C_N) концентрации и титр (T).

Массовая доля (ω) представляет собой отношение массы (g) растворенного вещества ($m_{в-ва}$) к массе (g) всего раствора ($m_{р-ра}$):

$$\omega = \frac{m_{в-ва}}{m_{р-ра}}. \quad (7.2)$$

Это безразмерная величина, выражаемая в долях от единицы или в процентах: $\omega, \%$

$$= \frac{m_{\text{в-ва}}}{m_{\text{р-ля}}} 100\%.$$

Массовая доля численно равна числу граммов вещества, растворенного в 100г раствора. Например, 3% H_2O_2 означает, что в 100г раствора содержится 3г пероксида водорода (т.е. 100г раствора содержит 3г H_2O_2 и 97г H_2O).

Молярность (M или C_M)- число молей растворенного вещества в 1л раствора. Молярность рассчитывают по формуле

$$C_M = \frac{m_{\text{в-ва}}}{MV}, \text{ моль/л,} \quad (7.3)$$

где $m_{\text{в-ва}}$ – масса растворенного вещества (г), M – молярная масса растворенного вещества (г/моль), V - объем раствора (л).

Например, 0,1М H_2SO_4 (или $C_M = 0,1$ моль/л) – в 1 литре раствора содержится 0,1 моль H_2SO_4 . Учитывая, что $M_{\text{H}_2\text{SO}_4} = 98$ г/моль, 0,1М раствор соответствует концентрации 9,8г/л.

Моляльность (m или C_m) – число молей растворенного вещества в 1000г растворителя. Моляльность рассчитывают по формуле

$$C_m = \frac{m_{\text{в-ва}}}{Mm_{\text{р-ля}}} \text{ моль/кг,} \quad (7.4)$$

где $m_{\text{в-ва}}$ – масса растворенного вещества (г), M – молярная масса растворенного вещества (г/моль), $m_{\text{р-ля}}$ – масса растворителя (г).

Нормальность (n или C_n) – число эквивалентов растворенного вещества в 1л раствора. Эквивалентом вещества называется такое его количество, которое в обменных химических реакциях обменивает один моль ионов H^+ или в окислительно-восстановительных реакциях переносит один моль электронов.

Нормальность рассчитывают по формуле

$$C_n = \frac{m_{\text{в-ва}}}{M \frac{1}{z}} \text{ , моль/л ,} \quad (7.5)$$

где $m_{\text{в-ва}}$ – масса растворенного вещества (г), M – молярная масса растворенного вещества (г/моль), V - объем раствора (л), $\frac{1}{z} = f_{\text{экв}}$ – фактор эквивалентности, безразмерная величина.

Чаще всего для приготовления растворов используются кислоты, щелочи и соли. Для кислоты $z =$ числу ионов водорода в молекуле, для основания $z =$ числу гидроксильных групп, для соли $z =$ произведению числа атомов металла в молекуле (или ионов NH_4^+) на валентность металла в данном конкретном соединении (или на заряд иона).

Например, для $\text{H}_2\text{SO}_4 - z = 2$; $\text{H}_3\text{PO}_4 - z = 3$ $\text{NaOH} - z = 1$; $\text{Ca}(\text{OH})_2 - z = 2$
 $\text{AlCl}_3 - z = 3$; $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 - z = 2 \cdot 3 = 6$; $\text{NH}_4\text{Cl} - z = 1$.

Таким образом, 0,01н H_2SO_4 (или $C_{\text{н}} = 0,01$ моль/л) – в 1 литре раствора содержится 0,01 моль эквивалента H_2SO_4 .

Нормальная концентрация связана с молярной концентрацией соотношением

$$C_{\text{н}} = \frac{C_{\text{м}}}{f_{\text{ЭКВ}}} \quad (7.6)$$

Титр T – число граммов растворенного вещества в 1 мл раствора – рассчитывают по формуле

$$T = \frac{m_{\text{в-ва}}}{V_{\text{р-ра}}}, \text{ г/мл}, \quad (7.7)$$

где $m_{\text{в-ва}}$ – масса растворенного вещества (г), $V_{\text{р-ра}}$ – объем раствора (мл).

Молярная доля (N_i) – это отношение числа молей данного компонента i к сумме молей всех компонентов, содержащихся в растворе:

$$N_i = \frac{V_i}{\sum V} \quad (7.8)$$

7.4. РАСТВОРЫ ЭЛЕКТРОЛИТОВ

Понятие электролит восходит к середине XIX века и было введено М.Фарадеем для обозначения веществ, растворы которые проводят электрический ток (электролит – «разлагаемый ток»). Фарадей считал, что распад молекулярных веществ на заряженные частицы в растворе происходит лишь под действием внешнего электрического поля. Эти предположения оказались верны только для растворов очень слабых электролитов при громадной напряженности внешнего поля. Сильные электролиты распадаются на ионы в растворе без наложения электрических полей.

В настоящее время чаще используют обобщенное понятие электролитов. Это вещества или системы, обладающие ионным типом проводимости (проводники второго рода). Они бывают твердыми, жидкими и даже газообразными.

Свойства растворов, проводящих электрический ток, не подчиняются законам Рауля и Вант Гоффа. С целью формального учета этого отклонения Вант Гофф ввел в уравнение коэффициент, названный изотоническим коэффициентом i , причем для одного и того же раствора величина изотонического коэффициента одинакова и для законов Рауля.

Эти наблюдения позволили сделать вывод о том, что количество частиц в растворе, проводящем ток, существенно больше, чем можно было ожидать, учитывая лишь число молекул растворенного вещества, то есть число частиц в растворах электролитов и неэлектролитов одной и той же молярности существенно различается.

Различия в свойствах растворов, проводящих и не проводящих электрический ток, впервые были объяснены в рамках теории, получившей название «теория электролитической диссоциации».

7.4.1. ТЕОРИЯ ЭЛЕКТРОЛИТИЧЕСКОЙ ДИССОЦИИАЦИИ

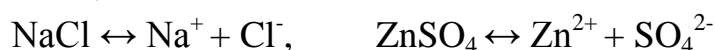
Эта теория была сформулирована в 1883-1887 годах шведским ученым С.Аррениусом. Дальнейшее развитие теория получила в трудах Оствальда, Вальдена, Писаржевского и др. Теория электролитической диссоциации базируется на трех постулатах:

1-й Постулат. Некоторые вещества, называемые электролиты, обладают способностью при растворении распадаться на противоположно заряженные частицы, называемые ионами.

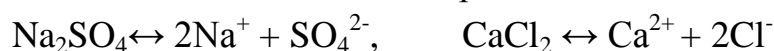
Процесс распада веществ на ионы под действием растворителя называется электролитической диссоциацией.

Электролиты - это проводники второго рода, т.е. в отличие от металлов, где переносчиками зарядов являются электроны, в растворе заряды переносятся ионами. Величина и знак заряда ионов, а также их число зависят от природы электролита. Различают три типа электролитов:

-Бинарные NaCl, ZnSO₄, HCl. Распадаются на два иона:



-Тернарные Na₂SO₄, CaCl₂. Распадаются на три иона:



-Квартернарные K₃PO₄, Al(NO₃)₃. Распадаются на четыре иона:



Второй и третий тип электролитов являются несимметричными.

Так как исходные молекулы являются электронейтральными, а заряды ионов образуются в процессе распада этих молекул за счет перехода электронов от катионов к анионам, то при написании реакций диссоциации необходимо соблюдать принцип электронейтральности. Суммарный заряд катионов должен равняться суммарному заряду анионов.

2-й Постулат. Электролиты при растворении распадаются на ионы не полностью, и поэтому только часть молекул присутствует в растворе в виде ионов.

Величина, характеризующая долю молекул, распавшихся на ионы в состоянии равновесия, называется степенью диссоциации (α).

$$\alpha = \frac{n}{N}, \quad (7.9)$$

где n – число распавшихся на ионы молекул, N - общее количество растворенных молекул.

Степень диссоциации зависит от температуры, типа растворителя, от природы электролита и его концентрации. Условно принимают, что если $\alpha > 30\%$, то электролит считается сильным, если $\alpha < 3\%$, то электролит слабый. Чем выше концентрация раствора, тем степень диссоциации меньше, так как при увеличении концентрации усиливается процесс ассоциации ионов в молекулы.

Второй количественной характеристикой электролита является табличная величина, называемая константа диссоциации K_d , которая является константой равновесия в процессе электролитической диссоциации.

$$A_n B_m = nA^{m+} + mB^{n-} \quad K_d = \frac{[A^{m+}]^n [B^{n-}]^m}{[A_n B_m]} . \quad (7.10)$$

Если электролит бинарный, то $AB \leftrightarrow A^+ + B^-$

$$K_d = \frac{[A^+][B^-]}{[AB]} . \quad (7.11)$$

Обозначим исходную концентрацию электролита как C (моль/л), а степень его диссоциации α . Тогда концентрация катионов и анионов будут равны $[A^+] = [B^-] = \alpha C$, а концентрация нераспавшейся части молекул $[AB] = (1-\alpha) \cdot C$. Подставим эти выражения в уравнение для константы диссоциации (11.7), получим

$$K_d = \frac{\alpha^2 C}{(1-\alpha)} . \quad (7.12)$$

Это уравнение было получено Оствальдом и выражает закон разведения. Константа диссоциации, в отличие от степени диссоциации, не зависит от концентрации и определяется природой электролита и температурой. Для очень слабых электролитов $\alpha \rightarrow 0$ и выражение (12.7) преобразуется в более простое:

$$K_d = \alpha^2 C . \quad (7.13)$$

Соотношение (13.7) справедливо только для слабых симметричных бинарных электролитов. В более сложных случаях это выражение усложняется.

3-й Постулат. Взаимодействие между ионами отсутствует, и растворы электролитов ведут себя подобно идеальным.

Этот постулат лежит в основе всех количественных соотношений теории. Именно этот постулат определил границы применимости теории для количественных расчетов. Уравнения могут быть использованы только для очень разбавленных растворов, в которых ион-ионное взаимодействие стремится к нулю.

Теория электролитической диссоциации позволила научно определить понятие кислоты и основания, буферной емкости, создать теорию индикаторов, объяснить процессы ступенчатой диссоциации, процесс гидролиза солей и т.п.

Наряду с достоинствами, теория электролитической диссоциации имеет ряд существенных недостатков. Она игнорирует взаимодействие ионов с диполями растворителя, т.е. ион-дипольное взаимодействие. А именно это взаимодействие и является причиной диссоциации электролита на ионы в растворе.

Теория Аррениуса не смогла ответить на вопрос о причинах электролитической диссоциации и процесса образования устойчивых ионных систем. Игнорирование процессов ион-ионного взаимодействия значительно ограничивает границы применимости теории. Ионы рассматриваются как частицы идеального газа и, следовательно, не учитывается обусловленное кулоновским

взаимодействием притяжение и отталкивание заряженных частиц. Пренебрежение ион-ионным взаимодействием приводит к нарушению количественных взаимосвязей в теории. Так, например, экспериментальная проверка уравнения константы диссоциации показывает, что она не остается постоянной, а изменяется с концентрацией электролита. Наиболее отчетливо это прослеживается для сильных электролитов. Игнорирование ион-ионного взаимодействия проявляется также и в том, что различные методы определения степени диссоциации электролитов приводят к различным результатам. В некоторых случаях для концентрированных растворов сильных электролитов получаются значения степени диссоциации больше единицы, что лишено физического смысла.

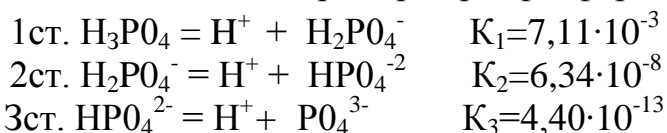
Более поздние работы были направлены в основном, на учет этих взаимодействий внутри растворов, что привело к созданию современных теорий растворов электролитов.

7.4.2. РАВНОВЕСНЫЕ ПРОЦЕССЫ В РАСТВОРАХ ЭЛЕКТРОЛИТОВ

1. ДИССОЦИАЦИЯ СЛОЖНЫХ ЭЛЕКТРОЛИТОВ.

Диссоциация сложных электролитов протекает ступенчато.

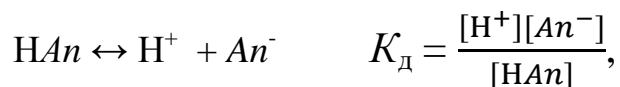
Рассмотрим это явление на примере ортофосфорной кислоты:



Происходит последовательный отрыв ионов водорода. Каждая из ступеней характеризуется своей константой диссоциации. Каждая последующая константа примерно на 5 порядков меньше предыдущей, что свидетельствует о возрастании затрудненности процесса. Видно, что наиболее легко происходит отрыв первого протона, затем отрицательный заряд кислотного остатка возрастает и ионы H^+ отрываются все тяжелее и тяжелее. Поэтому в разбавленных растворах фосфорной кислоты фосфат ионов (PO_4^{3-}) очень мало. Для многоосновных кислот в большинстве случаев процесс диссоциации ограничивается первой ступенью.

2. ДИССОЦИАЦИЯ КИСЛОТ И ОСНОВАНИЙ.

Теория Аррениуса позволила сформулировать первую теорию кислот и оснований. Согласно ей кислотой является соединение, диссоциирующее на ионы водорода и кислотного остатка:



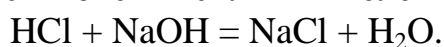
Основание - это соединение, диссоциирующее на катионы металла и анионы гидроксида



Количественной мерой силы кислот и оснований является константа их диссоциации. Чем больше константа, тем более сильным электролитом является вещество и, значит, тем сильнее кислота или основание.

В ряду кислот наиболее сильной будет та, которая при одинаковой молярности даст в раствор наибольшее число ионов водорода, т.е. чем больше степень диссоциации кислоты, тем она сильнее. То же можно сказать и в отношении оснований. Чем больше α , тем больше гидроксильных групп основание дает при диссоциации, тем оно сильнее. Таким образом, степень диссоциации также является мерой силы кислоты и оснований.

Взаимодействие между кислотой и основанием с образованием соли и воды называется реакцией нейтрализации. Экспериментально было определено, что тепловой эффект этой реакции в расчете на 1 моль воды не зависит от природы кислоты и основания. Этот факт до Аррениуса не имел объяснения, так как тепловой эффект для каждой реакции является ее абсолютной принадлежностью. Оказалось, что реакция нейтрализации по своей природе является реакцией образования только воды, а соль в молекулярном виде в растворе существовать не может, так как является очень сильным электролитом.



В данной реакции все вещества, кроме воды, являются сильными электролитами и в растворе существуют в виде ионов:



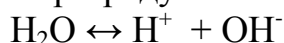
Из уравнения видно, что в реакцию вступили только ионы водорода и гидроксида:



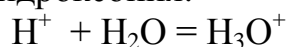
Тепловой эффект этой реакции составляет 57,3 кДж/моль и не зависит от природы кислоты и основания.

Теория кислот и оснований, сформулированная в рамках теории Аррениуса, имеет ряд существенных ограничений. Эти ограничения были устранены в рамках протолитической теории Бренстеда – Лоури (1923г.) и электронной теории кислот и оснований Льюиса (1924г.).

3. ДИССОЦИАЦИЯ ВОДЫ. Чистая вода обладает крайне незначительной электропроводностью и относится к разряду очень слабых электролитов



Образовавшиеся ионы являются гидратированными, причем ион водорода образует с молекулой воды ион гидроксония:



Константа диссоциации воды описывается уравнением

$$K_d = \frac{[\text{H}^+][\text{OH}^-]}{[\text{H}_2\text{O}]} = 1,8/10^{-16} \quad (7.14)$$

Учитывая, что степень диссоциации воды $\alpha \ll 1$, можно считать, что $[\text{H}_2\text{O}] \sim \text{const} = 55,56$ моль/л. Объединив две константы, получим новую:

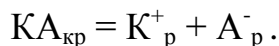
$$K_d \cdot [\text{H}_2\text{O}] = \text{const} = [\text{H}^+][\text{OH}^-] = K_w = 10^{-14}.$$

Константа K_w – называется ионным произведением воды и зависит только от температуры. С повышением температуры диссоциация молекул воды усиливается и K_w увеличивается (при 0°C $K_w = 10^{-14,9}$; при 60°C $K_w = 10^{-13}$).

4. РАВНОВЕСИЕ В РАСТВОРАХ ТРУДНО РАСТВОРИМЫХ ВЕЩЕСТВ.

Рассмотрим систему, состоящую из кристаллов малорастворимого вещества и его ионов в насыщенном растворе. Так как растворимость вещества очень мала, то и его концентрация в растворе также очень мала и, значит, степень диссоциации для них будет приближаться к единице. При установившемся равновесии в единицу времени в раствор будет переходить столько же ионов, сколько их будет выпадать в осадок.

Процесс растворения можно представить следующим образом



Обратная реакция является процессом кристаллизации вещества.

Для такой системы константа равновесия будет равна

$$K_{\text{д}} = \frac{[K^+][A^-]}{[KA_{\text{кр}}]}.$$

Так как концентрация вещества в твердой фазе $[KA_{\text{кр}}]$ величина постоянная, то ее можно объединить с константой диссоциации и получить новую константу.

Константа равновесия в системе осадок/насыщенный раствор носит название ПРОИЗВЕДЕНИЕ РАСТВОРИМОСТИ (ПР).

$$\text{ПР} = [K^+][A^-] \quad (7.16)$$

Если при диссоциации соли образуется более двух ионов, то концентрации ионов в уравнении берут в степенях, соответствующих их стехиометрическим коэффициентам.

$$K_n A_m = nK^{+m} + mA^{+n}, \quad (7.17)$$

$$\text{ПР} = [K^{+m}]^n [A^{+n}]^m. \quad (7.18)$$

Произведение растворимости является табличной величиной и зависит только от природы растворенного вещества и температуры.

Чем меньше величина ПР, тем меньше ионов переходит в раствор и тем меньше растворимость вещества.

Зная величину ПР, можно рассчитать растворимость вещества, т.е. его концентрацию в насыщенном растворе (S , моль/л)

$$S = \sqrt[n+m]{\frac{\text{ПР}}{n^n m^m}} \quad (7.19)$$

Где n и m стехиометрические коэффициенты в уравнении (7.17).

До тех пор, пока произведение концентраций ионов в растворе не превысит величину ПР данной соли, вещество в осадок выпадать не будет.

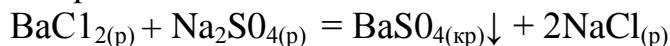
Соотношение (7.19) справедливо лишь для случая, когда в растворе существует только одно растворенное вещество.

Если там растворить дополнительно еще один электролит, содержащий хотя бы один одноименный ион, то равновесие сдвинется в сторону процесса кристаллизации (влево), что приведет к уменьшению концентрации раствора и позволит более полно выделить растворенное вещество из жидкой фазы в твердую.

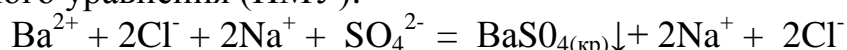
4. РЕАКЦИИ ИОННОГО ОБМЕНА.

Реакции обмена между ионами в растворе протекают без изменения их зарядов и имеют обычно большую скорость. Рассмотрим четыре типичных варианта таких реакций.

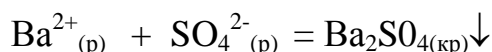
Реакции, идущие с образованием осадков. При смешении растворов хлорида бария и сульфата натрия, которые относятся к классу хорошо растворимых веществ, образуется кристаллический осадок сульфата бария. Молекулярное уравнение (МУ) этой реакции



Все представленные вещества являются сильными электролитами и в растворе в виде молекул существовать не могут. Запишем реакцию в виде ионно-молекулярного уравнения (ИМУ):

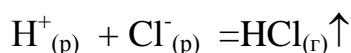
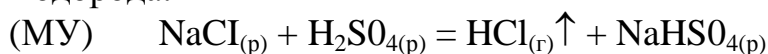


Сущность этого процесса выражает ионное уравнение



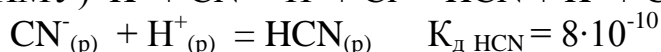
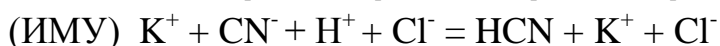
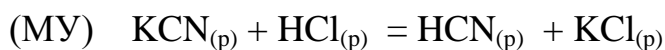
Так как BaSO_4 выпадает в осадок, который не участвует в обратной реакции растворения, то и равновесие данного процесса практически нацело смещено вправо и реакция идет до конца в открытой системе.

Реакции, идущие с образованием газов. Взаимодействие концентрированных растворов хлорида натрия и серной кислоты приводит к образованию газообразного хлористого водорода:



Равновесие данной реакции практически нацело смещено вправо, так как одним из продуктов реакции является летучее вещество, покидающее зону реакции (раствор).

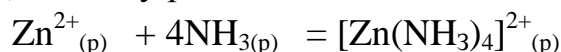
Реакции, идущие с образованием слабых электролитов. Причиной данных реакций является образование очень устойчивых молекул. Добавив к раствору цианида калия раствор соляной кислоты, мы получим цианистоводородную кислоту, которая является слабым электролитом и в растворе присутствует в основном в виде молекул.



Образование слабодиссоциирующих молекул HCN сдвигает равновесие вправо. Обобщая этот пример, можно сделать вывод о том, что сильные кислоты и основания «вытесняют» из растворов более слабые.

К этому же типу реакций относятся реакции нейтрализации между кислотами и основаниями, в результате которых образуется слабый электролит – вода.

Реакции, идущие с образованием комплексных ионов. Комплексные ионы относятся к разряду слабых электролитов, поэтому равновесие сильно смещено вправо.



Подводя итог сказанному, можно сделать вывод: если в результате обменной реакции могут образоваться труднорастворимые вещества, газы, слабодиссоциирующие вещества (слабые электролиты или комплексные ионы), то эти реакции идут практически необратимо в прямом направлении.

5. ГИДРОЛИЗ

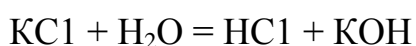
Гидролиз – это реакции обменного взаимодействия между частицами растворенного вещества и молекулами воды. Гидролизу подвергаются вещества разных классов (соли, углеводы, белки, жиры, эфиры и другие соединения). В результате гидролиза солей образуются слабые электролиты - кислоты и основания. Это происходит за счет смещения равновесия процесса электролитической диссоциации воды.

Гидролиз является результатом поляризационного взаимодействия ионов соли с их гидратными оболочками. Чем оно сильнее, тем интенсивнее протекает гидролиз. Сущность процесса гидролиза можно представить следующим образом. Катионы соли образуют с молекулами воды донорно-акцепторные связи, причем донором являются атомы кислорода в молекулах воды, имеющие по две неподеленные электронные пары, а акцепторами - катионы, имеющие свободные электронные орбитали. Чем больше заряд катиона и меньше его размер, тем сильнее его поляризующее воздействие на гидратную оболочку и тем вероятнее, что катион оторвет от молекулы воды ион OH^- . Анионы соли связаны со своей гидратной оболочкой водородными связями, причем чем больше заряд аниона и меньше его радиус, тем эти связи прочнее. В пределе анион может полностью оторвать протон от молекулы воды и образовать с ним ковалентную связь.

В общем случае реакция гидролиза является реакцией обратной реакции нейтрализации, поэтому возможность ее протекания определяется возможностью образования слабых электролитов, т.е. слабых кислот или слабых оснований.

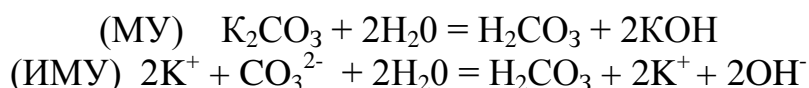
Возможны четыре варианта действия воды на соль.

1. Соль (KCl) образована сильным основанием и сильной кислотой:



В этом случае продуктами реакции являются сильные электролиты, которые в растворе в молекулярном виде существовать не могут. Равновесие полностью смещено влево, в сторону образования единственного слабого электролита, – воды. В этом случае реакция гидролиза не идет. Концентрация ионов водорода и ионов гидроксида не изменится, и среда останется нейтральной.

2. Соль (K_2CO_3) образована сильным основанием и слабой кислотой:

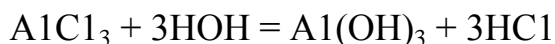


Среди продуктов реакции в растворе в виде молекул может существовать только угольная кислота ($K_d = 4,69 \cdot 10^{-11}$), поэтому гидролиз идет ступенчато по аниону.

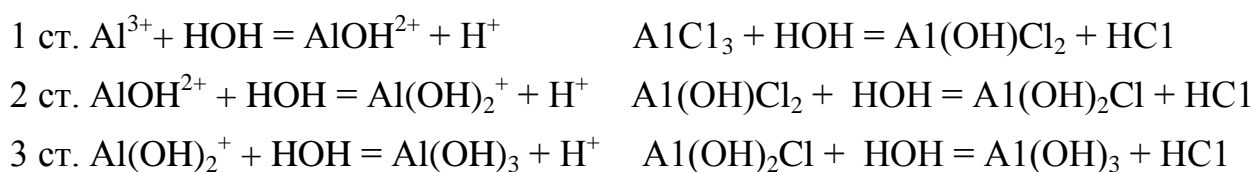


Появление в растворе избытка ионов OH^- создает в растворе щелочную среду ($\text{pH} > 7$). Чем слабее кислота, тем интенсивнее идет гидролиз.

3. Соль (AlCl_3) образована слабым основанием и сильной кислотой

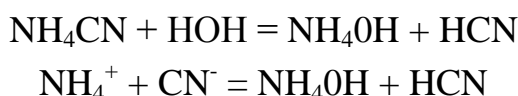


в этом случае гидролиз протекает по катиону, так как гидроксид алюминия является слабым электролитом ($K_d = 1,38 \cdot 10^{-9}$)



Образовавшиеся в результате гидролиза ионы водорода делают среду кислой ($\text{pH} < 7$). Чем слабее образующееся основание, тем полнее идет гидролиз.

4. Соль (NH_4CN) образована слабым основанием и слабой кислотой. В этом случае гидролиз идет и по катиону и по аниону:



Ионы H^+ и OH^- в суммарное уравнение гидролиза не входят, хотя среда может оказаться и кислой и щелочной. Это зависит от относительной силы образовавшихся кислоты и основания. В приведенном примере у NH_4OH $K_d = 1,79 \cdot 10^{-5}$, а у HCN $K_d = 7,9 \cdot 10^{-10}$. Это свидетельствует о том, что цианистоводородная кислота является более слабым электролитом и, значит, гидролиз по аниону будет протекать более интенсивно. Образующиеся при этом ионы OH^- будут иметь большую концентрацию, чем ионы H^+ . Раствор цианистого аммония имеет слабощелочную среду.

Гидролизом солей слабых многоосновных кислот по второй и третьей ступени обычно можно пренебречь.

Количественно процесс гидролиза характеризуется степенью гидролиза α_r и константой гидролиза K_r . Степень гидролиза - это отношение числа частиц, подвергшихся гидролизу, к их общему растворенному количеству.

$$\alpha_r = \frac{n_r}{N} \quad (7.20)$$

Степень гидролиза при нормальной температуре обычно величина очень маленькая. Для первого случая α_r стремится к 0. В случаях 2 и 3 α_r не превышает 1%. В четвертом случае она может достигать 3%.

Для реакции гидролиза $KA + H_2O = KOH + HA$ константа равновесия имеет следующий вид:

$$K_c = \frac{[KOH][HA]}{[KA][H_2O]}$$

Так как для разбавленных растворов концентрация воды $[H_2O]$ является величиной постоянной, то произведение K на $[H_2O]$ также *const* и называется константой гидролиза:

$$K_\Gamma = \frac{[KOH][HA]}{[KA]} \quad (7.21)$$

Для гидролиза по аниону (случай KCN) это уравнение примет вид

$$K_\Gamma = \frac{[OH^-][HA]}{[A^-]} \quad (7.22)$$

Учитывая, что $K_w = [H^+][OH^-]$, можно заменить $[OH^-]$ на $K_w/[H^+]$. Уравнение (7.22) примет вид

$$K_\Gamma = \frac{K_w[HA]}{[A^-]H^+} \quad (7.23)$$

Выражение $[HA]/[A^-]H^+ = 1/K_d^{кис}$ подставим в ур.7.23 и получим

$$K_\Gamma = \frac{K_w}{K_d(\text{кислоты})} \quad (7.24)$$

Аналогично для процесса гидролиза по катиону имеем

$$K_\Gamma = \frac{K_w}{K_d(\text{основания})} \quad (7.25)$$

Для процесса гидролиза по катиону и аниону

$$K_\Gamma = \frac{K_w}{K_d(\text{кислоты})K_d(\text{основания})} \quad (7.26)$$

Взаимосвязь степени и константы гидролиза аналогичны взаимосвязям для степени и константы диссоциации (з-н разведения Оствальда).

При нагревании степень гидролиза возрастает, так как константа диссоциации воды с ростом температуры возрастает сильнее, чем константы диссоциации кислот и оснований.

8. ОКИСЛИТЕЛЬНО – ВОССТАНОВИТЕЛЬНЫЕ РЕАКЦИИ

Одним из вариантов классификации химических реакций может быть подразделение их на две большие группы.

1. Реакции, в которых взаимодействие электронных оболочек у реагирующих частиц сводится к образованию общих молекулярных орбиталей с соответствующим количеством ковалентных связей.

2. Реакции, в которых столкновение частиц сопровождается переходом электронов от одного из реагентов к другому. Эти реакции получили название ОКИСЛИТЕЛЬНО – ВОССТАНОВИТЕЛЬНЫЕ. В отечественной литературе часто используется сокращение ОВР, а в иностранной REDOX от латинских восстановление-окисление.

Частица, отдающая свои электроны, называется ВОССТАНОВИТЕЛЬ (обозначим ее как ВОС), а частица, которая эти электроны присоединяет, – ОКИСЛИТЕЛЬ (обозначим ОК).

Окислительно-восстановительные реакции очень широко распространены в природе. К ним относятся реакции фотосинтеза у растений, дыхание живых организмов, процессы горения и коррозии металлов и многие другие.

8.1. СТЕПЕНЬ ОКИСЛЕНИЯ

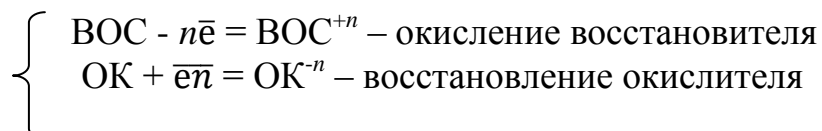
Для характеристики окислительно-восстановительной способности частиц очень важное значение имеет такое понятие, как степень окисления. Эта величина служит для характеристики состояния атома в молекуле или ионе. СТЕПЕНЬ ОКИСЛЕНИЯ – это заряд, который мог бы возникнуть у атома в молекуле или ионе, если бы все его связи с другими атомами оказались разорваны, а общие электронные пары ушли с более электроотрицательными элементами.

В отличие от реально существующих зарядов у ионов, степень окисления показывает лишь возможный заряд атома в молекуле. Она может быть отрицательной, положительной и нулевой. Например, степень окисления атомов в простых веществах равна «0» (H_2^0 , Cu^0 , S^0 , N_2^0). В химических соединениях атомы могут иметь постоянную степень окисления или переменную. У металлов I, II и III групп (главные подгруппы) в химических соединениях степень окисления постоянна и равна соответственно Me^{+1} , Me^{+2} и Me^{+3} (Li^+ , Ca^{+2} , Al^{+3}). У атома фтора всегда -1. У хлора в соединениях с металлами всегда -1. В подавляющем числе соединений кислород имеет степень окисления -2 (кроме пероксидов, где его степень окисления -1), а водород +1 (кроме гидридов металлов, где его степень окисления -1).

Алгебраическая сумма степеней окисления всех атомов в нейтральной молекуле равна нулю, а в ионе – заряду иона. Эта взаимосвязь позволяет рассчитывать степени окисления атомов в сложных соединениях.

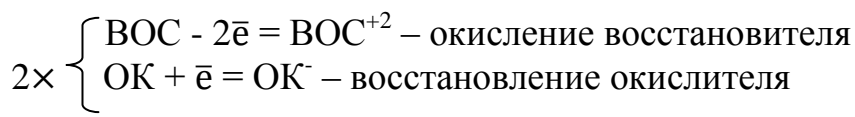
В молекуле серной кислоты H_2SO_4 атом водорода имеет степень окисления +1, а атом кислорода -2. Так как атомов водорода два, а атомов кислорода четыре, то мы имеем два «+» и восемь «-». До нейтральности не хватает шесть «+». Именно это число и является степенью окисления серы - $H_2^{+1}S^{+6}O_4^{-2}$. Молекула дихромата калия $K_2Cr_2O_7$ состоит из двух атомов калия, двух атомов хрома и семи атомов

кислорода. У калия степень окисления всегда +1, у кислорода -2. Значит, мы имеем два «+» и четырнадцать «-». Оставшиеся двенадцать «+» приходятся на два атома хрома, у каждого из которых степень окисления равна +6 ($K_2^{+1} Cr_2^{+6} O_7^{-2}$). Окислительно-восстановительная реакция является сопряженной и условно может быть разбита на две полуреакции – процесс окисления и процесс восстановления, хотя на самом деле передача электронов от восстановителя к окислителю происходит одновременно. В химии условный заряд электрона принят за «-1» и обозначается \bar{e} . Схемы полуреакций окисления и восстановления можно представить следующим образом:



$\text{ВОС} + \text{ОК} = \text{ВОС}^{+n} + \text{ОК}^{-n}$ – суммарная окислительно-восстановительная реакция, в которой отданные и принятые электроны при сложении сократились.

Очевидно, что число отданных и принятых электронов должно быть одинаковым. Если восстановитель отдает два электрона, а окислитель может принять только один, то число участвующих в реакции частиц окислителя должно быть удвоено.



$\text{ВОС} + 2\text{ОК} = \text{ВОС}^{+2} + 2\text{ОК}^{-}$ - суммарная окислительно-восстановительная реакция. Именно такая общая схема заложена в методах подбора стехиометрических коэффициентов в окислительно-восстановительных реакциях.

