

МИНИСТЕРСТВО СЕЛЬСКОГО ХОЗЯЙСТВА
И ПРОДОВОЛЬСТВИЯ РЕСПУБЛИКИ БЕЛАРУСЬ

Учреждение образования
«БЕЛОРУССКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ
АГРАРНЫЙ ТЕХНИЧЕСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ»

ХИМИЯ

*Рекомендовано Учебно-методическим объединением
по аграрному техническому образованию в качестве пособия
для студентов учреждений высшего образования по группе
специальностей 74 06 Агроинженерия и специальности 1-36 12 01
Проектирование и производство сельскохозяйственной техники*

Минск
БГАТУ
2019

УДК 54(07)
ББК 24я7
Х46

Составители:

доктор физико-математических наук, доцент *С. М. Арабей*,
кандидат химических наук, доцент *И. Б. Бутылина*,
кандидат химических наук, доцент *С. В. Слонская*

Рецензенты:

кафедра экологической химии и биохимии УО «Международный
государственный экологический институт имени А. Д. Сахарова»
Белорусского государственного университета
(кандидат химических наук, доцент, заведующий кафедрой *С. Н. Шахаб*);
доктор химических наук, профессор, профессор кафедры аналитической
химии Белорусского государственного университета *С. М. Леуцёв*

Химия : пособие / сост.: С. М. Арабей, И. Б. Бутылина,
Х46 С. В. Слонская. – Минск : БГАТУ, 2019. – 148 с.
ISBN 978-985-519-998-5.

Пособие содержит основы научно-теоретических знаний, лабораторные работы, вопросы для самоконтроля знаний, примеры тестовых заданий.

Предназначено для управляемой самостоятельной работы студентов заочной формы обучения.

УДК 54(07)
ББК 24я7

ISBN 978-985-519-998-5

© БГАТУ, 2019

СОДЕРЖАНИЕ

ВВЕДЕНИЕ	5
----------------	---

1. ТЕОРЕТИЧЕСКИЙ РАЗДЕЛ

1.1. Строение атома и систематика химических элементов.

Периодический закон и Периодическая система химических элементов	7
1.1.1. Теория строения атома	8
1.1.2. Корпускулярно-волновая природа электрона	12
1.1.3. Квантово-механическая модель атома.....	12
1.1.4. Квантовые числа, их физический смысл	15
1.1.5. Расположение электронов в атоме	18
1.1.6. Периодический закон. Структура Периодической системы химических элементов.....	21
1.1.7. Изменение свойств элементов в Периодической системе химических элементов	23
1.1.7.1. Радиусы атомов и ионов	23
1.1.7.2. Энергия ионизации и сродство к электрону. Окислительная и восстановительная активность химических элементов	25
1.1.7.3. Электроотрицательность атомов.....	27
1.1.8. Значение Периодического закона и Периодической системы химических элементов	29

1.2. Химическая связь и строение молекул.....

1.2.1. Типы химической связи.....	30
1.2.2. Ковалентная связь.....	32
1.2.3. Характеристики и свойства химической связи	37
1.2.4. Гибридизация атомных орбиталей и строение молекул.....	41
1.2.5. Полярность связи	45
1.2.6. Ионная связь.....	46
1.2.7. Металлическая связь	48
1.2.8. Межмолекулярные взаимодействия	49
1.2.9. Водородная связь	51

1.3. Основные характеристики растворов.

Коллигативные свойства растворов	53
--	----

1.3.1. Теория растворения.....	53
1.3.2. Растворы неэлектролитов и их свойства.....	56
1.3.2.1. Осмос. Осмотическое давление.....	56
1.3.2.2. Понижение давления насыщенного пара растворителя. Первый закон Рауля.....	58
1.3.2.3. Повышение температуры кипения и понижение температуры кристаллизации раствора. Второй закон Рауля.....	59
1.3.3. Растворы электролитов и их свойства	61
1.3.3.1. Электролитическая диссоциация и ее причины	62
1.3.3.2. Отклонение от законов Вант-Гоффа и Рауля для растворов электролитов. Изотонический коэффициент	63
1.3.3.3. Сильные и слабые электролиты.....	64
1.3.3.4. Закон разбавления Оствальда.....	68
1.4. Основы электрохимии. Коррозия металлов и сплавов.....	68
1.4.1. Возникновение электродных потенциалов	69
1.4.2. Электрохимический ряд напряжений металлов	72
1.4.3. Уравнение Нернста	73
1.4.4. Коррозия металлов и сплавов	74
1.4.5. Методы защиты металлов от коррозии.....	79
 2. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЙ РАЗДЕЛ	
2.1. Лабораторная работа № 1. Энергетика химических процессов	86
2.2. Лабораторная работа № 2. Способы выражения состава растворов. Гидролиз солей	105
2.3. Лабораторная работа № 3. Окислительно-восстановительные реакции. Гальванические элементы.....	118
2.4. Лабораторная работа № 4. Электролиз водных растворов электролитов.....	132
 СПИСОК РЕКОМЕНДУЕМОЙ ЛИТЕРАТУРЫ	146

ВВЕДЕНИЕ

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

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

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

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

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

- сформировать естественнонаучное мировоззрение и развить химическое мышление будущих специалистов;

- дать будущим инженерам базовые научно-теоретические знания, являющиеся основой для понимания и усвоения общеобразовательных, общетехнических и специальных дисциплин, и позволяющие овладеть междисциплинарным подходом при решении теоретических и практических задач в своей деятельности.

Задачи учебной дисциплины:

- научить основам современного химического знания;
- дать основные понятия, теории, законы;
- закрепить и углубить приобретенные в средней школе умения и развить навыки экспериментальной работы.

В результате изучения дисциплины студент должен знать:

- основные понятия, законы, теории и сущность химических явлений и процессов;

- новейшие достижения в области химии и перспективы их использования;

студент должен уметь:

- применять основные законы химии в инженерной деятельности;

- использовать теоретические и экспериментальные химические методы исследований для решения конкретных инженерных задач;

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

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

1. ТЕОРЕТИЧЕСКИЙ РАЗДЕЛ

1.1. Строение атома и систематика химических элементов. Периодический закон и Периодическая система химических элементов

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

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

Таблица 1

Характеристики элементарных частиц атома

Частица	Символ	Масса		Заряд		Положение в атоме
		а.е.м.	кг	абсолютная величина, Кл	условная величина	
Электрон	$\bar{e}$	$5,4858 \cdot 10^{-4}$	$9,109 \cdot 10^{-31}$	$-1,602 \cdot 10^{-19}$	-1	оболочка (вне ядра)
Протон	p	1,007 28	$1,672 \cdot 10^{-27}$	$+1,602 \cdot 10^{-19}$	+1	ядро
Нейтрон	n	1,008 66	$1,674 \cdot 10^{-27}$	0	0	ядро

В науку термин «электрон» был введен английским ученым Дж. Стонеем в 1891 г. для обозначения единицы электричества. Электрон был открыт позже (Дж. Дж. Томсон, 1897 г.) благодаря изучению катодных лучей. В 1909 г. Робертом Милликенем был определен заряд электрона, равный $1,602 \cdot 10^{-19}$ Кл (наименьший из известных в природе). Такой элементарный заряд принят за единицу. Масса электрона крайне мала и составляет $1/1837$ части массы самого легкого элемента – водорода.

1 а.е.м. = $1,660\,57 \cdot 10^{-27}$ кг (атомная единица массы, равная $1/12$ массы атома $^{12}_6\text{C}$ – изотопа углерода-12).

Количество протонов и электронов в атоме одинаково и определяет порядковый номер элемента в Периодической системе химических элементов. Следовательно, атом электронейтрален.

Элементарные частицы, образующие ядро (протоны и нейтроны), получили общее название «нуклоны» (латин. *nucleus* – ядро). В ядре сосредоточена почти вся масса атома (см. табл. 1).

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

1.1.1. Теория строения атома

Было предложено много моделей, описывающих взаимное расположение элементарных частиц в атоме. Большинство из них просуществовало недолго. Одной из первых моделей атома, уязвимой с точки зрения законов классической механики, оказалась планетарная модель Резерфорда (1911 г.): в центре атома находится положительно заряженное ядро, содержащее протоны и нейтроны, а вокруг ядра вращаются электроны.

Модель Резерфорда не могла объяснить устойчивость атома. Электрон, вращающийся вокруг положительно заряженного ядра, должен, подобно колеблющемуся электрическому заряду, излучать электромагнитную энергию в виде световых волн. Но, излучая свет, электрон должен терять часть своей энергии, что влечет нарушение равновесия между центробежной силой, связанной с вращением электрона, и силой электростатического притяжения электрона к ядру. Для восстановления равновесия электрону необходимо переместиться ближе к ядру. Таким образом, электрон, непрерывно излучая электромагнитную энергию и двигаясь по спирали, будет приближаться к ядру. Искерпав всю свою энергию, он должен «упасть» на ядро, и атом должен прекратить свое существование. Этот вывод противоречит реальным свойствам атомов, которые представляют собой устойчивые образования и могут существовать, не разрушаясь, чрезвычайно долго.

Модель Резерфорда приводила к неправильным выводам о характере атомных спектров. В спектрах излучения или поглощения света разреженными газами и парами наблюдаются отдельные узкие спектральные линии, и такие спектры называются линейчатыми (рис. 1).

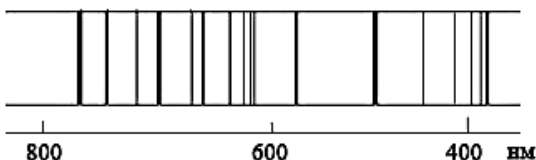


Рис. 1. Линейчатый спектр атома водорода в УФ и видимой области

Атомы каждого элемента дают определенный, присущий только этому элементу, линейчатый спектр. Такие спектры широко применяются для определения качественного и количественного состава веществ и материалов. Метод исследования называется спектральным анализом.

Планетарная модель строения атома оказалась неспособной объяснить линейчатый спектр излучения и поглощения атома водорода. Электрон, вращающийся вокруг ядра, должен приближаться к ядру, непрерывно меняя скорость своего движения. Частота излучаемого им света определяется частотой его вращения и, следовательно, должна непрерывно меняться. Это означает, что спектр излучения атома должен быть непрерывным, т. е. сплошным.

Таким образом, модель строения атома Резерфорда не смогла объяснить существование устойчивых атомов и наличие у них линейчатых спектров.

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

$$E = h \nu,$$

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

В 1905 г. Альберт Эйнштейн, анализируя явление фотоэлектрического эффекта, пришел к выводу, что электромагнитная (световая)

энергия существует в форме квантов и, следовательно, излучение представляет собой поток неделимых материальных «частиц» (фотонов), энергия которых определяется уравнением Планка.

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

1. Электрон может вращаться вокруг ядра не по любым, а только по определенным круговым орбитам, которые получили название стационарных. Двигаясь по стационарной орбите, электрон не излучает электромагнитной энергии (выход из первого противоречия модели Резерфорда).

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

По теории Бора, электрон в атоме водорода движется вокруг ядра по замкнутой круговой орбите. Ближайшая к ядру орбита отличается наименьшим запасом энергии и отвечает нормальному (основному), наиболее устойчивому состоянию атома.

Поскольку, наименьшей энергией электрон обладает, находясь на ближайшей к ядру орбите, то, чтобы перевести его на более удаленную от ядра орбиту, нужно преодолеть притяжение электрона к положительно заряженному ядру, что требует затраты (поглощения) энергии. Этот процесс осуществляется, например, при поглощении

кванта света. Соответственно, энергия атома при таком переходе увеличивается, и он переходит в *возбужденное состояние*. Переход электрона с удаленной орбиты на более близкую к ядру приводит к уменьшению энергии атома, и освободившаяся энергия выделяется в виде кванта электромагнитного излучения. Если обозначить начальную энергию атома при нахождении электрона на более удаленной от ядра орбите через E_2 , а конечную энергию атома для более близкой к ядру орбиты через E_1 , то энергия кванта, излучаемого при перескоке электрона, выразится разностью

$$E = E_2 - E_1.$$

Исходя из уравнения Планка, $E = h\nu$, получаем:

$$h\nu = E_2 - E_1,$$

откуда

$$\nu = \frac{(E_2 - E_1)}{h},$$

где ν – частота электромагнитного излучения, равная отношению скорости света c к длине волны излучения λ ($\nu = c / \lambda$).