8.2. ТИПИЧНЫЕ ОКИСЛИТЕЛИ И ВОССТАНОВИТЕЛИ

Окислительно-восстановительная способность частиц зависит от энергии, с которой они притягивают к себе электроны. Энергия притяжения электронов зависит от многих составляющих. У нейтральных атомов – это величина положительного заряда атомного ядра и радиус атома, которые определяют электроотрицательность элемента. Чем больше заряд ядра и меньше радиус атома, тем энергия притяжения больше и, следовательно, выше электроотрицательность и окислительная способность атома. Наиболее сильными окислительными свойствами обладают:

А) элементы, расположенные в правом верхнем углу периодической системы – F, O, Cl, S. Соответственно и молекулы этих элементарных веществ – сильные окислители (F_2 , O_2 , Cl_2 , S);

Б) кислородсодержащие молекулы и ионы, в состав которых входят элементы в высших степенях окисления $KMn^{+7}O_4$ (MnO_4^-), $KCl^{+7}O_4$ (ClO_4^-), $K_2Cr_2^{+6}O_7$ ($Cr_2O_7^{-2}$), $H_2S^{+6}O_4$ (SO_4^{-2}), $HN^{+5}O_3$ (NO_3^-), $Pb^{+4}O_2$;

В) катионы металлов и водорода в высших степенях окисления Ag^+ , Cu^{+2} , H^+ . Эти частицы не могут повышать свои степени окисления и, следовательно, могут быть только окислителями.

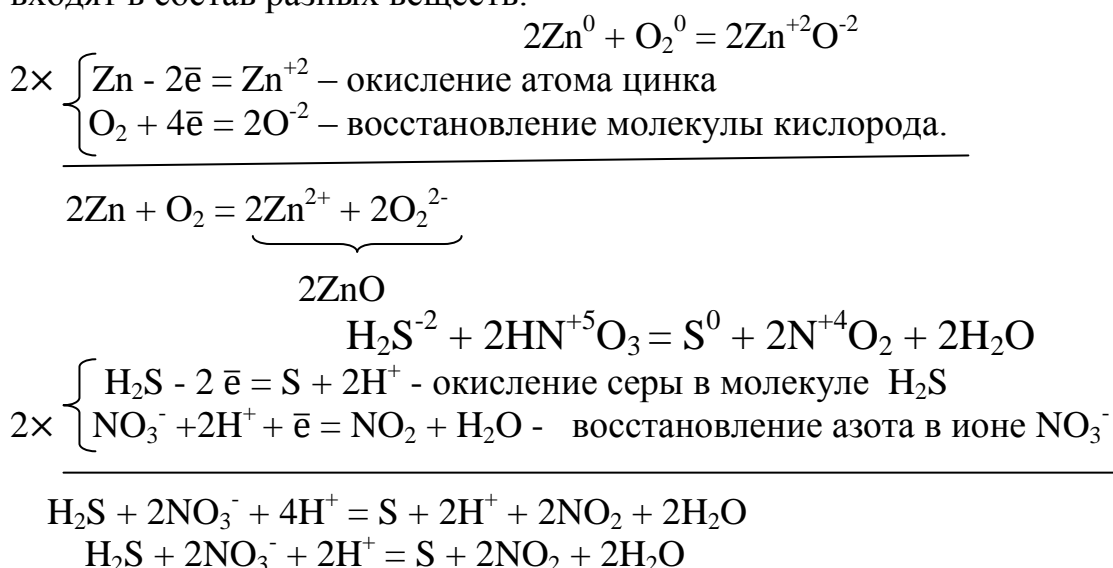
В качестве типичных восстановителей могут выступать атомы металлов, некоторые неметаллы (H_2 , B , C), сложные вещества, в состав которых входят атомы в низких степенях окисления ($\text{Fe}^{+2}\text{Cl}_2$, H_2S^{-2} , N^{-3}H_3 , $\text{Sn}^{+2}\text{Cl}_2$, C^{+2}O , N^{+2}O), некоторые органические вещества (альдегиды, спирты, глюкоза и др.).

Если в состав соединения входят атомы с промежуточными степенями окисления, то эти вещества могут проявлять как окислительные, так и восстановительные свойства. Все зависит от «партнера» по реакции.

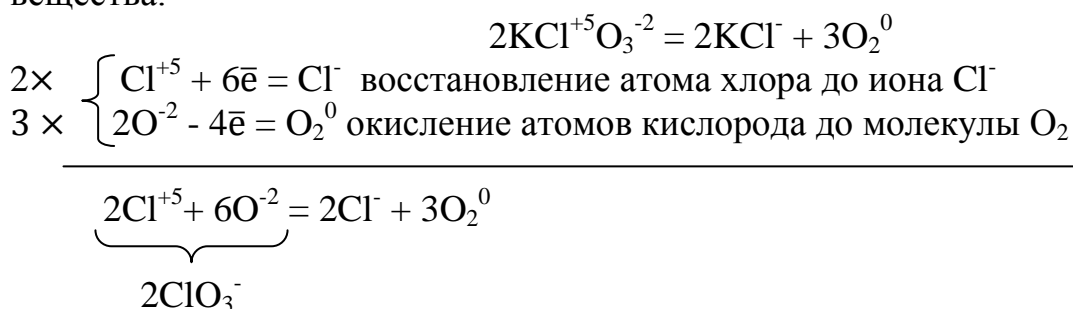
8.3. КЛАССИФИКАЦИЯ ОКИСЛИТЕЛЬНО-ВОССТАНОВИТЕЛЬНЫХ РЕАКЦИЙ

Основой для классификации ОВР служит местоположение окислителя и восстановителя.

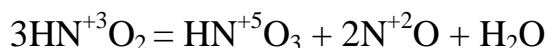
1. *Межатомные или межмолекулярные ОВР.* Окислитель и восстановитель входят в состав разных веществ.



2. *Внутримолекулярные ОВР.* Окислитель и восстановитель входят в состав одного вещества.



3. *Реакции диспропорционирования (дисмутации, самоокисления-самовосстановления).* Окислителем и восстановителем являются атомы одного и того же элемента, находящиеся в промежуточной степени окисления и входящие в состав одного вещества. Часть атомов повышает свою степень окисления, а другая часть ее понижает.



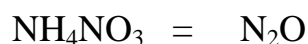
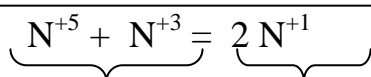
$$2 \times \begin{cases} \text{N}^{+3} + \bar{e} = \text{N}^{+2} \text{ восстановление} \\ \text{N}^{+3} - 2\bar{e} = \text{N}^{+5} \text{ окисление} \end{cases}$$



4. *Реакции конпрпропорционирования (конмутации).* Реакция относится к внутримолекулярному типу. В результате происходит выравнивание степеней окисления атомов одного элемента, входящих к состав одного вещества и имеющих разные степени окисления.



$$\begin{cases} \text{N}^{+5} + 4\bar{e} = \text{N}^{+1} \text{ восстановление} \\ \text{N}^{-3} - 4\bar{e} = \text{N}^{+1} \text{ окисление} \end{cases}$$



8.4. СОСТАВЛЕНИЕ УРАВНЕНИЙ ОКИСЛИТЕЛЬНО-ВОССТАНОВИТЕЛЬНЫХ РЕАКЦИЙ

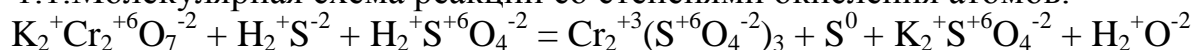
Для составления полного уравнения окислительно-восстановительной реакции необходимо знать свойства реагирующих веществ и на их основе определить продукты реакции. После этого надо подобрать стехиометрические коэффициенты реакции. Определение свойств веществ не входит в задачу данного пособия, поэтому будем считать, что молекулярная схема реакции известна.

Для подбора стехиометрических коэффициентов можно использовать несколько методов, из которых наиболее распространены два. Метод электронного баланса и метод электронно-ионных уравнений.

1. Метод электронного баланса является наиболее универсальным методом и применим для любых окислительно-восстановительных процессов, протекающих в любых системах (растворы, расплавы, газы). В основе метода лежит принцип сравнения степеней окисления атомов в исходных веществах и в продуктах реакции с последующим составлением схемы электронного баланса.

В качестве примера рассмотрим реакцию взаимодействия дихромата калия с сероводородом в кислой среде.

1.1. Молекулярная схема реакции со степенями окисления атомов.

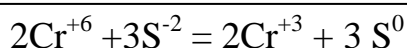
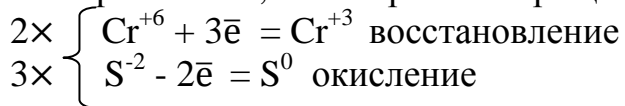


1.2. Определяют атомы, изменившие свои степени окисления, и составляют схему перехода электронов от восстановителя к окислителю.

$$\begin{cases} \text{Cr}^{+6} + 3\bar{e} = \text{Cr}^{+3} & (1) \\ \text{S}^{-2} - 2\bar{e} = \text{S}^0 & (2) \end{cases}$$

В данной реакции окислителем является атом хрома Cr^{+6} , а восстановителем атом серы S^{-2} .

Так как число электронов, отданных восстановителем и принятых окислителем, должно быть равно, оно уравнивается за счет изменения числа атомов, участвующих в данном электронном переходе. В приведенной схеме необходимо уравнение (1) умножить на 2, а уравнение (2) на 3, тогда будет принято и отдано по 6 электронов. После умножения уравнения складываются, как обычные алгебраические, а электроны сокращаются.



1.3. Полученные коэффициенты называют основными. Они переносятся в молекулярную схему реакции и ставятся перед соответствующими веществами.

Так как в молекулах дихромата калия и сульфата хрома содержится по два атома хрома, то двойки перед этими веществами опускаются.



1.4. Следующий этап заключается в подборе дополнительных коэффициентов, уравнивающих остальные вещества (за исключением H_2S и S). Среди исходных веществ был 1 моль атомов серы (H_2SO_4), а среди продуктов $3+1 = 4$ моль ($\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3$ и K_2SO_4). Значит, перед серной кислотой должен быть коэффициент 4.



Слева 14 моль атомов водорода, справа – 2. Перед водой должен быть коэффициент 7.



Проверка количества остальных атомов показывает, что все коэффициенты подобраны.

2. Метод электронно-ионных уравнений (метод полуреакций) применяется для подбора коэффициентов в уравнениях реакций, протекающих в растворах. Метод оперирует с реально существующими в растворах частицами и позволяет учитывать влияние среды раствора (его кислотности, pH) на процессы окисления и восстановления частиц. В качестве частиц среды в водных растворах могут принимать участие следующие частицы.

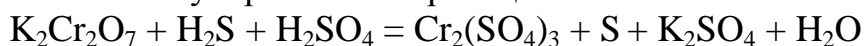
Таблица 8.1

Схема участия частиц среды в ОВР в зависимости от кислотности раствора

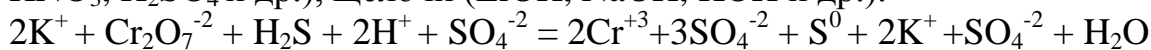
Кислотность (pH)	Исходные частицы	Продукты
Кислая среда (pH < 7)	H^+ и H_2O	H_2O и OH^-
Нейтральная среда (pH = 7)	H_2O	H^+ и (или) OH^-
Щелочная среда (pH > 7)	H_2O и OH^-	H_2O и OH^-

В качестве примера рассмотрим ту же реакцию.

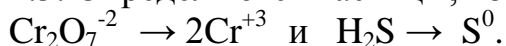
2.1. Молекулярная схема реакции.



2.2. Ионно–молекулярная схема реакции. Для ее составления необходимо все сильные электролиты представить в виде ионов, а слабые электролиты оставить в виде молекул. К сильным электролитам относятся все соли, часть кислот (HCl, HNO₃, H₂SO₄ и др.), щелочи (LiOH, NaOH, KOH и др.).

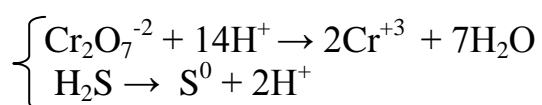


2.3. Определяются частицы, изменившие свой заряд или состав.

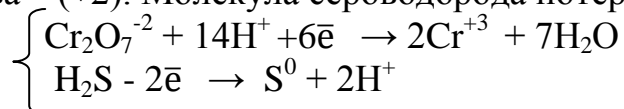


В данной реакции ионы водорода и молекулы воды выполняют роль среды, которая является кислотой.

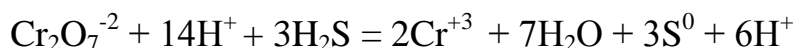
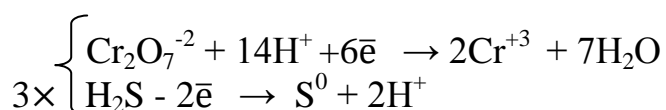
2.4. На основании этих превращений составляются полуреакции окисления и восстановления с участием частиц среды (см.табл.8.1). В первой реакции дихромат анион потерял 7 атомов кислорода, которые в кислой среде связываются ионами водорода и превращаются в воду. Во второй реакции молекула сероводорода потеряла 2 атома водорода.



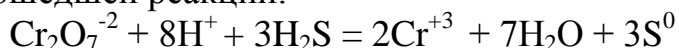
2.5. Полученные полуреакции необходимо уравнивать по зарядам. В первом уравнении слева суммарный заряд равен (+12), а справа – (+6), значит, дихромат ион присоединил 6 электронов и восстановился. Во втором уравнении слева (0), а справа – (+2). Молекула сероводорода потеряла 2 электрона и окислилась.



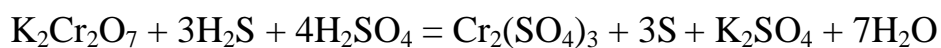
2.6. Для соблюдения электронного баланса второе уравнение необходимо умножить на 3, после чего просуммировать уравнения.



После сокращения подобных частиц в левой и правой частях уравнения получим суммарное ионно-молекулярное уравнение, которое отражает смысл произошедшей реакции.



Перенос полученных коэффициентов в молекулярную схему реакции позволяет получить ее полное уравнение.



Метод позволяет уравнивать не только атомы окислителя и восстановителя, но и атомы водорода и кислорода, что значительно упрощает подбор дополнительных коэффициентов.

Вопрос о принципиальной возможности или невозможности окислительно-восстановительных реакций решается так же, как и для всех других. Реакция термодинамически разрешена, если она протекает с уменьшением свободной энергии Гиббса, т.е. $\Delta G_{\text{хр}} < 0$. Однако этот вопрос для ОВР может быть решен и методом сравнения окислительно-восстановительных потенциалов сопряженных пар окислителя и восстановителя. Потенциал является мерой их окислительно-восстановительной способности. Подробно этот вопрос будет освещен в разделе «Основы электрохимических процессов».

9. ОСНОВЫ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИХ ПРОЦЕССОВ

Электрохимия - это раздел физической химии, в котором изучаются свойства и поведение систем с ионным типом проводимости, а также процессы и явления, происходящие на границе раздела фаз проводник первого рода (металл, полупроводник, диэлектрик) – проводник второго рода.

В данном пособии подробно будет рассмотрена межфазная граница металл – водный раствор электролита.

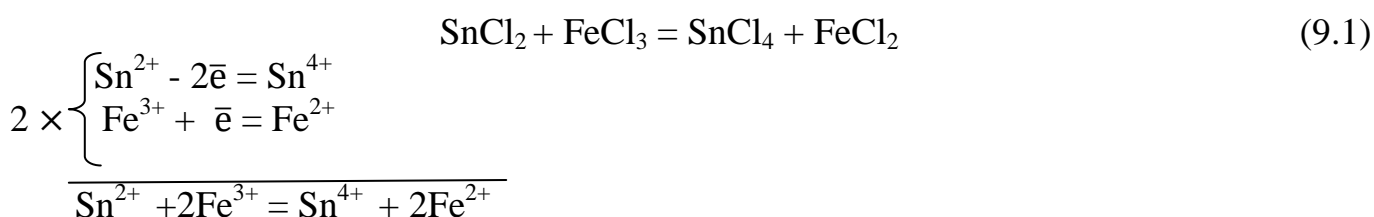
Энергетическое состояние частиц, образующих твердое вещество, неоднородно. Частицы, находящиеся в поверхностном слое, обладают большим запасом свободной энергии, чем объемные частицы. Это означает, что они более неустойчивы и более реакционноспособны. В случае контакта с другой фазой граница раздела выходит из состояния равновесия, и на ней начинают протекать процессы, приводящие к уменьшению свободной энергии и установлению нового состояния равновесия. Эти процессы связаны с неэквивалентным переходом заряженных частиц через межфазную границу в обоих направлениях.

Результатом этих переходов является возникновение равных по величине и противоположных по знаку зарядов на металле и со стороны раствора. Образовавшаяся структура получила название «двойной электрический слой» (ДЭС). В каждом конкретном случае механизм образования ДЭС и его структура носят индивидуальный характер. Простейшей моделью ДЭС является модель плоского конденсатора с утечкой. Последнее означает, что межфазная граница имеет некоторое сопротивление при прохождении через нее постоянного тока.

Скачок потенциала, возникающий в двойном электрическом слое, имеет одну важную особенность. Он реализуется между обкладками ДЭС, имеющими разное агрегатное состояние. Одна из них находится на поверхности металла, а другая в растворе электролита. Известно, что измерение электрической разности потенциалов между точками, лежащими в разных фазах, невозможно, так как перенос элементарного заряда из фазы в фазу сопровождается совершением не только электрической, но и химической работы. Этот вывод означает, что измерение или расчет абсолютного значения межфазного скачка потенциала не представляется возможным.

Самопроизвольные окислительно-восстановительные реакции могут быть реализованы различными способами. Условно можно говорить о химическом и электрохимическом «механизме» ОВР.

В качестве примера рассмотрим реакцию окисления ионов Sn^{2+} ионами железа Fe^{3+} в водном растворе солей.



В данном процессе ион Sn^{2+} передает электроны ионам железа Fe^{3+} при их непосредственном контакте в растворе. В результате ионы олова окисляются до Sn^{4+} , а ионы железа восстанавливаются до Fe^{2+} . Внутренняя энергия этой самопроизвольной ОВР в виде тепла рассеивается в окружающую среду. Данный вариант «механизма» ОВР назовем **химическим**.

Эта же реакция может быть осуществлена совершенно другим способом. Для этого необходимо собрать устройство, представленное на рис.9.1 и называемое гальванический элемент (ГЭ).

ГЭ состоит из двух полуэлементов, соединенных «солевым мостиком». Последний представляет собой стеклянную трубку, заполненную насыщенным раствором KCl . Первый полуэлемент заполнен солевым раствором, содержащим ионы Sn^{2+} и Sn^{4+} . В раствор, в качестве электрода, опущена платиновая пластина, материал которой не принимает непосредственного участия в формировании межфазного скачка потенциала. Потенциалопределяющими ионами являются ионы

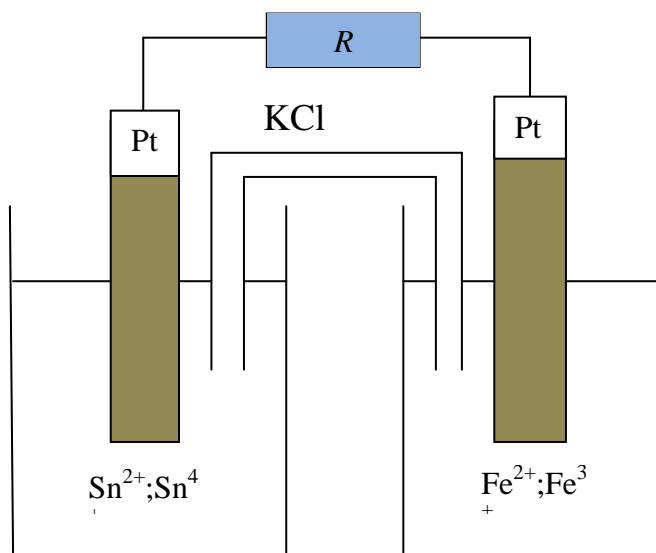


Рис. 9.1. Схема гальванического элемента

олова. Второй полуэлемент устроен аналогичным образом, но электролитом является раствор с ионами Fe^{2+} и Fe^{3+} . В результате на электродных пластинах возникают электрические потенциалы разной величины. При замыкании электродов через внешнее сопротивление R , по цепи начнут перемещаться свободные электроны, т.е. потечет электрический ток. Направление движения электронов по внешней цепи определено от электрода с более отрицательным потенциалом (в данном случае это полуэлемент с ионами олова) к электроду с более положительным потенциалом (полуэлемент с ионами железа). В результате в первом полуэлементе на межфазной границе начнет протекать реакция окисления $\text{Sn}^{2+} - 2\bar{e} = \text{Sn}^{4+}$. Оставшиеся на платине электроны по внешней цепи пойдут на электрод второго полуэлемента, где вступят в реакцию восстановления ионов железа: $\text{Fe}^{3+} + \bar{e} = \text{Fe}^{2+}$.

Таким образом, в гальваническом элементе начнет протекать реакция (1.9), но окислитель и восстановитель непосредственно друг с другом встречаться не будут. Обмен электронами между ними будет проходить через внешнюю цепь. В данном случае процессы окисления и восстановления пространственно разделены. Внутренняя энергия ОВР будет преобразовываться в энергию постоянного тока. Предложенный «механизм» реакции можно назвать **электрохимическим**.

Итак, еще раз необходимо подчеркнуть, что при химическом механизме передача электронов от восстановителя к окислителю происходит при их непосредственном контакте, а энергия реакции в виде тепла рассеивается в окружающую среду. При электрохимическом механизме обмен электронами между восстановителем и окислителем происходит через внешнюю электрическую цепь, а энергия реакции преобразуется в энергию постоянного электрического тока. Так как электролит и внешняя цепь обладают определенным электрическим сопротивлением, то это преобразование будет не полным, так как часть энергии тока будет расходоваться на разогрев проводников.

9.1. ИЗМЕРЕНИЕ СТАНДАРТНЫХ ЭЛЕКТРОДНЫХ ПОТЕНЦИАЛОВ

Как уже отмечалось выше, измерение абсолютного значения межфазного скачка потенциала невозможно. В электрохимии для решения этого вопроса используют следующий прием. Выбрана электродная система, потенциал которой условно принят за ноль. В качестве такой системы принят «стандартный водородный электрод» (СВЭ). Он представляет из себя полуэлемент, в котором скачок потенциала определяется равновесием между ионами и атомами водорода $H^+ + e^- = H^0$. При стандартных условиях, когда концентрация ионов водорода в электролите равна 1 моль/л, а давление газообразного водорода, подаваемого в полуэлемент равно 1 атмосфере, потенциал данной системы принят за ноль.

Для измерения электродных потенциалов других систем собирается гальванический элемент, состоящий из измеряемого полуэлемента, в котором концентрация потенциалопределяющих частиц 1 моль/л и стандартного водородного электрода. Разность потенциалов между данными полуэлементами определяет стандартную электродвижущую силу (ЭДС) гальванического элемента (ΔE^0), которая рассчитывается как разность потенциалов между полуэлементом, где идет реакция восстановления (катод), и полуэлементом, в котором протекает реакция окисления (анод). Электродвижущая сила гальванического элемента легко поддается измерению вольтметрами с высоким входным сопротивлением. Допустим, что катодом является система с неизвестным потенциалом, тогда $\Delta E^0 = E^0_{Kt} - E^0_{СВЭ}$. Учитывая, что $E^0_{СВЭ}$ принят за ноль, ЭДС данного гальванического элемента фактически будет равна стандартному электродному потенциалу неизвестной системы $\Delta E^0 = E^0_{Kt}$.

Описанным выше методом проведены измерения очень большого числа окислительно-восстановительных систем. Результаты этих измерений сведены в таблицы «стандартных электродных потенциалов».

9.2. НАПРАВЛЕНИЕ ОКИСЛИТЕЛЬНО-ВОССТАНОВИТЕЛЬНЫХ РЕАКЦИЙ

Направление самопроизвольного протекания ОВР определяется так же, как и у всех других реакций, – по знаку изменения свободной энергии Гиббса (ΔG_{xp}). Если в результате реакции свободная энергия системы убывает, то такая реакция термодинамически разрешена ($\Delta G_{\text{xp}} < 0$).

Для окислительно-восстановительных реакций существует взаимосвязь между изменением стандартной свободной энергии и электродвижущей силой

$$\Delta G^0_{\text{xp}} = -nF\Delta E^0. \quad (9.2)$$

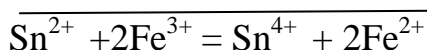
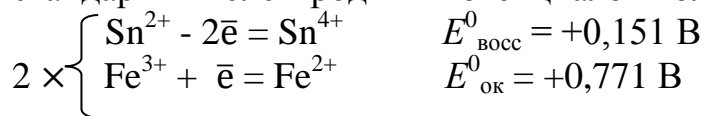
В этом уравнении n – число электронов, участвующих в ОВР, ΔE^0 – стандартная ЭДС окислительно-восстановительной системы, F – число Фарадея. По физическому смыслу F – это заряд 1 моль электронов.

$F = q_e N_a = 1,6 \cdot 10^{-19} \text{ Кл} \cdot 6,022 \cdot 10^{23} \text{ моль}^{-1} = 96352 \text{ Кл/моль} \approx 96500 \text{ Кл/моль} = 26,8 \text{ А} \cdot \text{час/моль}$. Эту величину часто называют одним фарадеем.

В уравнении 2.9 - n и F константы. Условие самопроизвольности реакции $\Delta G^0_{\text{xp}} < 0$ означает, что окислительно-восстановительная реакция термодинамически разрешена, если $\Delta E > 0$. В свою очередь ЭДС рассчитывается как разность потенциала окислителя и восстановителя $\Delta E = E_{\text{ок}} - E_{\text{восс}} > 0$.

Из этого соотношения следует, что ОВР будет протекать самопроизвольно в прямом направлении, если $E_{\text{ок}} > E_{\text{восс}}$.

В качестве примера вернемся к ур.1.9 и определим по таблице значения стандартных электродных потенциалов полуреакций.



В данном примере $\Delta E = E_{\text{ок}} - E_{\text{восс}} = +0,771 - (+0,151) = +0,65 \text{ В} > 0$, а $E_{\text{ок}} > E_{\text{восс}}$. Реакция 9.1 будет протекать в стандартных условиях самопроизвольно в прямом направлении.

Реальные ОВР начинают протекать самопроизвольно с заметной скоростью, если ЭДС системы превышает 0,4 В.

9.3. ВЛИЯНИЕ ВНЕШНИХ ФАКТОРОВ НА ВЕЛИЧИНУ ЭЛЕКТРОДНОГО ПОТЕНЦИАЛА

Очевидно, что величина межфазного скачка потенциала должна зависеть от очень большого числа факторов. В первую очередь это химическая природа электродного материала, температура, концентрация и природа потенциалопределяющих частиц в растворе.

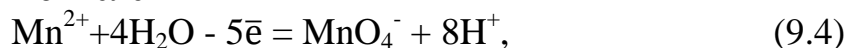
Данная взаимосвязь была установлена и носит название уравнения Нернста

$$E = E^0 + \frac{RT}{nF} \ln \frac{[ox]}{[red]}. \quad (9.3)$$

В этом уравнении E – электродный потенциал (В); E^0 – стандартный электродный потенциал (В); $R = 8,31 \frac{\text{Дж}}{\text{моль} \cdot \text{К}}$ универсальная газовая постоянная; T – температура (К); n – число электронов в полуреакции; F – число Фарадея; $[ox]$ – концентрация

окисленной формы потенциалопределяющих частиц (моль/л); $[red]$ – концентрация восстановленной формы потенциалопределяющих частиц (моль/л).

Например, для полуреакции окисления



в которой слева – восстановленная форма потенциалопределяющих частиц, а справа – окисленная форма, уравнение Нернста для стандартной температуры будет иметь следующий вид:

$$E = +1,507 + \frac{8,31 \cdot 298}{5 \cdot 96500} \ln \frac{[\text{MnO}_4^-][\text{H}^+]^8}{[\text{Mn}^{2+}][\text{H}_2\text{O}]^4}.$$

Введем несколько упрощений. При стандартной температуре 298К и переходе к десятичным логарифмам получим $\frac{2,303 \cdot 8,31 \cdot 298}{96500} = 0,059\text{В}$. Концентрация молекул воды в водных растворах может считаться величиной постоянной и в уравнение не включаться. В результате для стандартной температуры уравнение принимает следующий вид:

$$E = E^0 + \frac{0,059}{n} \lg \frac{[ox]}{[red]}, \quad (9.5)$$

$$E = +1,507 + \frac{0,059}{5} \lg \frac{[\text{MnO}_4^-][\text{H}^+]^8}{[\text{Mn}^{2+}]}.$$

Подлогарифмическое выражение является константой равновесия (K) для реакции (9.4) $K_c = \frac{[\text{MnO}_4^-][\text{H}^+]^8}{[\text{Mn}^{2+}]}$, поэтому уравнение (9.5) может быть представлено в следующем виде:

$$E = E^0 + \frac{0,059}{n} \lg K. \quad (9.6)$$

Если электродная система состоит из металлического электрода, опущенного в раствор, содержащий одноименные ионы $\text{Me}^0 - \bar{e} = \text{Me}^{+n}$, то уравнение Нернста при стандартной температуре приобретает следующий вид, учитывая, что $[\text{Me}^0]$ – величина постоянная:

$$E = E^0 + \frac{0,059}{n} \lg [\text{Me}^{+n}]. \quad (9.7)$$

Взаимосвязь между константой равновесия и величиной ЭДС может быть получена из ур.2.9 и ур.9.6.

$$\Delta G = -RT \ln K \quad \text{и} \quad \Delta G = -nF\Delta E.$$

Приравнивая правые части, получим

$$RT \ln Kp = nF\Delta E,$$

откуда

$$\ln K = \frac{nF\Delta E}{RT}.$$

Для стандартной температуры и десятичных логарифмов

$$\lg K = \frac{n(E_{\text{ок}} - E_{\text{восс}})}{0,059}. \quad (9.8)$$

9.4. ЗАКОНЫ ФАРАДЕЯ

Использование электрохимических систем в технике возможно в двух вариантах.

1. Преобразование внутренней энергии самопроизвольных окислительно-восстановительных реакций в энергию постоянного тока. Это преобразование осуществляется в устройствах, называемых «химические источники тока».
2. Получение веществ за счет проведения несамопроизвольных ОВР под действием постоянного электрического тока. Эти процессы получили название «электролиз».

В обоих случаях существует взаимосвязь между массой реагирующих или образующихся на электродах веществ и количеством протекшего электричества. Эта взаимосвязь была установлена и носит название законов Фарадея.

1-й закон Фарадея: масса вещества, прореагировавшего или образовавшегося на электроде, пропорциональна количеству прошедшего через электролит электричества.

$$M \sim Q,$$

где m (г) – масса вещества; Q (Кл) – количество электричества.

Для перехода к уравнению вводится коэффициент пропорциональности q

$$M = qQ. \quad (9.9)$$

Количество электричества Q определяется как произведение силы тока I (А) на время t (с).

$$m = q I t. \quad (9.10)$$

2-й закон Фарадея: Теоретическая масса вещества, прореагировавшего или образовавшегося на электроде, при прохождении через него 1-го фарадея (F) электричества называется электрохимическим эквивалентом q .

$$q = \frac{M}{nF} \quad (9.11)$$

где M (г/моль)- молярная масса вещества; n – число электронов в полуреакции; F (Кл/моль)- число Фарадея.

Объединяя аналитические выражения 1-го и 2-го законов получим

$$m = \frac{M}{nF} I t B_T. \quad (9.12)$$

В этом уравнении величина B_T называется «выход по току» и показывает долю тока, пошедшего на данную реакцию, если она протекала на электроде не одна. Определяется экспериментально, как отношение практически полученной массы вещества к ее теоретическому значению

$$B_T = \frac{m_{\text{практ.}}}{m_{\text{теор.}}} \cdot 100\% . \quad (9.13)$$

Если необходимо рассчитать объем образовавшегося в электродной реакции газа, то ур.9.12 может быть преобразовано

$$V = \frac{V_m}{nF} I t B_T, \quad (9.14)$$

где V_m (л/моль) – молярный объем – 22,4 л/моль.

9.5. ЭЛЕМЕНТЫ ТЕХНИЧЕСКОЙ ЭЛЕКТРОХИМИИ

Химические источники тока

Химические источники тока подразделяются на первичные (не перезаряжаемые) и вторичные (перезаряжаемые). К первичным относятся гальванические элементы (ГЭ) и топливные элементы (ТЭ). Ко вторичным – аккумуляторы. Первичные источники тока - это устройства, в которых внутренняя энергия самопроизвольных необратимых окислительно-восстановительных реакций преобразуется в энергию электрического тока. В аккумуляторах используемые самопроизвольные ОВР имеют высокую степень обратимости. Рассмотрим их подробнее.

ГАЛЬВАНИЧЕСКИЕ ЭЛЕМЕНТЫ

Согласно уравнению Нернста (ур.9.3) электродный потенциал можно существенно изменять либо за счет смены электродной реакции (E^0), либо за счет изменения концентрации потенциалопределяющих частиц ($\ln \frac{[ox]}{[red]}$). В реальных устройствах с целью повышения ЭДС используют оба приема.

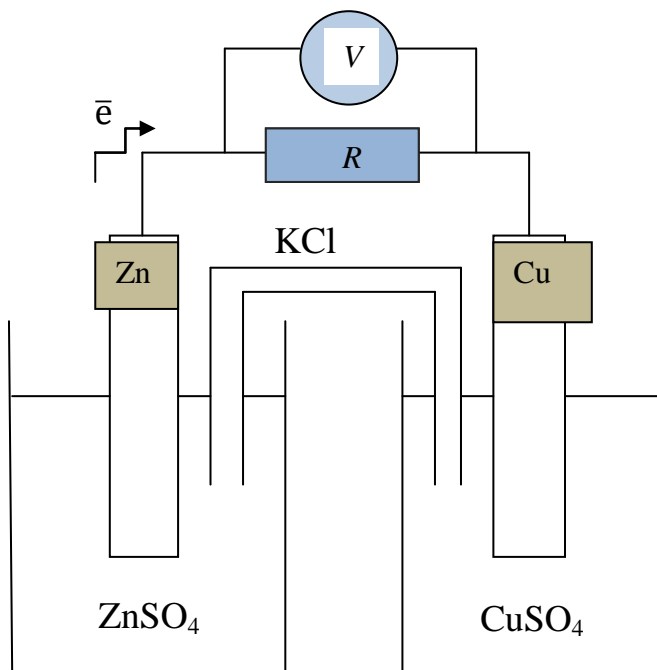


Рис.9.2. Медно-цинковый гальванический элемент

Схема данного элемента может быть представлена в следующем виде:



Каждая из вертикальных черт обозначает границу раздела

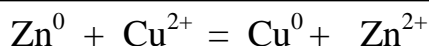
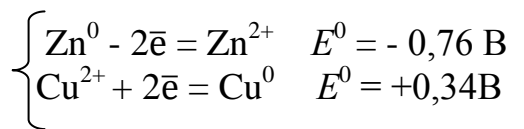
/ - металл-раствор, // - раствор-раствор.