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

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

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

1.1.2. Корпускулярно-волновая природа электрона

Изучение природы и законов распространения света показало, что он обладает как корпускулярными, так и волновыми свойствами. На корпускулярные свойства света указывает явление фотоэффекта, на волновые – явление интерференции и дифракции. Корпускулярные свойства фотона выражаются уравнением Планка: $E = h \nu$, согласно которому фотон неделим и существует в виде дискретного образования. Волновые же свойства фотона отражены в уравнении $\nu \lambda = c$, связывающим длину волны λ электромагнитного излучения с его частотой ν и скоростью распространения c . Из этих уравнений вытекает соотношение, связывающее корпускулярную характеристику фотона E с его волновой характеристикой λ :

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

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

Из двух уравнений следует, что $m \cdot c^2 = (hc)/\lambda$, поэтому длина волны и масса фотона связаны выражением

$$\lambda = \frac{h}{mc}.$$

Полученное выражение описывает соответствие волновых (λ) и корпускулярных (m) свойств фотона.

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

$$\lambda = \frac{h}{m\nu},$$

где ν – скорость движения частицы с массой m . Это выражение называется уравнением де Бройля.

1.1.3. Квантово-механическая модель атома

Описание движения электрона в атоме должно учитывать его двойственный характер.

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

$$E = E_{\text{к}} + E_{\text{п}},$$

где $E_{\text{к}}$ – кинетическая энергия, равная $E_{\text{к}} = m \cdot v^2/2 = p^2/2m$ ($p = m \cdot v$ – импульс);

$E_{\text{п}}$ – потенциальная энергия.

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

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

В связи с этим в квантовой механике состояние микрочастицы полностью описывается не ее координатой и скоростью (импульсом), а волновой функцией ψ (буква греч. алф. *пси*), которая носит вероятностный характер.

Эта функция должна удовлетворять уравнению Шредингера, описывающему состояние электрона, движущегося в трехмерном пространстве:

$$\hat{H}\psi = E\psi,$$

где $\hat{H}$ – оператор Гамильтона (гамильтониан).

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

Часто вероятность локализации электрона в пространстве изображают наглядно с помощью множества точек, что похоже на облако. Физики и химики часто употребляют выражение «электронное облако», «распределение электронной плотности» (рис. 2).

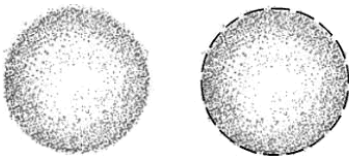


Рис. 2. Распределение электронной плотности в атоме водорода

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

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

1.1.4. Квантовые числа, их физический смысл

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

Главное квантовое число (n) определяет энергию электрона в атоме и размер электронного облака. Чем больше n , тем дальше от ядра атома располагается область наиболее вероятного нахождения электрона. Главное квантовое число принимает положительные целочисленные значения от единицы до бесконечно больших чисел: $n = 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, \dots, \infty$. В некоторых случаях используют прописные латинские буквы: K, L, M, N, O, P, Q, ...

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

Орбитальное квантовое число (l) определяет форму электронного облака. Квантовое число l , целое и неотрицательное, его возможные значения зависят от значения главного квантового числа и, не превышая значение $n - 1$, изменяются в ряду: $l = 0, 1, 2, 3, \dots, (n - 1)$. Различным значениям n отвечает разное число возможных значений l (табл. 2).

Таблица 2

Возможные значения орбитального квантового числа

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

Электроны, характеризующиеся значениями орбитального квантового числа 0, 1, 2 и 3, называют, соответственно, s -электронами, p -электронами, d -электронами, f -электронами. При данном значении

главного квантового числа n наименьшей энергией обладают s -электроны, затем p -, d - и f -электроны.

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

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

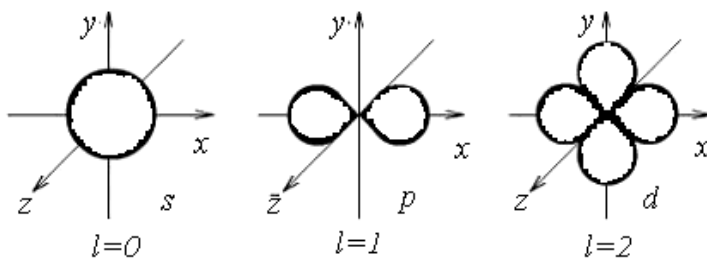


Рис. 3. Формы электронных s -, p -, d -облаков

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

$$m_l = -l, \dots, -2, -1, 0, +1, +2, \dots, +l.$$

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

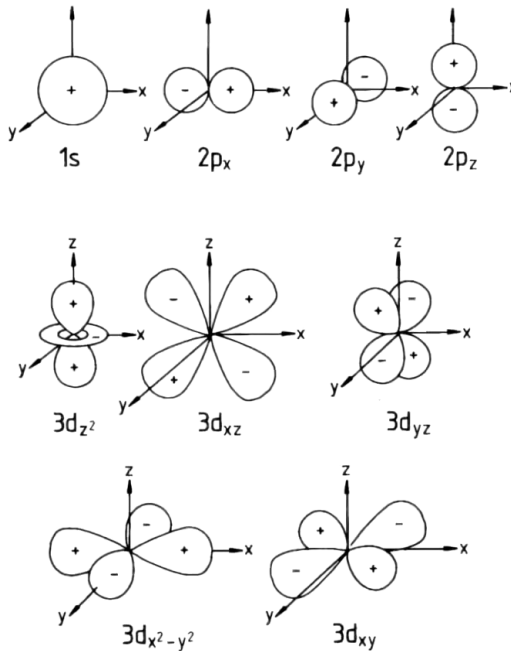
Волновая функция, описывающая состояние электрона в атоме и полностью характеризующаяся конкретными значениями квантовых чисел n , l и m_l , называется пространственной атомной орбиталью, или просто атомной орбиталью (АО), которую принято обозначать графически в виде квадрата (орбитальная ячейка) $\square$. В табл. 3 использовано такое изображение орбиталей для энергетических s -, p -, d - и f -подуровней.

Таблица 3

Возможные значения магнитного квантового числа

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

Каждая АО описывает состояние электрона в атоме, характеризующееся величиной энергии, формой распределения электронной плотности (формой электронного облака) и ее ориентацией в пространстве, т. е. описывается набором трех квантовых числе n , l и m_l . Пространственная ориентация и форма атомных $1s$ -, $2p$ - и $3d$ -орбиталей представлена на рис. 4.

Рис. 4. Пространственная ориентация и форма атомных $1s$ -, $2p$ - и $3d$ -орбиталей

Спиновое квантовое число (m_s). Как теоретически было показано Полем Дираком, а экспериментально подтверждено исследованиями атомных спектров, что помимо квантовых чисел n , l , m_l электрон характеризуется спиновым квантовым числом (m_s), не связанным с движением электрона вокруг ядра, а определяющим его собственное состояние. Спин (латин. *spin* – кручение, вращение) – внутренняя степень свободы электрона, имеющая сугубо квантовый характер. При переходе к классической механике спин обращается в нуль и в этом смысле не имеет классического аналога. Однако с целью наглядной иллюстрации этого понятия электрон уподобляют вращающемуся вокруг своей оси заряженному шарик (это – грубая аналогия). Таким образом, спин отражает наличие у электрона собственного момента количества вращательного движения. Спиновое квантовое число принимает значения $+1/2$ и $-1/2$. Положительные и отрицательные значения спина связаны с направлением «вращения» электрона. Поскольку момент количества вращательного движения – величина векторная, то спин условно обозначают стрелкой, направленной вверх $\uparrow$ (вращение по часовой стрелке) или вниз $\downarrow$ (вращение против часовой стрелки).

Спины, имеющие одинаковые направления у двух электронов: $m_s = +1/2 \uparrow\uparrow$ или $m_s = -1/2 \downarrow\downarrow$, называются параллельными, а противоположно направленные – антипараллельными $\uparrow\downarrow$.

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

1.1.5. Расположение электронов в атоме

Расположение электронов в многоэлектронных атомах основано на четырех правилах:

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

Принцип минимума энергии заключается в том, что электрон в первую очередь располагается в пределах подуровня на АО с наименьшей энергией. Электроны заполняют энергетические подуровни в порядке увеличения их энергии, т. е. электрон занимает тот подуровень, энергия которого минимальна.

Очередность расположения подуровней по энергии определяется с помощью правил Клечковского.

Первое правило Клечковского: энергия подуровней увеличивается в порядке возрастания суммы квантовых чисел $(n + l)$. Таким образом, электрон обладает наименьшей энергией на том энергетическом подуровне, где сумма его квантовых чисел $(n + l)$ минимальна.

Второе правило Клечковского: в случае, когда для разных энергетических подуровней сумма $(n + l)$ одинакова, то подуровень с меньшим значением главного квантового числа n обладает меньшей энергией.

Положение энергетических подуровней в многоэлектронном атоме определяется последовательностью возрастания их энергии согласно двум правилам Клечковского (табл. 4).

Таблица 4

Последовательность расположения в атоме подуровней
в порядке увеличения их энергии

Под-уровень	1s	2s	2p	3s	3p	4s	3d	4p	5s	4d	5p	6s	4f	5d	6p	7s	5f	6d	7p
n	1	2	2	3	3	4	3	4	5	4	5	6	4	5	6	7	5	6	7
l	0	0	1	0	1	0	2	1	0	2	1	0	3	2	1	0	3	2	1
$n + l$	1	2	3	3	4	4	5	5	5	6	6	6	7	7	7	7	8	8	8

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

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

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

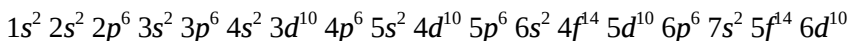
Из данных табл. 4 видно, что после 3p-подуровня наблюдается отступление в последовательности заполнения подуровней электронами (4s-, 3d-, ...). Причина этого в неодинаковом экранировании

электронов в сложных атомах: например, 4s-электроны экранированы от ядра внутренними электронами в меньшей степени, чем 3d-электроны. Меньшее экранирование 4s-электронов обуславливает большую прочность их связи с ядром, т. е. 4s-электроны в атоме обладают меньшим запасом энергии (энергетически более выгодны) по сравнению с 3d-электронами.

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

4s и 3d; 5s и 4d; 6s, 4f и 5d; 7s, 5f и 6d.

В итоге, следуя двум правилам Клечковского и принципу Паули, образуется *ряд Клечковского*, формирующий последовательность подуровней, расположенных, примерно, в порядке увеличения их энергии, для каждого из которых указано максимально возможное количество электронов. Ряд Клечковского выглядит следующим образом:



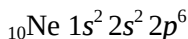
Следует отметить, что правила Клечковского не отражают частных (реальных) случаев заполнения электронных уровней и подуровней. Существуют ситуации «провала» электрона, связанные с повышенной энергетической устойчивостью энергетических подуровней, заполненных наполовину или полностью, например: переход электрона в атоме меди с 4s-подуровня на 3d-подуровень приводит к образованию целиком заполненного d-подуровня, и такая электронная структура оказывается энергетически выгодной. Кроме того, имеет место нарушение «нормального» порядка заполнения энергетических состояний у некоторых атомов лантаноидов и актиноидов.

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

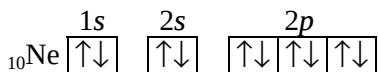
Это значит, что в пределах данного подуровня электроны заполняют максимальное количество орбиталей. Например, p-подуровень будет иметь максимальный суммарный спин, когда электроны будут заполнять орбитали следующим образом:



Порядок размещения электронов в атоме выражается электронными формулами, в которых уровни обозначаются цифрами, подуровни – буквами, а количество электронов на подуровне – индексами над буквами. Например, для атома неона электронная формула имеет вид:



Порядок размещения электронов в атоме можно выразить и электронно-графической схемой, в которой условно любую орбиталь изображают в виде орбитальной ячейки, а электроны на ней – в виде стрелок. Например, для атома неона электронно-графическая схема выглядит следующим образом:



Электронно-графическая схема показывает распределение электронов по уровням, подуровням и орбиталям, а также взаимную ориентацию спинов электронов.

1.1.6. Периодический закон. Структура Периодической системы химических элементов

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

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

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

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

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

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

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

Электроны, обладающие одним и тем же значением n , расположены на n -ом *энергетическом уровне*. Уровни имеют подуровни, заполненные электронами с одинаковыми значениями числа l . Таким образом, каждый период открывается щелочным металлом с валентной электронной конфигурацией ns^1 , а завершается инертным газом с конфигурацией ns^2np^6 (кроме He – его электронная конфигурация $1s^2$).

Группа – вертикальный ряд элементов, расположенных в порядке возрастания зарядов ядер их атомов, имеющих сходное электронное строение внешних энергетических подуровней. Принадлежность элементов к группе определяется суммой электронов на заполняющихся подуровнях последнего или последнего и предпоследнего (конкурирующие подуровни) уровней.

Физический смысл номера группы: номер группы показывает максимальное число валентных электронов, т. е. число электронов, которые могут участвовать в образовании химических связей.

Каждая группа делится на подгруппы: *главную и побочную*.

К главной подгруппе принадлежат элементы, в атомах которых происходит заполнение электронами последнего энергетического подуровня с n , равным номеру периода. Главные подгруппы включают элементы, у которых последними заполняются электронами *s*- и *p*-подуровни (IA и IIA – *s*-элементы; IIIA–VIIIA – *p*-элементы).

К побочной подгруппе (IB–VIIIB) принадлежат элементы, в атомах которых происходит заполнение электронами конкурирующих

d - и f -подуровней предвнешних $(n - 1)$ или $(n - 2)$ уровней (d - и f -элементы).

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

Таким образом, физический смысл Периодического закона заключается в одинаковом количестве электронов на одноименных подуровнях при разных значениях главного квантового числа n .

1.1.7. Изменение свойств элементов в Периодической системе химических элементов

Среди важнейших периодических свойств атома выделяют следующие:

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

Периодичность в изменении заполненности внешнего энергетического уровня определяет периодичность в изменении важной характеристики состояния атома – валентности.

1.1.7.1. Радиусы атомов и ионов

Понятие о размере атома не является строгим, так как электронные облака не имеют резко очерченных границ. Но если представить, что в молекулах или кристаллах простого вещества атомы имеют форму шаров и соприкасаются друг с другом, то половину

расстояния между центрами (ядрами) двух связанных атомов можно принять за радиус атома. Полученная величина является условной и называется эффективным радиусом атома. Она зависит не только от природы атомов, но и от характера химической связи между ними, и от агрегатного состояния вещества.

Атомные радиусы элементов при движении по периоду слева направо уменьшаются. Это связано с тем, что прибавляющиеся электроны находятся только на внешнем энергетическом уровне с постоянным главным квантовым числом n , которое определяет размер орбиталей. Поэтому увеличивающийся по периоду заряд ядра притягивает электроны, находящиеся на одинаковом расстоянии от ядра, с большей силой, что и уменьшает радиус. Другими словами, с увеличением заряда ядра увеличивается сила кулоновского притяжения электронов (они находятся на одном и том же внешнем уровне) к ядру – происходит сжатие электронной оболочки. Особенно четко эта зависимость прослеживается в малых периодах (табл. 5).

Таблица 5

Изменение радиуса атомов элементов в периодах

2 период	Li	Be	B	C	N	O	F
$r_{\text{атома}}, \text{ пм}$	155	113	91	77	71	66	64
3 период	Na	Mg	Al	Si	P	S	Cl
$r_{\text{атома}}, \text{ пм}$	189	160	143	134	130	104	99

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

В группах (главных подгруппах) при переходе к периоду с большим главным квантовым числом n атомные радиусы возрастают, так как возрастает число энергетических уровней.

Электроны наружного энергетического уровня, менее прочно связанные с ядром, могут отрываться от атома, образуя заряженные частицы, называемые ионами. Атомы, лишившиеся одного или нескольких электронов, становятся заряженными положительно (катионы), так как заряд ядра атома превышает сумму зарядов оставшихся электронов. Наоборот, атомы, присоединившие к себе

лишние электроны, заряжаются отрицательно (анионы). Потеря атомом электронов приводит к уменьшению его радиуса, а присоединение избыточных электронов – к его увеличению.

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

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

Например, радиус атома калия составляет 236 пм, а радиус катиона K^+ равен 133 пм; радиусы атома хлора и аниона Cl^- , соответственно, равны 99 и 181 пм. При этом радиус иона тем сильнее отличается от радиуса атома, чем больше заряд иона. Например, радиусы атома хрома и его катионов Cr^{2+} и Cr^{3+} составляют, соответственно, 127, 83 и 64 пм.

В пределах одной подгруппы радиусы ионов одинакового заряда возрастают с увеличением заряда ядра атома. Радиусы некоторых ионов приведены в табл. 6.

Таблица 6

Изменение радиусов некоторых ионов в главных подгруппах

IA подгруппа	r , пм	VIIA подгруппа	r , пм
Li^+	68	F^-	133
Na^+	98	Cl^-	181
K^+	133	Br^-	196
Rb^+	149	I^-	220

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

1.1.7.2. Энергия ионизации и сродство к электрону.

Окислительная и восстановительная активность химических элементов

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

Энергией ионизации ($E_{\text{и}}$) называется энергия, необходимая для удаления электрона из атома без передачи освобожденному электрону кинетической энергии, т. е. это величина минимальной энергии,

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

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

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

У элементов одного периода при переходе от щелочного металла к инертному газу заряды ядер постепенно возрастают, радиусы атомов уменьшаются, энергии ионизации увеличиваются, а восстановительные свойства ослабевают. В группах (т. е. при увеличении n) энергия ионизации понижается вследствие большего удаления внешних электронов от ядра и менее прочной связи с ним. Иллюстрацией этих закономерностей могут служить значения первых энергий ионизации элементов 2-го и 3-го (малых) периодов (табл. 7).

Таблица 7

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

2 период	Элемент	Li	Be	B	C	N	O	F	Ne
	$E_{и1}$	5,39	9,32	8,30	11,26	14,53	13,62	17,42	21,56
3 период	Элемент	Na	Mg	Al	Si	P	S	Cl	Ar
	$E_{и1}$	5,14	7,65	5,99	8,15	10,49	10,36	12,97	15,76

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

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

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

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

В соответствии со сказанным следует, что:

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

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

1.1.7.3. Электроотрицательность атомов

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

$$\text{ЭО} = \frac{(E_{\text{и}} + E_{\bar{\text{е}}})}{2}.$$

Часто вместо абсолютных значений ЭО пользуются значениями относительной электроотрицательности (ОЭО): отношение ЭО данного элемента к ЭО атома лития (или кальция, или стронция), принятой за 1:

$$\text{ОЭО} = \frac{\text{ЭО}_{\text{атома}}}{\text{ЭО}_{\text{Li}}}.$$

Значения ОЭО некоторых элементов приведены в табл. 8. Чем более типичным металлом является элемент, тем ниже его ОЭО; чем более типичным неметаллом является элемент, тем выше его ОЭО.

Таблица 8

Значения относительных электроотрицательностей атомов

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

Электроотрицательность элемента не является постоянной величиной: она зависит от валентности, проявляемой атомом в соответствующем соединении, и от того, с какими атомами других элементов соединен данный атом. Электроотрицательность зависит от заряда иона.

Следовательно, в отличие от энергии сродства к электрону, она не является свойством изолированного атома.

1.1.8. Значение Периодического закона и Периодической системы химических элементов

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

ПСХЭ оказала и оказывает сейчас большое влияние на последующее развитие химии. Она является естественной классификацией химических элементов, показывающей, что они образуют стройную систему и находятся в тесной связи друг с другом.

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

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

оксид должен иметь формулу BeO , откуда атомная масса бериллия получается равной 10. Этот вывод вскоре был подтвержден определениями атомной массы бериллия по плотности пара его хлорида.

Точно так же ПСХЭ дала толчок к исправлению атомных масс некоторых элементов. Например, цезию раньше приписывали атомную массу 123,4. Менделеев, располагая элементы в таблице, нашел, что по своим свойствам цезий должен стоять в IА-подгруппе под рубидием, и потому будет иметь атомную массу около 130. Современные определения показывают, что атомная масса цезия равна 132,9. На основе Периодического закона было предсказано существование трансурановых элементов, расположенных в Периодической системе химических элементов после урана.

Открытие Периодического закона и создание ПСХЭ имело основополагающее значение не только для химии, но и для других естественных наук, для всего миропонимания.

1.2. Химическая связь и строение молекул

1.2.1. Типы химической связи

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

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

По теории Гейтлера–Лондона (1927 г.), выделение энергии при образовании молекулы водорода происходит при взаимодействии двух атомов водорода, имеющих валентные электроны с антипараллельными спинами (рис. 5). При сближении атомов происходит уменьшение потенциальной энергии системы, а при $r = r_0$ силы притяжения становятся равными силам отталкивания и энергия системы принимает минимальное значение и, следовательно, в этой

ситуации образуется устойчивая химическая связь. При дальнейшем сближении атомов силы отталкивания будут больше сил притяжения, и потенциальная энергия системы начинает резко возрастать (рис. 5, кривая 1).

В случае, когда спины валентных электронов параллельны, потенциальная энергия системы при любом расстоянии между сближающимися атомами больше, чем сумма энергий двух отдельных атомов, и образование химической связи невозможно (рис. 5, кривая 2).

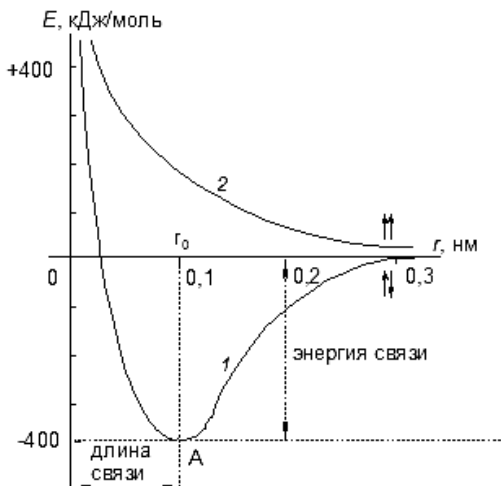


Рис. 5. Графики зависимости потенциальной энергии молекулы из двух атомов водорода от расстояния между ядрами

В рамках этой теории, ядра атомов не закрепляются неподвижно в точке минимума потенциальной энергии, а постоянно колеблются. При этом r_0 — среднее расстояние между ядрами (длина связи), а минимум потенциальной энергии кривой 1 соответствует энергии связи в молекуле с учетом колебания ядер.

Различают три основных типа химической связи:

1. Ковалентная:

а) неполярная, $E_{\text{связи}} \approx 200\text{--}450$ кДж/моль;

б) полярная (возможна донорно-акцепторная, как разновидность ковалентной полярной связи по механизму образования), $E_{\text{связи}} \approx 450\text{--}600$ кДж/моль.

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

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

При определении типа связи учитываются:

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

Существуют условные критерии для оценки типа связи между атомами:

а) ковалентная неполярная – связь между неметаллами, имеющими

$$0 < \Delta\text{ОЭО} \leq 0,4;$$

б) ковалентная полярная – связь между неметаллами, имеющими

$$\Delta\text{ОЭО} > 0,4,$$

а также между металлом и неметаллом, имеющими

$$0,4 < \Delta\text{ОЭО} < 1,7;$$

в) ионная – связь между металлом и неметаллом, имеющими

$$\Delta\text{ОЭО} \geq 1,7.$$

Условные критерии для оценки типа связи представлены в табл. 9.