На рис. 9.2 представлена схема стандартного медно-цинкового гальванического элемента (элемент Даниэля – Якоби).

Устройство состоит из двух полуэлементов: 1. Цинковая пластина опущена в 1М раствор $ZnSO_4$; 2. Медная пластина – в 1М раствор $CuSO_4$. В первом полуэлементе формируется скачок потенциала за счет равновесия между атомами

цинка в металле и ионами цинка в растворе $Zn^0 - 2\bar{e} = Zn^{2+}$. Во втором - за счет реакции $Cu^0 - 2\bar{e} = Cu^{2+}$.

Так как потенциал первой реакции значительно отрицательнее, чем у второй, то на цинковом электроде пойдет процесс окисления (анод), а на медном – процесс восстановления (катод). Избыток образовавшихся электронов по внешней цепи с цинкового электрода пойдет на медный электрод.



$Zn + CuSO_4 = ZnSO_4 + Cu$ - токообразующая реакция.

$\Delta E^0 = E^0_{ок} - E^0_{вос} = +0,34 - (-0,76) = +1,10 \text{ В}$ – стандартная ЭДС.

Для повышения ЭДС можно изменить концентрацию потенциалопределяющих ионов. Увеличим концентрацию раствора $CuSO_4$ до 2 моль/л, а концентрацию раствора $ZnSO_4$ снизим до 10^{-2} моль/л. Расчет изменившихся потенциалов проведем по уравнению Нернста.

$$E_{Cu} = E^0_{Cu} + \frac{0,059}{2} \lg [Cu^{2+}] = +0,34 + 0,0295 \lg 2 = +0,35 \text{ В}$$

$$E_{Zn} = E^0_{Zn} + \frac{0,059}{2} \lg [Zn^{2+}] = -0,76 + 0,0295 \lg 10^{-2} = -0,82 \text{ В}$$

$$\Delta E = E_{Cu} - E_{Zn} = +0,35 - (-0,82) = +1,17 \text{ В. ЭДС увеличилась на } 70 \text{ мВ.}$$

Промышленность выпускает огромное количество разнотипных ГЭ, которые являются одноразовыми устройствами и после завершения работы подлежат утилизации. Они имеют разные сферы применения, отличаются конструкцией, составом электролитов, габаритами и др. В большинстве выпускаемых гальванических элементов используется только один электролит, который включает в себя специальные загустители. ГЭ подразделяются на цилиндрические и дисковые.

ТОПЛИВНЫЕ ЭЛЕМЕНТЫ

В отличие от гальванических элементов, в которые реагенты реакции закладываются при изготовлении, топливные элементы представляют из себя электродные блоки, разделенные электролитными и реагентными камерами, в которые необходимые для реакции вещества подаются по мере необходимости, а продукты реакции отводятся. При необходимости отключить элемент подача реагентов прекращается. Теоретически такая система может работать бесконечно, однако на практике это не совсем так.

В качестве окислителя в большинстве ТЭ используется либо чистый кислород, либо кислород из воздуха. Набор восстановителей (топлива) более широк. Газообразный водород, гидразин, метанол, оксид углерода, углеводороды и др. Наиболее разработанными конструкциями являются водород – кислородные ТЭ. В зависимости от рабочей температуры различают низкотемпературные (до

100⁰С), среднетемпературные (до 300⁰С) и высокотемпературные (свыше 500⁰С) топливные элементы.

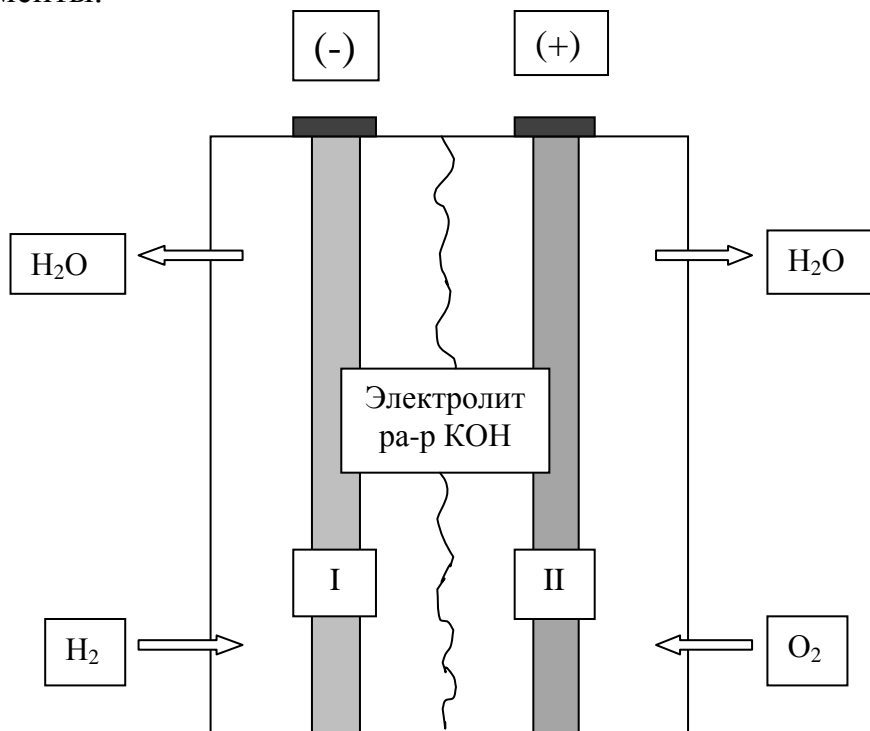
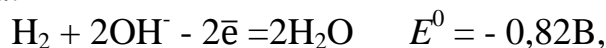


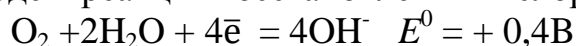
Рис. 9.3. Схема водород-кислородного топливного элемента

Устройство состоит из трех камер, разделенных водородным (I) и кислородным электродами (II). Между электродами расположена камера для электролита (~25% раствор KOH) с разделительной мембраной (сепаратор). Электроды представляют из себя пористые блоки спеченного высокодисперсного карбонильного никеля. В кислородном электроде имеется добавка скелетного серебра. Давление подаваемых в ТЭ водорода и кислорода подбирается таким образом, чтобы уравновесить капиллярное давление электролита, проникающего в тело электродов. Внутри электродных блоков создается трехфазная реакционная система ТВ/ГАЗ/Ж. Электроды, кроме роли токоотводов выполняют роль катализаторов, для протекающих реакций, снижая их энергию активации.

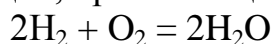
В процессе работы в водородном электроде идет реакция окисления газообразного водорода:



а в кислородном электроде – реакция восстановления кислорода



Суммарная токообразующая реакция, протекающая в ТЭ



Стандартная ЭДС ТЭ $\Delta E = E_{\text{O}_2} - E_{\text{H}_2} = +0,4 - (-0,82) = +1,23\text{В}$.

Образующиеся в результате реакции пары воды отводятся из ТЭ. При необходимости отключения устройства подача водорода и кислорода в ТЭ прекращается.

Топливные элементы являются основными узлами электрохимических генераторов (ЭХГ), которые включают в себя системы хранения и транспортировки реагентов и контрольно-измерительную аппаратуру.

Срок службы ТЭ, как правило, ограничен сроком службы электродов. В процессе эксплуатации вместе с реагентами в зону реакции попадают посторонние вещества. Некоторые из них оказываются каталитическими ядами. Их действие постепенно приводит к необратимому отравлению электродов-катализаторов и снижает их каталитическую активность, что приводит к выходу из строя всей системы.

Применение ТЭ необычайно широко и имеет большие перспективы. Они используются в космосе, на подводных лодках, для питания автономных радиобуев, в качестве источника электроэнергии в электромобилях, в качестве мощных стационарных источников тока и др.

АККУМУЛЯТОРЫ

Аккумуляторы относятся к перезаряжаемым источникам тока. В них внутренняя энергия обратимых окислительно-восстановительных реакций непосредственно преобразуется в энергию постоянного электрического тока. Заряженный аккумулятор производит электроэнергию до тех пор, пока запасенные в нем в виде электродов активные вещества (активная масса) не израсходуются до определенных пределов. После чего аккумулятор переходит в разряженное состояние. Если подключить его к источнику постоянного тока, то электродные реакции начнут протекать в обратном направлении и продукты разряда (реакции) начнут превращаться в исходную активную массу.

Теоретически аккумулятор можно создать на базе любой обратимой окислительно-восстановительной реакции. Однако по техническим и экономическим причинам в качестве аккумуляторных используются такие реакции, в которых как исходные вещества, так и продукты реакции являются трудно растворимыми веществами. Это является важнейшим условием обратимости электродных процессов. Продукты разряда должны оставаться в теле электрода или в приэлектродном пространстве.

Только в этом случае при заряде аккумулятора они вновь сформируют активную массу в нужном месте (на электроде). Если продукты разряда являются растворимыми, то они будут диффундировать в объем электролита, что значительно снижает степень обратимости реакций.

В аккумуляторах не могут использоваться два электролита, так как невозможно полностью устранить их взаимную диффузию, а использование толстых межэлектродных диафрагм ведет к значительному увеличению внутреннего сопротивления аккумулятора. Все это уменьшает степень обратимости электродных реакций и снижает КПД. всего устройства.

В зависимости от типа электролита аккумуляторы делятся на кислотные и щелочные. В первых используются растворы серной кислоты (H_2SO_4), а во вторых растворы гидроксида калия (КОН).

Рассмотрим принцип работы устройства на примере кислотного свинцового аккумулятора.

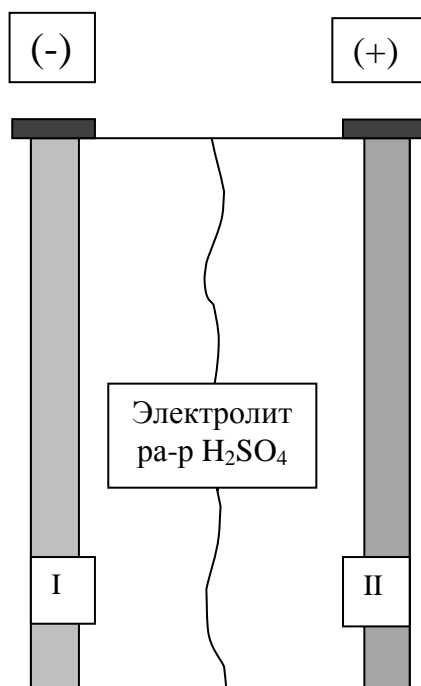


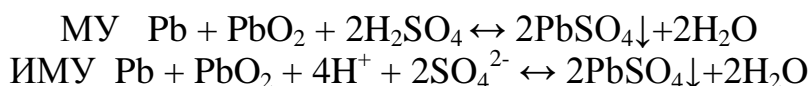
Рис. 9.4. Схема элементарной ячейки кислотного аккумулятора

Ячейка представляет собой емкость, заполненную 30% раствором серной кислоты, в который помещены отрицательный (I) и положительный (II) электроды, разделенные специальной мембраной (сепаратором). Основой обоих электродов является металлическая решетка из сплава свинец-сурьма (Pb-Sb), обладающая хорошей механической прочностью. Активной массой отрицательного электрода (анода) является свинцовая губка (вспененный свинец с большой удельной поверхностью). Положительный электрод (катод) изготовлен из порошкообразной двуокиси свинца (PbO₂), которая в виде мастики наносится на решетчатую основу, а затем отжигается. Оба электрода имеют очень развитую поверхность, что увеличивает рабочую плотность тока. Пленка сепаратора предотвращает короткие замыкания между электродами и в набухшем состоянии уменьшает объем свободного электролита.

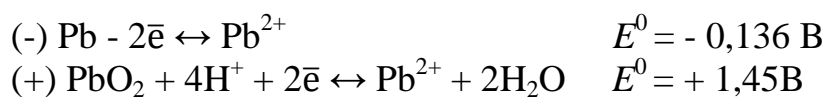
Схему аккумулятора можно представить следующим образом:



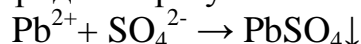
Основной токообразующей реакцией является взаимодействие свинца с двуокисью свинца в кислой среде



В процессе разряда аккумулятора на его отрицательном электроде протекает реакция окисления свинца, а на положительном – реакция восстановления двуокиси свинца. В обоих процессах продуктом реакций является труднорастворимый сульфат свинца (PbSO_4).



Образующиеся ионы свинца в приэлектродном слое взаимодействуют с сульфат-ионами, и на поверхности электродов образуется слой нерастворимой соли



Из реакции видно, что в процессе разряда происходит связывание сульфат-ионов в нерастворимое соединение и образование молекул воды. Это приводит к снижению концентрации кислоты и уменьшению ЭДС аккумулятора. На практике часто о степени разряженности аккумулятора судят по плотности электролита. Чем меньше плотность, тем сильнее разряжено устройство.

При зарядке аккумуляторные клеммы подсоединяются к клеммам источника постоянного тока с соблюдением полярности. Сила зарядного тока выбирается из расчета 10% от емкости аккумулятора. В процессе заряда все вышеперечисленные реакции начинают протекать в обратном направлении. На отрицательных пластинах образуется свинец, а на положительных – двуокись свинца. Нарбатывается исходная активная масса. При истощении PbSO_4 в порах электродов на них начинается процесс электролиза воды, сопровождаемый бурным выделением водорода и кислорода. Процесс зарядки считается законченным.

Свинцовые аккумуляторы выдерживают до 700 циклов разряд-заряд, имеют невысокую стоимость и срок службы до 5 лет. В то же время они имеют большую массу и высокий саморазряд при хранении.

Среди множества щелочных аккумуляторов следует выделить железо-никелевые, никель-кадмиевые и серебряно-цинковые системы. Первые используются в качестве тяговых для питания электрокаров и рудничных поездов, вторые - позволяют реализовать герметичные конструкции и используются для питания электро - и радиоаппаратуры, а серебряно-цинковые обладают очень хорошими удельными характеристиками (емкость на единицу веса), но в силу высокой стоимости используются только в специальной технике.

За последнее десятилетие появились принципиально новые аккумуляторы, в которых в качестве анодов используются высокоактивные щелочные металлы, а в качестве катодов сложные оксидные системы. Особняком стоят литий-ионные аккумуляторы. В них реализованы все достоинства литиевых систем, но исключается возгорание при попадании воздуха или влаги.

Электролиз

Электролизом называют окислительно-восстановительную реакцию, протекающую на электродах под действием постоянного электрического тока. При этом энергия тока превращается во внутреннюю энергию несамопроизвольной ОВР. Процессы электролиза осуществляются в устройствах, называемых «электролизеры», конструкция которых в каждом случае индивидуальна. Простейший электролизер представляет собой емкость, заполненную электролитом, в который опущены два электрода: анод (+) и катод (-). На аноде протекают реакции окисления, а на катоде – восстановления. Чтобы исключить взаимодействие анодных и катодных продуктов, электролизеры разделяются специальными диафрагмами, изготавливаемыми из керамики, пластмасс, асбеста и, в отдельных случаях, из ионообменных мембран.

Области применения процессов электролиза необычайно широки: получение высокоактивных металлов (электрометаллургия Al, Mg, Ti), получение металлических покрытий (гальванотехника), получение металлов высокой чистоты (электрорафинирование), получение неорганических и органических веществ (электросинтез), электрополировка металлов и многое другое.

Классификация процессов электролиза довольно затруднена, однако наиболее общей может служить разделение его на электролиз с растворимыми и электролиз с нерастворимыми анодами. В первом случае материал анода является участником электродных процессов, а во втором – токоподводом и катализатором.

В качестве нерастворимых анодов используются благородные металлы (Pt, Au), графит, всевозможные оксидные системы на основе марганца, свинца, рутения, титана и т.д.

В качестве катодов можно использовать любой из невозстанавливаемых материалов (графит, титан, сталь, медь, никель и др.).

Упрощенная схема электролизера может быть представлена в следующем виде:

(-) Катод | Электролит | Анод (+)

Для определения продуктов электродных процессов и самой окислительно-восстановительной реакции необходимо составить «схему электролиза». Она включает в себя несколько последовательных операций.

СХЕМА ЭЛЕКТРОЛИЗА

1. В системе необходимо определить все частицы, способные окисляться и восстанавливаться, включая электролит и вещество анода. Материал катода непосредственного участия в реакции не принимает.
2. Сделав допущение, что катионы под действием поля будут двигаться к катоду, анионы – к аноду, а нейтральные молекулы (например H_2O) - и к (-) и к (+), определить возможные реакции на катоде и на аноде.

- Используя таблицы стандартных электродных потенциалов, где приведены электродные реакции, выбрать необходимые.
- Сравнив электродные потенциалы реакций, установить очередность их протекания на электродах. На катоде первой будет идти реакция с наибольшим потенциалом, а на аноде - с наименьшим.
- В выбранных реакциях при помощи коэффициентов уравнять число электронов и сложить эти реакции. Полученная реакция и будет той несамостоятельной ОВР, которая идет под действием электрического тока.

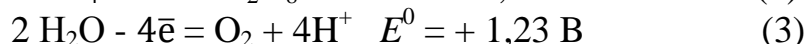
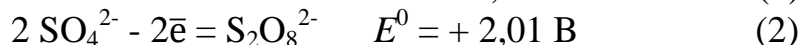
Схема электролиза с растворимым анодом.

В качестве примера рассмотрим процесс гальванического нанесения меди на стальное изделие. Схема электролизера.



1. В водном растворе соль сульфата меди полностью диссоциирует на ионы $\text{CuSO}_4 \rightarrow \text{Cu}^{2+} + \text{SO}_4^{2-}$, таким образом, в электролите присутствует три вида частиц, способных участвовать в электродных реакциях: молекулы H_2O , ионы Cu^{2+} и SO_4^{2-} . Металлическая медь, из которой сделан анод, также способна окисляться.

2,3. Возможные анодные реакции:



Возможные катодные реакции:



3. Сравнив потенциалы реакций, делаем вывод, что на аноде будет протекать реакция №1, так как ее потенциал наименьший, а на катоде – тоже реакция №1, так как ее потенциал наибольший.

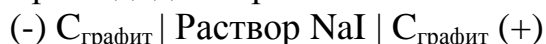
5. Сложив эти уравнения, получим суммарную реакцию электролиза



Эта запись означает, что полученные при растворении (окислении) медного анода ионы меди Cu^{2+} под действием электрического поля мигрируют к железному катоду и восстанавливаются (осаждаются) на нем. В результате стальная деталь, являющаяся в электролизере катодом, покрывается слоем металлической меди.

Схема электролиза с нерастворимым анодом

Электролиз водного раствора иодида натрия NaI. Схема электролизера.

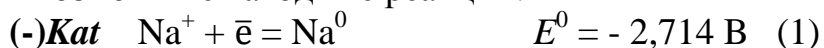


1. В водном растворе иодида натрия присутствует три вида частиц, способных участвовать в электродных реакциях: молекулы воды H_2O , ионы Na^+ и I^- . Анодный графит считается инертным (нерастворимым) электродом.

2,3. Возможные анодные реакции:

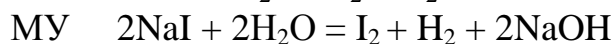
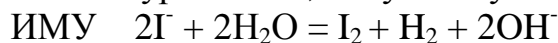


Возможные катодные реакции:



4.Сравнив потенциалы реакций, делаем вывод, что на аноде будет протекать реакция №1, так как ее потенциал наименьший, а на катоде - реакция №2, так как ее потенциал наибольший.

5.Сложив эти уравнения, получим суммарную реакцию электролиза



В результате электролиза водного раствора иодида натрия с нерастворимым графитовым анодом получают в анодном пространстве электролизера молекулярный иод, а в прикатодном пространстве - раствор гидроксида натрия и выделяющийся газообразный водород.

Следует отметить, что приведенные примеры электролиза рассмотрены в упрощенном варианте. В реальных процессах необходимо учитывать специфическое (адсорбционное) взаимодействие ионов и материала электродов.

Энергия этого взаимодействия может быть настолько велика, что некоторые анионы (An^-) могут восстанавливаться на отрицательном катоде, а положительные катионы окисляться на положительном аноде. Использование термодинамических стандартных потенциалов для определения последовательности электродных реакций тоже условно, так как прохождение тока через электролизер сопровождается поляризацией электродов. Результатом поляризации является смещение электродных потенциалов у анода - в положительную сторону, а у катода - в отрицательную. Кроме того, степень смещения этих потенциалов зависит от материала электродов. Это объясняется тем, что нерастворимые электроды являются не только токоподводами, но и выполняют роль катализаторов электродных реакций. Очевидно, что каталитическая активность различных материалов по отношению к конкретной реакции является различной. Степень затрудненности электродных реакций на электродах из различных материалов оценивается параметром, называемым «перенапряжение» ($\eta, \text{В}$).

Детализация перечисленных явлений не входит в программу настоящего пособия и требует работы с дополнительной литературой.

10. КОРРОЗИОННЫЕ ПРОЦЕССЫ

Коррозия – это процесс самопроизвольного разрушения металлов при их химическом, электрохимическом или биохимическом взаимодействии с частицами окружающей среды. Коррозионные процессы относятся к разряду окислительно - восстановительных реакций, в которых металл всегда является восстановителем, а частицы окружающей среды выступают в роли окислителя. Процесс коррозии становится возможным, если потенциал металла будет меньше, чем потенциал окислителя. Наиболее распространенным окислителем является атмосферный кислород.

Различают химическую, электрохимическую и биохимическую коррозию. **Химическая коррозия металлов** – это разрушение металлов под действием агрессивных газов при высоких температурах (газовая коррозия), а также разрушение металлов в растворах неэлектролитов, т.е. в непроводящих средах.

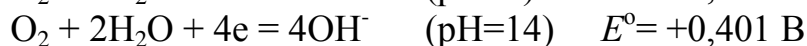
Биохимическая коррозия вызывается жизнедеятельностью различных микроорганизмов, использующих металл в качестве питательной среды. Биокоррозия обычно сочетается с другими видами коррозии. Для ее развития наиболее благоприятны почвы определенного состава, застойные воды и некоторые органические продукты.

Электрохимическая коррозия встречается чаще других видов коррозионного разрушения и наиболее опасна для металлов. Она может протекать в газовой атмосфере, когда на поверхности металла возможна конденсация влаги (атмосферная коррозия), в почве (почвенная коррозия), в соленой и пресной воде.

В зависимости от характера разрушений при электрохимической коррозии различают *сплошную коррозию*, захватывающую всю поверхность металла и *местную коррозию*, локализирующуюся на определенных участках. Очаги местной коррозии могут иметь вид пятен (пятнистая коррозия) или точек (питтинговая коррозия), которые могут захватывать зерна только одного из компонентов сплава (избирательная или селективная коррозия), проходить через все зерна в виде узких трещин (транскристаллитная коррозия) или сосредоточиться на границах зерен (межкристаллитная коррозия).

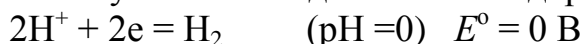
10.1. ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКАЯ КОРРОЗИЯ

Окислителем при электрохимической коррозии металлов может быть растворенный в воде кислород. В этом случае говорят, что коррозия протекает с *кислородной деполяризацией*:



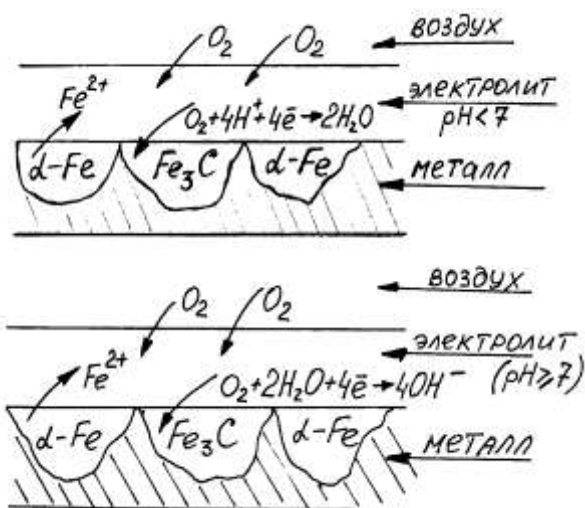
Таким образом, в кислой среде подвергаться коррозии с кислородной деполяризацией могут металлы, стандартный электродный потенциал которых отрицательнее +1,23 В, в нейтральной +0,81 и щелочной – отрицательнее + 0,4В.

Активные металлы в кислой среде корродируют с *водородной деполяризацией*, т.е. в качестве окислителя выступают свободные ионы водорода:

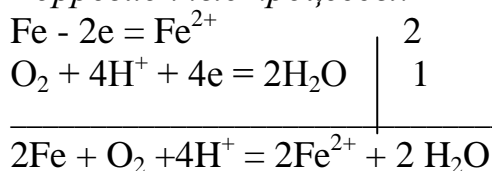


Наиболее простой моделью коррозионного процесса, идущего по электрохимическому механизму, является модель коррозионного гальванического элемента (микрогальванопар). Возникновение катодных и анодных участков на поверхности металла связано: с химической и геометрической неоднородностью поверхности; механическими напряжениями; неоднородностью коррозионной среды; температурным градиентом поверхности; контактом с другими металлами и многими другими факторами. Рассмотрим некоторые из этих факторов более подробно.

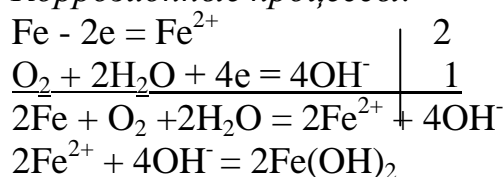
Химическая неоднородность поверхности. Ниже приведены схемы коррозии углеродистой стали для различных сред, в которых пассивными (катодными) участками являются зерна карбида железа (Fe_3C).



Коррозионные процессы:

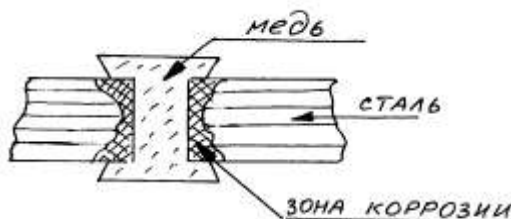


Коррозионные процессы:

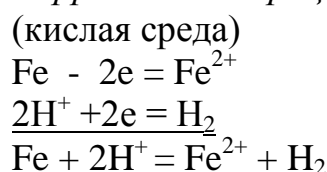


В данном примере рассматривается работа коррозионной микрогальванопары – металл и его соединение. При коррозии эвтектического сплава возможен процесс селективного вытравливания зерен одного из компонентов (более активного металла).

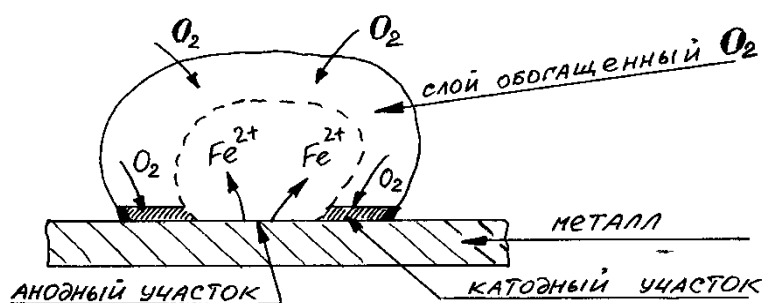
Контактная коррозия металлов. При контакте двух различных металлов, находящихся в растворе электролита, анодным участком будет более активный металл. Например:



Коррозионные процессы:



Влияние неоднородности состава коррозионной среды. Неоднородность состава среды может приводить к образованию микрогальванопар даже на поверхности одного и того же металла. Примером может служить коррозия металла под каплей воды. Так как поверхностные слои воды содержат больше растворенного кислорода, чем внутренние, поверхность металла в центре под каплей оказывается более активной (анодный участок). После высыхания капли в центре металлической пластинки появляется довольно глубокое пятно ржавчины. Такие процессы наиболее часто наблюдаются при атмосферной и почвенной коррозии. В общем случае неоднородность состава среды приводит к неравенству электродных потенциалов на различных участках поверхности металла, что и способствует образованию микрогальванопар.



Механические напряжения. Коррозионные микрогальванопары могут возникать при действии внешних и внутренних механических напряжений (например, остаточные напряжения после сварки). Коррозия при действии внешних и внутренних напряжений приводит к межкристаллитному растрескиванию, или так называемой «ножевой» коррозии.

10.2. КИНЕТИКА КОРРОЗИОННЫХ ПРОЦЕССОВ

Практическая деятельность дает много примеров того, как более активные металлы корродируют значительно медленнее, чем менее активные. Например, скорость коррозии алюминия в атмосферных условиях значительно меньше скорости коррозии железа, хотя стандартный электродный потенциал алюминия намного более отрицателен. Этот факт говорит о том, что, помимо влияния термодинамических факторов на процессы коррозии, необходимо учитывать и кинетические факторы, к наиболее важным из которых следует отнести способность металлов переходить в пассивное состояние.

Процесс пассивации металлов связан с образованием на их поверхности тонких (до нескольких молекулярных слоев) пленок малорастворимых соединений — оксидов, гидроксидов, солей.

Скорость коррозии в значительной степени зависит и от скорости восстановления частиц окислителя на катодных участках поверхности металла. В случае коррозии с кислородной деполяризацией наиболее замедленными (лимитирующими) стадиями могут быть диффузия молекул кислорода к

корродирующей поверхности (обычные условия) или реакция восстановления кислорода (при сильном перемешивании коррозионной среды или при очень тонких пленках влаги на поверхности металла). Скорость восстановления кислорода характеризуется его перенапряжением ($\eta_{O_2, B}$), то есть степенью затрудненности процесса на данном металле. Чем меньше перенапряжение, тем больше скорость реакции восстановления кислорода и тем быстрее протекает коррозия металла.

Соответственно коррозия с водородной деполяризацией протекает тем быстрее, чем меньше перенапряжение реакции выделения водорода ($\eta_{H_2, B}$), которое лимитируется скоростью реакции восстановления ионов водорода. Например, цинк как активный металл термодинамически неустойчив в кислых средах. Однако он очень медленно вытесняет водород из растворов кислот, так как скорость восстановления водорода на нем очень мала (большое перенапряжение реакции). В контакте с медью, на которой восстановление водорода протекает значительно быстрее, цинк разлагает кислоты очень активно, что отмечается по значительному выделению водорода.

ФАКТОРЫ, ВЛИЯЮЩИЕ НА СКОРОСТЬ КОРРОЗИИ МЕТАЛЛОВ

Влияние pH раствора. Пассивация металла чаще всего связана с образованием на его поверхности малорастворимых пленок оксидов и гидроксидов. Реакция среды, т.е. pH раствора, влияет на характер растворимости этих пленок. В том случае, если они обладают основными свойствами, защитное действие их будет в большей степени проявляться в щелочных средах, где растворимость этих пленок меньше. Если оксидные (гидроксидные) пленки металлов обладают кислотными свойствами, коррозионная устойчивость металлов будет в большей степени проявляться в кислых средах. В соответствии с этим все металлы можно разделить на ряд групп:

1) металлы, неустойчивые в кислых, но коррозионностойкие в щелочных средах (Ni, Co, Cd, Mg, Mn, Fe);

2) металлы, коррозионностойкие в кислых, но не устойчивые в щелочных растворах (Ta, Mo, W);

3) металлы, коррозионностойкие в нейтральных растворах, но неустойчивые в кислых и щелочных средах (Zn, Al, Sn, Pb, Bi, Be). У этих металлов защитные слои имеют амфотерный характер;

4) металлы, скорость коррозии которых практически не зависит от pH среды (Ag, Au, Pt).

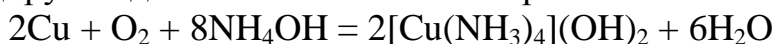
Состав нейтральных растворов. Скорость коррозии металлов в водных растворах зависит от природы растворенных в воде веществ. Влияние растворенных веществ может быть связано со следующими факторами:

1) гидролизующиеся соли изменяют pH растворов и тем самым влияют на растворимость поверхностных соединений металла;

2) растворенное в воде вещество может давать с металлом или продуктами его коррозии пленку малорастворимых соединений, тем самым пассивируя его;

3) некоторые анионы (например ионы Cl^-), адсорбируясь на поверхности металла, разрушают оксидную пленку и ускоряют процесс коррозии. Такие частицы часто называют депассиваторами коррозии.

Комплексообразование. Наличие в растворе веществ, таких как NH_3 , CN^- и др., способствующих образованию комплексных соединений, резко увеличивает скорость коррозии. Например, медь, коррозионноустойчивый металл, в растворе аммиака корродирует с достаточно большой скоростью:



Увеличение скорости коррозии связано с тем, что комплексообразование увеличивает восстановительную активность металла за счет сдвига его потенциала в отрицательную сторону. Например: $E^\circ_{\text{Cu}/\text{Cu}^{2+}} = +0,337\text{В}$; $E^\circ_{[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}/\text{Cu}} = -0,04\text{ В}$.

10.3. МЕТОДЫ ЗАЩИТЫ МЕТАЛЛОВ ОТ КОРРОЗИИ

Методы защиты металлов от коррозии можно разделить на несколько групп.

1. Методы, основанные на изоляции металла от окружающей среды путем создания на его поверхности специальных покрытий. Покрытия могут быть металлическими, неметаллическими и химическими.

Металлические покрытия делятся на два класса

а) анодные покрытия. Это покрытия металлами, потенциал которых более отрицателен, чем потенциал основного металла. Например, для железа анодными покрытиями будут цинк и хром, т.е. более активные металлы.

б) катодные покрытия. Это покрытия металлами, у которых потенциал более положителен, чем у покрываемого металла. Для железа в качестве катодных покрытий можно использовать никель и олово.

Неметаллические покрытия. Представляют собой изолирующие слои красок, лаков, резины, эмалей, пластмасс и др.

Химические покрытия. Это специально создаваемые на поверхности металла его химически стойкие соединения, способные изолировать его от окружающей среды: оксиды, фосфаты, сульфаты и др.

2. Методы, основанные на специальной обработке коррозионной среды. К ним относят процессы нейтрализации, обескислороживания, введение ингибиторов (замедлителей) коррозии. Эти методы используются в случаях, когда объем коррозионной среды ограничен. В качестве ингибиторов могут служить как неорганические, так и органические вещества: хроматы, фосфаты, сурик, формальдегид, амины, уротропин и др. Ингибиторы могут замедлять как анодную реакцию окисления металла, так и катодную стадию восстановления окислителя. Механизм действия ингибиторов может быть различен, однако наиболее часто эффект замедления коррозии связан с адсорбционным взаимодействием частиц ингибитора и поверхностью металла.

3. Электрохимические методы защиты. К этим методам относят катодную, анодную и протекторную защиту. *Катодная защита* - защищаемый металл присоединяется к отрицательному полюсу источника постоянного тока, а к

положительному полюсу подсоединяется вспомогательная пластина, которая и подвергается анодному окислению, тогда как на защищаемом металле идет процесс восстановления молекул воды и растворенного в ней кислорода. *Анодная защита* - применяется только для легко пассивирующихся металлов. Корродирующий металл на короткое время присоединяют к положительному полюсу источника тока для создания на его поверхности защитной пленки оксида или гидроксида. *Протекторная защита* - состоит в том, что к корродирующему металлу подсоединяется (омический контакт) более активный металл, не образующий на своей поверхности защитных пленок. В результате в условиях коррозионной среды этот металл является анодом и окисляется, а на защищенном металле идет реакция восстановления частиц окислителя.

11. НОМЕНКЛАТУРА И КЛАССИФИКАЦИЯ ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

Органические вещества (органические соединения) - класс соединений, в состав которых входит углерод (за исключением карбидов, угольной кислоты, карбонатов, оксидов углерода и цианидов). Название **органические соединения** появилось на ранней стадии развития химии, когда господствовали представления о разделении мира на живое и неживое. Вещества при этом разделялись на минеральные - принадлежащие царству минералов, и органические - принадлежащие царствам животных и растений. Считалось, что для синтеза органических веществ необходима особая «жизненная сила» (лат. *vis vitalis*), присущая только живому, и поэтому синтез органических веществ из неорганических невозможен. Это представление было опровергнуто Фридрихом Вёлером в 1828 году путём синтеза «органической» мочевины из «минерального» цианата аммония, однако деление веществ на органические и неорганические сохранилось в химической терминологии и по сей день.

Основные классы органических соединений биологического происхождения - белки, липиды, углеводы, нуклеиновые кислоты - содержат, помимо углерода, водород, азот, кислород, а также серу и фосфор. Однако элементами, составляющими органические соединения, помимо вышеупомянутых, могут быть практически любые элементы. Соединения углерода с такими элементами, как кремний, бор, селен, мышьяк, составляют особый класс органических соединений - элементоорганические соединения. Металлоорганические соединения содержат связь металл-углерод и составляют обширный подкласс элементоорганических соединений.

Количество известных органических соединений в настоящее время превышает 30 млн. Таким образом, органические соединения - самый обширный класс химических соединений. Многообразие органических соединений связано с уникальным свойством углерода образовывать цепочки из атомов углерода, что в свою очередь обусловлено высокой стабильностью (то есть энергией) углерод-углеродной связи. Связь углерод-углерод может быть как одинарной, так и кратной - двойной, тройной. Высокая валентность углерода - 4, а также возможность образовывать кратные связи, позволяют образовывать структуры различной размерности (линейные, плоские, объёмные). Существует несколько важных свойств, которые выделяют органические соединения в отдельный, ни на что не похожий класс химических соединений.

1. Различная топология образования связей между атомами, образующими органические соединения (прежде всего, атомами углерода), приводит к появлению **изомеров** - соединений, имеющих один и тот же состав и молекулярную массу, но обладающих различным пространственным строением и физико-химическими свойствами. Данное явление носит название **изомерии**.

2. Явление **гомологии** - существование рядов органических соединений, в которых формула любых двух соседей ряда (гомологов) отличается на одну и ту же группу (чаще всего CH_2). Целый ряд физико-химических свойств в первом приближении изменяется симбатно по ходу гомологического ряда. Это важное свойство используется в материаловедении при поиске веществ с заранее заданными свойствами.
3. Молекулы большинства органических соединений не диссоциируют на достаточно устойчивые ионы.
4. Органические вещества имеют более низкие температуры фазовых переходов (т. кип., т. пл.), по сравнению с неорганическими веществами.
5. Почти все органические вещества горят или легко разрушаются при нагревании с окислителями, выделяя CO_2 (по этому признаку можно установить принадлежность исследуемого вещества к органическим соединениям).

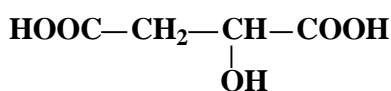
11.1. НОМЕНКЛАТУРА ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

Органическая номенклатура - это система классификации и наименований органических веществ. В настоящее время для органических соединений применяют три типа номенклатуры: тривиальная, рациональная и систематическая номенклатура – номенклатура IUPAC (ЮПАК) - International Union of Pure and Applied Chemistry (Международного союза теоретической и прикладной химии).

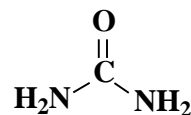
Тривиальная (историческая) номенклатура – первая номенклатура, возникшая вначале развития органической химии, когда не существовало классификации и теории строения органических соединений. Органическим соединениям давали случайные названия по источнику их получения (щавелевая кислота, яблочная кислота, ванилин), по цвету или запаху (ароматические соединения) реже по химическим свойствам (парафины). Многие из этих названий применяются до сих пор. Например: мочевина, индиго, фуксин, масляная, винная и валериановая кислота.



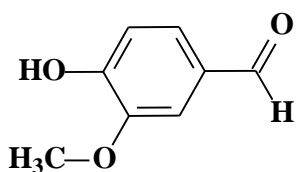
щавелевая кислота



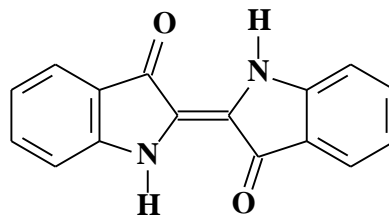
яблочная кислота



мочевина



ванилин
(душистое вещество)



индиго (краситель)

Рациональная номенклатура – по этой номенклатуре за основу наименования органического соединения обычно принимают название наиболее простого (чаще всего первого) члена данного гомологического ряда. Все остальные соединения рассматриваются как производные этого соединения, образованные замещением в нем атомов водорода углеводородными или иными радикалами (например: триметилуксусный альдегид, метиламин, хлоруксусная кислота, метиловый спирт).

В настоящее время такая номенклатура применяется только в тех случаях, когда она дает особенно наглядное представление о соединении.



Систематическая номенклатура - номенклатура IUPAC – международная единая химическая номенклатура. Систематическая номенклатура основывается на современной теории строения и классификации органических соединений и пытается решить главную проблему номенклатуры: название каждого органического соединения должно содержать правильные названия функций (заместителей) и основного скелета углеводорода и должно быть таким, чтобы по названию можно было написать правильную структурную формулу.

11. 2. КЛАССИФИКАЦИЯ ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ ПО НОМЕНКЛАТУРЕ ИЮПАК

Классификация органических соединений построена на важном принципе, согласно которому физические и химические свойства органического соединения в первом приближении определяются двумя основными критериями - строением углеродного скелета соединения и его функциональными группами. В соответствии со строением углеродного скелета все органические соединения могут быть разделены на две большие группы:

1. Ациклические соединения - углеводороды и их производные с открытыми цепями углеродных атомов, не содержащие в молекулах колец и циклов. Их называют также алифатическими соединениями. Ациклические соединения, в свою очередь, подразделяются на:

а) **предельные** (насыщенные);

б) **непредельные** (ненасыщенные).

В предельных углеводородах атомы углерода соединены друг с другом простыми (C—C) связями, у непредельных в цепи углеродных атомов имеется одна или несколько двойных (C=C) или тройных (C≡C) связей.

Ациклические соединения могут быть нормальными (неразветвленными) или разветвленными в зависимости от того, имеет ли углеродная цепь линейное строение (все атомы углерода, кроме концевых, имеют по две связи с атомами водорода) или атомы эти водорода заменены на различные углеводородные заместители или функциональные группы.

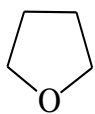
2. Циклические соединения – это соединения, содержащие замкнутые цепи атомов. Их можно разделить на следующие подгруппы:

2.1. Карбоциклические соединения, в циклическую систему которых входят только углеродные атомы. В свою очередь они подразделяются на:

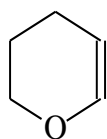
а) **алициклические** (предельные и непредельные);

б) **ароматические**.

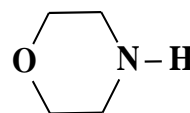
2.2. Гетероциклические соединения, у которых в циклической системе, кроме атомов углерода, присутствуют и атомы других элементов – гетероатомы (O, N, S, P и др.). Подобно карбоциклическим соединениям гетероциклические делятся на алициклические (тетрагидрофуран, дигидропиран, морфолин) и ароматические (фуран, пиридин, тиазол).



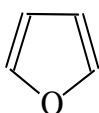
тетрагидрофуран



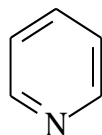
дигидропиран



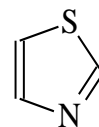
морфолин



фуран



пиридин

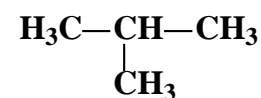
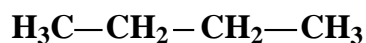
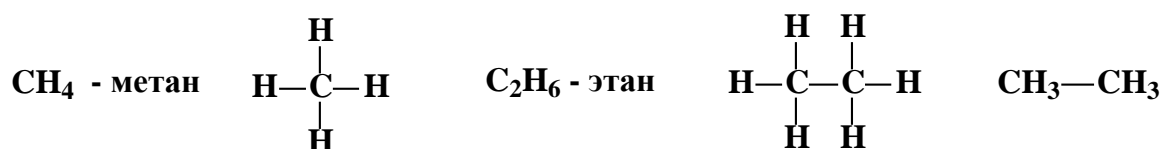


тиазол

Алканы (также **насыщенные углеводороды, парафины, алифатические соединения**) – ациклические углеводороды линейного или разветвлённого строения, содержащие только простые связи и образующие гомологический ряд с

общей формулой C_nH_{2n+2} . Алканы являются насыщенными углеводородами и содержат максимально возможное число атомов водорода. Каждый атом углерода в молекулах алканов находится в состоянии sp^3 -гибридизации - все 4 гибридные орбитали атома углерода равны по форме и энергии, 4 электронных облака направлены в вершины тетраэдра под углами $109^\circ 28'$. За счёт одинарных связей между атомами углерода возможно свободное вращение частей молекулы вокруг углеродной связи. Тип углеродной связи - σ -связи, связи малополярны и плохо поляризуемы. Длина углеродной связи - 0,154 нм. Простейшим представителем класса является метан (CH_4).

Гомологический ряд алканов (первые 10 членов)		
Метан	CH_4	CH_4
Этан	CH_3-CH_3	C_2H_6
Пропан	$CH_3-CH_2-CH_3$	C_3H_8
н-Бутан	$CH_3-CH_2-CH_2-CH_3$	C_4H_{10}
н-Пентан	$CH_3-CH_2-CH_2-CH_2-CH_3$	C_5H_{12}
н-Гексан	$CH_3-CH_2-CH_2-CH_2-CH_2-CH_3$	C_6H_{14}
н-Гептан	$CH_3-CH_2-CH_2-CH_2-CH_2-CH_2-CH_3$	C_7H_{16}
н-Октан	$CH_3-CH_2-CH_2-CH_2-CH_2-CH_2-CH_2-CH_3$	C_8H_{18}
н-Нонан	$CH_3-CH_2-CH_2-CH_2-CH_2-CH_2-CH_2-CH_2-CH_3$	C_9H_{20}
н-Декал	$CH_3-CH_2-CH_2-CH_2-CH_2-CH_2-CH_2-CH_2-CH_2-CH_3$	$C_{10}H_{22}$



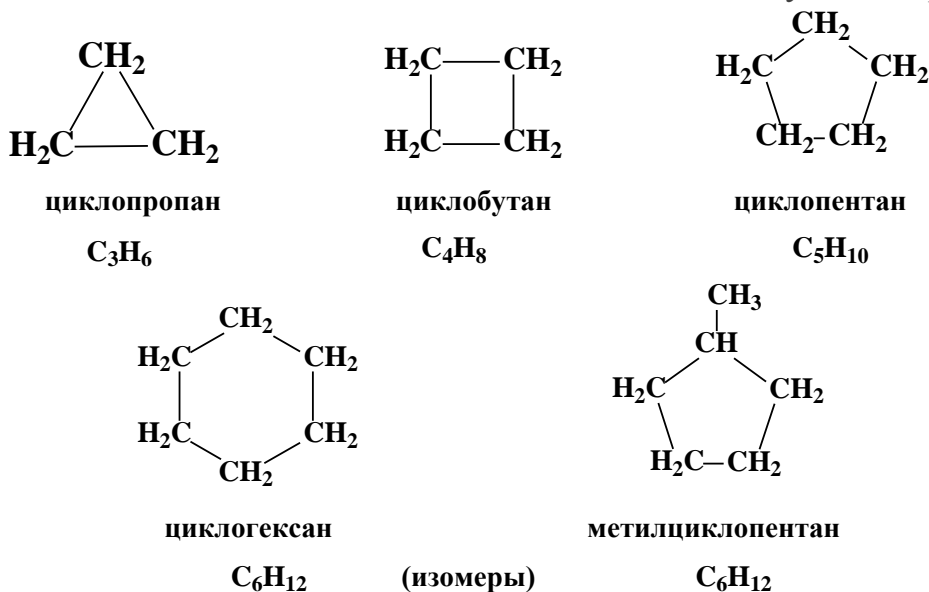
2 изомера

н-бутан

2-метилпропан
(изобутан)

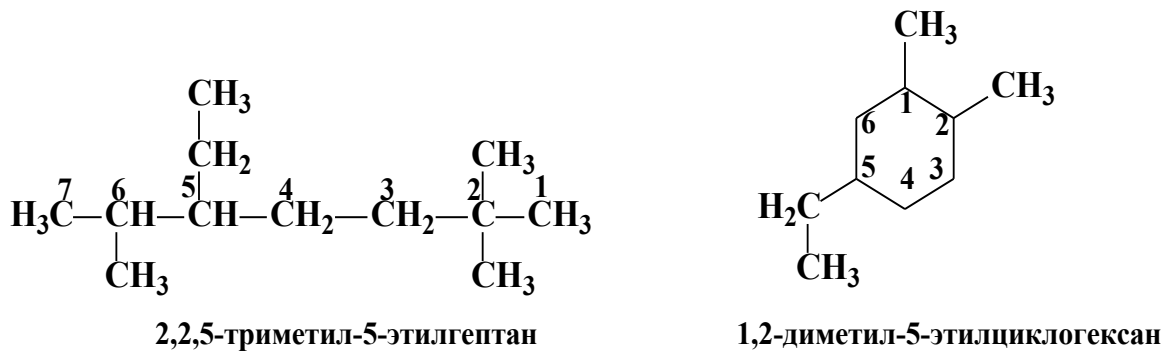
Циклоалканы, циклопарафины, цикланы, насыщенные циклические углеводороды общей формулы C_nH_{2n} . Кольцо простейшего циклоалкана – циклопропана состоит из трёх метиленовых CH_2 -групп, его ближайшего гомолога – циклобутана - из четырёх и т.д., вследствие чего незамещённые циклоалканы часто называются полиметиленовыми углеводородами, или полиметиленами.

Так, циклопентан C_5H_{10} называется пентаметиленом, циклогексан C_6H_{12} – гексаметиленом. Последние два циклоалкана содержатся в нефтях, поэтому их нередко называют также нафтенами. По физическим и химическим свойствам циклоалканы аналогичны насыщенным ациклическим углеводородам ряда метана.



По номенклатуре ИЮПАК названия алканов образуются при помощи суффикса **-ан** путём добавления к соответствующему корню от названия углеводорода. Если алкан является разветвленным, то выбирается наиболее длинная неразветвлённая углеводородная цепь так, чтобы у наибольшего числа заместителей был минимальный номер в цепи. В названии соединения цифрой указывают номер углеродного атома, при котором находится замещающий радикал, затем название радикала и название главной цепи.

Если радикалы повторяются, то перечисляют цифры, указывающие их положение, а число одинаковых радикалов указывают приставками ди-, три-, тетра-. Если радикалы неодинаковые, то их названия перечисляются в алфавитном порядке. В циклоалканах различные заместители также перечисляются в алфавитном порядке, а нумерация цепи идет от первого заместителя. Например:



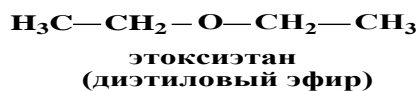
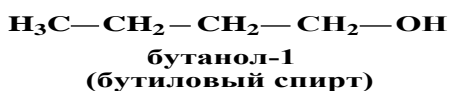
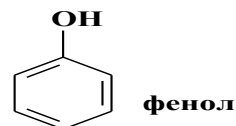
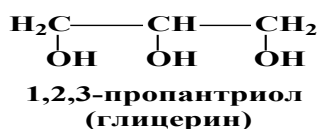
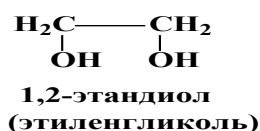
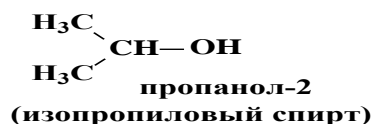
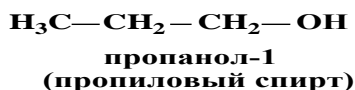
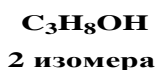
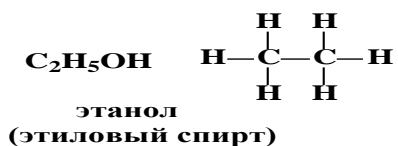
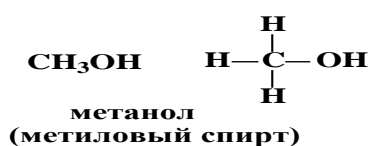
Непредельные углеводороды - углеводороды с открытой цепью или циклические, в молекулах которых между атомами углерода имеются двойные или

Отличительные химические свойства - повышенная устойчивость ароматического ядра и склонность к реакциям замещения. Основными источниками получения ароматических углеводородов служат каменноугольная смола, нефть и нефтепродукты. Большое значение имеют синтетические методы получения. Ароматические углеводороды - исходные продукты для получения кетонов, альдегидов и кислот ароматического ряда, а также многих других веществ.

Кислородсодержащие органические соединения

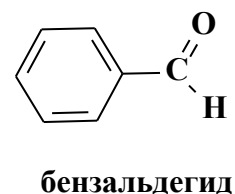
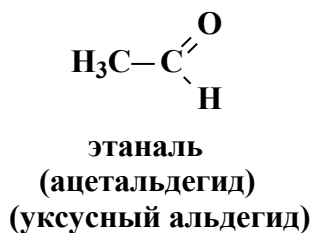
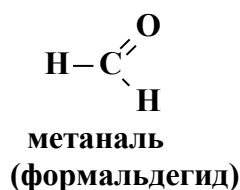
Основными классами кислородсодержащих органических соединений являются **спирты, карбонильные соединения и карбоновые кислоты.**

1. Спирты. Спиртами называют органические соединения, содержащие в своем составе функциональную группу **ОН** (гидроксильную группу), связанную с углеводородным радикалом. Таким образом, молекулу спирта можно представить как молекулу воды, в которой один атом водорода замещен на углеводородный заместитель. В соответствии с номенклатурой ИЮПАК название спирта образуется из названия углеводородного радикала + окончание **-ол**. Если число атомов углерода в молекуле больше двух, указывается, у какого атома находится гидроксильная группа (**-ол-1, -ол-4**). Если гидроксильных групп несколько, то указывается их количество (этандиол, пропантриол). Изомерами спиртов являются **простые эфиры**. В молекуле простого эфира атом кислорода с обеих сторон связан с углеводородными радикалами. Подобно молекулам воды, молекулы спиртов могут образовывать водородные связи друг с другом и с молекулами воды. Это обуславливает хорошую растворимость многих спиртов в воде и высокую температуру их кипения. В отличие от спиртов эфиры летучи, имеют значительно более низкие, по сравнению со спиртами, температуры кипения и плохо растворимы в воде.

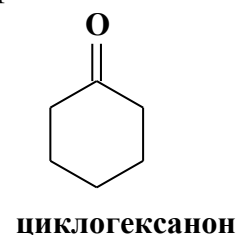
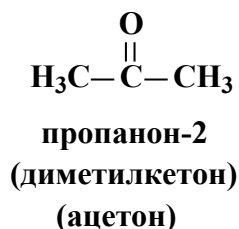


Органические соединения, молекулы которых содержат карбонильную группу $C=O$, называются **карбонильными**. В зависимости от характера связанных с карбонильной группой заместителей различают **альдегиды**, **кетоны**, и их функциональные производные.

2. Альдегиды. Альдегидами называются органические соединения, содержащие карбонильную группу, в которой карбонильный атом углерода связан с одним углеводородным радикалом и одним атомом водорода. Исключение составляет только муравьиный альдегид, в котором оба заместителя – атомы водорода.



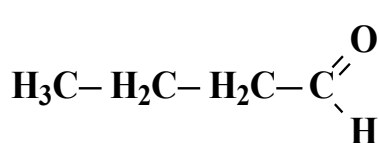
3. Кетоны. Кетонами называются органические соединения, которые содержат карбонильную группу, связанную с двумя углеводородными радикалами. В молекуле кетона радикалы могут быть одинаковыми или разными.



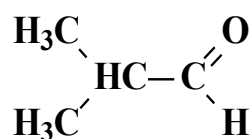
Для альдегидов часто используют тривиальные названия, соответствующие названиям кислот (с тем же числом углеродных атомов), в которые альдегиды переходят при окислении. По систематической номенклатуре названия альдегидов образуют прибавляя окончание **-аль** к названию родоначального углеводорода с самой длинной углеродной цепью, включающей карбонильную группу, от которой и начинают нумерацию цепи. Названия ароматических альдегидов производят от родоначальной структуры ряда - бензальдегида $C_6H_5-CH=O$. Кетоны называют по наименованию радикалов, связанных с карбонильной группой, или по систематической номенклатуре: к названию предельного углеводорода добавляют суффикс **-он** и указывают номер атома углерода, связанного с карбонильным кислородом. Нумерацию начинают с ближайшего к кетонной группе конца цепи.

Изомерия альдегидов связана только со строением радикалов, которые могут иметь как нормальную (неразветвленную), так и разветвленную цепь. Изомерия кетонов связана со строением радикалов и с положением карбонильной группы в углеродной цепи. Альдегиды и кетоны, имеющие одинаковую брутто-формулу, по отношению друг к другу являются межклассовыми изомерами.

для соединения с формулой C_4H_8O существует три изомера:



бутаналь
(масляный альдегид)



2-метил-пропаналь
(изомасляный альдегид)

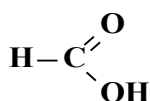


бутанон-2
(метилэтилкетон)

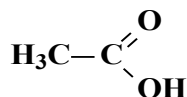
4. Карбоновые кислоты - класс органических соединений, молекулы которых содержат одну или несколько функциональных групп $-COOH$, которые называются карбоксильными. Карбоксильная группа сочетает в себе две функциональные группы - карбонильную $C=O$ и гидроксильную $O-H$, взаимно влияющие друг на друга. Кислотные свойства карбоновых кислот обусловлены смещением электронной плотности к карбонильному кислороду и вызванной этим явлением дополнительной (по сравнению со спиртами) поляризации связи $O-H$. Вследствие этого карбоксильная группа может сравнительно легко отщеплять протон. Анион $R-COO^-$ называется **ацильным остатком**.



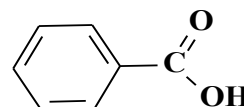
В зависимости от радикала, связанного с карбоксилем, различают алифатические (предельные и непредельные), алициклические, ароматические и гетероциклические карбоновые кислоты. По числу карбоксильных групп кислоты могут быть одно-, двух- и многоосновными. При введении в молекулы кислоты других функциональных групп (например, $-OH$, $=CO$, $-NH_2$ и др.) образуются окси-, кето-, аминокислоты и другие классы соединений.



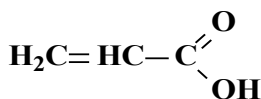
метановая кислота
(муравьиная кислота)



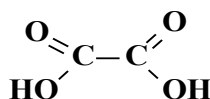
этановая кислота
(уксусная кислота)



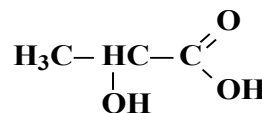
бензойная кислота



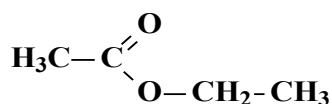
акриловая кислота



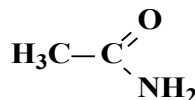
щавелевая кислота



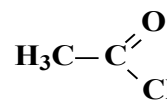
молочная кислота



этилацетат
(этиловый эфир уксусной кислоты)



ацетамид



ацетилхлорид

За редкими исключениями карбоновые кислоты являются слабыми. Например, у уксусной кислоты CH_3COOH константа кислотности равна $1,75 \times 10^{-5}$. Ди- и трикарбоновые кислоты более сильные, чем монокарбоновые.

Растворимость в воде и высокие температуры кипения карбоновых кислот обусловлены образованием межмолекулярных водородных связей. С увеличением молекулярной массы растворимость кислот в воде уменьшается.

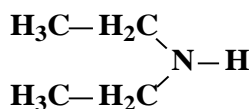
Гидроксильная группа в карбоновых кислотах может быть замещена на различные функциональные группы (O-R – сложные эфиры, NH_2 – амиды, галогены – галогенангидриды).

Азотсодержащие органические соединения

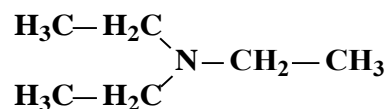
Амины - органические соединения, являющиеся производными аммиака, в молекуле которого один, два или три атома водорода замещены на углеводородные радикалы. По числу замещённых атомов водорода различают соответственно первичные (замещен один атом водорода), вторичные (замещены два атома водорода из трех) и третичные (замещены три атома водорода из трех) амины. По характеру органической группы, связанной с атомом азота, различают алифатические $\text{CH}_3\text{-N}<$, ароматические $\text{C}_6\text{H}_5\text{-N}<$ и жирно-ароматические (содержат ароматический и алифатический радикалы) амины. По числу NH_2 -групп в молекуле амины делят на моноамины, диамины, триамины и т. д. К названию органических остатков, связанных с азотом, добавляют слово «амин», при этом группы упоминают в алфавитном порядке: $\text{CH}_3\text{NHС}_3\text{H}_7$ - метилпропиламин, $\text{CH}_3\text{N}(\text{C}_6\text{H}_5)_2$ - метилдифениламин. Для высших аминов название составляется путем принятия за основу углеводорода, прибавлением приставки «амино», «диамино», «триамино», и указанием числового индекса атома углерода.



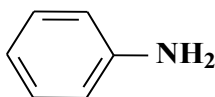
этиламин



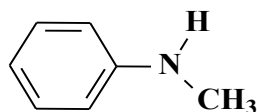
диэтиламин



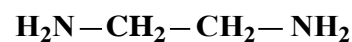
триэтиламин



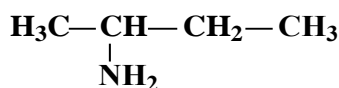
фениламин
(анилин)



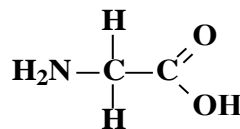
метилфениламин
(N-метиланилин)



1,2-аминоэтан
(этилендиамин)



2-аминобутан
(2-бутиламин)



аминоуксусная кислота
(глицин)

Для некоторых аминов используются тривиальные названия: $C_6H_5NH_2$ - анилин (систематическое название - фениламин).

Амины, являясь производными аммиака, имеют сходное с ним строение и проявляют подобные ему химические свойства. Практически все амины являются основаниями различной силы. Водные растворы алифатических аминов проявляют щелочную реакцию, так как при их взаимодействии с водой образуются гидроксиды алкиламмония, аналогичные гидроксиду аммония:



Четвертичная аммониевая соль вида $[R_4N]^+Cl^-$ является органическим аналогом хлорида аммония.

Важнейшую роль в живых организмах играют аминокислоты, являющиеся структурными единицами белков, и так называемые азотистые основания (аденин, гуанин, тимин, цитозин и урацил), с помощью которых в нуклеиновых кислотах (ДНК и РНК) кодируется и передается информация.

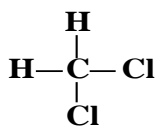
Галогенсодержащие органические соединения

Галогенорганические соединения - органические вещества, содержащие хотя бы одну связь **C-Hal** - углерод-галоген. Галогенорганические соединения, в зависимости от природы галогена, подразделяют на:

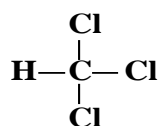
1. Фторорганические соединения;
2. Хлорорганические соединения;
3. Броморганические соединения;
4. Иодорганические соединения.

Галогенорганические соединения можно рассматривать как органические соединения, в которых водород, имеющий прямую связь с углеродом, замещен на соответствующий галоген. Исходя из этого подхода, выделяют галогенуглеводороды (галогеналканы, галогеналкены, галогеналкины и т. п.), галогензамещенные спирты, галогенкарбоновые кислоты и пр. Атомы галогенов могут быть замещены на различные функциональные группы (**OH**, **NH₂**, **CN**, **SH**), поэтому галогенорганические соединения широко применяются как реагенты в органическом синтезе.

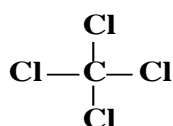
Многие галогенуглеводороды широко применяются в технике как растворители (дихлорэтан, метилхлорид, хлорбензол), хладагенты (фреоны, хлористый этил), мономеры (винилхлорид, тетрафторэтилен) средства пожаротушения (четыреххлористый углерод), а также в медицине (хлороформ, йодоформ, хлористый этил) и сельском хозяйстве для защиты растений (ДДТ, гексахлоран).



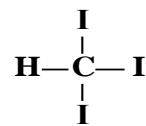
дихлорметан
(метиленхлорид)



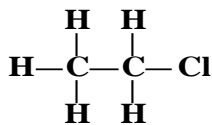
трихлорметан
(хлороформ)



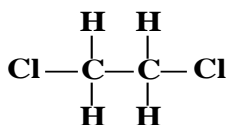
тетрахлорметан
(четырехлористый)
углерод



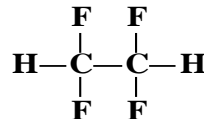
триодметан
(йодоформ)



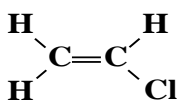
хлорэтан
(хлористый этил)



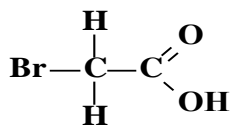
1,2-дихлорэтан



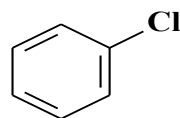
тетрафторэтан
(фреон R134A)



хлорэтен
(винилхлорид)



бромуксусная
кислота



хлорбензол

12. ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ

Высокомолекулярные соединения или полимеры (от греческих слов: «поли» - много и «мерос» - часть, доля) - это вещества, молекулы которых состоят из большого числа элементарных звеньев одинакового состава и структуры. Такие элементарные звенья образуются простыми органическими веществами - мономерами (от греческого «моно» - один), способными соединяться между собой ковалентными связями в длинные цепи линейного или разветвленного строения.

Среднее число элементарных звеньев мономера, входящих в состав макромолекул, называют степенью полимеризации. Молекулярные веса макромолекул полимеров колеблются в широких пределах - от нескольких тысяч до нескольких сотен тысяч и даже миллионов. Основная цепь макромолекул высокомолекулярных природных органических соединений состоит из атомов углерода, чередующихся иногда с атомами кислорода, азота, фосфора, серы. В основную цепь синтетических высокомолекулярных соединений, кроме указанных атомов, могут входить атомы кремния, титана и других элементов.

С точки зрения химической классификации нет принципиального различия между высокомолекулярными и низкомолекулярными соединениями. Существуют высокомолекулярные углеводороды (каучук), галогенопроизводные (поливинилхлорид), углеводы (крахмал, клетчатка), спирты, кислоты, сложные эфиры и др., которые дают те же характерные реакции, что и соответствующие низкомолекулярные представители этих классов. Наиболее резко отличаются высокомолекулярные соединения от низкомолекулярных своими физическими свойствами, что дало основание выделить химию высокомолекулярных соединений в самостоятельную область науки. Такая необходимость возникла еще и потому, что методы исследования высокомолекулярных соединений во многом не похожи на те, которые применяются при изучении низкомолекулярных.

Так, перегонка и перекристаллизация не применимы к высокомолекулярным веществам, которые разлагаются при перегонке даже в самом глубоком вакууме и способны давать кристаллы только в особых условиях.

Разбавленные растворы высокомолекулярных соединений обладают очень большой вязкостью, значительно превосходящей вязкость концентрированных растворов низкомолекулярных соединений.

Высокомолекулярные вещества растворяются значительно медленнее низкомолекулярных. Некоторые высокомолекулярные соединения не растворяются ни в каких растворителях. При удалении растворителя из растворов высокомолекулярных веществ образуются не кристаллы, как это происходит с низкомолекулярными соединениями, а пленки. Выдавливая вязкий раствор через мельчайшие отверстия (фильеры), можно получить волокна. Пленки, волокна и другие изделия из высокомолекулярных веществ отличаются особыми механическими свойствами, которые зависят от величины, гибкости, формы, строения и характера взаимного расположения макромолекул, а также от температуры. При действии нагрузки полная деформация образцов происходит не сразу, как у обычных материалов, а в течение некоторого промежутка времени. У некоторых

высокомолекулярных веществ (например, каучук) наблюдаются большие обратимые деформации, во много раз превосходящие упругую деформацию низкомолекулярных материалов.