Таблица 9

Условные критерии для оценки типа связи

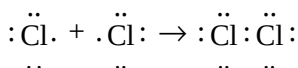
Природа атомов	Неметалл–неметалл		Металл–неметалл	
ΔОЭО	от 0 до 0,4	>0,4	от 0,4 до 1,7	≥1,7
Тип связи	Ковалентная			Ионная
	Неполярная	Полярная		
Пример ОЭО ₁ – – ОЭО ₂ = = ΔОЭО	H–H 2,1 – 2,1 = 0	H–F 2,1 – 4,0 = = 1,9	Be–Cl 1,5 – 3,0 = = 1,5	Na–Cl 0,9 – 3,0 = = 2,1

1.2.2. Ковалентная связь

Ковалентная связь – это химическая связь, возникающая при образовании общих электронных пар между двумя атомами в результате объединения валентных электронов взаимодействующих атомов. Такой механизм образования ковалентной связи предложил

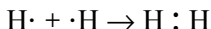
Г. Льюис (1916 г.). При этом каждый из двух атомов, вступающих в химическую связь, предоставляет в общее пользование одинаковое количество валентных электронов. Образовавшиеся электронные пары принадлежат одновременно обоим атомам. В итоге на внешних энергетических уровнях каждого из взаимодействующих атомов возникает устойчивая восьмиелектронная оболочка (октет), т. е. формируется электронная конфигурация ближайшего инертного газа.

Например, вокруг символа атома точками показаны электроны, расположенные на внешнем энергетическом уровне атома хлора:



Их семь ($3s^2 3p^5$), один из них ($3p$) – неспаренный. Схема, на которой изображаются все электроны внешних энергетических уровней атомов в виде точек, показывает механизм образования общих электронных пар. Каждый атом хлора, обобществляя с другим атомом пару электронов, дополняет свой внешний электронный слой до восьми электронов и приобретает устойчивую электронную конфигурацию ближайшего инертного газа – аргона: $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6$.

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



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



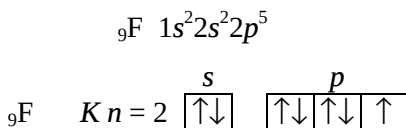
Когда атомы обобществляют две электронные пары, в структурной формуле молекулы между ними показывают две черточки ($\text{O} = \text{C} = \text{O}$), если три электронные пары – три черточки ($\text{N} \equiv \text{N}$). Такие связи называются кратными (соответственно: двойная, тройная).

Теория Льюиса в принципе оказалась правильной, но она не объясняла причину образования общих электронных пар и природу сил этой связи. Все это удалось объяснить с позиций квантовой механики: при образовании химической связи между атомами их электронные орбитали перекрываются. В результате в межъядерной области создается повышенная электронная плотность по сравнению

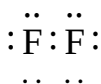
с электронной плотностью в изолированных атомах, которая увеличивает электростатическое взаимодействие с ядрами и стягивает тем самым ядра в единую устойчивую систему (образование химической связи).

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

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

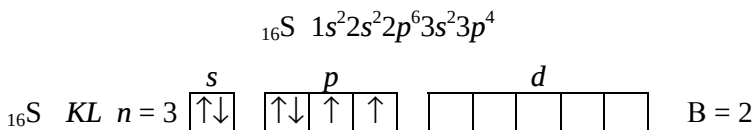


При сближении двух атомов фтора неспаренные электроны с антипараллельными спинами образуют общую электронную пару:

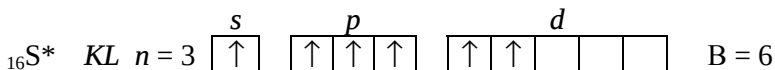
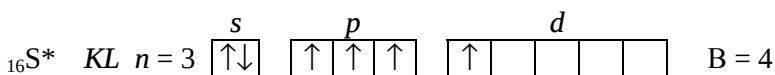


Валентность атомов в соединениях с ковалентной связью определяется числом неспаренных электронов на внешнем и предвнешнем уровнях (спин-валентность) или общих электронных пар (ковалентность). Однако следует заметить, что она не всегда соответствует числу неспаренных электронов в атоме, находящемся в нормальном состоянии. Так, атом серы может проявлять в соединениях валентность 2, 4, 6, хотя неспаренных электронов в нормальном состоянии у него только два. Объясняется это возможностью увеличения числа неспаренных электронов путем возбуждения атома и разъединения на орбиталях спаренных электронов за счет энергии, выделенной в момент образования химической связи.

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



В возбужденных состояниях спин-валентность равна 4 и 6:



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

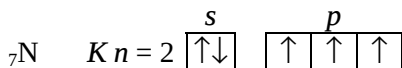
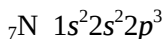
Обменный механизм – это механизм, при котором каждый атом предоставляет для образования связи свои неспаренные электроны. Обменный механизм объясняет образование ковалентной связи участием в ней двух электронов с антипараллельными спинами (по одному от каждого атома).

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

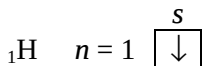
Примером образования донорно-акцепторной связи может служить механизм образования иона аммония NH_4^+ :



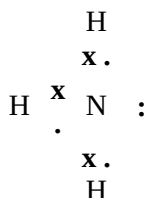
Атом азота имеет на внешнем энергетическом уровне пять электронов, из них три – неспаренных:



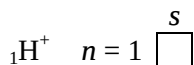
Атом водорода имеет один неспаренный электрон:



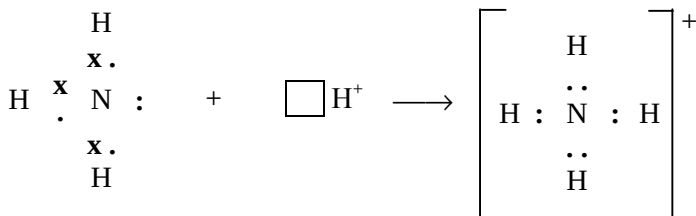
В молекуле аммиака NH_3 три полярные ковалентные связи образованы по обменному механизму: каждый атом дает по одному неспаренному электрону для образования общей электронной пары (электроны атомов водорода обозначены символом (х), а электроны атома азота изображены точками). При этом у атома азота на внешнем электронном уровне остаются еще два спаренных электрона, так называемая «неподеленная пара электронов»:



Если атом водорода ионизировать (удалить единственный электрон), то у образованного иона водорода появится свободная s -орбиталь, что можно изобразить так:



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



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

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

1.2.3. Характеристики и свойства химической связи

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

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

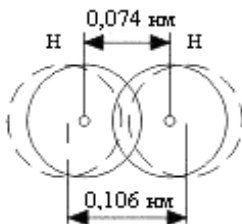


Рис. 6. Схема перекрытия электронных облаков в молекуле водорода

Энергией связи называется та энергия, которую необходимо затратить на ее разрыв, когда молекула находится в нормальном состоянии. Эта величина определяет прочность связи. Единица измерения энергии связи – кДж/моль. Для молекулы водорода H_2 она составляет 431,4 кДж/моль, для молекулы хлора Cl_2 – 239,1 кДж/моль.

Ковалентная связь характеризуется насыщенностью и направленностью.

Насыщаемость ковалентной связи – способность атомов образовывать ограниченное число химических связей. Это объясняется тем, что электронные пары, за счет которых объединяются атомы, не могут дополнительно присоединять другие атомы, поэтому молекулы с ковалентными связями имеют строго определенный химический состав. Насыщаемость определяется количеством общих электронных пар атомов.

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

Направленность ковалентной связи – расположение связей в молекуле под определенными углами относительно друг друга (определяет геометрию молекулы, т. е. пространственное расположение атомов). Направленность ковалентной связи – одно из важнейших ее свойств, зависящих от типа взаимодействующих электронов и числа атомов. Причина направленности – в перекрытии электронных облаков только при их определенной взаимной ориентации, обеспечивающей наибольшую электронную плотность в области их перекрытия. Направленность химических связей объясняется различным расположением перекрывающихся электронных облаков в пространстве.

Для некоторых двухатомных молекул имеет место перекрытие s – s , s – p или p – p электронных облаков валентных электронов (рис. 7). В этом случае возникает простая одинарная σ -связь (как связь, образующаяся при перекрытии электронных облаков вдоль прямой, соединяющей центры атомов).

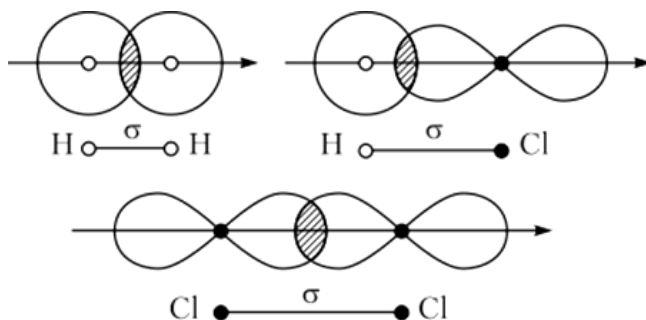


Рис. 7. Схема образования σ -связей в молекулах H_2 , HCl и Cl_2

Многоатомные молекулы с ковалентными связями могут иметь линейную, угловую, треугольную, пирамидальную и другие формы. Например, молекула сероводорода H_2S имеет угловую форму (рис. 8).

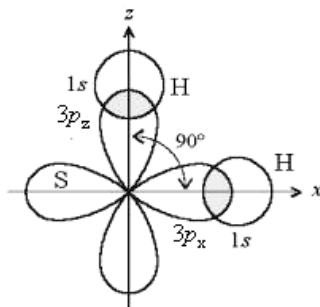
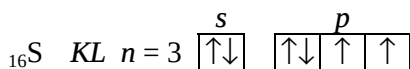
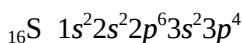


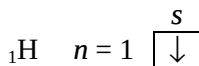
Рис. 8. Схема угловой формы молекулы H_2S

Молекула H_2S образуется из атома серы и двух атомов водорода. Атом серы имеет два неспаренных валентных электрона на $3p$ -подуровне:



В этом случае две гантелевидные $3p$ -орбитали располагаются под прямым углом друг к другу.

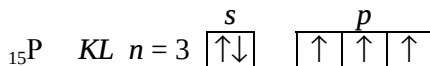
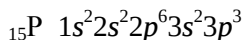
Атомы водорода имеют по одному неспаренному $1s$ -электрону:



Две шарообразные $1s$ -орбитали атомов водорода частично перекрываются с $3p$ -орбиталями атома серы, образуя плоскую молекулу угловой формы. Угол, образованный двумя связями $\text{S}-\text{H}$, называется валентным.

Рассмотрим молекулу фосфористого водорода (фосгена) PH_3 , которая имеет пирамидальную форму. Атом фосфора на внешнем

энергетическом уровне имеет три неспаренных (валентных) $3p$ -электрона:



При образовании молекулы PH_3 происходит перекрывание трех электронных $3p$ -облаков с электронными $1s$ -облаками трех атомов водорода вдоль трех взаимноперпендикулярных направлений, т. е. образуется пространственная (объемная) молекула пирамидальной формы (рис. 9).

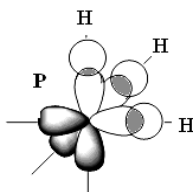


Рис. 9. Схема пирамидальной формы молекулы PH_3

Для молекул угловой, пирамидальной (объемной) и других форм помимо σ -связей могут образовываться и π -связи, т. е. связи, возникающие при перекрывании электронных облаков p -орбиталей в плоскости, перпендикулярной прямой, соединяющей центры атомов (рис. 10).

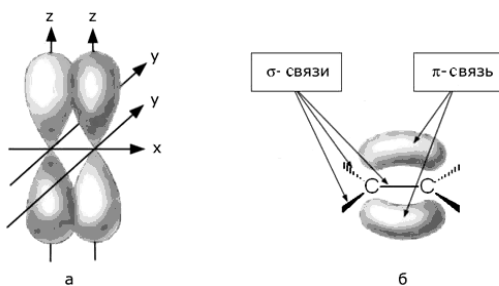


Рис. 10. Схема образования π -связи:

а – перекрывание p -орбиталей; *б* – связи в молекуле этилена

Так как область перекрывания электронных облаков в случае образования π -связи лежит в стороне от линии, образующей кратчайшее расстояние между ядрами, прочность (энергия) π -связи меньше прочности σ -связи.

1.2.4. Гибридизация атомных орбиталей и строение молекул

С исторической точки зрения, необходимость введения концепции гибридизации была обусловлена потребностью объяснить направленность химических связей в пространстве, их равноценность, и геометрию молекул. При этом геометрическим аспектам придавалось особое значение.