Несмотря на то, что у высокомолекулярных соединений встречаются такие же классы химических соединений и функциональные группы, как и у низкомолекулярных, в характере протекания реакций этих двух типов соединений имеются существенные отличия.

Так, высокомолекулярные соединения реагируют значительно медленнее низкомолекулярных веществ аналогичного строения; процессы присоединения, замещения, отщепления часто протекают не до конца; высокомолекулярные соединения способны резко изменять свои свойства при действии очень небольших количеств реагентов.

12.1. КЛАССИФИКАЦИЯ ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫХ СОЕДИНЕНИЙ

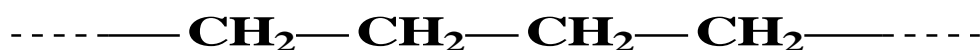
Различают три типа высокомолекулярных соединений:

1. Карбоцепные высокомолекулярные соединения - основные полимерные цепи состоят только из углеродных **атомов**.
2. Гетероцепные высокомолекулярные соединения - основные полимерные цепи, кроме атомов углерода, содержат гетероатомы (кислород, азот, фосфор, серу и др.).
3. Элементорганические высокомолекулярные соединения - основные полимерные цепи содержат элементы, не входящие в состав природных органических соединений (кремний, титан, свинец, олово и т. д). Каждый класс подразделяется на группы в зависимости от строения цепи, наличия кратных связей, количества и природы заместителей.

Гетероцепные соединения классифицируют также в зависимости от природы и количества гетероатомов, а элементорганические - в зависимости от сочетания углеводородных звеньев с атомами кремния, олова, алюминия и др.

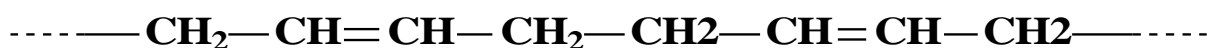
Карбоцепные полимеры делятся на следующие основные группы:

1. Полимеры с насыщенными цепями



полиэтилен

2. Полимеры с ненасыщенными цепями

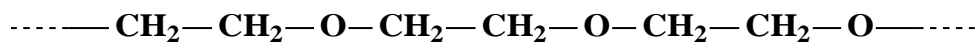


полибутадиен (каучук)

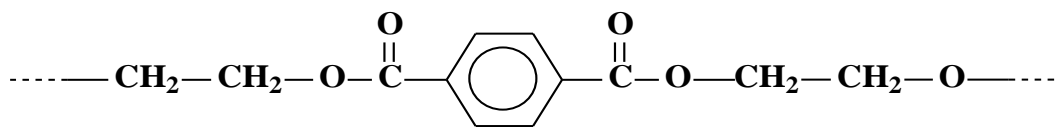
3. Галогензамещенные полимеры

Гетероцепные полимеры делятся на следующие основные группы:

1. Полимеры, содержащие в основной цепи атомы кислорода (полиэфиры)



полиэтиленгликоль (простой полиэфир)

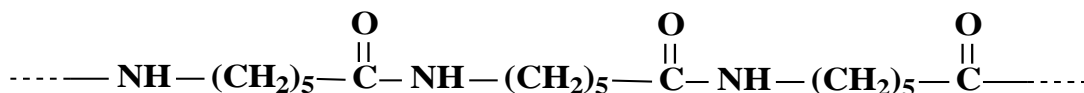


полиэтиленгликольтерефталат (сложный полиэфир)

2. Полимеры, содержащие в основной цепи атомы азота (полиамиды)

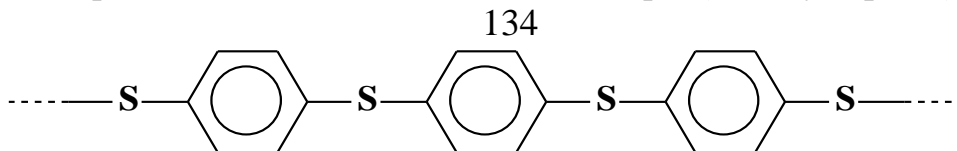


полиэтилендиамин



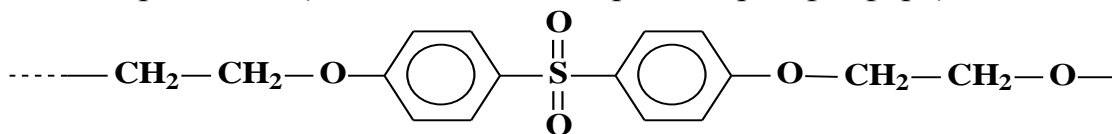
поли-ε - аминокaproновая кислота (капрон)

3. Полимеры, содержащие в основной цепи атомы серы (полисульфиды)



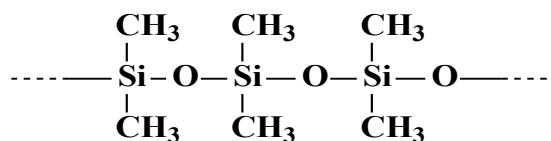
полифениленсульфид

4. Полимеры, которые в основной цепи одновременно содержат несколько различных гетероатомов (атомы азота, кислорода, серы, фосфора)



полиэфирсульфон

5. Элементоорганические полимерные соединения



полисилоксан

12.1.1. Классификация высокомолекулярных соединений по структуре макромолекул

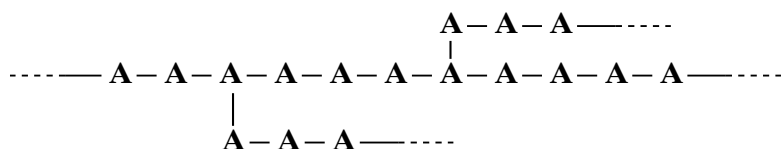
Макромолекулы полимеров могут иметь линейную, разветвленную и пространственную трехмерную структуру.

Линейные полимеры состоят из макромолекул линейной структуры, которые представляют собой совокупность мономерных звеньев (-А-), соединенных в длинные неразветвленные цепи



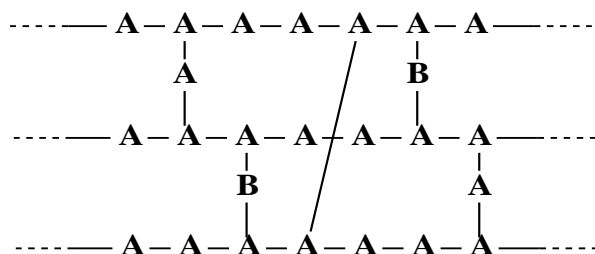
Каждое элементарное звено такого полимера связано только с двумя соседними. Линейные полимеры имеют волокнистую структуру, состоящую из переплетенных между собой макроцепей.

Разветвленные полимеры характеризуются наличием в основных цепях макромолекул, также состоящих из повторяющихся мономерных звеньев, боковых ответвлений, более коротких, чем основная цепь.



Полимеры, построенные из линейных и разветвленных молекул, эластичны, прочны, плавятся при сравнительно низких температурах и растворяются в различных органических растворителях.

Пространственные полимеры с трехмерной структурой характеризуются наличием макромолекулярных цепей, соединенных между собой посредством поперечных мостиков, образованных за счет функциональных групп в мономерной молекуле. Образование таких полимеров возможно только из мономерных молекул, содержащих две или более функциональные группы, способные участвовать в полимеризации (диены, акриловая кислота и т.д.).



Пространственные полимеры с частым расположением поперечных связей называют сетчатыми. Они, как правило, не плавятся, не растворяются и обладают малой пластичностью.

12.1.2. Классификация полимеров по поведению при нагревании

В зависимости от поведения при нагревании полимеры делятся на **термопластичные** и **термореактивные**.

К термопластичным полимерам относятся полимеры линейной или разветвленной структуры, свойства которых изменяются обратимо при многократном нагревании и охлаждении. Такие полимеры могут подвергаться многократной термической переработке.

К термореактивным полимерам относятся некоторые линейные и разветвленные полимеры, которые при нагревании образуют дополнительные поперечные связи и превращаются в пространственные сетчатые структуры, теряя способность плавиться или растворяться. Такие полимеры могут перерабатываться только один раз.

12.2. СОПОЛИМЕРЫ

Макромолекулы полимеров могут быть построены из остатков молекул различных мономеров, а не только остатков одного мономера. Полимеры такого строения называют сополимерами.

Сополимеры делятся на регулярные, нерегулярные, блок-сополимеры и привитые сополимеры.

Нерегулярные сополимеры характеризуются нерегулярным расположением элементарных звеньев (А и В).



Для регулярных сополимеров характерно регулярное расположение элементарных звеньев.

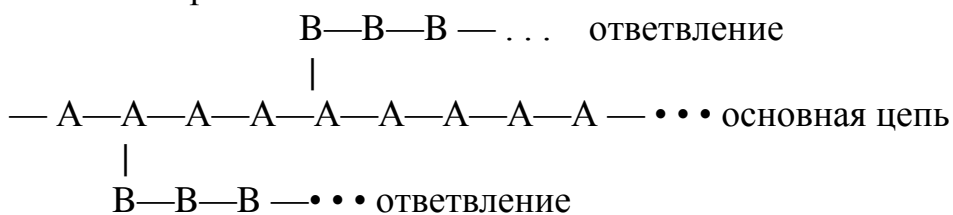


Блок-сополимеры содержат в линейной цепи чередующиеся блоки, состоящие из большого числа одинаковых элементарных звеньев (А и В)



блок А блок В блок А блок В

Привитые сополимеры - сополимеры разветвленного строения, в которых основная цепь состоит из остатков одного мономера, а ответвления - из звеньев другого мономера.



Свойства различных видов сополимеров зависят от соотношения, природы и характера чередования мономерных остатков в макромолекуле, от длины и числа разветвлений и т. д.

12.3. СИНТЕЗ ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫХ СОЕДИНЕНИЙ

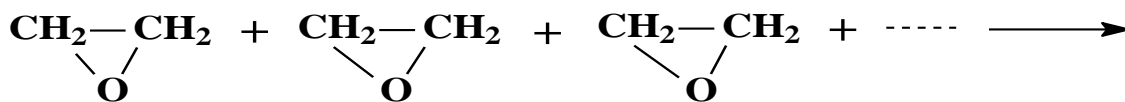
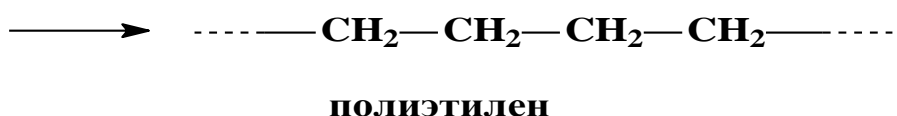
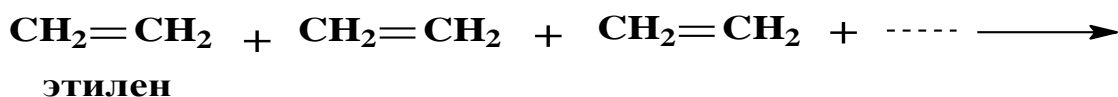
Синтез того или иного полимера состоит из двух этапов: получения мономера и превращения его в полимер. Мономеры представляют собой низкомолекулярные вещества, молекулы которых, взаимодействуя между собой, образуют макромолекулы. Для успешного протекания реакции молекула мономера должна содержать кратные связи, неустойчивый цикл или реакционноспособные функциональные группы (не менее двух).

Наиболее важными видами сырья для производства мономеров являются нефть, попутные и природные газы, продукты сухой перегонки каменного угля.

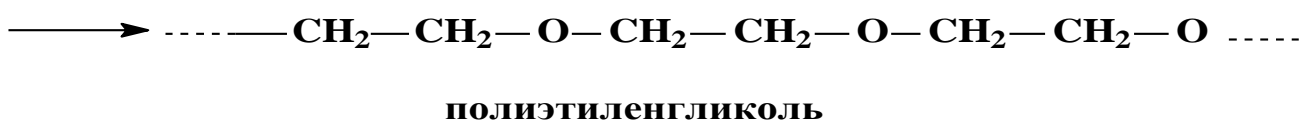
Для синтеза высокомолекулярных соединений из мономеров применяются два метода - **полимеризация** и **поликонденсация**. Ниже приводятся характерные особенности этих процессов.

Полимеризация

Процесс полимеризации состоит в последовательном многократном присоединении молекул мономеров друг к другу. В связи с этим в эту реакцию вступают только ненасыщенные соединения или вещества с неустойчивым циклом. Процесс полимеризации протекает без образования существенных количеств побочных продуктов, а полимер и мономер имеют один и тот же элементарный состав. В условиях, применяющихся при ведении процесса, реакция полимеризации обычно практически необратима.



окись этилена

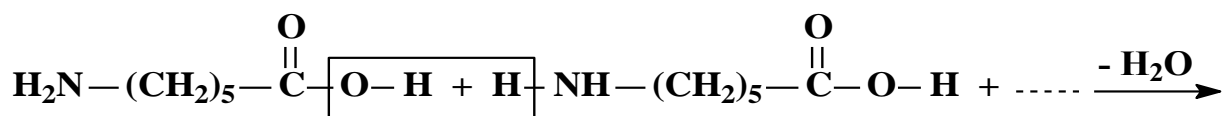


Поликонденсация

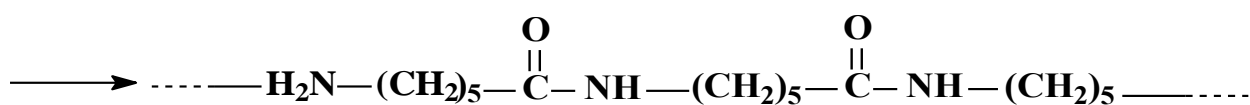
Молекула каждого мономера, вступающего в процесс поликонденсации, должна содержать не менее двух функциональных групп, способных реагировать с функциональными группами таких же или других мономеров. Процесс поликонденсации сопровождается образованием (отщеплением) низкомолекулярных побочных продуктов (воды, аммиака, хлористого водорода и др.). В связи с этим, элементарный состав полимера иной, чем у исходного мономера (мономеров). Серьезным недостатком является тот факт, что процесс поликонденсации имеет обратимый равновесный характер.

Поликонденсацию разделяют на **гомополиконденсацию** и **гетерополиконденсацию**. В гомополиконденсации участвуют однородные молекулы; в гетерополиконденсации - разнородные молекулы.

Примером гомополиконденсации может служить конденсация аминокислот друг с другом, приводящая к образованию полиамидов (полипептидов), наиболее известными из которых являются белки.

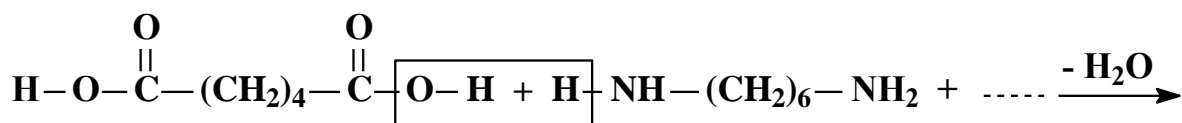


аминокапроновая кислота



капрон

В качестве примера гетерополиконденсации можно привести конденсацию адипиновой кислоты с гексаметилендиамином, лежащую в основе синтеза волокна «нейлона».



адипиновая кислота

гексаметилендиамин



нейлон

При поликонденсации соединений, содержащих две функциональные группы, обычно образуются линейные полимеры. В случае поликонденсации соединений, содержащих более двух функциональных групп, образуются полимеры с разветвленной и пространственной структурой.

В принципе, многие полимеры могут быть синтезированы при помощи как полимеризации, так и поликонденсации. Однако, как показывает практика, в одних случаях целесообразнее применять одну из этих реакций, а в других - другую.

12.4. СВОЙСТВА ПОЛИМЕРОВ

Свойства высокомолекулярных соединений зависят от строения и формы макромолекул, агрегатного состояния, молекулярной массы и других факторов.

В зависимости от того, какое строение имеют полимеры - линейное, разветвленное или трехмерное, регулярно или нерегулярно расположены чередующиеся звенья, свойства полимеров резко изменяются. Чем регулярнее структура макромолекул, тем выше прочность полимера.

Наличие полярных заместителей способствует повышению межмолекулярного взаимодействия и увеличивает жесткость полимера. По этой причине такие полимеры, как полиамиды, поливинилхлорид, поливинилацетат и др., при комнатной температуре неэластичны.

Важной характеристикой полимеров является молекулярная масса. С увеличением молекулярной массы полимера повышаются прочность пленок и волокон, эластичность, температура плавления и уменьшается растворимость. Зависимость эластичности полимера от молекулярной массы, длины и конфигурации макромолекул обусловлена различием в продольных и поперечных размерах макроцепей. Длина макромолекул в несколько тысяч раз превышает их поперечные размеры. Кроме того, макромолекулы часто имеют спиралевидную форму. Подобно тому, как спиральная стальная пружина более гибка, чем прямая проволока, так и гибкость длинной изогнутой макромолекулы значительно выше, чем прямой.

Высокомолекулярные соединения существуют в четырех различных физических состояниях, из них три аморфных - стеклообразное, вязкотекучее, высокоэластичное и четвертое - кристаллическое состояние. С каждым из этих состояний связан определенный комплекс физических свойств. Аморфные полимеры делятся на три группы. К первой группе относятся все жесткие полимеры, неспособные к растяжению и большим упругим деформациям (полистирол), ко второй - высокоэластичные полимеры, способные обратимо деформироваться на сотни процентов (каучуки, резины), к третьей группе относятся пластичные полимеры, обнаруживающие текучесть при воздействии внешних сил (низкомолекулярные полиизобутилены). В зависимости от температуры указанные группы полимеров способны переходить из одного состояния в другое. Так, полистирол при 20°C жесток и находится в стеклообразном состоянии; при 95°C становится эластичным и может быть отнесен ко второй группе; при 140°C размягчается, делается вязкотекучим и приобретает свойства, характерные для третьей группы аморфных полимеров.

Под действием различных химических реагентов, света, нагревания, механических воздействий и других факторов полимеры подвергаются расщеплению с разрывом химических связей в основной цепи макромолекулы. Такие процессы называются реакциями деструкции полимеров. При деструкции снижается молекулярный вес, изменяется структура и свойства полимеров. Деструкция может протекать в различных направлениях: деполимеризация до мономеров, разрушение до сравнительно больших осколков, отщепление различных группировок (уксусной кислоты, хлористого водорода), внутримолекулярная циклизация и т. д. Термин «деструкция полимеров» часто заменяют термином «старение полимеров».

Для уменьшения скорости старения производится стабилизация полимеров. С этой целью к полимерам добавляют специальные вещества - стабилизаторы или антистарители. Благодаря им полимеры сохраняют на многие годы прочность и эластичность.

12.5. ВАЖНЕЙШИЕ ПОЛИМЕРНЫЕ МАТЕРИАЛЫ

В зависимости от гибкости макромолекулы и области применения полимеры делятся на пластомеры (пластмассы), волокнообразующие и пленкообразующие полимеры, эластомеры (каучуки).

Пластические массы (пластмассы)

Пластические массы - большая группа разнообразных материалов, получаемых на основе высокомолекулярных соединений, способных под влиянием температуры и давления принимать определенную форму и сохранять ее затем при эксплуатации в определенных условиях. Основу любой пластмассы составляют искусственные или естественные полимеры, которые связывают, как бы цементируют все остальные составные части.

Пластические массы могут состоять из одной смолы (литые изделия), но обычно они содержат еще наполнители, пластификаторы, стабилизаторы, красители и другие добавки.

Наполнители вводятся по соображениям технического и экономического порядка. Они уменьшают стоимость изделий и увеличивают прочность и твердость пластмасс. В качестве наполнителей используется древесная мука, опилки, стружки, различные волокна - натуральные, химические, стеклянные, асбестовые; для производства сложных пластмасс широко применяются бумага, ткани, тонкие листы древесины; наполнителем для пенопластов (газонаполненные пластмассы) служат газы. Часто для приготовления изделий из пластмасс вводят пластификаторы. Они придают всей композиции пластичность, эластичность, что облегчает переработку пластмасс в изделия. В качестве пластификаторов используют триэтил-, трибутил-, трифенилфталаты, диметил- и дибутилфталаты, камфору и др. Пластмассы содержат также стабилизаторы - вещества, замедляющие термическую деструкцию (термостабилизаторы) и защищающие от воздействия света (светостабилизаторы). Чаще всего это амины, производные фенолов, бензофенона, сажа и др. Для придания полимерам негорючести вводятся добавки - антипирены, в качестве которых используют хлорированные жирные углеводороды, фосфорноокислый аммоний, трехокись сурьмы и др.

Пластические массы обладают ценными физическими и химическими свойствами, что обеспечивает их широкое применение в промышленности и в быту.

Твердый белый продукт полимеризации этилена - полиэтилен - один из наиболее распространенных пластиков. Он получается как при высоком (до 2000 ат), так и при низком (от 1 до 40 ат) давлении с разнообразными катализаторами, образуя полимеры, отличающиеся по свойствам и молекулярному весу.

Полученные продукты могут быть твердыми или подобными воску. Воскообразные вещества применяются для приготовления «политур», смазочных масел, водонепроницаемой бумаги и картона, кожзаменителей, а твердые - как конструкционный материал.

Отличные изоляционные свойства, высокие механические свойства, легкость, стойкость к воде, газам и различным минеральным кислотам - все это предопределило широкое использование полиэтилена.

Полиэтилен применяется для изготовления изоляции кабелей, различных деталей в электро- и радиотехнике, труб, вентилях, клапанов, пленок для упаковки, защитных покрытий (против коррозии) и многого другого. Полиэтилен не обладает запахом, безвреден и поэтому используется для упаковки пищевых продуктов (мешочки, бутылки, ведра) и духов. Из него производят также плащи, сумки, скатерти и т. д.

С успехом используется в промышленности пластмасс и кожзаменителей полихлорвиниловая смола. Твердый полихлорвиниловый пластик (винипласт) устойчив к спирту, бензину, маслам, щелочам, слабым кислотам и употребляется для футеровки химической аппаратуры, для изготовления труб, деталей машин, арматуры, профилированных изделий, плиток для полов. Из пластика на основе полихлорвиниловой смолы делают непромокаемые плащи, изоляцию для проводов.

Если нанести такую смолу на ткань, то полученный материал - тектовинит заменяет кожу при изготовлении сумок, портфелей и т. д. Марля, бумага, картон, покрытые полихлорвиниловой смолой, дают новый материал - линкруст, идущий для облицовки стен общественных и служебных помещений, вагонов.

Из 1 т винипласта можно изготовить водопроводные трубы для 250 квартир, в результате чего экономится около 6 т. металла. На химических заводах винипластовые трубы не только заменяют металл, но и в несколько раз облегчают эксплуатацию, так как в агрессивных средах они в 10 раз и более долговечнее, чем трубы из нержавеющей стали.

Из пластикатной пленки изготавливают спецодежду для работников химической и других отраслей промышленности: накидки, фартуки, бахилы, халаты, рукавицы.

Большое применение имеют фторпроизводные этилена - фторопласты (полимер четырехфтористого этилена - фторопласт-4 и трифторэтилена - фторопласт-3).

Фторопласт-4 - очень ценный, прочный пластик, который выдерживает действие горячих концентрированных серной и азотной кислот, «царской водки», едкого натра и других агрессивных веществ. Детали из фторопласта-4 выдерживают температуры от - 190° до +300°С.

Химическая устойчивость фторопласта-4 позволяет применять его в качестве уплотняющего материала в вентилях, насосах, в валах мешалок и другом оборудовании химической промышленности, работающем в сильно агрессивных средах. Фторопласт-4 обладает самым низким коэффициентом трения и потому используется для создания таких частей и узлов оборудования, которые не требуют смазки. Из него, кроме того, можно получать тончайшие пленки и трубки.

За последние годы у нас и за рубежом появилось большое количество различных фторсодержащих полимеров и, в частности, таких, которые выдерживают длительное ультрафиолетовое облучение.

Подобные материалы найдут широкое применение в различных отраслях техники.

Акрилонитрил и эфиры акриловой и метакриловой кислот при полимеризации образуют прозрачные твердые смолы, идущие для приготовления небьющегося органического стекла, сосудов, оптических линз, зубных протезов. Растворы такой смолы в органических растворителях применяются для нанесения стойких покрытий.

Полистирол образуется полимеризацией стирола в массе или эмульсии в виде белого порошка или стеклообразной массы и обладает высокими диэлектрическими свойствами. Он не имеет запаха, прозрачен, хорошо окрашивается во все цвета. Из полистирола и его сополимеров изготавливают корпуса радиоприемников, части холодильников, изоляторы, бытовые счетчики, автомобильные детали, химически стойкие сосуды, а также предметы домашнего обихода. Соплимер стирола с каучуком прочен, эластичен и в то же время почти вдвое легче алюминия. Из него изготавливают детали автомобилей, холодильников, радиоприемников, телевизоров и т. д.

Реакцией поликонденсации фенола с формалином получают фенолформальдегидные смолы, на основе которых промышленность выпускает большое количество разнообразных прессовочных и слоистых материалов.

Изменение соотношения исходных веществ и условий процесса позволяет получать прозрачную или слегка замутневшую смолу янтарно-желтого цвета (бакелит) или белую непрозрачную, по внешнему виду напоминающую слоновую кость (неолейкорит), и в случае применения красителей - смолу разнообразных расцветок. Красивые литые смолы используются, главным образом, для изготовления галантерейных изделий и электроизоляторов. При растворении фенолоформальдегидной смолы в этиловом спирте образуется бакелитовый лак, применяемый для пропитки наполнителей и в виде защитных покрытий различных материалов (деревянных и металлических изделий). Пластмассы, получаемые на основе фенол-формальдегидных полимеров, называют фенопластами.

Все большее распространение получают слоистые пластмассы, которые изготавливаются горячим прессованием наложенных друг на друга нескольких слоев листовых волокнистых материалов (бумага, древесный шпон, ткани, асбест), пропитанных синтетическими смолами. К ним относится гетинакс, декоративные слоистые пластики и древеснослоистые пластмассы. Гетинакс - слоистый прессованный материал, состоящий из двух и более слоев специальной бумаги,

пропитанных феноло-формальдегидной смолой. Одни виды гетинакса применяются для работ в трансформаторном масле в интервале температур от -60 до 4-70°. Из них изготавливают детали высоковольтных устройств: масляные выключатели, трансформаторы, Дроссели и т. д. Другие виды гетинакса используются в качестве конструкционного материала, в радиоустановках, для телефонных установок/ Гетинакс устойчив к действию жиров и минеральных масел, менее стоек к влиянию кислот.

Бумажно-слоистые пластики - листовой материал, изготавливаемый из специальных сортов бумаги, пропитанной феноло-формальдегидной или мочевиноформальдегидной смолой и подвергнутый горячему прессованию. К этому типу пластмасс относятся декоративные пластики. Пластики под дуб, карельскую березу, орех, малахит, мрамор используются для отделки кают судов, автобусов, самолетов, магазинов, кафе и т. д.

Древеснослоистые пластики получают в результате горячего прессования тонких (от 0,2 до 3 мм), пропитанных раствором смолы листов лущеной древесины, преимущественно березы, называемых шпоном. Древеснослоистые пластики выпускаются в виде листов и плит и применяются в разнообразных отраслях народного хозяйства: для изготовления подшипников в судостроении, деталей авиационных конструкций, зубчатых колес, электротехнических деталей и др.

Широко применяются древесные пластики, в которых листы шпона скомбинированы с металлическими листами, проволочными сетками. Стальные сетки улучшают механические свойства пластиков, позволяя им во многих конструкциях конкурировать по прочности со сталью. Так, применение древеснослоистого материала для изготовления крыльев самолета повышает скорость самолета, так как в этом случае не требуется заклепок, которые увеличивают аэродинамическое сопротивление.

Большое значение в хозяйстве имеют армированные пластмассы, усиленные стеклотканью или стеклянными волокнами, - стеклопластики. Стеклопластики более чем в 1,5 раза легче дюралюминия, в 4,5 раза легче стали, а по прочности не уступают цветным металлам и сплавам. Они не подвергаются коррозии, устойчивы к действию агрессивных сред, обладают высокими электроизоляционными свойствами. Из стеклопластиков можно изготавливать кузова автомашин, корпуса катеров, легких судов, крупные детали самолетов, бензохранилища и т. д.

Самостоятельную область полимерной химии составляют газонаполненные пластмассы - **пенопласты**. Это широкий круг сравнительно новых полимерных материалов, которые в отличие от пластмасс монолитных характеризуются ярко выраженной физической агрегативной неоднородностью из-за наличия в полимерной матрице газовых включений.

К настоящему времени разработаны способы получения пенопластов практически из всех известных типов синтетических полимеров. Однако промышленное значение в мировой практике получило пока лишь несколько видов вспененных полимеров. К ним относятся в первую очередь эластичные и жесткие пенополиуретаны и поливинилхлоридные пенопласты, жесткие пенофенопласты, пенополистирол, пенополиолефины, синтактовые пеноматериалы, а также

материалы на основе вспененных мочевинофор-мальдегидных (карбамидных) смол.

Сочетание твердой и газообразной фаз в пенопластах обуславливает специфичность их свойств.

Все пенопласты характеризуются малым весом в расчете на единицу объема и относительно высокими тепло-, звуко- и электроизоляционными показателями. В изделиях и конструкциях могут применяться для тепло- и холодоизоляции, амортизации и вибродемпфирования, снижения веса, герметизации, фильтрации, разделения и очистки жидкостей и газов, декоративной облицовки, улучшения плавучести, поглощения жидкостей и т. д. Кроме того, пенопласты используются в качестве искусственной почвы, тары-упаковки, в качестве облегченных конструкционных материалов. Пенопласты с каждым годом все шире и шире проникают в промышленное, жилищное и сельскохозяйственное строительство.

Пенопласты незаменимы при изготовлении различного рода надувных конструкций, получивших заметное распространение при строительстве крупных зрелищных сооружений и выставочных павильонов. Перспективно применение пенопластов в конструкциях, предназначенных для строительства в труднодоступных и удаленных районах, в районах Крайнего Севера, в строительстве малоэтажных сооружений временного пользования: сборно-разборных и передвижных домиков, дачных построек, гаражей, кемпингов, палаточных городков, складских помещений и т. д. В большом объеме применяют пенопласты в строительстве наземных, подземных и воздушных трубопроводов различных назначений.

В частности, многие тысячи километров нефтепроводов, насосные станции, котельные, нефтеперекачивающие станции и дизельные электростанции изолированы феноло-формальдегидным пенопластом марки ФРП-1.

В различных видах транспорта широкое применение нашли эластичные пенополиуретаны и пенополивинилхлорид. Они используются в мягких диванах спальных вагонов, при изготовлении постельных принадлежностей, обивки дверных панелей автомобилей, в качестве уплотняющего материала. Пенопласт применяется в речном, морском и океанском флоте, в самолетостроении, в ракетно-космической технике, в холодильной технике, радиоэлектронике, легкой промышленности. В легкой промышленности пенопласты используются для изготовления утепляющего слоя в зимней и демисезонной одежде (пальто, куртки, плащи), в производстве мебели, при транспортировке и упаковке хрупких изделий и прецизионных приборов. В многих фильмах для имитации снега использованы мочевино-формальдегидные пенопласты.

Перечисленные области применения далеко не исчерпывают всех потенциальных возможностей вспененных пластических масс.

Элементоорганические полимеры

Элементоорганические полимеры обладают рядом цепных свойств, что делает их весьма перспективными для применения в народном хозяйстве и быту.

Кремнийорганические полимеры применяются для получения различных масел и смазок, устойчивых к действию высоких и низких температур, используются в качестве термо- и морозостойких каучуков и пластмасс,

цементирующих и гидрофобизирующих составов, электроизоляционных составов, представляют ценность в тех областях техники, где требуются материалы, устойчивые к воздействию агрессивных сред, растворителей, перегретого пара и др.

Полимерные титанорганические соединения обладают высокой теплостойкостью, химической устойчивостью, хорошей адгезией к металлам и стеклу, непроницаемы для воды, используются в качестве теплостойких защитных покрытий.

Алюминийорганические полимеры, благодаря высокой теплостойкости, применяют в качестве связующих для красок, выдерживающих нагревание до 600° и обладающих высокой адгезией к металлам.

Химические волокна

Существуют две группы волокон. К первой относятся натуральные волокна (хлопок, шерсть, шелк, стеблевые волокна, асбест и др.), ко второй группе - **химические волокна**. Последние делятся на **искусственные**, образуемые из природных высокомолекулярных соединений (целлюлоза, белки), и **синтетические**, для которых исходным сырьем являются заранее приготовленные в заводских условиях синтетические смолы. Химические волокна имеют ряд серьезных преимуществ перед натуральными. Производство химических волокон требует значительно меньших затрат, чем производство натурального волокна, не зависит от природных, географических и климатических условий, и, кроме того, химические волокна по многим свойствам значительно превосходят натуральные, что позволяет шире использовать их в народном хозяйстве.

Для получения волокна природные и синтезируемые высокомолекулярные соединения должны обладать растворимостью в определенных растворителях или плавкостью, так как только в растворе или расплаве они могут быть подвергнуты продавливанию через тонкие отверстия в фильерах. Образовавшаяся нить затем проходит обработку и отделку до товарной формы. Самым распространенным видом химических волокон является пока вискозное волокно, которое вырабатывают из целлюлозы. Из вискозного волокна выпускают шелк, кордное и штапельное волокно, различные ткани, детское белье с пушистым начесом и др. Более прочное искусственное волокно - ацетатное - идет для изготовления детской одежды, пижамных и плательных тканей, трикотажных изделий. Это волокно хорошо пропускает ультрафиолетовые лучи.

Синтетические волокна (полиэтиленовое и полипропиленовое) отличаются высокой эластичностью, прочностью и долговечностью.

Из полипропиленового волокна выпускают ткани для обивки мебели, обуви, сумок, одеял, ковров, канаты, которые не тонут и по прочности не уступают стальным, хорошо сопротивляются гниению и плесени.