Для атомов энергия подуровней зависит как от главного квантового числа n , так и от орбитального квантового числа l . Если расстояние между подуровнями E_{nl} и $E_{n'l'}$ достаточно мало, то в этом случае можно ожидать эффективного смешивания (гибридизации) АО с одинаковым n , но разным l . Процесс гибридизации АО различных уровней представляется невозможным ввиду большой разности соответствующих энергий уровней. Исключение могут представлять атомы переходных металлов, в которых энергии $(n-1)d$ -АО сопоставимы с энергиями ns - и np -АО.

Гибридизация АО реализуется в возбужденном состоянии, т. е. в момент образования химической связи. Энергия, выделяемая молекулой при образовании связи, затрачивается на дополнительное возбуждение атомов. При этом появляется большее число неспаренных электронов у одного из связанных атомов, и он может образовывать большее число связей.

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

Рассмотрим примеры гибридизации АО для некоторых молекул:

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

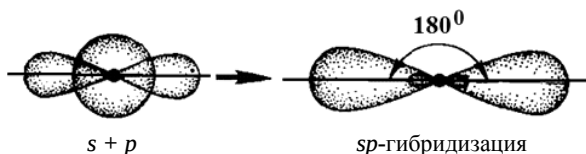
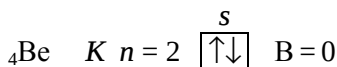
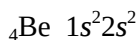
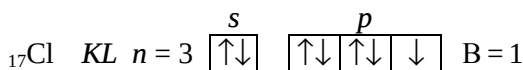
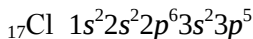


Рис. 11. Процесс sp -гибридизации

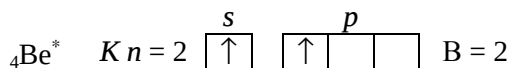
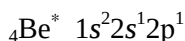
Такой тип гибридизации наблюдается, например, при образовании молекулы хлорида бериллия BeCl_2 . Для бериллия в нормальном состоянии электронная формула и электронно-графическая схема имеют вид:



Для атома хлора в нормальном состоянии:



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



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

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

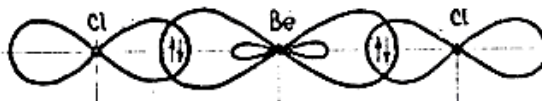
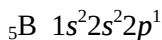


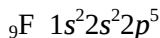
Рис. 12. Схема образования химических связей в молекуле BeCl_2

б) sp^2 -гибридизацию рассмотрим на примере образования молекулы хлорида бора BF_3 .

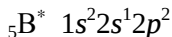
Для атома бора в нормальном состоянии:



Для атома фтора в нормальном состоянии:



Для атома бора в возбужденном состоянии:



Таким образом, одна $2s$ -орбиталь и две $2p$ -орбитали атома бора в возбужденном состоянии претерпевают sp^2 -гибридизацию – образуются три гибридные sp^2 -АО (рис. 13).

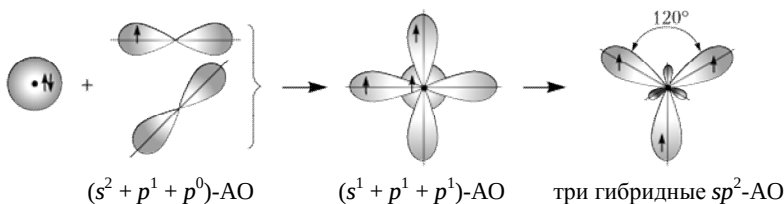


Рис. 13. Процесс sp^2 -гибридизации

При образовании молекулы BF_3 происходит перекрытие трех гибридных sp^2 -АО атома бора с $2p$ -орбиталями трех атомов фтора. Форма молекулы – плоская, треугольная, угол между связями 120° (рис. 14).

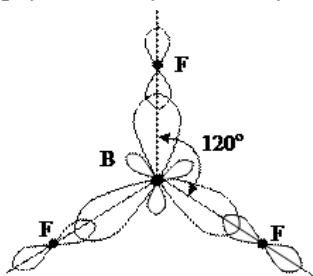
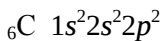
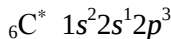


Рис. 14. Схема образования химических связей в молекуле BF_3

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



В возбужденном состоянии:



Таким образом, одна $2s$ -орбиталь и три $2p$ -орбитали атома углерода в возбужденном состоянии претерпевают sp^3 -гибридизацию – образуются четыре гибридные sp^3 -АО (рис. 15).

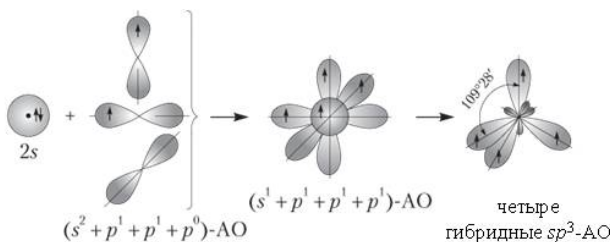


Рис. 15. Процесс sp^3 -гибридизации

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

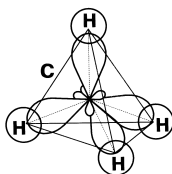


Рис. 16. Схема образования химических связей в молекуле CH_4

Важно отметить, что электронная плотность гибридных sp -, sp^2 - и sp^3 -АО распределена несимметрично по отношению к ядру и они перекрываются орбиталями других атомов в том направлении, где электронная плотность гибридной АО наиболее сконцентрирована. Следствием этого является более эффективное перекрывание гибридных АО орбиталями других атомов. Поэтому связи, образованные с участием гибридных АО, более прочные.

1.2.5. Полярность связи

Расположение общей электронной пары (участка повышенной электронной плотности) в междядерном пространстве зависит от разности ОЭО атомов ($\Delta\text{ОЭО}$), образующих химическую связь. Если атомы обладают одинаковой ОЭО, т. е. когда $\Delta\text{ОЭО} = 0$, электронная плотность распределяется симметрично по отношению к ядрам обоих атомов. Такая связь называется неполярной (например, в молекулах H_2 , Cl_2 , O_2 и пр.). Если ОЭО атомов отличаются друг от друга значительно, то происходит смещение электронной плотности в сторону более электроотрицательного атома. На одном атоме появляется избыток электронной плотности (возникает эффективный заряд δ^-), на другом – недостаток (возникает эффективный заряд δ^+) (рис.17):

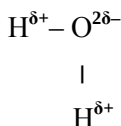


Рис. 17. Схема распределения эффективных зарядов на атомах в молекуле воды

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

Таким образом, *полярность химической связи – неравномерное распределение электронной плотности между атомами, образованной общими электронными парами*. Количественной мерой полярности химической связи служит электрический дипольный момент (μ). Полярность связи является векторной величиной и характеризуется направленностью. Дипольный момент определяется как произведение заряда (δ), находящегося на каждом конце диполя, на расстояние (l) между центрами зарядов (вектор $\vec{l}$ направлен от центра области распределения отрицательного заряда δ^- к центру области распределения положительного заряда δ^+): $\mu = \delta \cdot \vec{l}$. Единицей измерения дипольного момента является дебай (Д). В системе СИ $1 \text{ Д} = 3,33 \cdot 10^{-3} \text{ Кл} \cdot \text{м}$.

Дипольный момент молекулы представляет собой векторную сумму дипольных моментов всех связей. Молекулы, имеющие полярные связи, не всегда являются полярными (может быть компенсация дипольных моментов связей). Для неполярных молекул дипольный момент молекулы $\vec{\mu} = 0$, для полярных молекул – $\vec{\mu} > 0$.

Для двухатомных молекул дипольный момент связи и дипольный момент молекулы совпадают как по величине, так и по направлению, чего нельзя сказать о многоатомных молекулах.

Если связи направлены так, что их дипольные моменты взаимно компенсируются (результатирующая равна нулю), то молекула как целое не обладает дипольным моментом (рис. 18, а). Подобная ситуация наблюдается для линейной молекулы CO_2 ($\text{O} = \text{C} = \text{O}$; $\vec{\mu}_{\text{C}=\text{O}} = 9 \cdot 10^{30}$ Кл·м; $\vec{\mu}_{\text{CO}_2} = 0$).

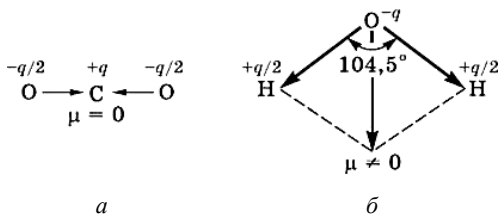


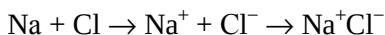
Рис. 18. Схема образования дипольных моментов молекул CO_2 и H_2O

В молекуле воды также имеются две одинаковые полярные связи, но они ориентированы под углом. Их дипольные моменты не компенсируются (результатирующая не равна нулю), и поэтому молекула полярная (рис. 18, б). Дипольный момент молекулы воды равен векторной сумме двух дипольных моментов связей $\text{O}-\text{H}$ (H_2O ; $\vec{\mu}_{\text{O}-\text{H}} = 5 \cdot 10^{30}$ Кл·м; $\vec{\mu}_{\text{H}_2\text{O}} = 6 \cdot 10^{30}$ Кл·м).

1.2.6. Ионная связь

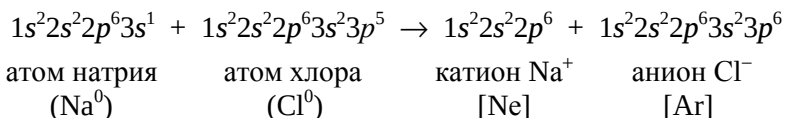
Ионная связь – это химическая связь, образованная за счет электростатического притяжения между катионами и анионами.

Процесс образования ионной связи между атомами Na и Cl можно выразить следующей схемой:



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

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



Вещества с ионной связью имеют кристаллическую решетку ионного типа, в узлах которой находятся положительные и отрицательные ионы, чередующиеся друг с другом (рис. 19).

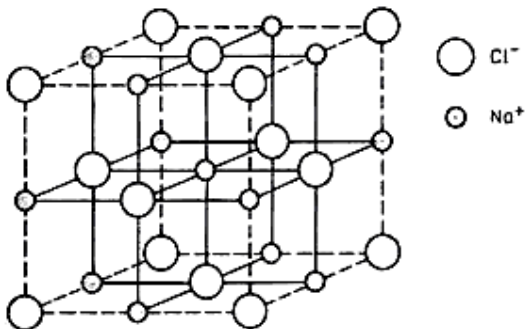


Рис. 19. Схематическое изображение ионного кристалла NaCl

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

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

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

1.2.7. Металлическая связь

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

Атомы металлов отличаются от атомов других элементов тем, что сравнительно слабо удерживают свои внешние электроны. Поэтому в кристаллической решетке металла эти электроны отрываются от своих атомов, превращая их в положительно заряженные ионы (катионы), которые находятся в узлах кристаллической решетки. Образующиеся при этом свободные (обобществленные) электроны передвигаются в пространстве между катионами (рис. 20), образуя своеобразный подвижный «электронный газ».

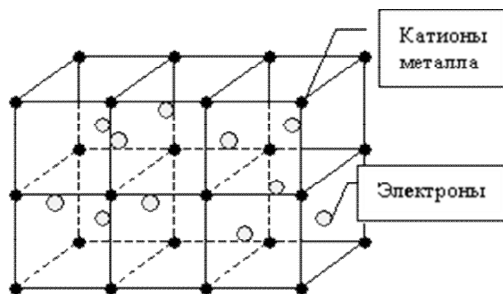
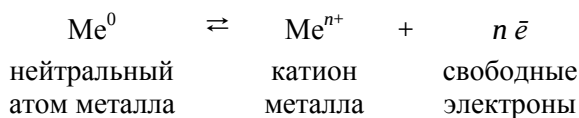


Рис. 20. Схема металлической решетки

В общем виде такую структуру, обусловленную способностью атомов металла обратимо отдавать валентные электроны с образованием катионов, можно описать схемой:



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

Металлическая связь – это связь между положительными ионами в кристалле металла, которую осуществляют обобществленные свободные электроны.

Металлическая связь не имеет направленности и является ненасыщенной. Особенности металлической связи обуславливают целый ряд специфических свойств металлов. К ним относятся высокая электро- и теплопроводность, пластичность, своеобразный металлический блеск, отражательная способность, восстановительная активность и т. п. Исследования показали, что в чистом виде металлическая связь характерна лишь для щелочных и щелочноземельных металлов. Для других металлов, и особенно переходных, часть валентных электронов локализована, т. е. осуществляет ковалентные связи между соседними атомами.

1.2.8. Межмолекулярные взаимодействия

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

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

ММВ обусловлены полярностью (наличием дипольного момента) и поляризуемостью (способностью изменять полярность под действием внешнего электрического поля) молекул. Такие ММВ называются универсальными.

Различают следующие три типа универсальных ММВ:

- ориентационные, $E_{\text{ММВ}} \approx 40$ кДж/моль;
- индукционные, $E_{\text{ММВ}} \approx 20$ кДж/моль;
- дисперсионные, $E_{\text{ММВ}} \approx 2$ кДж/моль.

Ориентационные ММВ (рис. 21, а) реализуются между полярными (дипольными) молекулами, а энергия такого взаимодействия зависит, прежде всего, от взаимной ориентации молекулярных диполей. При этом происходит деформация (увеличение полярности) молекул. Чем полярнее молекулы, тем выше энергия ориентационного ММВ.

Индукционные ММВ (рис. 21, б) реализуются при встрече полярной молекулы с неполярной, когда последняя поляризуется (на атомах возникают эффективные заряды) и в ней индуцируется наведенный дипольный момент (μ). Неполярная молекула становится индуцировано полярной.

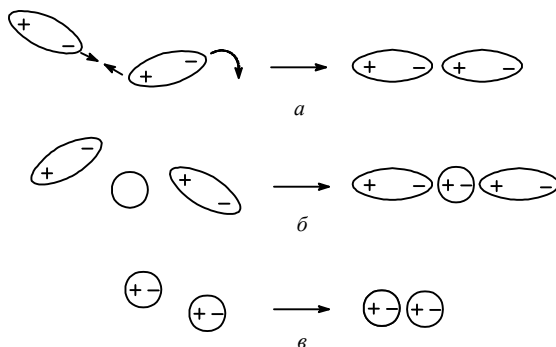


Рис. 21. Схематическое изображение межмолекулярных взаимодействий:
а – ориентационные; б – индукционные; в – дисперсионные

Дисперсионные ММВ (рис. 21, в) реализуются между двумя неполярными молекулами. Для неполярных молекул дипольный момент (μ) равен нулю. Но вследствие пульсации размеров электронного облака (движение электронов внутри молекулы) в одной из молекул на мгновение может возникнуть незначительный дипольный момент. Он оказывает индуцирующее действие на другую молекулу. Мгновенные диполи делают молекулы кратковременно полярными.

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

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



1.2.9. Водородная связь

Кроме универсальных ММВ существуют и специфические, к которым относится водородная связь.

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

В основе механизма образования водородной связи лежит как электростатическое взаимодействие диполей, так и донорно-акцепторное взаимодействие положительно поляризованного атома водорода

одной молекулы и неподеленной электронной пары сильно электроотрицательного атома другой (водородная связь графически обозначается тремя «жирными» точками; Э – атом элемента О, N, F):



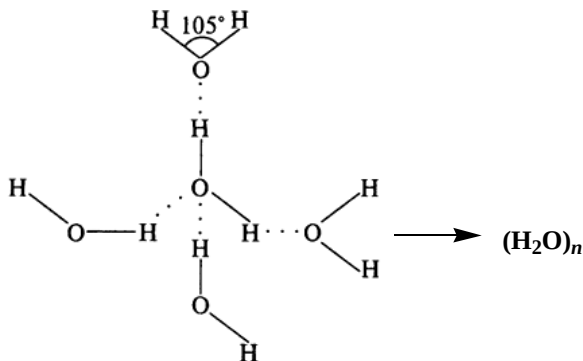
Водородная связь проявляется тем сильнее, чем больше электроотрицательность атома-партнера и чем меньше его размеры. Следовательно, она характерна, прежде всего, для соединений атома Н с атомами О, N и F.

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

Возникновение водородной связи приводит к ассоциации молекул, т. е. их объединению в димеры или полимеры. Например, наиболее прочная водородная связь возникает между молекулами фтороводорода, при этом образуется полимерная структура HF:



Водородная связь между молекулами воды приводит к их ассоциации:



Водородная связь весьма распространена и играет важную роль в процессах кристаллизации, растворения, сольватации (гидратации), электролитической диссоциации и пр. Она определяет ажурную структуру, рыхлость и небольшую плотность льда. Большое значение имеет водородная связь и в химии органических соединений, полимеров, белков. Например, сотни мостиков водородных связей искажают молекулу белка и придают ей прочность.

1.3. Основные характеристики растворов. Коллигативные свойства растворов

Многокомпонентные системы состоят из двух или нескольких веществ. Наиболее распространенными многокомпонентными системами, встречающимися в природе, используемыми в промышленности и в лабораторной практике, являются растворы.

Значение растворов для химии невозможно переоценить. На практике многие вещества применяются в виде растворов. Огромное количество химических реакций происходит в растворах, а растворимость – одно из важнейших свойств вещества. *Раствором называется гомогенная система, состоящая из двух или более компонентов (составных частей), относительные количества которых могут изменяться в широких пределах.* Всякий раствор состоит, как минимум, из одного растворенного вещества и одного растворителя. Растворитель отличается от растворенного вещества тем, что его агрегатное состояние при образовании раствора не изменяется. Однородность растворов делает их очень сходными с химическими соединениями. Отличие растворов от химических соединений состоит в том, что состав раствора может изменяться в широких пределах. Наиболее важный вид растворов – жидкие растворы.

1.3.1. Теория растворения

Образование раствора связано с процессами межатомного, межмолекулярного или межионного взаимодействия частиц разных веществ. Растворение представляет собой физико-химический процесс взаимодействия частиц растворителя с частицами растворяемого вещества, приводящий к равномерному распределению частиц растворяемого вещества во всем объеме раствора. Под частицами растворителя и вещества подразумевают нейтральные молекулы и (или) ионы (катионы и анионы), входящие в их состав.

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

Исторически первой теорией растворения была физическая теория (Вант-Гофф, Аррениус), в основу которой легли следующие положения:

- частицы растворителя и растворенного вещества индифферентны (безразличны), т. е. между ними нет химического взаимодействия;

- равномерное распределение частиц растворенного вещества между частицами растворителя происходит за счет диффузии.

Такие растворы называются идеальными. По своим свойствам к ним приближаются лишь очень разбавленные растворы, т. е. растворы с очень низкой концентрацией растворенного вещества.

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

В 1887 г. Д. И. Менделеев предложил химическую, или сольватную, теорию растворения, которая основана на том, что между частицами растворенного вещества и растворителя возможны: межмолекулярные и межионные взаимодействия, возникновение водородной связи (и др.), что приводит к образованию сольватов (или гидратов, если растворителем является вода).

Основные положения современной физико-химической теории растворения, которая исходит из необходимости учета всех видов взаимодействий между частицами (как физических, так и химических), следующие:

1. Благодаря притяжению со стороны молекул растворителя и собственным колебательным движениям молекулы растворимого вещества отделяются от поверхности кристалла, т. е. происходит разрушение химических связей в растворимом веществе (газ, жидкость, твердое), требующее затрат энергии. Энтальпия системы при этом (изобарно-изотермические условия) растет: $\Delta H_{\text{разр. св}} > 0$. Энтропия системы также увеличивается: $\Delta S_{\text{разр. св}} > 0$.

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

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

В итоге суммарный энергетический эффект при растворении будет иметь три составляющие:

$$\Delta H_{\text{раствор}} = \Delta H_{\text{разр. св}} + \Delta H_{\text{сольв}} + \Delta H_{\text{диффуз}}.$$

Изменение энтальпии при растворении одного моля вещества называется энтальпией (теплотой растворения) этого вещества, и оно может быть положительным (эндотермическое растворение) и отрицательным (экзотермическое растворение). Например, если в воде растворяются газы или жидкости, то энергия, затрачиваемая на разрыв межмолекулярных связей, невелика, и процесс растворения сопровождается выделением теплоты ($\Delta H_{\text{раствор}} < 0$). Если растворяются кристаллические вещества, то разрушение кристаллической решетки требует значительной затраты энергии. Поэтому растворение твердых веществ в воде часто проходит с поглощением теплоты ($\Delta H_{\text{раствор}} > 0$) и является эндотермическим процессом.

Процесс растворения сопровождается значительным возрастанием энтропии системы, так как в результате равномерного распределения частиц одного вещества в другом резко увеличивается число микросостояний системы:

$$\Delta S_{\text{раствор}} = \Delta S_{\text{разр. св}} + \Delta S_{\text{сольв}} + \Delta S_{\text{диффуз}}.$$

Растворение газов – процесс экзотермический, поэтому с увеличением температуры их растворимость уменьшается.

Явление сжатия раствора (контракция) также свидетельствует о химическом взаимодействии частиц растворенного вещества и растворителя. Сжатие раствора происходит за счет образования водородных связей между молекулами растворенного вещества и растворителя.

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

1.3.2. Растворы неэлектролитов и их свойства

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

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

1.3.2.1. Осмос. Осмотическое давление

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

Молекулы растворителя диффундируют из объема чистого растворителя в раствор или из менее концентрированного раствора в более концентрированный, поэтому концентрированный раствор разбавляется – концентрация молекул растворителя в двух объемах выравнивается. Движущей силой процесса является разность концентраций растворенного вещества по обе стороны мембраны.

Наглядно осмотический процесс наблюдают на осмометре – приборе для измерения осмотического давления (рис. 22). Количественно осмос характеризуется *осмотическим давлением, равным такому давлению, которое нужно приложить к раствору для предотвращения проникновения в него растворителя.* В осмометре это давление равно гидростатическому давлению столба раствора высотой h (рис. 22) во внутреннем сосуде, при котором подъем уровня раствора, связанный с проникновением молекул растворителя 1 в раствор 2, прекратится.

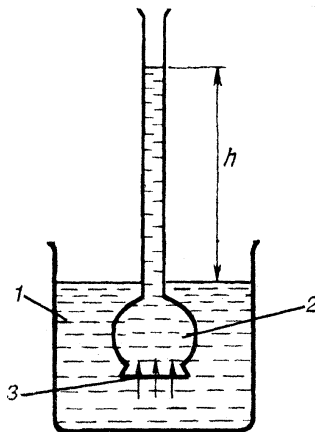


Рис. 22. Схема простейшего осмометра:
1 – растворитель; 2 – раствор; 3 – полупроницаемая мембрана

При измерениях осмотического давления различных растворов было установлено, что величина осмотического давления зависит от концентрации раствора и от его температуры, но не зависит от природы растворенного вещества и растворителя. Для растворов неэлектролитов невысоких концентраций зависимость осмотического давления от концентрации неэлектролита и температуры раствора подчиняется закону Вант-Гоффа и выражается уравнением:

$$P_{\text{осм}} = C \cdot R \cdot T,$$

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

C – молярная концентрация растворенного вещества, моль/дм³;

R – универсальная газовая постоянная, равная 8,314 Дж/(моль·К) или 0,082 атм·дм³/(моль·К);

T – абсолютная температура раствора, К.

Молярная концентрация C растворенного вещества представляет собой отношение количества растворенного вещества к объему раствора, количество вещества равно его массе, деленной на молярную массу. Отсюда молярная концентрация

$$C = \frac{n_{\text{в-ва}}}{V_{\text{р-ра}}} = \frac{m_{\text{в-ва}}}{M_{\text{в-ва}} \cdot V_{\text{р-ра}}}.$$

Подставляя значение C в закон Вант-Гоффа, получаем:

$$P_{\text{осм}} \cdot V = \frac{m_{\text{в-ва}} \cdot RT}{M_{\text{в-ва}}}.$$

Полученное уравнение по форме напоминает уравнение Клапейрона–Менделеева, описывающее состояние идеального газа. Это уравнение позволяет по величине осмотического давления раствора определять молярную массу растворенного вещества $M_{\text{в-ва}}$.

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

Концентрированные растворы сахара (сироп) и соли (рассол) широко применяются для консервирования продуктов, так как запускают процесс удаления воды из микроорганизмов (плазмолиз), что приводит к угнетению их жизнедеятельности или гибели.

Растворы с одинаковым осмотическим давлением называются изотоническими.