Капрон (перлон, силон, стилон), анид (нейлон), энант и др. относятся к группе синтетических полиамидных волокон. Они эластичны, прочны, упруги, мало поглощают влаги. Применяются для изготовления высокопрочного корда, тканей, канатов, сетей, чулочных и трикотажных изделий.

Лавсан (терилен, дакрон, амилан, ланон) - полиэфирное синтетическое волокно. Прочные ткани из лавсана не выгорают на солнце, не линяют, не разрушаются молью, благодаря водонепроницаемости из него изготавливают легкие шланги для нефтепродуктов, приводные ремни, пожарные рукава, брезенты, палатки, паруса и т. д.

Нитрон (орлон, дралон, куртель) получается из полиакрилонитрила. Шерсть из нитрона не боится моли, светоустойчива, не гниет и в воде не набухает. Из нитрона изготавливают обивочные ткани, занавеси, тонкое белье, костюмы, пушистые кофточки, объемную пряжу, искусственные меха и т. д.

Из поливинилхлорида после дополнительной обработки хлором получается дешевое волокно хлорин. Оно исключительно устойчиво к действию кислот и щелочей, не боится плесени, микроорганизмов, не гниет в воде. Применяется для различных технических целей: фильтровальные ткани, рыболовные сети, электроизоляция. Из хлорина изготавливают лечебное белье, которое благотворно влияет на больных ревматизмом, радикулитом, с заболеваниями периферической нервной системы, суставов, мышц. Недостатком хлорина является слабая устойчивость к нагреву (до 50°C) и низкая светостойкость.

Из раствора поливинилового спирта получают волокно вилол (куралон), отличающееся прочностью, устойчивостью к действию бактерий, химических реагентов; мало набухает в воде, но гигроскопично. Применяется для изготовления белья, спецодежды, швейных ниток и т. д. В настоящее время разрабатываются синтетические волокна специального назначения, обладающие анестезирующими, антимикробными, противовоспалительными свойствами, для изготовления хирургических материалов, кровеносных сосудов, протезов внутренних органов.

Каучуки

Каучуки - самые эластичные материалы. Они являются составной частью резины, изделия из которой играют исключительно важную роль во всех областях человеческой деятельности. Из каучука выпускают огромное количество изделий, в том числе авиационные, автомобильные, велосипедные шины и камеры, приводные ремни, транспортерные ленты, рукава, шланги, электроизоляцию, резиновую обувь, плащи, водолазные костюмы, обмундирование для летчиков, детские игрушки и т. д. Слово «каучук» в переводе с индийского языка означает «слезы дерева» («као» - дерево, «чу» - плакать). Такое название объясняется тем, что натуральный каучук получается из млечного сока древесных каучуконосов, главным образом из гевеи, произрастающей в тропических лесах Бразилии, Перу, Индии, Вьетнама. Кору дерева гевеи надрезают, и из надрезов вытекает белый густой млечный сок - латекс (влага, сок). Латекс представляет собой взвесь мельчайших частичек каучука в воде. Исследования показали, что натуральный каучук представляет собой циклоформу полимера 2-метил-1, 3-бутадиена (изопрена).

Каучук применяется для изготовления резины. Для этого составляют резиновую смесь, в которую, кроме каучука, вводят еще ряд веществ определенного назначения. Одним из них является вулканизирующий агент (чаще всего сера). В результате вулканизации каучук превращается в прочную, эластичную, упругую

массу - резину. При вулканизации атомы серы присоединяются к линейным молекулам каучука, «сшивая» их в трехмерные сетки. В резиновую смесь добавляют наполнители (глина, мел, сажа), которые облегчают переработку резиновой смеси и улучшают свойства каучука. Для предупреждения «старения» каучука в резиновую смесь вводятся стабилизаторы - антиокислители. С целью ускорения процесса вулканизации используются также органические вещества: ускорители (меркаптобензтиазол, дифенилгуанидин) и активаторы (окиси металлов).

Вулканизацию проводят или после формования из резиновой смеси соответствующих изделий (труб, листов и т. д.), или одновременно с процессом формования изделий.

Синтетический каучук впервые был получен в Советском Союзе из дивинила по методу С. В. Лебедева, добившегося выделения дивинила с большим выходом из этилового спирта. Синтетический каучук из дивинила получают полимеризацией в массе или в водной среде методом эмульсионной полимеризации. Эмульсионная полимеризация позволяет производить совместную полимеризацию бутадиена с различными другими мономерами (стиролом, акрилонитрилом), т. е. получать сополимеры, обладающие более ценными свойствами. Так, бутадиен-стирольные каучуки характеризуются высокой прочностью, эластичностью и большим сопротивлением истиранию.

Из них изготавливают автомобильные покрышки и камеры, транспортерные ленты и другие изделия.

Бутадиен-нитрильный каучук отличается высокой стойкостью к нефтепродуктам. Из этого каучука изготавливают шланги, рукава, применяемые на нефтепромыслах, нефтеперерабатывающих заводах, бензинораздаточных станциях. С бутадиен-нитрильным каучуком сходен по свойствам и областям применения хлоропеновый каучук (найрит). Он обладает повышенной озоностойкостью и огнестойкостью.

При совместной полимеризации изобутилена (96-99%) и изопрена (1-4%) получают бутилкаучук, который, в отличие от натурального каучука, обладает высокой химической стойкостью против кислот, щелочей, окислителей и некоторых органических растворителей. Поэтому он применяется для изготовления автомобильных камер, защитной одежды и деталей для химической аппаратуры.

В последние годы разработаны способы получения ряда высококачественных стереорегулярных каучуков. Среди них заслуживают внимания цис-полиизопрен, заменяющий натуральный каучук в производстве шин и резинотехнических изделий, цис-полибутадиен, обладающий высоким сопротивлением истиранию, морозостойкостью. Развивается производство маслonaполненных каучуков, отличающихся высокой пластичностью и износостойкостью.

Представляют большой интерес и сажевые каучуки. В этом случае сажа прибавляется в латекс и получается саженаполненный каучук, способствующий созданию более однородных смесей, образующих после вулканизации высокоизносостойкие резины.

Кремнийорганические (силиконовые) каучуки легко обрабатываются, и резины на их основе выдерживают температуру от - 75 до +250°С. Из этого каучука изготавливают прокладочные, уплотняющие, электроизоляционные материалы, применяемые в условиях Севера или используемые для подачи горячего воздуха. Высокой устойчивостью к нагреву отличаются каучуки, вырабатываемые на основе фторсодержащих органических соединений. Широкое применение фторсодержащих каучуков ограничено пока их высокой стоимостью.

Среди новых видов синтетических каучуков весьма перспективны сополимеры этилена и пропилена и тройные сополимеры этилена, пропилена и диена.

В связи с тем, что сырьем для получения этиленпропиленового каучука служат доступные вещества (этилен и пропилен), при крупных масштабах производства это будет самый дешевый каучук.

Перечисленные выше синтетические материалы представляют собой лишь основные виды пластических масс, химических волокон и каучуков, вырабатываемых мировой промышленностью и используемых в народном хозяйстве и быту. Несомненно, что количество их с каждым годом будет увеличиваться, а качество улучшаться.

СПИСОК РЕКОМЕНДУЕМОЙ ЛИТЕРАТУРЫ

1. **Бучаченко, А.Л.** Химия на рубеже веков: свершения и прогнозы//Успехи химии.-1999.-68(2).-С.99-117.
2. **Степин, Б.Д.** Применение международной системы единиц физических величин в химии /Б.Д.Степин.- М.: Высш. шк.1990.- 96 с.
3. **Ахметов, Н.С.** Общая и неорганическая химия / Н.С.Ахметов - М.: Высш. шк. 2003.- 640с.
4. **Горбунов, А.И.** Периодический закон и химическая связь в свете квантовой теории атомов и молекул / А.И. Горбунов, Г.Г.Филиппов, А.Д. Смирнов – М.: Изд-во МГТУ им. И.Э.Баумана. 1999.-136с.
5. **Павлов, И.В.** Физика твердого тела / И.В.Павлов, А.Ф. Хохлов– М.: Высшая школа. 1985.-754с.
6. **Дей, К.** Теоретическая неорганическая химия / К.Дей, Д. Селбин– М.: Химия. 1976.-568с.
7. **Наумов,В.И.** Атом. Химическая связь и строение вещества / В.И.Наумов, Г.А.Паничева, Л.Н.Четырбок, Ж.В. Мацулевич– Н.Новгород.:Изд-во НГТУ им. Р.Е.Алексеева. 2012. -343с.
7. **Пригожин, И.А.** Химическая термодинамика / И.А.Пригожин, Р.Дефэй – Новосибирск: Наука. Сибирское отделение. 1966. -428с.
8. **Карапетьянц, М.Х.** Химическая термодинамика / М.Х. Карапетьянц – М.: Химия, 1975.-487с.
9. **Карапетьянц, М.Х.** Общая и неорганическая химия / М.Х.Карапетьянц, С.И. Дракин– М.: Химия.1993.-592с.
10. **Семиохин, И.А.** Кинетика химических реакций / И.А.Семиохин, Б.В. Страхов, А.И. Осипов– М.: Изд-во МГУ. 1995.-563с.
11. **Боресков, Г.К.** Гетерогенный катализ / Г.К. Боресков– М.:Наука.1986.- 314с.
12. **Беспамятнов, Г.П.** Предельно допустимые концентрации химических веществ в окружающей среде / Г.П.Беспамятнов, Ю.А.Кротов – Л.:Химия. 1985.-42с.
13. **Синюков, В.В.** Структура одноатомных жидкостей, воды и водных растворов электролитов / В.В. Синюков– М.: Наука.1976.-173с.
14. **Смирнова,Н.А.** Молекулярная теория растворов / Н.А.Смирнова– Л.:Химия.1987.-252с.
15. **Васильев, В.П.** Термодинамические свойства растворов электролитов / В.П. Васильев– М.: Высшая школа.1982.-75с.
16. **Дерягин, Б.В.** Теория устойчивости коллоидов и тонких пленок / Б.В. Дерягин– М.:Наука.1986.-486с.
17. **Щукин, Е.Д.** Коллоидная химия / Е.Д.Щукин, А.В.Перцов, Е.А. Амелина - М.: Высшая школа. 2004.-617с.
18. **Стромберг, А.Г.** Физическая химия: учебник / А.Г.Стромберг, Д.П.Семченко – М.: Высшая школа. 1988. – 527с.

19. **Кудрявцев, А.А.** Составление химических уравнений / А.А.Кудрявцев – М.: Высшая школа. 1991.-359с.
20. **Ротинян, А.Л.** Теоретическая электрохимия / А.Л.Ротинян, К.И.Тихонов, И.А. Шошина– Л.: Химия. 1981.-624с.
21. **Дамаскин, Б.Б.** Электрохимия / Б.Б.Дамаскин, О.А. Петрий - М.: Высшая школа. 1987.-285с.
22. **Дамаскин, Б.Б.** Введение в электрохимическую кинетику / Б.Б.Дамаскин, О.А. Петрий -М.: Высшая школа.1975.-415с.
23. **Багоцкий, В.С.** Химические источники тока / В.С.Багоцкий, А.М.Скундин - М.: Энергоиздат.1981.-396с.
24. **Жуков, А.П.** Основы металловедения и теории коррозии / А.П. Жуков, А.И. Малахов - М.: Высшая школа, 1991.- 493с.
25. **Жук, Н.П.** Курс теории коррозии и защиты металлов / Н.П.Жук – М.: Металлургия. 1976.-472с.
26. **Скалли, Дж.** Основы учения о коррозии и защите металлов: [пер.с англ.А.В.Шрейдера] / Дж.Скалли –М.:Мир,1978.-317с.

ПРИЛОЖЕНИЯ

ПРИМЕРЫ РЕШЕНИЯ ЗАДАЧ

1. ОСНОВНЫЕ ПОНЯТИЯ И ЗАКОНЫ ХИМИИ

1. ПРИВЕДЕНИЕ ОБЪЕМА ГАЗА К НОРМАЛЬНЫМ УСЛОВИЯМ (н.у.)

Какой объем при н.у. займут 0,4 л газа, находящегося при 50⁰С и давлении 95,4 кПа?

РЕШЕНИЕ: для приведения объема газа к н.у. воспользуемся уравнением, объединяющим законы Бойля-Мариотта и Гей-Люссака:

$$\frac{P_1 V_1}{T_1} = \frac{P_0 V_0}{T_0},$$

где $P_0 V_0 / T_0$ – нормальные условия.

Из уравнения следует, что $V_0 = P_1 V_1 T_0 / P_0 T_1$. Переведем размерность параметров в систему СИ:

$$V_1 = 0,4 \text{ л} = 4 \cdot 10^{-4} \text{ м}^3; \quad T_1 = 50^\circ \text{С} = 323 \text{ К}; \quad P_1 = 95,4 \text{ кПа} = 9,54 \cdot 10^4 \text{ Па}.$$

Подставим значения величин в уравнение:

$$V_0 = 9,54 \cdot 10^4 \text{ Па} \cdot 4 \cdot 10^{-4} \text{ м}^3 \cdot 273 \text{ К} / 1,013 \cdot 10^5 \text{ Па} \cdot 323 \text{ К} = 3,18 \cdot 10^{-4} \text{ м}^3.$$

2. ВЫЧИСЛЕНИЕ МОЛЯРНОЙ МАССЫ ГАЗА ПО ЗАДАННОМУ ОБЪЕМУ

Вычислить молярную массу газа, если при 13⁰С (286К) его масса составляет 1,01 г, находится под давлением 1,04·10⁵Па и занимает объем 3,27·10⁻⁴ м³.

РЕШЕНИЕ: расчет проведем по уравнению состояния идеального газа.

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

$$M = \frac{1,01 \text{ г} \cdot 8,31 \text{ Дж/моль} \cdot \text{К} \cdot 286 \text{ К}}{1,04 \cdot 10^5 \text{ Па} \cdot 3,27 \cdot 10^{-4} \text{ м}^3} = 70,7 \text{ г/моль}.$$

2. ОПРЕДЕЛЕНИЕ ПАРЦИАЛЬНОГО ДАВЛЕНИЯ ГАЗА В СМЕСИ

Смешивают (V_0) 3л CO₂ с 4л O₂ и 6л N₂. До смешения давления газов составляли соответственно (P_0) 96, 108 и 90,6 кПа. Общий объем смеси (V_1) 10л. Определить парциальное давление газов (P_1) и общее давление смеси.

РЕШЕНИЕ: Так как температура постоянна, то $P_1 V_1 = P_0 V_0$. Рассчитаем парциальные давления газов в смеси:

$$P_1(\text{CO}_2) = P_0 V_0 / V_1 = 96 \text{ кПа} \cdot 3 \text{ л} / 10 \text{ л} = 28,8 \text{ кПа}.$$

$$P_1(\text{O}_2) = P_0 V_0 / V_1 = 108 \text{ кПа} \cdot 4 \text{ л} / 10 \text{ л} = 43,2 \text{ кПа}.$$

$$P_1(\text{N}_2) = P_0 V_0 / V_1 = 90,6 \text{ кПа} \cdot 6 \text{ л} / 10 \text{ л} = 54,4 \text{ кПа}.$$

Общее давление газовой смеси равно сумме парциальных давлений ее компонентов $P_{\text{общ}} = P_1(\text{CO}_2) + P_1(\text{O}_2) + P_1(\text{N}_2) = 28,8 + 43,2 + 54,4 = 126,4 \text{ кПа}$.

4. РАСЧЕТ АБСОЛЮТНОЙ МАССЫ МОЛЕКУЛЫ ВЕЩЕСТВА

Рассчитать абсолютную массу молекулы газа (m_m), если масса 1,5л газа при н.у. составляет 1,785 г.

РЕШЕНИЕ. Известно, что для газов количество вещества определяется как

$$V = \frac{m}{M} = \frac{V}{V_M}$$

$$M = mV_M / V = 1,785\text{г} \cdot 22,4\text{л/моль} / 1,5\text{л} = 26,7 \text{ г/моль}.$$

Масса молекулы рассчитывается как частное от деления молярной массы вещества на число Авогадро $m_m = M / N_a = 26,7 \text{ г/моль} / 6,02 \cdot 10^{23} \text{ моль}^{-1} = 4,44 \cdot 10^{-23} \text{ г}$.

5. ОПРЕДЕЛЕНИЕ АТОМНОЙ МАССЫ МЕТАЛЛА ПО ЕГО ЭКВИВАЛЕНТНОЙ МАССЕ.

При термическом разложении 0,542г оксида металла (II) получили 28 мл кислорода (н.у.). Определить металл.

РЕШЕНИЕ: 28 мл = $28 \cdot 10^{-3}$ л. Чтобы определить металл, мы должны определить его молярную массу $M = \mathcal{E}_{Me} \cdot V$, где V – валентность металла.

Из соотношения $m/M = V/V_M$ следует, что

$$m_o = M_o V_o / V_M = 32 \text{ г/моль} \cdot 28 \cdot 10^{-3} \text{ л} / 22,4 \text{ л/моль} = 0,04 \text{ г},$$

в свою очередь, из закона сохранения массы в химических реакциях следует, что масса оксида металла складывается из массы металла и массы кислорода $m_{MeO} = m_{Me} + m_o$, откуда $m_{Me} = m_{MeO} - m_o = 0,542\text{г} - 0,04\text{г} = 0,502 \text{ г}$.

Согласно закону эквивалентов $m_{Me} / m_o = \mathcal{E}_{Me} / \mathcal{E}_o$, откуда

$$\mathcal{E}_{Me} = m_{Me} \cdot \mathcal{E}_o / m_o = 0,502\text{г} \cdot 8 \text{ г/моль} / 0,04\text{г} = 100,4 \text{ г/моль}.$$

Значит, $A_r = \mathcal{E}_{Me} \cdot V = 100,4\text{г/моль} \cdot 2 = 200,8 \text{ г/моль}$. Это ртуть.

СТРОЕНИЕ АТОМА

ПРИМЕР I. Напишите электронные формулы элементов №32 и №43.

Определите:

- 1) место элементов в периодической системе (группа, подгруппа, период);
- 2) распределение валентных электронов по атомным орбитальным в нормальном и возбужденном состоянии, высшую степень окисления;
- 3) формулу их высших соединений с кислородом и укажите их характер;
- 4) какой из этих элементов образует газообразное соединение с водородом и какова формула этого соединения;
- 5) какие квантовые числа характеризуют их валентные электроны.

РЕШЕНИЕ. Порядковый номер элемента соответствует заряду его атома и, следовательно, количеству электронов в атоме. Зная порядок заполнения атомных орбиталей и максимальную емкость каждого квантового подуровня, можем записать электронную формулу атома.

Элемент №32 :

Электронная формула $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{10} 4s^2 4p^2$

Внешним у этого элемента является четвертый квантовый уровень ($n=4$), поэтому он расположен в 4-м периоде. Количество электронов на внешнем квантовом

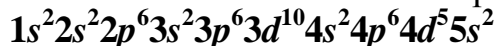
уровне равно 4, значит, он находится в 4-й группе, и так как это р-элемент ($\ell=1$) – в главной подгруппе. Магнитное квантовое число для электронов, завершающих электронную формулу, может принимать любое из значений: -1, 0, 1. Распределение валентных электронов по атомным орбиталям в основном и возбужденном состоянии следующее:



Суммарный спин в основном состоянии $\sum S=1$.

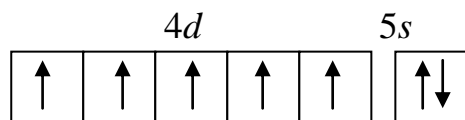
Высшая положительная степень окисления этого элемента равна +4, а высшая отрицательная степень окисления -4. Его высшее соединение с кислородом имеет формулу ЭO_2 (GeO_2) и обладает амфотерными свойствами. С водородом элемент дает газообразное соединение состава GeH_4 .

Элемент № 43 имеет электронную формулу:

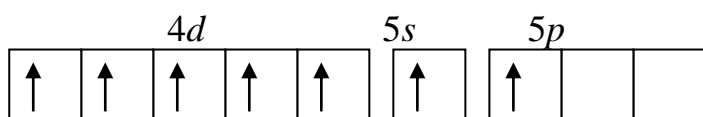


Внешним у него является пятый квантовый уровень ($n=5$), поэтому он расположен в 5 – м периоде, в 7 – й группе, так как сумма электронов на внешнем 5s подуровне и незавершенном 4d подуровне равна 7, и так как это d элемент в побочной подгруппе ($\ell=2$). Магнитное квантовое число для электронов, завершающих электронную формулу, может принимать значения: -2, -1, 0, 1, 2.

Распределение валентных электронов по атомным орбиталям в основном и возбужденном состоянии следующее:



Суммарный спин в основном состоянии $\sum S=2,5$.



Максимальная положительная степень окисления этого элемента +7. Его высшее соединение с кислородом имеет формулу $\text{Э}_2\text{O}_7$ (Tc_2O_7).

ХИМИЧЕСКАЯ СВЯЗЬ И СТРОЕНИЕ МОЛЕКУЛ

Задача 1.

Расположите следующие молекулы в порядке усиления полярности связи: CsF, CaCl₂, NaI, ClF, CO, HF, HCl, BeF₂, MgF₂. В какой из молекул наиболее ярко выражен ионный характер связи?

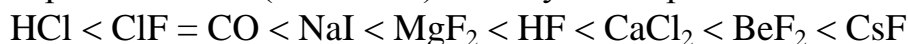
РЕШЕНИЕ. О степени полярности ковалентной связи А – В можно судить по разности электроотрицательностей элементов:

$$\Delta \text{ЭО} = \text{ЭО}(\text{В}) - \text{ЭО}(\text{А})$$

где ЭО (А) и ЭО(В) – соответствующие величины относительных электроотрицательностей элементов А и В (шкала электроотрицательностей по Полингу).

Молекула	CsF	CaCl ₂	NaI	ClF	CO	HF	HCl	BeF ₂	MgF ₂
Δ Э.О	3,3	2,0	1,7	1,0	1,0	1,9	0,9	2,5	1,8

С увеличением разности электроотрицательностей элементов растет степень ионности. Путем сопоставления значений Δ ЭО располагаем молекулы в порядке усиления полярности связи (ионности) в следующий ряд:

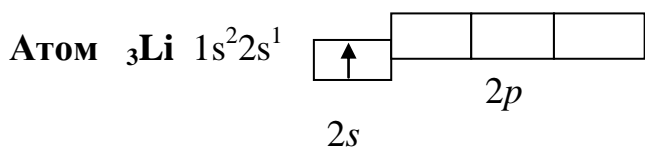


Наиболее ярко ионный характер связи выражен в молекуле CsF, имеющей наибольшее значение Δ ЭО

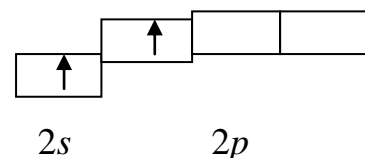
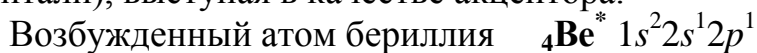
Задача 2.

Оцените валентные возможности элементов второго периода. Какие из этих элементов могут участвовать в образовании связей по донорно-акцепторному механизму в качестве донора и какие – в качестве акцептора?

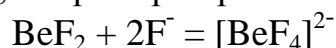
РЕШЕНИЕ. В образовании химической связи у элементов второго периода могут участвовать 4 валентные орбитали (одна s- и три p-орбитали), поэтому максимальная ковалентность этих элементов может достигать четырех.



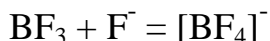
может образовать одну связь по обменному механизму за счет неспаренного электрона и три связи по донорно-акцепторному механизму (три свободные орбитали), выступая в качестве акцептора.



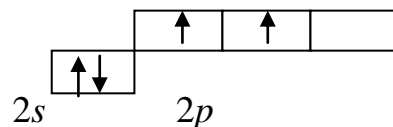
может образовать две связи по обменному механизму (два неспаренных электрона) и две связи по донорно-акцепторному, выступая в качестве акцептора (две свободные орбитали), например образование иона $[\text{BeF}_4]^{2-}$:



Возбужденный атом бора ${}_5\text{B}^* 1s^2 2s^1 2p^2$ может образовать три связи по обменному механизму (три неспаренных электрона) и одну связь по донорно-акцепторному механизму в качестве акцептора (одна свободная орбиталь). Например, в ионе $[\text{BF}_4]^-$.

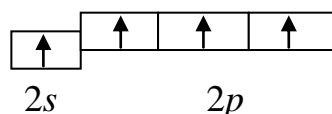


Невозбужденный атом углерода ${}_6\text{C} 1s^2 2s^2 2p^2$



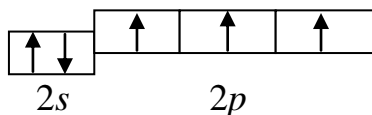
(например в молекуле CO) может образовать две связи по обменному механизму и одну связь по донорно-акцепторному, предоставляя свободную $2p$ орбиталь, на которой располагается неподеленная электронная пара кислорода.

Возбужденный атом углерода ${}_6\text{C}^* 1s^2 2s^1 2p^3$



проявляет ковалентность, равную 4, и донорно-акцепторных связей не образует.

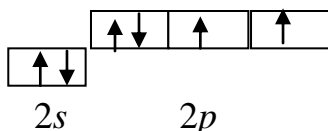
Атом азота ${}_7\text{N} 1s^2 2s^2 2p^3$



является потенциальным донором электронов за счет неподеленной электронной пары, расположенной на s – орбитали. В ионе NH_4^+ ковалентность азота равна 4 (три связи образованы по обменному и одна связь по донорно-акцепторному механизму):



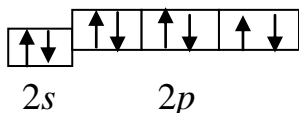
Атом кислорода ${}_8\text{O} 1s^2 2s^2 2p^4$



способен образовать две связи по обменному механизму и предоставить двухэлектронную орбиталь, выступив в качестве донора. Например, в ионе H_3O^+ .

В связи с увеличением заряда ядра и уменьшением радиуса атомов (при движении по периоду слева направо) донорные свойства ослабевают (электронные пары сильнее удерживаются атомом). Атом кислорода может предоставить из двух неподеленных пар только одну, атом фтора и тем более атом неона практически не образуют связей по донорно-акцепторному механизму.

Ион ${}_9\text{F}^- 1s^2 2s^2 2p^6$



при образовании комплексных анионов выступает в качестве донора.

Валентные возможности элементов третьего и последующих периодов повышаются за счет наличия d -валентных орбиталей, которые могут участвовать в образовании связей по донорно-акцепторному механизму.

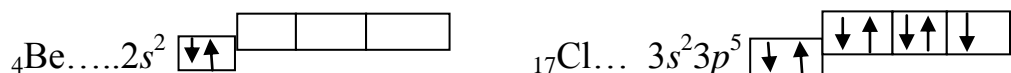
Как правило, максимальная ковалентность элементов третьего периода равна шести. Валентные d -орбитали либо участвуют в гибридизации с s - и p -орбиталями, давая добавочные σ -связи, либо порождают π -связи. Увеличение числа σ -связей соответствует повышению координационного числа центрального атома.

Задача 4.

На основании теории гибридизации определить тип гибридизации валентных орбиталей центрального атома и пространственную конфигурацию следующих молекул и ионов: BeCl_2 , BF_3 , CO_2 . Полярными или неполярными являются молекулы?

РЕШЕНИЕ.

Молекула BeCl_2 . Электронные формулы и распределение валентных электронов по атомным орбиталям для атомов бериллия и хлора можно представить следующим образом:



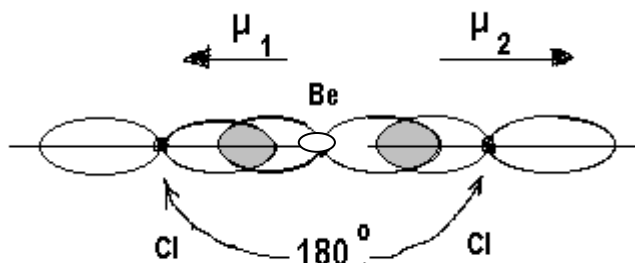
Для образования двух σ -связей (по числу атомов хлора) атом бериллия переходит в возбужденное состояние:



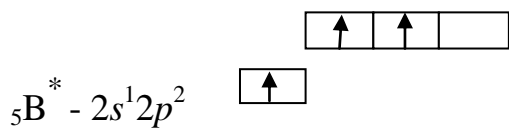
Все валентные электроны бериллия используются для образования σ -связей, орбиталей с несвязывающими электронами нет: $\text{Cl} \overset{\sigma}{\text{---}} \text{Be} \overset{\sigma}{\text{---}} \text{Cl}$

Комбинация одной s – и одной p -орбиталей приводит к образованию двух гибридных орбиталей, расположенных под углом 180° . Атом бериллия находится в состоянии sp -гибридизации, а молекула BeCl_2 имеет линейную структуру. Дипольные моменты связей направлены в противоположные стороны, равны по величине и, следовательно, компенсируют друг друга. Суммарный дипольный момент равен нулю, и молекула, в целом, неполярна.

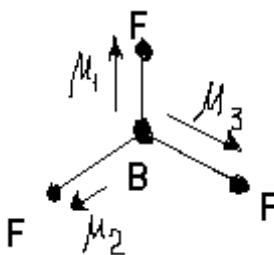
Схема перекрывания электронных облаков:



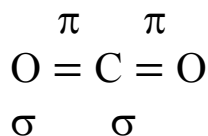
Молекула BF_3 . Электронная формула атома бора ${}_5\text{B} - 2s^2 2p^1$. При образовании трех σ -связей атом бора переходит в возбужденное состояние



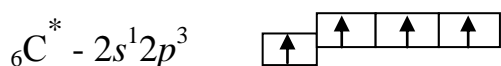
Все валентные электроны бора используются на образование σ -связей, несвязывающих электронов нет. Атом бора находится в состоянии sp^2 -гибридизации. Молекула имеет пространственную форму треугольника с валентным углом равным 120° . Суммарный дипольный момент молекулы равен нулю, молекула неполярна



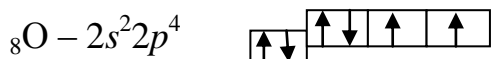
Молекула CO_2 . Атом углерода образует четыре ковалентные связи с атомами кислорода: две σ - и две π -связи.



Для образования четырех связей по обменному механизму атом углерода переходит в возбужденное состояние:



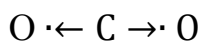
Электронная формула валентных орбиталей кислорода



В образовании σ -связей участвуют одна s - и одна p -орбиталь атома углерода, т.е. имеет место sp -гибридизация валентных орбиталей.

Не задействованные в образовании σ -связей две одноэлектронные p -орбитали углерода не участвуют в гибридизации («чистые» орбитали) и образуют две π -связи с p -электронами атомов кислорода. Молекула CO_2 имеет линейную структуру, валентный угол равен 180° , дипольный момент молекулы равен нулю.

$\mu_1 \quad \mu_2$



Задача 6.

На основании метода локализованных электронных пар определить пространственную конфигурацию молекул CH_4 ; NH_3 ; H_2O . Объясните характер изменения валентных углов НЭО в ряду CH_4 ($109,5^\circ$), NH_3 ($107,3^\circ$), H_2O ($104,5^\circ$). Каким типом гибридизации описывается пространственная конфигурация этих молекул? Полярны или неполярны эти молекулы? Рассмотрите конфигурацию этих молекул с позиции теории гибридизации. Объясните влияние неподеленной электронной пары на пространственную конфигурацию этих молекул.

РЕШЕНИЕ. Последовательность действий для предсказания геометрии молекул на основании теории локализованных электронных пар следующая:

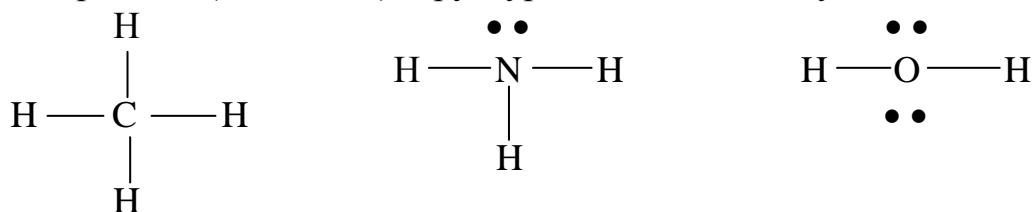
1. Подсчитывают число валентных электронов молекулы или иона и записывают электронную валентную структуру (льюисову структуру);

2. По валентной структуре определяют число σ -связывающих и несвязывающих электронных пар, т.е. тип молекулы AB_nE_m (n – число σ -связей, m – число несвязывающих электронных пар);

3. По числу локализованных σ -электронных пар и типу молекулы предсказывают пространственную конфигурацию молекулы и тип гибридизации, описывающий эту пространственную конфигурацию (с помощью табл.2).

В молекулах CH_4 ; NH_3 ; H_2O по восемь валентных электронов ($\text{CH}_4 - 4+4$, $\text{NH}_3 - 5+3$, $\text{H}_2\text{O} - 6+2$), которые образуют по четыре σ -связывающие и несвязывающие электронные пары вокруг центрального атома.

Электронные (льюисовы) структуры для этих молекул имеют вид:

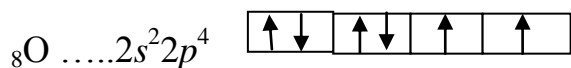
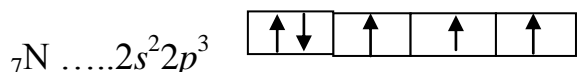
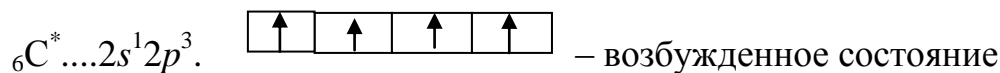
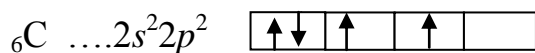


Вокруг атома углерода локализовано четыре σ -связывающие электронные пары (по числу атомов водорода), вокруг атома азота три σ -связывающие электронные пары (по числу атомов водорода) и одна несвязывающая электронная пара, вокруг атома кислорода – две σ -связывающие и две несвязывающие электронные пары. Данные молекулы относятся к типу AB_4 (CH_4), AB_3E (NH_3), AB_2E_2 (H_2O), что соответствует sp^3 -гибридизации. Молекула метана имеет форму правильного тетраэдра с атомом углерода в центре. В молекуле аммиака одна из вершин тетраэдра занята несвязывающей электронной парой, поэтому молекула имеет форму тригональной пирамиды. В молекуле воды две вершины тетраэдра заняты электронными парами, а сама молекула имеет угловую форму.

Увеличение числа несвязывающих электронных пар центрального атома, отталкивание между которыми проявляется в большей степени, приводит к уменьшению валентного угла НЭН в ряду этих молекул.

Рассмотрим пространственную конфигурацию этих молекул в рамках теории гибридизации.

Валентные электроны центральных атомов С, N и O распределены по атомным орбиталям следующим образом:



Молекула CH_4 . У атома углерода на четырехвалентных орбиталях расположены 4 электрона, которые образуют 4 σ - связи с атомами водорода. Комбинация одной s – и трех p -орбиталей приводит к sp^3 гибридизации. Молекула имеет форму правильного тетраэдра, к вершинам которого и направлены гибридные орбитали. Валентный угол НСН равен $109^{\circ}28'$. Симметричная молекула CH_4 имеет дипольный момент, равный нулю (неполярна), так как векторная сумма дипольных моментов четырех полярных σ - связей равна нулю.

Молекула NH_3 . У азота на четырех валентных орбиталях находятся 5 электронов, которые образуют три σ - связи с атомами водорода. Одна пара электронов оказывается несвязывающей. Тип гибридизации sp^3 , но одна из вершин тетраэдра занята несвязывающей электронной парой, поэтому молекула NH_3 имеет форму тригональной пирамиды. Валентный угол ННН равен $107^{\circ}3'$. Векторная сумма дипольных моментов связей не равна нулю, молекула полярна.

Молекула H_2O . У кислорода в молекуле H_2O на четырех валентных орбиталях располагаются 6 электронов, которые образуют 2 σ - связи с атомами водорода и две несвязывающие пары электронов. Тип гибридизации sp^3 .

Две вершины тетраэдра заняты несвязывающими электронными парами, поэтому молекула H_2O имеет угловую форму. Валентный угол НОН равен $104^{\circ}5'$. Векторная сумма дипольных моментов связей не равна нулю, молекула полярна.

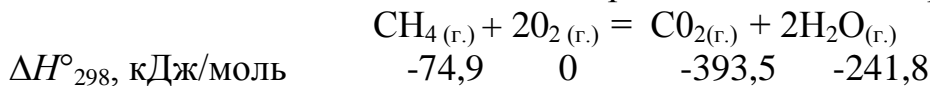
С позиций теории гибридизации уменьшение валентного угла НЭН объясняется увеличением по периоду энергетического различия между $2s$ - и $2p$ – орбиталями и уменьшением вклада $2s$ – орбиталей при гибридизации с $2p$ – орбиталями. Это приводит к уменьшению валентного угла и приближению его к 90° .

ЭНЕРГЕТИКА И НАПРАВЛЕНИЕ ХИМИЧЕСКИХ ПРОЦЕССОВ

Задача 1.

Определите стандартное изменение энтальпии ΔH_{xp}^0 реакции окисления метана.

РЕШЕНИЕ. Запишем термохимическое уравнения реакции окисления метана и выпишем табличные значения стандартных энтальпий образования веществ:



В соответствии с 1 следствием из закона Гесса изменение энтальпии процесса равно:

$$\begin{aligned} \Delta H_{\text{xp}}^0 &= (2\Delta H^0(\text{H}_2\text{O}(\text{г.})) + \Delta H^0(\text{CO}_2(\text{г.}))) - (\Delta H^0(\text{CH}_4(\text{г.})) + 2\Delta H^0(\text{O}_2(\text{г.}))) = \\ &= (2(-241,8) + (-393,5)) - ((-74,9) + 2 \cdot 0) = -802,2 \text{ кДж.} \end{aligned}$$

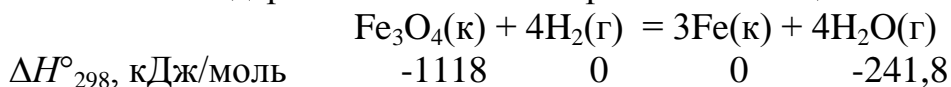
Так как энтальпия системы в результате реакции убывает, то реакция идет с выделением тепла и является экзотермической.

Задача 2.

По уравнению $\text{Fe}_3\text{O}_4(\text{к}) + 4\text{H}_2(\text{г}) = 3\text{Fe}(\text{к}) + 4\text{H}_2\text{O}(\text{г})$ рассчитать тепловой эффект реакции при получении:

а) 1 кг железа; б) если прореагирует 1 моль H_2 ; в) если образуется 1 л водяных паров.

РЕШЕНИЕ. Запишем термохимическое уравнения реакции и выпишем табличные значения стандартных энтальпий образования веществ:



В соответствии с 1-м следствием из закона Гесса изменение энтальпии процесса равно:

$$\Delta H_{\text{xp}}^0 = 4 \cdot \Delta H^0(\text{H}_2\text{O}(\text{г})) - \Delta H^0(\text{Fe}_3\text{O}_4(\text{к})) = 4 \cdot (-241,8) - (-1118) = 150,8 \text{ кДж.}$$

$\Delta H_{\text{xp}}^0 > 0$, следовательно, данная реакция является эндотермической.

а) изменение энтальпии реакции в данном случае рассчитано на 3 моль железа ($M_{\text{Fe}} = 56 \text{ г/моль}$), т.е. на $3 \cdot 56 \text{ г} = 168 \text{ г}$. Изменение энтальпии при получении 1 кг железа определяется из соотношения:

$$\begin{array}{l} 168 \text{ г Fe} - -150,8 \text{ кДж} \\ 1000 \text{ г Fe} - X \text{ кДж,} \\ \text{Отсюда } X = -897 \text{ кДж.} \end{array}$$

б) изменение энтальпии реакции в данном случае рассчитано на 4 моль водорода. Изменение энтальпии при участии 1 моль водорода определяется из соотношения:

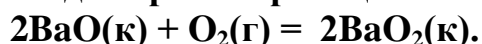
$$\begin{array}{l} 4 \text{ моль H}_2 - -150,8 \text{ кДж} \\ 1 \text{ моль H}_2 - X \text{ кДж,} \\ \text{Отсюда } X = -37,7 \text{ кДж.} \end{array}$$

в) изменение энтальпии реакции в данном случае рассчитано на 4 моль водяных паров, т.е. на $4 \cdot 22,4 \text{ л} = 89,6 \text{ л}$, где $V_m = 22,4 \text{ л/моль}$. Изменение энтальпии при получении 1л водяного пара определяется из соотношения:

$$\begin{aligned} 89,6 \text{ л } \text{H}_2\text{O} & - - 150,8 \text{ кДж} \\ 1 \text{ л } \text{H}_2\text{O} & - \quad X \text{ кДж} \\ \text{Отсюда } X & = 1,67 \text{ кДж.} \end{aligned}$$

Задача 3

Определить верхний предел температуры, при которой может протекать процесс образования пероксида бария по реакции



Какой из факторов (энтальпийный или энтропийный) определяют направление самопроизвольного протекания реакции при низких и высоких температурах?

РЕШЕНИЕ. Изменение энтальпии реакции образования пероксида бария имеют $\Delta H^\circ_{\text{хр}} = 2\Delta H^\circ_{\text{BaO}_2} - (2\Delta H^\circ_{\text{BaO}} + \Delta H^\circ_{\text{O}_2}) = -634,7 \cdot 2 - (-553,9 \cdot 2 + 0) = -161,6 \text{ кДж}$.

Изменение энтропии

$$\Delta S^\circ_{\text{хр}} = 2S^\circ_{\text{BaO}_2} - (2S^\circ_{\text{BaO}} + S^\circ_{\text{O}_2}) = 77,5 \cdot 2 - (70,5 \cdot 2 + 206) = -191 \text{ Дж/К} = -0,191 \text{ кДж/К}.$$

Свободная энергия этого процесса выразится уравнением $\Delta G^\circ_{\text{хр}} = \Delta H^\circ_{\text{хр}} - T\Delta S^\circ_{\text{хр}}$. При стандартных условиях $\Delta G^\circ_{\text{хр}} = -161,6 + 0,191 \cdot 298 = -104,68 \text{ кДж}$. Так как $\Delta G^\circ_{\text{хр}} < 0$, реакция при стандартных условиях протекать может.

Температуру инверсии можно найти из соотношения $\Delta G^\circ = 0$. Отсюда следует:

$$\Delta G^\circ_{\text{хр}} = \Delta H^\circ_{\text{хр}} - T\Delta S^\circ_{\text{хр}} = 0, \text{ а } T_{\text{инв}} = \frac{\Delta H^\circ_{\text{хр}}}{\Delta S^\circ_{\text{хр}}} = \frac{-161,6 \text{ кДж}}{-0,191 \text{ кДж/К}} = 846,07 \text{ К}.$$

Выше температуры 846,07 К процесс образования BaO_2 не может быть реализован.

Из расчетов следует, что $\Delta H^\circ_{\text{хр}} < 0$ и $\Delta S^\circ_{\text{хр}} < 0$. При $T < 846,07 \text{ К}$ $\Delta G^\circ_{\text{хр}} < 0$ и, значит, знак $\Delta G^\circ_{\text{хр}}$ определяется энтальпийным фактором ($\Delta H^\circ_{\text{хр}} < 0$). При $T > 846,07 \text{ К}$ $\Delta G^\circ_{\text{хр}}$ меняет свой знак на положительный и определяющим становится энтропийный фактор.

Задача 4.

Вычислить изменение энтропии при испарении 250 г воды при 25 °С, если мольная теплота испарения воды ($\Delta H^\circ_{\text{исп}}$) при этой температуре равна 44,08 кДж/моль.

РЕШЕНИЕ. Процессы фазовых переходов происходят при условии постоянства свободной энергии Гиббса ($\Delta G^\circ_{\text{фп}} = 0$). При испарении энтропия вещества возрастает на величину

$$\Delta S_{\text{исп}} = \frac{\Delta H^\circ_{\text{исп}}}{T_{\text{исп}}}; \frac{\text{Дж}}{\text{моль} \cdot \text{К}}$$

Количество воды, содержащееся в 250г составляют

$$v = \frac{m}{M} = \frac{250 \text{ г}}{18 \text{ г/моль}} = 13,88 \text{ моль}.$$

Отсюда теплота испарения 250 г воды равна:

$$\Delta H^\circ = \nu \cdot \Delta H^\circ_{\text{исп}} = 13,88 \text{ моль} \cdot 44,08 \text{ кДж/моль} = 611,83 \text{ кДж} = 611830 \text{ Дж.}$$

Изменение энтропии при испарении 250 г воды при $T=25 + 273 = 298\text{K}$.

$$\Delta S_{\text{исп}} = \frac{\Delta H^\circ}{T_{\text{исп}}} = \frac{611830 \text{ Дж}}{298 \text{ K}} = 2050 \text{ Дж/К.}$$

СКОРОСТЬ ХИМИЧЕСКИХ РЕАКЦИЙ И ХИМИЧЕСКОЕ РАВНОВЕСИЕ

Задача 1

Как изменится скорость прямой реакции ($T=\text{const}$) $2\text{SO}_{2(\text{r})} + \text{O}_{2(\text{r})} \rightleftharpoons 2\text{SO}_{3(\text{r})}$ при увеличении общего давления в реакционном сосуде в три раза?

РЕШЕНИЕ. Из уравнения Клапейрона–Менделеева следует, что

$$p = n/V \cdot RT = CRT,$$

где C - концентрация в моль/л. Согласно закону действующих масс скорость прямой реакции до повышения давления $\vec{V} = \vec{k}[\text{SO}_2]^2[\text{O}_2]$. После повышения давления в 3 раза концентрация всех газовых компонентов возрастет также в 3 раза, при этом константа скорости реакции останется неизменной, т.к. она не зависит от концентрации реагирующих веществ.

Уравнение скорости прямой реакции будет иметь следующий вид: $\vec{V}_1 = \vec{k}[3\text{SO}_2]^2[3\text{O}_2] = 27\vec{k}[\text{SO}_2]^2[\text{O}_2]$. Таким образом, скорость прямой реакции возрастет в 27 раз.

Задача 2

Для реакции $2\text{NO}_{2(\text{r})} \rightleftharpoons 2\text{NO}_{(\text{r})} + \text{O}_{2(\text{r})}$ константа скорости прямой реакции при 600K равна 83,9 л/моль·с, а при 645K она составляет 407 л/моль·с. Рассчитать энергию активации этого процесса.

РЕШЕНИЕ. Константа скорости реакции связана с энергией активации уравнением Аррениуса:

$$k = A_0 e^{-\frac{E_a}{RT}},$$

в котором предэкспоненциальный множитель A_0 и энергия активации E_a считаются независимыми от температуры. Перейдя к десятичным логарифмам и прологарифмировав уравнение, получим

$$\lg k = \frac{E_a}{2,303R} \cdot \frac{1}{T} + \lg A_0.$$

Запишем это уравнение для двух температур

$$\lg k_1 = \frac{E_a}{2,303R} \cdot \frac{1}{T_1} + \lg A_0; \quad \lg k_2 = \frac{E_a}{2,303R} \cdot \frac{1}{T_2} + \lg A_0.$$

Вычитая из второго уравнения первое и решая относительно энергии активации, получим

$$E_a = \frac{2,303RT_1T_2}{(T_2 - T_1)} \lg \frac{k_2}{k_1}$$

Подставляя численные значения величин в это уравнение, получим

$$E_a = \frac{2,303 \cdot 8,314 \cdot 645 \cdot 600}{(645 - 600)} \lg \frac{407}{83,9} = 113,2 \text{ кДж/моль.}$$

Задача 3

При 500°C равновесие реакции $\text{N}_{2(\text{г})} + 3\text{H}_{2(\text{г})} \rightleftharpoons 2\text{NH}_{3(\text{г})}$ установилось при следующих концентрациях (моль/л) реагентов: $[\text{N}_2] = 1,8$; $[\text{H}_2] = 7,4$; $[\text{NH}_3] = 0,4$. Определить: а) исходные концентрации азота и водорода; б) давление в реакционном сосуде в начальный момент и в момент наступления равновесия.

РЕШЕНИЕ. Обозначим исходные концентрации веществ как $[\text{N}_2]_{\text{исх}}$, $[\text{H}_2]_{\text{исх}}$. Часть исходных веществ, прореагировавших к моменту наступления равновесия обозначим как $[\text{N}_2]_{\text{изр}}$, $[\text{H}_2]_{\text{изр}}$, а равновесные концентрации - как $[\text{N}_2]_{\text{равн}}$, $[\text{H}_2]_{\text{равн}}$, $[\text{NH}_3]_{\text{равн}}$. В начальный момент времени в реакционной смеси присутствуют только азот и водород в начальных концентрациях. В процессе реакции их концентрации убывают, а концентрация аммиака увеличивается. После установления равновесия (когда скорости прямой и обратной реакций равны) в равновесной смеси присутствуют не успевшие прореагировать азот и водород и успевший образоваться аммиак, таким образом, равновесные концентрации исходных веществ будут равны разности между их исходными концентрациями и тем количеством, которое прореагировало к моменту равновесия:

$[\text{N}_2]_{\text{равн}} = [\text{N}_2]_{\text{исх}} - [\text{N}_2]_{\text{изр}}$; $[\text{H}_2]_{\text{равн}} = [\text{H}_2]_{\text{исх}} - [\text{H}_2]_{\text{изр}}$. Равновесные концентрации всех веществ даны в условии задачи, остается определить количества азота и водорода, прореагировавших к моменту равновесия. Из уравнения реакции следует, что на каждые 2 моля образовавшегося аммиака затрачивается 1 моль азота и три моля водорода. По условию задачи к моменту равновесия успело образоваться 0,4 моля аммиака. Для этого потребовалось:

из 3 молей $[\text{H}_2]$ образуется 2 моля $[\text{NH}_3]$, а
из X молей $[\text{H}_2]$ образуется 0,4 моля $[\text{NH}_3]$,

откуда $X = \frac{3 \cdot 0,4}{2} = 0,6$ моля = $[\text{H}_2]_{\text{изр}}$.

Аналогично находим, что к моменту равновесия израсходовалось

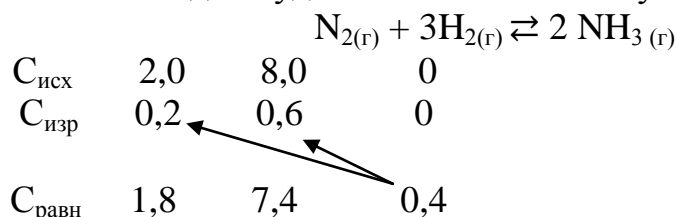
$$[\text{N}_2]_{\text{изр}} = \frac{1 \cdot 0,4}{2} = 0,2 \text{ моля.}$$

Рассчитаем исходные концентрации веществ:

$$[\text{N}_2]_{\text{исх}} = [\text{N}_2]_{\text{равн}} + [\text{N}_2]_{\text{изр}} = 1,8 + 0,2 = 2,0 \text{ моль/л;}$$

$$[\text{H}_2]_{\text{исх}} = [\text{H}_2]_{\text{равн}} + [\text{H}_2]_{\text{изр}} = 7,4 + 0,6 = 8,0 \text{ моль/л.}$$

Для решения этой задачи удобно составить схему:



С помощью этой схемы можно сделать любые расчеты, учитывая условия задачи.

б) согласно условию, $T = 500 + 273 = 773\text{K}$, $V = 1\text{л}$.

Исходное число молей реагентов

$$v_{\text{нач}} = v_{\text{нач}} [\text{N}_2] + v_{\text{нач}} [\text{H}_2] = 2 + 8 = 10 \text{ молей.}$$

В состоянии равновесия число молей газов будет равно

$$v_{\text{равн}} = v_{\text{равн}}[\text{H}_2] + v_{\text{равн}}[\text{N}_2] + v_{\text{равн}}[\text{NH}_3] = 7,4 + 1,8 + 0,4 = 9,6 \text{ моль.}$$

Подставляя полученные значения в уравнение ($P = CRT$) рассчитаем давление газовой смеси в начальный момент и в момент равновесия ($R=8,31 \text{ Дж/моль}\cdot\text{К}$, $K=0,082 \text{ л}\cdot\text{атм/моль}\cdot\text{град}$).

$$P_{\text{нач}} = 10 \cdot 0,082 \cdot 773 = 633,86 \text{ атм,}$$

$$P_{\text{равн}} = 9,6 \cdot 0,082 \cdot 773 = 608,5 \text{ атм.}$$

Очевидно, что давление к моменту равновесия уменьшилось, так как реакция идет с убылью числа молей газов.

Задача 4

При 25°C для реакции 1) $\text{SO}_{2(\text{r})} + 1/2\text{O}_{2(\text{r})} \rightleftharpoons \text{SO}_{3(\text{r})}$ $K_{p_1} = 1,7 \cdot 10^{12}$. Рассчитать K_p и K_c при этой температуре для реакции 2) $2\text{SO}_{3(\text{r})} \rightleftharpoons 2\text{SO}_{2(\text{r})} + \text{O}_{2(\text{r})}$

РЕШЕНИЕ. Согласно закону действующих масс для реакции 1) выражение константы химического равновесия будет иметь вид

$$K_{p_1} = \frac{P_{\text{SO}_3}}{P_{\text{SO}_2} \cdot P_{\text{O}_2}^{1/2}}, \text{ а для реакции 2) } K_{p_2} = \frac{P_{\text{SO}_2}^2 \cdot P_{\text{O}_2}}{P_{\text{SO}_3}^2}.$$

Нетрудно установить, что между K_{p_1} и K_{p_2} существует связь в виде $K_{p_2} = \left(\frac{1}{K_{p_1}}\right)^2$. Подставляя численные значения,

получим:
$$K_{p_2} = \frac{1}{1,7 \cdot 10^{12}} = 0,345 \cdot 10^{-24}.$$

Известно, что а) $K_p = K_c (RT)^{\Delta v}$, где $\Delta v = \sum v_{\text{прод.}} - \sum v_{\text{исх. веществ}}$ – изменение числа молей газообразных веществ в ходе реакции. Для реакции 2) $\Delta v = (2+1) - 2 = 1$. Подставляя в ур.а) $T=298\text{K}$, $R=0,082 \text{ л}\cdot\text{атм/моль}\cdot\text{К}$, получим

$$K_c = \frac{345 \cdot 10^{-24}}{0,082 \cdot 298} = 1,4 \cdot 10^{-26}.$$

Задача 5

Для реакции $\text{CO}_{(\text{r})} + \text{Cl}_{2(\text{r})} \rightleftharpoons \text{COCl}_{2(\text{r})}$ вычислить константу равновесия K_p , используя табличные значения термодинамических функций при стандартных условиях. По значению величины K_p ответить на вопрос: исходные вещества или продукты реакции преобладают в равновесной смеси?

РЕШЕНИЕ. Константа равновесия реакции связана со стандартным изменением свободной энергии Гиббса соотношением

$$\Delta G_{\text{x.p.}}^0 = -2,303RT \lg K_p. \quad (1)$$

В свою очередь, $\Delta G_{\text{x.p.}}^0$ (химической реакции) можно рассчитать по изменению стандартных величин энтальпии и энтропии в ходе этой реакции:

$$\Delta G_{\text{x.p.}}^0 = \Delta H_{\text{x.p.}}^0 - T\Delta S_{\text{x.p.}}^0 \cdot 10^{-3}. \quad (2)$$

Значения $\Delta H_{\text{x.p.}}^0$ и $\Delta S_{\text{x.p.}}^0$ вычисляются по первому следствию из закона Гесса, используя табличные значения стандартных энтальпий образования и энтропий веществ

$$\Delta H_{\text{x.p.}}^0 = \sum(\Delta H_{298}^0)_{\text{кон}} - \sum(\Delta H_{298}^0)_{\text{исх}} \text{ и } \Delta S_{\text{x.p.}}^0 = \sum(\Delta S_{298}^0)_{\text{кон}} - \sum(\Delta S_{298}^0)_{\text{исх}}.$$

Значения ΔH_{298}^0 и S_{298}^0 веществ, участвующих в реакции, приведены в таблице.

Вещество	ΔH^0_{298} , кДж/моль	S^0_{298} , Дж/моль·К
CO _(г)	-110,6	197,7
Cl _{2(г)}	0	222,9
COCl _{2(г)}	-220,3	283,9

$$\Delta H^0_{x.p} = \Delta H^0_{298}(\text{COCl}_2) - \Delta H^0_{298}(\text{Cl}_2) - \Delta H^0_{298}(\text{CO}) = -220,3 - 0 - (-110,6) = -109,7 \text{ кДж},$$

$$\Delta S^0_{x.p} = S^0_{298}(\text{COCl}_2) - S^0_{298}(\text{Cl}_2) - S^0_{298}(\text{CO}) = 283,9 - 222,9 - 197,7 = -136,7 \text{ Дж/К},$$

$$\Delta G^0_{x.p} = -109,7 - 298 \cdot (-136,7) \cdot 10^{-3} = -69,3 \text{ кДж}.$$

Из уравнения (1) следует

$$\lg K_p = - \frac{\Delta G^0_{x.p}}{2,303 \cdot RT} = - \frac{-69,3 \cdot 10^3}{2,303 \cdot 8,314 \cdot 298} = 12,13 \quad K_p = 10^{12,13}, \quad \text{так как } K_p \gg 1, \text{ то при } T=298\text{К}$$

в равновесной смеси будут преобладать продукты реакции.

Задача 6

При некоторой температуре константа равновесия реакции $\text{H}_{2(г)} + \text{I}_{2(г)} \rightleftharpoons 2\text{HI}_{(г)}$ равна 50. Рассчитать равновесные концентрации веществ, если исходные концентрации водорода и йода были соответственно 0,6 и 0,8 моль/л.

РЕШЕНИЕ. Предположим, что к моменту равновесия прореагировало x молей водорода и, значит, x молей йода.

Тогда их равновесные концентрации будут

$$C_{\text{H}_2(\text{равн})} = 0,6 - x \text{ моль/л}, \quad C_{\text{Y}_2(\text{равн})} = 0,8 - x \text{ моль/л},$$

а равновесная концентрация йодистого водорода составит

$$C_{\text{HI}(\text{равн})} = 2x \text{ моль/л}.$$

Выражение константы равновесия для этой реакции будет $K_C = \frac{C_{\text{HI}}^2}{C_{\text{H}_2} \cdot C_{\text{Y}_2}}$.

Подставляя в него соответствующие выражения, получим

$$50 = \frac{(2x)^2}{(0,6-x)(0,8-x)},$$

откуда $x^2 - 1,52x + 0,52 = 0, \quad x_{1,2} = 0,76 \pm 0,24, \quad x_1 = 1, \quad x_2 = 0,52.$

Первое значение не подходит по смыслу, т.к. уменьшение концентрации не может быть больше, чем исходные концентрации водорода и йода. Поэтому искомое значение x составляет 0,52 моль/л. Следовательно, равновесные концентрации веществ будут равны: $C_{\text{H}_2(\text{равн})} = 0,6 - 0,52 = 0,08 \text{ моль/л}, \quad C_{\text{Y}_2(\text{равн})} = 0,8 - 0,52 = 0,28 \text{ моль/л}, \quad C_{\text{HI}(\text{равн})} = 2 \cdot 0,52 = 1,04 \text{ моль/л}.$

Задача 7

Для реакции $\text{CaCO}_{3(\text{тв})} \rightleftharpoons \text{CaO}_{(\text{тв})} + \text{CO}_{2(\text{г})}$ при 600°C и 700°C равновесные парциальные давления CO_2 соответственно равны 0,0024 атм и 0,029 атм. Определить: 1) константы равновесия K_p для данных температур; 2) тепловой эффект реакции при $P = \text{const}$, считая его постоянным для интервала температур 600-700 $^\circ\text{C}$.

РЕШЕНИЕ. 1) реакция термического разложения карбоната кальция является гетерогенным процессом. Выражение константы равновесия будет $K_p = P_{\text{CO}_2}$. Следовательно, при указанных температурах константы равновесия будут иметь следующие значения: $K_{p_1} = 0,0024$ и $K_{p_2} = 0,029$.

2) Тепловой эффект при $P, T = \text{const}$ равен изменению энтальпии химической реакции $\Delta H_{\text{х.р}}^0$. Для расчета $\Delta H_{\text{х.р}}^0$ можно воспользоваться следующим уравнением:

$$\Delta H_{\text{х.р}}^0 = \frac{2,303RT_1T_2}{(T_2 - T_1)} \lg \frac{K_{p_2}}{K_{p_1}} = \frac{2,303 \cdot 8,314 \cdot 873 \cdot 973}{973 - 873} \lg \frac{0,029}{0,0024} = 176,65 \text{ кДж.}$$

РАСТВОРЫ

Примеры решения задач

Задача 1. Определите молярность, нормальность и мольную долю 16,08% раствора H_2SO_4 ($\rho = 1,1 \text{ г/см}^3$).

РЕШЕНИЕ. Молярная концентрация (молярность) определяется по формуле

$C_M = \frac{m_{\text{в-ва}}}{MV}$, где $m = 16,08 \text{ г}$ - масса H_2SO_4 , содержащаяся в 100 г раствора (из определения массовой доли).

Объем 100 г р-ра $V = \frac{m}{\rho} = \frac{100}{1,1} \approx 0,091 \text{ л.}$

Следовательно, $C_M = \frac{16,08}{98 \cdot 0,091} = 1,8 \text{ моль/л.}$

Нормальность рассчитывается по формуле $C_N = \frac{m_{\text{в-ва}}}{M \frac{1}{z} V}$, $z = 2$

(кислота двухосновная), таким образом. $C_N = \frac{16,08}{98 \frac{1}{2} 0,091} = 3,6 \text{ моль/л.}$

Зная молярную концентрацию и фактор эквивалентности $f_{\text{эkv}} = \frac{1}{2}$, нормальную концентрацию можно рассчитать и по формуле

$$C_N = \frac{C_M}{f_{\text{эkv}}} = \frac{1,8}{\frac{1}{2}} = 3,6 \text{ моль/л.}$$

Мольная доля определяется по формуле

$$N_{\text{H}_2\text{SO}_4} = \frac{V_{\text{H}_2\text{SO}_4}}{\Sigma V} \cdot \nu_{\text{H}_2\text{SO}_4} = \frac{m}{M} = \frac{16,08}{98} = 0,164 \text{ моль.}$$

Масса воды $m_{\text{H}_2\text{O}} = m_{\text{р-ра}} - m_{\text{H}_2\text{SO}_4} =$
 $= 100 - 16,08 = 83,92 \text{ г.}$ $\nu_{\text{H}_2\text{O}} = \frac{m}{M} = \frac{83,92}{18} = 4,662 \text{ моль.}$

Таким образом, $N_{\text{H}_2\text{SO}_4} = \frac{0,164}{0,164 + 4,662} = 0,034.$

Задача 2. Сколько миллилитров 60% раствора CH_3COOH ($\rho = 1,07 \text{ г/см}^3$) потребуется для приготовления 200 мл 0,1М раствора.

РЕШЕНИЕ. Масса уксусной кислоты в 200 мл (0,2л) 0,1М раствора CH_3COOH рассчитывается по формуле $m = C_M MV = 0,1 \text{ моль/л} \cdot 60 \text{ г/моль} \cdot 0,2 \text{ л} = 1,2 \text{ г}$ ($M = 60 \text{ г/моль}$). Масса 60% раствора, в котором содержится 1,2г CH_3COOH , определяется из формулы, $\omega, \% = \frac{m_{\text{в-ва}}}{m_{\text{р-ля}}} 100\%.$

$$m_{\text{р-ра}} = \frac{m_{\text{CH}_3\text{COOH}} \cdot 100\%}{\omega} = \frac{1,2 \cdot 100}{60} = 2 \text{ г.}$$

Таким образом, необходимый объем 60% раствора

кислоты $V = \frac{m}{\rho} = \frac{2}{1,07} = 1,87 \text{ см}^3 = 1,87 \text{ мл.}$

Задача 3. В каком соотношении надо смешать растворы 12% и 3% азотной кислоты для получения 10% раствора?

РЕШЕНИЕ. Для решения задачи воспользуемся правилом креста.

$$\begin{array}{ccc} 12 & \searrow & 10 - 3 = 7 \\ & \rightarrow & 10 \\ 3 & \nearrow & 12 - 10 = 2 \end{array}$$

Значит, для получения 10% раствора азотной кислоты необходимо смешать 7 частей (масс) 12% раствора и 2 части (массы) 3%.

Задача 4. Рассчитать концентрацию ионов водорода в растворе HCN ($C_M = 10^{-3} \text{ М}$), если $\alpha = 4,2 \cdot 10^{-3}$.

РЕШЕНИЕ. Диссоциация цианистоводородной кислоты протекает по уравнению $\text{HCN} \leftrightarrow \text{H}^+ + \text{CN}^-$; концентрации ионов $[\text{H}^+]$ и $[\text{CN}^-]$ в растворе равны между собой (так как $\nu_{\text{H}^+} : \nu_{\text{CN}^-} = 1:1$, где ν - стехиометрические коэффициенты) т.е. $[\text{H}^+] = [\text{CN}^-] = \alpha C_M$, моль/л; Тогда $[\text{H}^+] = [\text{CN}^-] = 4,2 \cdot 10^{-3} \cdot 10^{-3} = 4,2 \cdot 10^{-7}$ моль/л.

Задача 5. Рассчитать концентрацию ионов водорода и гидроксид-ионов в растворе NH_4OH , концентрацией $C_M = 0,01 \text{ М}$, если $K_d = 1,8 \cdot 10^{-5}$.

РЕШЕНИЕ.: Гидроксид аммония диссоциирует следующим образом:



$$K_d = \frac{[\text{NH}_4^+][\text{OH}^-]}{[\text{NH}_4\text{OH}]};$$

концентрации ионов аммония $[\text{NH}_4^+]$ и гидроксида $[\text{OH}^-]$ совпадают ($v(\text{NH}_4^+) : v(\text{OH}^-) = 1:1$), обозначим их за x :

$[\text{NH}_4^+] = [\text{OH}^-] = x$ моль/л, тогда выражение для K_d примет вид

$1,8 \cdot 10^{-5} = x^2 / 0,01 - x$. Считая, что $x \ll C_m$, решаем уравнение

$1,8 \cdot 10^{-5} = x^2 / 0,01$, относительно x :

$$x = \sqrt{1,8 \cdot 10^{-5} \cdot 0,01} = 4,2 \cdot 10^{-4} \text{ моль/л}; \quad [\text{OH}^-] = 4,2 \cdot 10^{-4} \text{ моль/л}.$$

Концентрации ионов водорода и гидроксида связаны через ионное произведение воды $K_w = [\text{H}^+][\text{OH}^-] = 10^{-14}$, выразим концентрацию ионов водорода $[\text{H}^+] = K_w / [\text{OH}^-]$ и рассчитаем её значение:

$$[\text{H}^+] = 1 \cdot 10^{-14} / 4,2 \cdot 10^{-4} = 2,3 \cdot 10^{-11} \text{ моль/л}.$$

Задача 6. Определить pH раствора HCl ($\alpha = 1$), если $C_m = 2 \cdot 10^{-3}$ М.

РЕШЕНИЕ. Диссоциация соляной кислоты протекает по уравнению

$\text{HCl} \rightarrow \text{H}^+ + \text{Cl}^-$, концентрация ионов водорода $[\text{H}^+] = \alpha C_m = 1 \cdot 2 \cdot 10^{-3} = 2 \cdot 10^{-3}$ моль/л.

Водородный показатель $\text{pH} = -\lg[\text{H}^+] = -\lg 2 \cdot 10^{-3} = 2,7$.

Задача 7. Определить молярную концентрацию гидроксида аммония, если $\text{pH} = 11$, а $K_d = 1,8 \cdot 10^{-5}$.