1.3.2.2. Понижение давления насыщенного пара растворителя. Первый закон Рауля

Известно, что чистый растворитель в закрытом сосуде находится в равновесии с его парами. При этом газообразное состояние (насыщенный пар) характеризуется давлением насыщенного пара p^0 . Молекулы нелетучего растворенного вещества в растворе препятствуют улетучиванию из раствора молекул растворителя, так как концентрация свободных молекул растворителя уменьшается за счет образования устойчивых сольватов. При этом давление насыщенного пара уменьшается до p . Французский ученый Р. Рауль установил закон (первый закон Рауля), согласно которому *относительное*

понижение давления насыщенного пара растворителя над раствором $\Delta p/p^0$ равно молярной доле растворенного нелетучего вещества χ :

$$\frac{\Delta p}{p^0} = \frac{p^0 - p}{p^0} = \chi,$$

где Δp – разность между давлениями насыщенного пара над чистым растворителем p^0 и над раствором p .

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

$$\chi = \frac{n_{\text{в-ва}}}{\Sigma n_i} \cdot 100 \%,$$

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

1.3.2.3. Повышение температуры кипения и понижение температуры кристаллизации раствора. Второй закон Рауля

Температура кипения растворителя – это температура, при которой давление насыщенного пара над растворителем равно атмосферному давлению. Из первого закона Рауля следует, что с увеличением содержания нелетучего растворенного вещества давление насыщенного пара растворителя над раствором уменьшается. Следовательно, чтобы давление стало равным атмосферному, раствор надо нагреть до более высокой температуры. Таким образом, из первого закона Рауля следует, что температура кипения раствора выше температуры кипения чистого растворителя.

Второй закон Рауля для растворов неэлектролитов: *повышение температуры кипения раствора $\Delta T_{\text{кип}}$ пропорционально молярной концентрации C_m растворенного вещества:*

$$\Delta T_{\text{кип}} = \mathcal{E}_T \cdot C_m,$$

где $\Delta T_{\text{кип}}$ – повышение температуры кипения раствора, равно разности между температурами кипения раствора и чистого растворителя ($\Delta T_{\text{кип}} = T_{\text{кип. р-ра}} - T_{\text{кип. р-ля}}$);

ΔT – эбулиоскопическая постоянная, зависящая только от природы растворителя, но не зависящая от природы растворенного вещества, которая показывает, на сколько градусов увеличится температура кипения раствора с концентрацией $C_m = 1$ моль/кг. Например, для воды эбулиоскопическая постоянная равна 0,52 К·кг/моль, а для бензола – 2,6 К·кг/моль.

Моляльная концентрация C_m растворенного вещества – отношение количества растворенного вещества $n_{\text{в-ва}}$ к массе растворителя $m_{\text{р-ля}}$:

$$C_m = \frac{n_{\text{в-ва}} \cdot 1000}{m_{\text{р-ля}}} = \frac{m_{\text{в-ва}} \cdot 1000}{M_{\text{в-ва}} \cdot m_{\text{р-ля}}},$$

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

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

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

Чистый растворитель или раствор кристаллизуются при той температуре, при которой давление насыщенного пара над жидкостью будет равно давлению пара над твердой фазой. Наличие растворенного вещества понижает температуру кристаллизации раствора неэлектролита по сравнению с температурой кристаллизации чистого растворителя.

В этой части второй закон Рауля формулируется так: *понижение температуры кристаллизации раствора $\Delta T_{\text{кр}}$ пропорционально моляльной концентрации C_m растворенного вещества:*

$$\Delta T_{\text{кр}} = K_T \cdot C_m,$$

где $\Delta T_{\text{кр}}$ – понижение температуры кристаллизации раствора, равно разности между температурами кристаллизации чистого растворителя и раствора ($\Delta T_{\text{кр}} = T_{\text{кр. р-ля}} - T_{\text{кр. р-ра}}$);

K_T – криоскопическая постоянная, зависящая только от природы растворителя, но не зависящая от природы растворенного вещества, которая показывает, на сколько градусов понижается температура кристаллизации раствора с концентрацией $C_m = 1$ моль/кг. Например, для воды криоскопическая постоянная равна 1,86 К·кг/моль, а для бензола – 5,07 К·кг/моль.

Фазовые диаграммы воды и водного раствора показывают, как при атмосферном давлении изменяются температуры кипения и кристаллизации водного раствора по сравнению с чистой водой (рис. 23).

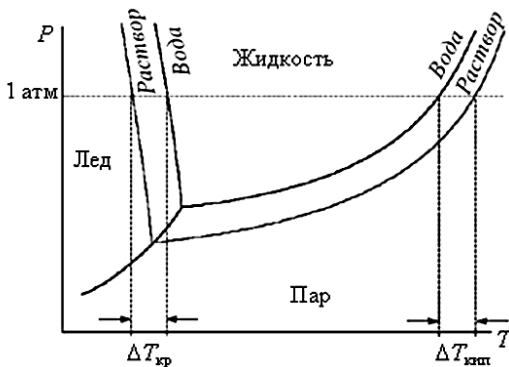


Рис. 23. Фазовые диаграммы воды и водного раствора

По измерению температур кипения и кристаллизации растворов можно определять молярные массы веществ (эббулиоскопический и криоскопический методы). Например, если в формульное выражение второго закона Рауля в части понижения температуры кристаллизации подставить выражение для моляльной концентрации растворенного вещества, то

$$\Delta T_{\text{кр}} = K_T \cdot \frac{m_{\text{в-ва}} \cdot 1000}{M_{\text{в-ва}} \cdot m_{\text{р-ля}}},$$

откуда

$$M_{\text{в-ва}} = \frac{K_T \cdot m_{\text{в-ва}} \cdot 1000}{\Delta T_{\text{кр}} \cdot m_{\text{р-ля}}}.$$

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

1.3.3. Растворы электролитов и их свойства

Электролиты – вещества, диссоциирующие в растворах и расплавах на ионы и проводящие электрический ток. Электролитическая диссоциация – процесс распада молекулы электролита на ионы под действием полярных молекул растворителя. Необходимым условием,

определяющим возможность процесса электролитической диссоциации, является наличие в веществе ионных или ковалентных полярных связей, а также достаточная полярность самого растворителя.

1.3.3.1. Электролитическая диссоциация и ее причины

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

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

2. Ионы переходят в раствор, их со всех сторон окружают полярные молекулы воды, т. е. происходит образование гидратированных ионов. В результате образования гидратированных ионов происходит уменьшение энтальпии и энтропии системы (экзотермический процесс) – выделение теплоты.

3. За первым слоем ионов кристалла KCl в раствор переходят следующие слои, идет постепенный распад ионного кристалла. Гидратированные ионы в результате диффузии равномерно распределяются по всему объему раствора. Энтальпия и энтропия системы при этом увеличиваются (эндотермический процесс).

Диссоциация полярных молекул происходит следующим образом. Молекулы воды, окружив полярную молекулу электролита, в результате диполь-дипольного взаимодействия вызывают сильную поляризацию последних за счет увеличения эффективных зарядов и их пространственного разделения.

Увеличение поляризации в сочетании с колебательным тепловым движением атомов в рассматриваемой молекуле, а также с непрерывным тепловым движением окружающих ее молекул воды приводит к распаду полярной молекулы на ионы. Как и в случае диссоциации ионного кристалла, эти ионы гидратируются.

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

Растворы электролитов являются ионными проводниками (проводники второго рода). В них наблюдаются отклонения от законов Вант-Гоффа и Рауля. Например, согласно второму закону Рауля, при растворении 1 моля вещества в 1000 г воды температура кристаллизации раствора должна снижаться на 1,86 °С, а фактически снижается на 3,18 °С для раствора NaCl и на 5,2 °С – для раствора MgCl₂. Вант-Гофф ввел поправочный коэффициент i , называемый *изотоническим коэффициентом*. Он установил, что коэффициент i выражается дробными числами, которые с разбавлением раствора возрастают, приближаясь к целым числам. Было показано, что на свойства раствора оказывают одинаковое воздействие как ионы, так и непродиссоциированные молекулы. Подстановка изотонического коэффициента в уравнения Вант-Гоффа и Рауля позволяет применять их и для разбавленных растворов электролитов.

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

Закон Вант-Гоффа для разбавленных растворов электролитов:

$$P_{\text{осм}} = i \cdot CRT.$$

Первый закон Рауля для разбавленных растворов электролитов:

$$\frac{\Delta p}{p^0} = i \cdot \chi.$$

Второй закон Рауля для разбавленных растворов электролитов:

$$\Delta T_{\text{кр}} = i \cdot K_T \cdot C_m.$$

$$\Delta T_{\text{кип}} = i \cdot \mathcal{E}_T \cdot C_m.$$

1.3.3.3. Сильные и слабые электролиты

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

$$\alpha = \frac{n}{N} \cdot 100 \, \%.$$

Степень электролитической диссоциации принято выражать в долях единицы или в процентах.

В растворе устанавливается динамическое равновесие между недиссоциированными молекулами и ионами.

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

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

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

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

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

Слабые электролиты диссоциируют на ионы в очень малой степени и в растворах они находятся, в основном, в недиссоциированном состоянии (в молекулярной форме); для них $\alpha < 3 \%$.

Например, к слабым электролитам относятся H_2CO_3 , H_2S , HCN , CH_3COOH , NH_4OH , $\text{Cu}(\text{OH})_2$, $\text{Fe}(\text{OH})_3$, $\text{Mg}(\text{CN})_2$, $\text{Fe}(\text{SCN})_3$ и др.

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

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

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

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

$$\alpha = \frac{i - 1}{k - 1},$$

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

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

Для оценки состояния ионов сильных электролитов в водном растворе пользуются величиной, называемой активностью. Под активностью иона понимают ту эффективную, условную концентрацию

его, соответственно которой он действует при химических реакциях. Активность иона a равна его молярной концентрации C , умноженной на коэффициент активности f :

$$a = f \cdot C.$$

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

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

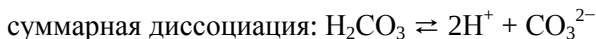
Электролитическая диссоциация слабых электролитов записывается с указанием ее обратимости – используются противоположно направленные стрелки ($\rightleftharpoons$): $\text{H}_3\text{PO}_4 \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{H}_2\text{PO}_4^-$.

Электролитическую диссоциацию уксусной кислоты, описываемую уравнением $\text{CH}_3\text{COOH} \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{CH}_3\text{COO}^-$, можно охарактеризовать величиной, называемой константой электролитической диссоциации:

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

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

Многоосновные кислоты, а также основания двух- и более валентных металлов диссоциируют обратимо и в несколько стадий – ступенчато. Например, диссоциация угольной кислоты происходит по двум ступеням:



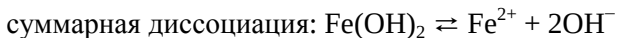
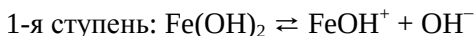
Каждой ступени процесса диссоциации соответствует своя константа диссоциации (при $T = 298 \text{ K}$):

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

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

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

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



отвечают константы диссоциации:

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

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

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

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

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

1.3.3.4. Закон разбавления Оствальда

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

$$K_D = \frac{(\alpha C)^2}{C(1-\alpha)}, \quad \text{или} \quad K_D = \frac{\alpha^2}{1-\alpha} C.$$

Последнее уравнение выражает закон разбавления Оствальда.

Для очень слабых электролитов ($\alpha \ll 1$) уравнение упрощается, поскольку $(1 - \alpha) \cong 1$, и принимает вид:

$$K_D = \alpha^2 \cdot C \quad \text{или} \quad \alpha = \sqrt{\frac{K_D}{C}}.$$

Это есть формульное выражение закона разбавления Оствальда, который формулируется следующим образом: *с уменьшением концентрации раствора степень диссоциации слабого электролита увеличивается.*

1.4. Основы электрохимии. Коррозия металлов и сплавов

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

- изучение процессов, связанных с превращением энергии, выделяемой при самопроизвольных химических процессах, в электрическую энергию (гальванические элементы, топливные элементы, аккумуляторы);

- изучение коррозионных процессов и разработка эффективных методов защиты металлов от коррозии;

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

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

1.4.1. Возникновение электродных потенциалов

Если металлическую пластинку погрузить в воду или водный раствор соли данного металла, то часть положительно заряженных катионов металла, находящихся на поверхности пластинки, под действием полярных молекул воды оторвутся от поверхности и перейдут в раствор в виде гидратированных катионов $\text{Me}^{n+} \cdot m(\text{H}_2\text{O})$. В результате на металлической поверхности появится некоторое избыточное количество электронов, зарядив ее отрицательно. Одновременно реализуется и обратный процесс – дегидратированные ионы металла при соприкосновении с поверхностью металла присоединяют недостающие электроны и образуют атомы металла, которые становятся частью кристаллической решетки. Обратный процесс приводит к уменьшению количества электронов на поверхности пластинки и возникновению на ней положительного заряда.