РЕШЕНИЕ. Концентрация ионов водорода $[\text{H}^+] = 10^{-\text{pH}} = 10^{-11}$ моль/л. Из ионного произведения воды определяем концентрацию $[\text{OH}^-]$

$$[\text{OH}^-] = K_w / [\text{H}^+] = 10^{-14} / 10^{-11} = 10^{-3} \text{ моль/л}.$$

Гидроксид аммония - слабое основание и характеризуется уравнением реакции диссоциации $\text{NH}_4\text{OH} \leftrightarrow \text{NH}_4^+ + \text{OH}^-$. Выражение для константы диссоциации

$$K_d = \frac{[\text{NH}_4^+][\text{OH}^-]}{[\text{NH}_4\text{OH}]}$$

из закона Оствальда следует, что $[\text{NH}_4^+] = [\text{OH}^-] = \alpha \cdot C_m$, а $K_d = \alpha^2 C_m$. Объединяя уравнения, получим $C_m = [\text{OH}^-]^2 / K_d = 10^{-6} / 1,8 \cdot 10^{-5} = 0,056$ моль/л.

Задача 8. Концентрация насыщенного раствора (C_m) $\text{Mg}(\text{OH})_2$ равна $1,1 \cdot 10^{-4}$ моль/л. Записать выражение для ПР и вычислить его величину.

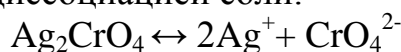
РЕШЕНИЕ. В насыщенном растворе $\text{Mg}(\text{OH})_2$ устанавливается равновесие между осадком и раствором $\text{Mg}(\text{OH})_2 \leftrightarrow \text{Mg}^{2+} + 2\text{OH}^-$, для которого выражение ПР имеет вид $\text{ПР} = [\text{Mg}^{2+}][\text{OH}^-]^2$. 158

Зная концентрации ионов, можно найти его численное значение. Учитывая полную диссоциацию $\text{Mg}(\text{OH})_2$, концентрация его насыщенного раствора

$C_m = [\text{Mg}^{2+}] = 1,1 \cdot 10^{-4}$ моль/л, а $[\text{OH}^-] = 2[\text{Mg}^{2+}] = 2,2 \cdot 10^{-4}$ моль/л. Следовательно, $\text{ПР} = [\text{Mg}^{2+}][\text{OH}^-]^2 = 1,1 \cdot 10^{-4} \cdot (2,2 \cdot 10^{-4})^2 = 5,3 \cdot 10^{-12}$.

Задача 9. Вычислить концентрацию насыщенного раствора и ПР хромата серебра, если в 0,5 л воды растворяется 0,011 г соли.

РЕШЕНИЕ. Для определения молярной концентрации насыщенного раствора Ag_2CrO_4 воспользуемся формулой $C_M = \frac{m_{\text{в-ва}}}{MV}$, где m - масса растворенного вещества (г), M - молярная масса (г/моль), V - объем раствора (л). $M(\text{Ag}_2\text{CrO}_4) = 332$ г/моль. $C_M = \frac{0,011}{332(0,5)} = 9,48 \cdot 10^{-5}$ моль/л. Растворение хромата серебра (I) сопровождается полной ($\alpha=1$) диссоциацией соли:



$$\text{ПР} = [\text{Ag}^+]^2 [\text{CrO}_4^{2-}],$$

где $[\text{CrO}_4^{2-}] = C_M = 9,48 \cdot 10^{-5}$ моль/л, а $[\text{Ag}^+] = 2 C_M = 1,896 \cdot 10^{-4}$ моль/л. Таким образом, $\text{ПР} = (1,896 \cdot 10^{-4})^2 (9,48 \cdot 10^{-5}) = 3,4 \cdot 10^{-12}$.

Задача 10. Можно ли приготовить растворы соли CaCO_3 с концентрациями CaCO_3 $C_1 = 10^{-2}$ М и $C_2 = 10^{-6}$ М, если $\text{ПР}_{\text{CaCO}_3} = 3,8 \cdot 10^{-9}$.

РЕШЕНИЕ. Зная величину ПР, можно рассчитать концентрацию насыщенного раствора соли и, сравнив ее с предлагаемыми концентрациями, сделать вывод о возможности или невозможности приготовления растворов. Растворение карбоната кальция протекает по схеме $\text{CaCO}_3 \leftrightarrow \text{Ca}^{2+} + \text{CO}_3^{2-}$. В данном уравнении $n = m = 1$, тогда

$$C_M = \sqrt[n+m]{\frac{\text{ПР}}{n^n m^m}} = \sqrt[1+1]{\frac{3,8 \cdot 10^{-9}}{1^1 \cdot 1^1}} \approx 6,2 \cdot 10^{-5} \text{ моль/л,}$$

$C_1 > C_M$ – раствор приготовить нельзя, так как будет выпадать осадок;

$C_2 < C_M$ – раствор приготовить можно.

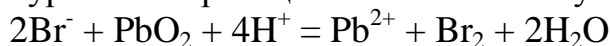
ОКИСЛИТЕЛЬНО-ВОССТАНОВИТЕЛЬНЫЕ РЕАКЦИИ ПРИМЕРЫ РЕШЕНИЯ ТИПОВЫХ ЗАДАЧ

ПРИМЕР 1 Для реакции

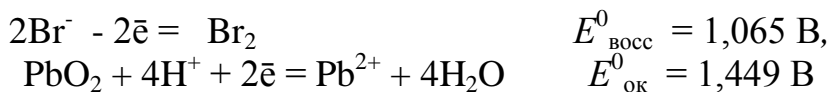


установить направление возможного протекания ее при стандартных условиях.

РЕШЕНИЕ. Запишем уравнение реакции в ионно-молекулярной форме:



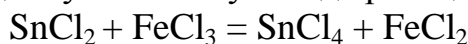
Затем представим его в виде полуреакций с указанием табличных значений ОВ-потенциалов:



Потенциал окислителя $E_{\text{ок}}^0$ больше, чем потенциал восстановителя $E_{\text{восс}}^0$, следовательно, приведенная реакция будет самопроизвольно протекать слева направо.

ПРИМЕР 2. Могут ли в стандартных условиях одновременно находиться в растворе хлориды двухвалентного олова и трехвалентного железа?

РЕШЕНИЕ. Представим данную систему в виде реакции



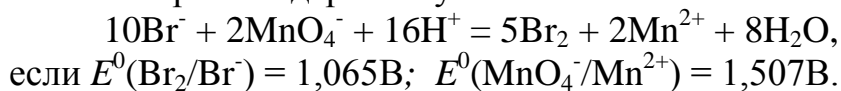
Определим по таблице значения стандартных электродных потенциалов полуреакций.

$$2 \times \begin{cases} \text{Sn}^{2+} - 2\bar{e} = \text{Sn}^{4+} & E_{\text{восс}}^0 = +0,151 \text{ В} \\ \text{Fe}^{3+} + \bar{e} = \text{Fe}^{2+} & E_{\text{ок}}^0 = +0,771 \text{ В.} \end{cases}$$

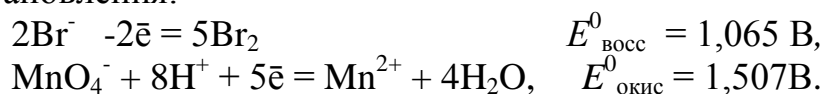
$$\text{Sn}^{2+} + 2\text{Fe}^{3+} = \text{Sn}^{4+} + 2\text{Fe}^{2+}$$

В данном примере $E_{\text{ок}} > E_{\text{восс}}$, т.е. реакция в стандартных условиях будет протекать самопроизвольно в прямом направлении и, следовательно, указанные хлориды будут реагировать между собой, поэтому одновременное нахождение их в растворе невозможно.

ПРИМЕР 3. Рассчитать константу равновесия окислительно-восстановительной системы при стандартных условиях:



РЕШЕНИЕ. Представим данную реакцию в виде полуреакций окисления и восстановления:



Константа равновесия K окислительно-восстановительной реакции с окислительно-восстановительными потенциалами связана следующим соотношением:

$$\lg K = \frac{(E_{\text{ок}}^0 - E_{\text{восс}}^0)n}{0,059}.$$

Окислителем в данной реакции является MnO_4^- , а восстановителем – Br^- . В окислительно-восстановительном процессе участвуют 10 электронов.

Отсюда:

$$\lg K = \frac{(1,507 - 1,065)10}{0,059} = 76,27,$$

$$K = 1,66 \cdot 10^{76,27}.$$

ПРИМЕР 4. Рассчитайте равновесный потенциал электрода, на котором протекает реакция $\text{PbO}_2 + 4\text{H}^+ + 2\bar{e} \leftrightarrow \text{Pb}^{2+} + 2\text{H}_2\text{O}$, если $[\text{Pb}^{2+}] = 0,1$ моль/л, а $\text{pH}=5$.

РЕШЕНИЕ. Потенциал окислительно-восстановительного электрода определяем по уравнению:

$$E_{\text{PbO}_2/\text{Pb}^{2+}} = E_{\text{PbO}_2/\text{Pb}^{2+}}^0 + \frac{0,059}{n} \lg \frac{[\text{PbO}_2][\text{H}^+]^4}{[\text{Pb}^{2+}][\text{H}_2\text{O}]^2}$$

Активность $[\text{PbO}_2]$ (как твердого вещества) и $[\text{H}_2\text{O}]$ принимаются постоянными и включены в $E_{\text{PbO}_2/\text{Pb}^{2+}}^0 = +1,449$ В, $n = 2$ – число электронов. С учетом этого,

$$E_{\text{PbO}_2/\text{Pb}^{2+}} = E_{\text{PbO}_2/\text{Pb}^{2+}}^0 + \frac{0,059}{n} \lg \frac{[\text{H}^+]^4}{[\text{Pb}^{2+}]}$$

Исходя из того, что $\text{pH} = -\lg[\text{H}^+]$ или $[\text{H}^+] = 10^{-\text{pH}}$, уравнение принимает вид

$$E_{\text{PbO}_2/\text{Pb}^{2+}} = E_{\text{PbO}_2/\text{Pb}^{2+}}^0 + \frac{0,059}{2} \lg \frac{(10^{-\text{pH}})^4}{[\text{Pb}^{2+}]}$$

Подставляя значения E^0 и концентраций ионов, получаем

$$E_{\text{PbO}_2/\text{Pb}^{2+}} = 1,449 + \frac{0,059}{2} \lg \frac{(10^{-5})^4}{0,1} = 1,449 + \frac{0,059}{2} (-19) = 0,889 \text{ В.}$$

ПРИМЕР 5. Рассчитайте ЭДС окислительно-восстановительной системы $3\text{Fe}^{2+} + \text{NO}_3^- + 4\text{H}^+ = \text{NO} + 3\text{Fe}^{3+} + 2\text{H}_2\text{O}$,

если $[\text{Fe}^{2+}] = 10^{-3}$ моль/л, $[\text{Fe}^{3+}] = 10^{-2}$ моль/л, $[\text{NO}_3^-] = 10^{-1}$ моль/л, а $\text{pH}=3$.

РЕШЕНИЕ. Выразим данную ОВ-систему в виде окислительно-восстановительных полуреакций с указанием стандартных ОВ-потенциалов:



Для реакции (а) определим ОВ-потенциал по уравнению (3):

$$E_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}} = E_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}}^0 + \frac{0,059}{n} \lg \frac{[\text{Fe}^{3+}]}{[\text{Fe}^{2+}]} = 0,771 + \frac{0,059}{1} \lg \frac{10^{-2}}{10^{-3}} = 0,83 \text{ В}$$

Для реакции (б) используем уравнение Нернста с учетом pH-среды:

$$E_{\text{NO}_3^-/\text{NO}} = E_{\text{NO}_3^-/\text{NO}}^0 + \frac{0,059}{n} \lg \frac{[\text{NO}_3^-][\text{H}^+]^4}{[\text{NO}][\text{H}_2\text{O}]^2}$$

Имея ввиду, что активности $[\text{NO}]$ и $[\text{H}_2\text{O}]$ являются постоянными и включены в значение E^0 , а $[\text{H}^+] = 10^{-\text{pH}}$, рассчитаем ОВ-потенциал реакции (б) по уравнению:

$$E_{\text{NO}_3^-/\text{NO}} = E_{\text{NO}_3^-/\text{NO}}^0 + \frac{0,059}{n} \lg [\text{NO}_3^-][\text{H}^+]^4 = 0,96 + \frac{0,059}{3} \lg 10^{-1} (10^{-3})^4 = 0,704 \text{ В.}$$

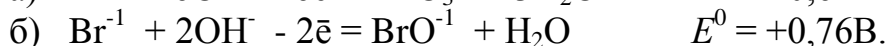
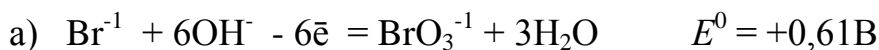
Затем рассчитаем ЭДС приведенной окислительно-восстановительной системы:

$$\Delta E = E_{\text{окс}} - E_{\text{восст}} = E_{\text{NO}_3^-/\text{NO}} = E_{\text{NO}_3^-/\text{NO}}^0 - E_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}} = 0,704 - 0,83 = -0,126 \text{ В},$$

Так как $\Delta E < 0$, следовательно, реакция в прямом направлении протекать не может.

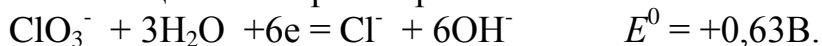
ПРИМЕР 6. Могут ли в стандартных условиях KClO_3 и KBr одновременно находиться в щелочном растворе? Если нет, то укажите возможные продукты окисления и восстановления.

РЕШЕНИЕ. В бромиде калия KBr бром имеет низшую степень окисления -1 (Br^{-1}), следовательно, он может проявлять только восстановительные свойства. В щелочной среде возможны следующие реакции окисления Br^{-1} :

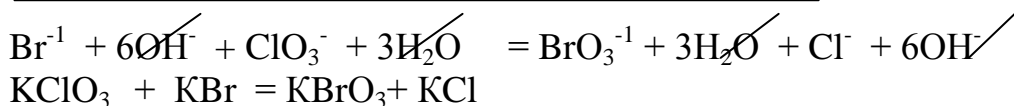
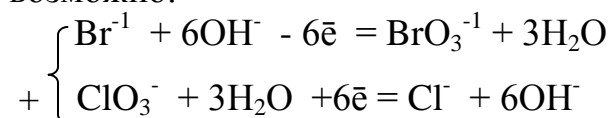


В ионе ClO_3^- хлор находится в промежуточной степени окисления $+5$. В случае совместного нахождения в растворе с восстановителем (KBr), KClO_3 будет проявлять только окислительные свойства.

В щелочном растворе возможно восстановление ClO_3^- по реакции:



Сравнивая потенциалы окислителя и восстановителя, можно сделать вывод, что реакция окисления Br^{-1} по реакции (б) не может протекать, потому, что $E_{\text{окс}} < E_{\text{восст}}$. Окисление же Br^{-1} в присутствии KClO_3 по реакции (а) возможно:



Таким образом, KClO_3 и KBr одновременно находится в щелочном растворе не могут, а вероятные продукты реакции - KCl и KBrO_3 .

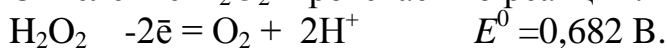
ПРИМЕР 7. Может ли пероксид водорода H_2O_2 проявлять окислительные и восстановительные свойства? На основании стандартных электродных потенциалов привести примеры возможных реакций.

РЕШЕНИЕ. Пероксид водорода H_2O_2 , имеет в своем составе кислород в промежуточной степени окисления (-1) , поэтому он может проявлять как окислительные, так и восстановительные свойства.

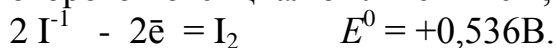
Например, в кислой среде восстановление H_2O_2 протекает по реакции:



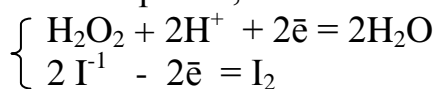
Окисление H_2O_2 протекает по реакции:



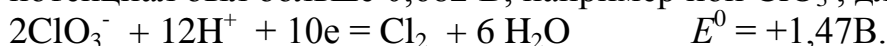
Чтобы в ОВ-реакции H_2O_2 проявлял окислительные свойства, надо по окислительно-восстановительным потенциалам выбрать восстановитель, у которого потенциал был меньше 1,776 В. Например, ион I^- для которого:



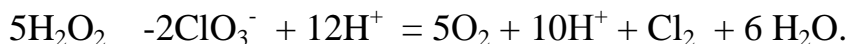
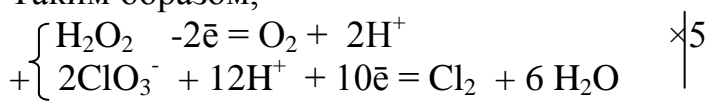
Таким образом,



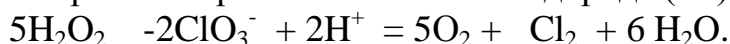
Чтобы в ОВ-реакции H_2O_2 проявлял восстановительные свойства, надо по окислительно-восстановительным потенциалам выбрать окислитель, у которого потенциал был больше 0,682 В, например ион ClO_3^- , для которого



Таким образом,

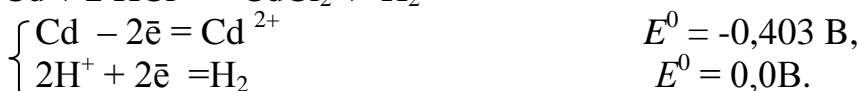
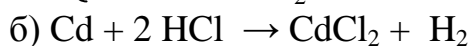
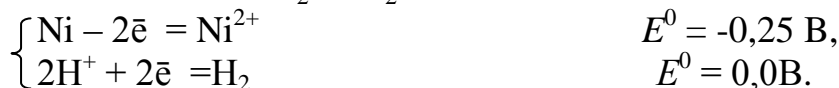
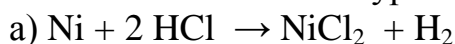


Сократив в правой части ионы водорода (H^+), получаем:



ПРИМЕР 8. Какой из металлов никель или кадмий легче взаимодействует с разбавленной HCl ?

РЕШЕНИЕ. Запишем уравнения реакции взаимодействия этих металлов с HCl :



Рассчитаем для обеих реакций свободную энергию Гиббса по формуле:

$$\Delta G_{\text{хр}}^0 = -nF (E^0_{\text{окс}} - E^0_{\text{восст}}).$$

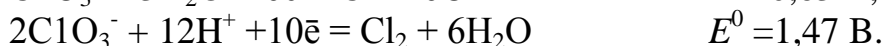
Для реакции (а) $\Delta G_{\text{хр}} = -2.96500 \cdot (0,0 + 0,25) = -48250 \text{ Дж.}$

Для реакции (б) $\Delta G_{\text{хр}} = -2.96500 \cdot (0,0 + 0,403) = -77779 \text{ Дж.}$

Так как в реакции (б) убыль свободной энергии Гиббса больше, чем в реакции (а), следовательно, кадмий легче взаимодействует с HCl .

ПРИМЕР 9. На основании окислительно-восстановительных потенциалов реакций восстановления иона ClO_3^- определите, в какой среде - нейтральной или кислой ClO_3^- проявляет более сильные окислительные свойства.

РЕШЕНИЕ. Представим возможные реакции восстановления иона ClO_3^- в нейтральной и кислой средах:

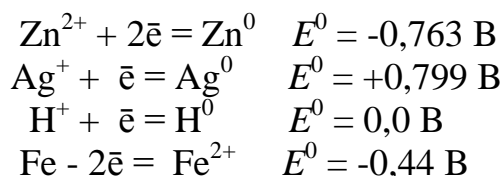


Процесс протекает тем глубже, чем отрицательнее $\Delta G_{\text{хр}}$. Из соотношения $\Delta G_{\text{х.р}}^0 = -nF(E_{\text{ок}}^0 - E_{\text{восс}}^0)$ следует: чем выше потенциал окислителя, тем меньше $\Delta G_{\text{хр}}^0$. В кислой среде ОВ-потенциал иона ClO_3^- больше, значит, в кислой среде он проявляет более сильные окислительные свойства.

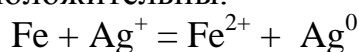
ОСНОВЫ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИХ ПРОЦЕССОВ

ЗАДАЧА 1. Произойдет или нет изменение массы железной пластины при ее опускании в растворы: а) ZnCl_2 ; б) AgNO_3 ; в) HCl .

РЕШЕНИЕ. Предполагаемыми окислителями в этих растворах могут выступать ионы Zn^{2+} , Ag^+ , H^+ . Атомы железа во всех трех случаях должны выступать в качестве восстановителя. Из термодинамики следует, что окислительно-восстановительная реакция может протекать самопроизвольно, если потенциал окислителя будет больше, чем потенциал восстановителя. Сравним потенциалы полуреакций.

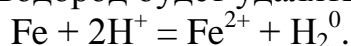


Видно, что железо может быть окислено только ионами серебра и водорода, так как их потенциалы более положительны.



На 1 моль растворившегося железа на пластинке осядет 1 моль металлического серебра. Сравнив их молярные массы $M_{\text{Fe}} = 55,8$ г/моль и $M_{\text{Ag}} = 107,9$ г/моль, определим, что масса железной пластины увеличится.

В растворе соляной кислоты железная пластина будет растворяться, а образовавшийся газообразный водород будет удаляться из раствора:



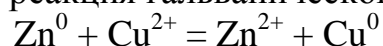
Масса железной пластины будет уменьшаться.

В растворе хлористого цинка реакции не будет, поэтому масса пластины не изменится.

ЗАДАЧА 2. Рассчитайте ЭДС медно-цинкового гальванического элемента а) в стандартных условиях;

б) если концентрации ионов составят $[\text{Zn}^{2+}] = 10^{-2}$ моль/л, а $[\text{Cu}^{2+}] = 2$ моль/л.

РЕШЕНИЕ. Токообразующая реакция гальванического элемента:



На аноде (-) будет происходить окисление металлического цинка а на катоде (+) – восстановление ионов меди из электролита.

А) схема гальванического элемента может быть записана следующим образом:



Для расчета ЭДС (ΔE^0) в стандартных условиях воспользуемся стандартными электродными потенциалами

$$\Delta E^0 = E^0_{\text{окисл.}} - E^0_{\text{восстан.}} = E^0_{\text{Cu}} - E^0_{\text{Zn}} = +0,337 - (-0,763) = 1,1\text{В.}$$

Б) если концентрация ионов металла в растворах отличается от 1 моль/л, то для расчета ЭДС необходимо вначале рассчитать потенциалы электродов. Для этого воспользуемся уравнением Нерста.

$$E = E^0 + \frac{0,059}{n} \lg [Me^{+n}]$$

$$E_{\text{Cu}} = +0,337 + \frac{0,059}{2} \lg [2] = +0,346\text{В} ,$$

$$E_{\text{Zn}} = -0,763 + \frac{0,059}{2} \lg [10^{-2}] = -0,822\text{В}$$

Рассчитаем ЭДС элемента

$$\Delta E = E_{\text{окисл.}} - E_{\text{восстан.}} = E_{\text{Cu}} - E_{\text{Zn}} = 0,346 - (-0,822) = 1,168\text{В.}$$

Отметим, что по сравнению со стандартными условиями ЭДС гальванического элемента возросла.

ПРИМЕР 3. Составьте уравнение процессов, протекающих при электролизе водного раствора хлорида кадмия CdCl_2

- а) с инертным анодом;
- б) с кадмиевым анодом.

РЕШЕНИЕ.

а) в растворе хлорида кадмия CdCl_2 в электродных процессах могут участвовать ионы натрия Cd^{2+} , Cl^- и молекулы воды. Угольные электроды относятся к инертным и окислению не подвергаются. На катоде возможны следующие реакции:



Потенциал восстановления молекул воды (-0,82В) приведен для щелочного раствора с учетом подщелачивания среды в ходе электролиза. Потенциал первой реакции выше, поэтому на катоде протекает восстановление ионов кадмия.

Большинство процессов при электролизе идет с перенапряжением, особенно образование газов (H_2 , O_2 и др.). Пренебрежение величиной перенапряжения полуреакций может привести к неправильному определению природы электродного процесса.

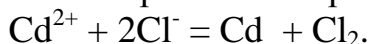
Возможные анодные реакции:



Потенциал окисления воды дан для кислого раствора (pH = 0), с учетом подкисления раствора при электролизе.

Согласно величинам стандартных электродных потенциалов на аноде должен выделяться кислород. В действительности на электроде выделяется хлор. Величина перенапряжения зависит от материала, из которого изготовлен электрод. Для графита перенапряжение реакции выделения кислорода $\eta_0 = 1,17\text{В}$, что повышает потенциал окисления воды до 2,4 В.

Для получения суммарной реакции электролиза складываем катодную и анодную реакции. Электролиз раствора хлорида кадмия протекает с образованием металлического кадмия на катоде и газообразного хлора на аноде:



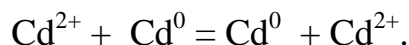
б) кадмиевый анод является окисляемым (растворимым) и может участвовать в электродных реакциях.

К двум выше описанным анодным реакциям добавляется реакция окисления кадмия



Наиболее отрицательный потенциал у третьей реакции, и анодное выделение хлора заменяется анодным растворением кадмиевого анода.

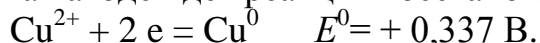
Суммарная реакция также меняется:



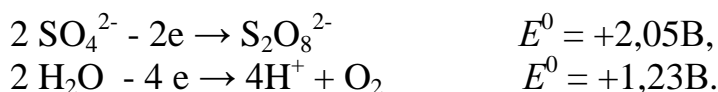
Подобная запись означает, что сколько кадмия растворилось на аноде ровно столько же кадмия восстановилось на катоде.

ПРИМЕР 4. Электролиз водного раствора сульфата меди CuSO_4 с нерастворимым анодом протекал в течение $t = 5$ часов при силе тока $I = 10$ А. Рассчитайте массу меди, осевшей на катоде при выходе по току $B_T = 90\%$, и объем газа, выделившегося на аноде с выходом по току $B_T = 95\%$.

РЕШЕНИЕ. Вначале необходимо определить электродные реакции. Из условия задачи следует, что на катоде идет реакция восстановления ионов меди:

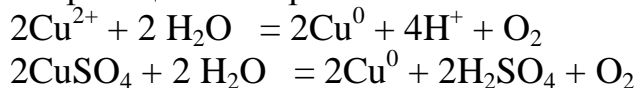


На аноде возможны две конкурирующие реакции



Так как потенциал реакции окисления воды значительно меньше, то на аноде пойдет именно эта реакция.

Суммарная реакция электролиза



На катоде осаждается металлическая медь, на аноде выделяется газообразный кислород, а в прианодном пространстве происходит подкисление электролита за счет образования серной кислоты (понижение рН раствора).

По первому закону Фарадея масса вещества, образующегося при электролизе, прямо пропорциональна количеству пропущенного через раствор электричества ($Q = I t$):

$$m = \frac{M}{nF} I t B_T,$$

$M = 63,5$ г/моль - молярная масса меди, n - число электронов в полуреакции катодного восстановления меди; $F = 26,8$ А·час/моль - число Фарадея.

Подставим цифры и сделаем расчет:

$$M_{Cu} = \frac{63,5}{2 \cdot 26,8} \cdot 10 \cdot 5 \cdot 0,9 = 53,31 \text{ г.}$$

Для расчета объема образовавшегося в анодной реакции кислорода воспользуемся уравнением Фарадея другого вида:

$$V = \frac{V_m}{nF} I t B_T,$$

где V_m (л/моль) - молярный объем - 22,4 л/моль.

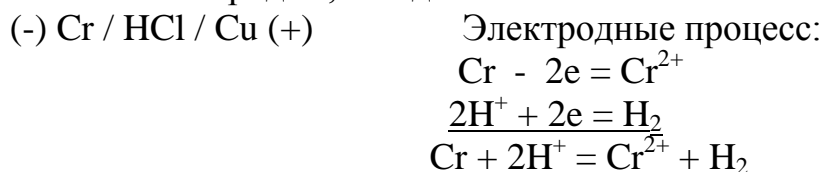
$$V_{O_2} = \frac{22,4}{2 \cdot 26,8} 10 \cdot 5 \cdot 0,95 = 19,85 \text{ л.}$$

КОРРОЗИОННЫЕ ПРОЦЕССЫ

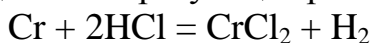
ПРИМЕР 1. Составьте схему коррозионного гальванического элемента и запишите реакции, протекающие при его работе.

Хром в контакте с медью находится в кислой среде (HCl). Какой металл будет подвергаться коррозии? Определите знаки потенциалов металлов.

РЕШЕНИЕ. По таблице значений стандартных электродных потенциалов находим, что более активным металлом является хром, имеющий более отрицательный потенциал. Следовательно, в образовавшемся гальваническом элементе хром будет отрицательным электродом, а медь - положительным.



В молекулярном виде токообразующая реакция имеет следующий вид:



ПРИМЕР 2. Влияние перенапряжения реакции восстановления окислителя на скорость коррозии. Как влияет амальгамирование алюминия на скорость его коррозии в атмосферных условиях?

РЕШЕНИЕ. В обычных условиях алюминий покрыт пленкой гидроксида (или оксида), предохраняющей его от дальнейшего окисления. Если алюминий опустить в раствор соли ртути, то он как более активный металл будет вытеснять ее из раствора:



В результате реакции на поверхности алюминия образуется пленка металлической ртути или, точнее, сплав ртути и алюминия - амальгама. При атмосферных условиях (влажный воздух) на поверхности амальгамы имеется тонкая пленка влаги, в которой растворен кислород.

В образовавшейся гальванопаре алюминий, как более активный металл будет заряжаться отрицательно и подвергаться окислению, а ртуть - положительно, и на ней будет идти процесс восстановления кислорода:

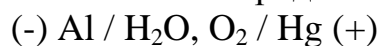
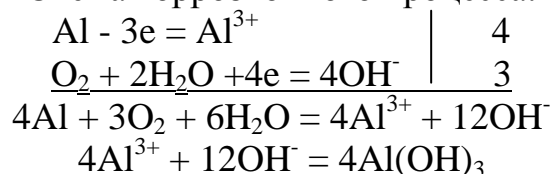


Схема коррозионного процесса:



Так как скорость восстановления кислорода на ртути значительно больше, чем на алюминии ($\eta_{\text{O}_2}^{\text{Hg}} < \eta_{\text{O}_2}^{\text{Al}}$), восстановление кислорода идет преимущественно на ртути. Образующаяся при этом рыхлая пленка гидроксида алюминия не предохраняет его от дальнейшего окисления. Поэтому скорость коррозии амальгамированного алюминия значительно больше, чем чистого.

ПРИМЕР 3. Влияние среды на скорость коррозии. В каком из водных растворов никель будет более коррозионно устойчив: а) NaCl; б) NaOH; в) NH₄Cl?

РЕШЕНИЕ.

А) в водном растворе NaCl, в присутствии ионов Cl⁻ оксидная пленка на поверхности металла растворяется и никель будет корродировать с кислородной деполяризацией.

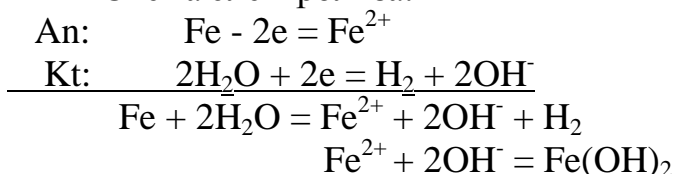
Б) в водном растворе NaOH пленка гидроксида никеля, обладающая основными свойствами, малорастворима, поэтому коррозионная устойчивость никеля возрастает.

В) в водном растворе NH₄Cl, кроме ионов хлора на скорость коррозии существенно влияет процесс гидролиза соли, в результате которого pH раствора становится ниже 7 (кислая среда). Снижение pH раствора усиливает окислительную способность кислорода (сравни стандартные потенциалы), в результате чего никель в данном растворе будет более коррозионно нестоек, чем в растворе NaCl.

ПРИМЕР 4. Катодная защита металлов от коррозии. Цинковая и железная пластины находятся в водном растворе NaCl (аналог морской воды) и подсоединены к внешнему источнику постоянного тока: цинковая - к (-), а железная к (+). Какая из пластин защищена от коррозии? Запишите уравнения коррозионного процесса.

РЕШЕНИЕ. Так как цинковая пластина подсоединена к отрицательному полюсу источника тока, она будет являться катодом, а железная пластина, присоединенная к (+), - анодом. Под действием электрического тока в образованной системе будет протекать электролиз.

Схема электролиза:



ПРИМЕР 5. Протекторная защита металлов от коррозии. Запишите процессы, протекающие при коррозии трубопроводов при использовании цинковых протекторов.

РЕШЕНИЕ. Цинковые пластины, подсоединенные к стальному трубопроводу, образуют гальванопару, в которой Zn как более активный металл является анодом и окисляется, тогда как на стали идет реакция восстановления молекул кислорода, находящихся во влажном грунте.

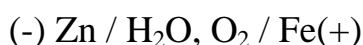
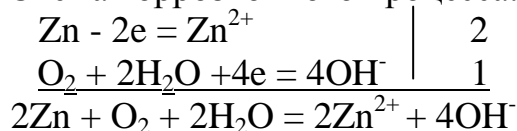


Схема коррозионного процесса:



ПРИМЕР 6. Применение законов Фарадея к коррозионным процессам. Скорость коррозии стали в кислой среде 0,2 г/м²*ч. Общая площадь поверхности стальной конструкции 100 м². Какой силы ток нужно пропустить через стальную конструкцию, чтобы полностью подавить коррозию?

РЕШЕНИЕ. Общее уменьшение массы стали за 1 час составляет:

$$m = v \cdot S = 0,2 \cdot 100 = 20 \text{ г/ч.}$$

По закону Фарадея сила тока, необходимая для подавления коррозии,

$$I = m F / \tau \text{ Э} \quad \text{или} \quad I = 20 \cdot 96500 / 3600 \cdot 28 = 19 \text{ А.}$$

**Галкин Андрей Львович
Османов Владимир Кимович**

Х И М И Я

Редактор Э.Б.Абросимова

Компьютерный набор верстка А.Л.Галкин

Подписано в печать 9. 07.2013. Формат 60x84 1/16. Бумага офсетная.
Печать офсетная. Усл. печ. л. 11,5 Уч.-изд.л 10. Тираж 300 экз. Заказ

Нижегородский государственный технический университет им. Р.Е.Алексеева.
Типография НГТУ.

Адрес университета и полиграфического предприятия:
603950, Нижний Новгород, ул.Минина, 24.