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



где $\text{Me}^{n+} \cdot m(\text{H}_2\text{O})$ – гидратированный катион металла, присоединивший m молекул воды (в растворе);

n – валентность образовавшегося катиона;

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

В зависимости от того, какой из двух рассматриваемых процессов преобладает, поверхность металла приобретает тот или иной знак и величину электрического заряда относительно прилегающего слоя раствора. Это приводит к тому, что раствор вблизи поверхности приобретает заряд, противоположный по знаку заряду металла – образуется двойной электрический слой. В этой ситуации *на границе между металлом и раствором устанавливается определенная*

разность потенциалов, называемая электродным потенциалом $\varphi_{\text{Me}^{n+}/\text{Me}}$. Величина и знак этого потенциала зависят от природы металла, энергии ионизации атомов металла и энергии гидратации его катионов, концентрации ионов, температуры.

Если металл является активным восстановителем (легко теряет электроны), то часть атомов оставляют свои электроны на поверхности металла и в виде гидратированных катионов переходят в раствор. В результате этого процесса металлическая поверхность заряжается отрицательно, а приповерхностный слой раствора заряжается положительно за счет перемещения в него катионов металла.

Если же металл является слабым восстановителем, то его катионы в растворе являются сильными окислителями. Некоторая часть этих катионов подходит к поверхности металлической пластинки и присоединяет имеющиеся на ней свободные электроны (восстанавливается). В результате пластинка металла заряжается положительно, а приповерхностный слой раствора формирует отрицательно заряженный слой за счет избытка оставшихся в растворе анионов.

Возникновение разных по знаку электродных потенциалов показано на примере двух металлов, опущенных в раствор (рис. 24).

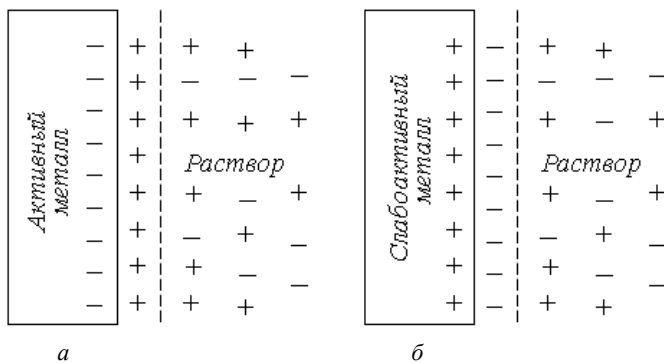


Рис. 24. Схема возникновения электродных потенциалов для активного (а) и слабоактивного (б) металлов

Методов прямого измерения абсолютной величины электродных потенциалов не существует, поэтому определяют обычно *разность потенциалов* между двумя электродами. Чтобы получить численное значение $\varphi_{\text{Me}^{n+}/\text{Me}}$ для различных металлических электродов,

один из электродов выбирают в качестве эталона и по отношению к его потенциалу измеряют $\varphi_{\text{Me}^{n+}/\text{Me}}$ всех металлов. В качестве такого эталонного электродного потенциала выбран потенциал стандартного водородного электрода (рис. 25).

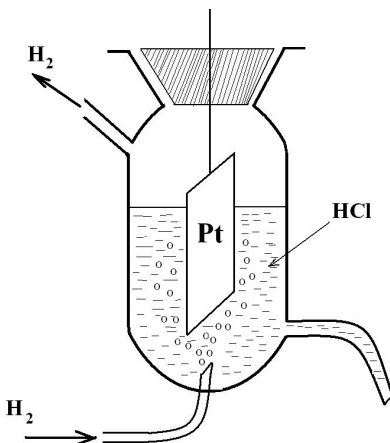
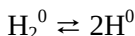
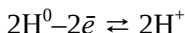


Рис. 25. Схема стандартного водородного электрода

Принцип действия стандартного водородного электрода сводится к следующему. В сосуд, заполненный HCl с концентрацией катионов водорода (точнее – их активностью) $[\text{H}^+] = 1$ моль/дм³, опускают платиновую пластину, покрытую платиновой чернью (рыхлой платиной с высокоразвитой поверхностью), в результате чего достигается увеличение контакта металла с водородом, постоянно пропускаемым через сосуд при $P = 1$ атм и $T = 298$ К. Газообразный водород, насыщая рыхлую платину, частично диссоциирует на атомы в результате каталитического процесса, и в поверхностном слое такого электрода устанавливается равновесие:



На границе электрод–раствор осуществляется равновесие:



Значение потенциала стандартного водородного электрода условно принимается за нуль: $\varphi_{2\text{H}^+ / 2\text{H}}^0 = 0$ В.

Если пластину другого металла, погруженную в раствор его соли с концентрацией катионов металла (их активностью) $[Me^{n+}] = 1$ моль/дм³, соединить со стандартным водородным электродом, то разность потенциалов между стандартным водородным электродом и пластиной металла, которая находится при стандартных условиях ($T = 298$ К, $P = 1$ атм), соответствует величине стандартного электродного потенциала металла $\varphi_{Me^{n+}/Me}^0$. Величина стандартного электродного потенциала металла характеризует его способность отдавать электроны и имеет постоянное значение для каждого металла.

1.4.2. Электрохимический ряд напряжений металлов

Располагая металлы в порядке возрастания алгебраической величины их стандартных электродных потенциалов $\varphi_{Me^{n+}/Me}^0$, получают электрохимический ряд напряжений металлов или, точнее, ряд стандартных электродных потенциалов металлов (табл. 10).

Электрохимический ряд напряжений металлов – это ряд металлов, последовательно расположенных в порядке возрастания алгебраической величины их стандартных электродных потенциалов $\varphi_{Me^{n+}/Me}^0$.

Таблица 10

Стандартные электродные потенциалы металлов
(электрохимический ряд напряжений металлов)

Me	Li	K	Ca	Na	Mg	Al	Mn	Zn	Cr	Fe	Cd	Ni	Sn	Pb	H ₂	Cu	Ag	Hg	Pt	Au
$\varphi^0, В$	-3,05	-2,92	-2,87	-2,71	-2,36	-1,66	-1,18	-0,76	-0,71	-0,44	-0,40	-0,25	-0,14	-0,13	0,00	+0,34	+0,80	+0,85	+1,20	+1,75
n^+	1	1	2	1	2	3	2	2	3	2	2	2	2	2	2	2	1	2	2	1

Ряд стандартных электродных потенциалов характеризует химические свойства металлов. В ряду напряжений металлы, которые отдают электроны легче, чем водород, стоят слева от водорода и имеют отрицательные значения стандартных электродных потенциалов. Металлы, которые отдают электроны труднее, чем водород, стоят справа от водорода и имеют положительные значения стандартных электродных потенциалов. Чем меньше значение $\varphi_{Me^{n+}/Me}^0$, тем активнее металл.

Из электрохимического ряда напряжений металлов вытекают несколько следствий:

1. Чем меньше значение $\varphi_{\text{Me}^{n+}/\text{Me}}^0$, тем металл легче окисляется (отдает электроны) и тем труднее он восстанавливается (присоединяет электроны) из растворов своих солей.

2. Металлы, имеющие потенциал отрицательнее стандартного электродного потенциала водорода $\varphi_{2\text{H}^+ / 2\text{H}}^0$, способны вытеснить (восстанавливать) водород из разбавленных растворов кислот.

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

1.4.3. Уравнение Нернста

Значение электродного потенциала, возникающего на границе металл-раствор, зависит от природы металла, молярной концентрации его катионов в растворе и от температуры. Влияние всех перечисленных факторов на величину электродного потенциала металла выражается уравнением Нернста, которое определяет величину равновесного электродного потенциала φ :

$$\varphi = \varphi^0 + \frac{0,059}{n} \lg[\text{Me}^{n+}],$$

где φ – равновесный электродный потенциал металла при данной концентрации катионов, В;

φ^0 – стандартный электродный потенциал металла, В;

n – заряд катиона металла;

$[\text{Me}^{n+}]$ – молярная концентрация катионов металла в растворе, моль/дм³.

Физический смысл величины φ^0 становится ясным при рассмотрении случая, когда молярная концентрация катионов металла в растворе равна 1. При этом условие второе слагаемое правой части уравнения Нернста обращается в нуль ($\lg 1 = 0$), и уравнение принимает вид: $\varphi = \varphi^0$. Концентрация, равная 1, называется стандартной концентрацией, поэтому потенциал, отвечающий этому случаю, называется стандартным электродным потенциалом. Если

$[Me^{n+}] < 1$, то $\varphi < \varphi^0$, и наоборот, если $[Me^{n+}] > 1$, то $\varphi > \varphi^0$. Таким образом, в уравнении Нернста первое слагаемое φ^0 учитывает влияние природы металла на величину равновесного электродного потенциала φ , а второе слагаемое – влияние концентрации его катионов в растворе.

1.4.4. Коррозия металлов и сплавов

Большинство металлов в природе встречаются в виде руд металлов, т. е. в ионном состоянии – оксиды, сульфиды, карбонаты и т. д. Ионное состояние более выгодное, так как характеризуется меньшей внутренней энергией. Очевидно, чтобы получить чистый металл из руд, необходима дополнительная энергия. И наоборот, чистый металл, обладая большей внутренней энергией, в контакте со средой стремится перейти в состояние с меньшей энергией. Коррозия вызывается химической окислительно-восстановительной реакцией металла с веществами окружающей среды, протекающей на границе «металл–среда», в результате которой металл окисляется (разрушается).

Коррозия металлов и сплавов – самопроизвольное разрушение металлов и их сплавов под воздействием окружающей среды (коррозионной среды).

Причиной коррозии является термодинамическая неустойчивость металлов в различных средах. Все коррозионные процессы протекают самопроизвольно с уменьшением свободной энергии Гиббса ($\Delta G < 0$) системы. Химическая энергия реакции коррозионного разрушения металлов выделяется в виде теплоты и рассеивается в окружающем пространстве.

Скорость коррозии выражают несколькими способами. Наиболее часто пользуются массовым (весовым) и глубинным показателями коррозии. Массовый показатель коррозии – уменьшение массы металла (в граммах или килограммах) за единицу времени (секунда, час, сутки, год), отнесенную к единице площади (m^2) испытуемого образца. Глубинный показатель коррозии выражается уменьшением толщины металла в единицу времени.

Поскольку коррозионные процессы отличаются широким распространением и разнообразием условий, в которых они протекают, то имеют условную классификацию.

Классифицировать основные виды коррозии принято следующим образом:

1. *По характеру разрушения поверхности металла* различают сплошную (по всей поверхности металла) и местную (по отдельным ее участкам) коррозию.

2. *По условиям протекания процесса и виду коррозионной среды* коррозия делится на газовую, атмосферную, жидкостную, почвенную (в почве, грунте), биокоррозию (под действием продуктов жизнедеятельности биоорганизмов, бактерий), морскую (под действием морской воды).

3. *По механизму протекания коррозионного процесса*, зависящего от характера внешней среды, с которой взаимодействует металл, различают химическую и электрохимическую коррозию.

Химическая коррозия. Характерна для сред, не проводящих электрический ток. При химической коррозии происходит прямое гетерогенное взаимодействие металла с компонентами окружающей среды – сухими газами-окислителями или жидкостями-неэлектролитами. Химическая коррозия в газах и парах без конденсации влаги на поверхности металла обычно протекает при высоких температурах. Такой коррозии подвергаются арматура печей, детали двигателей внутреннего сгорания, лопатки газовых турбин и т. п.

Химическая коррозия протекает также и в растворах неэлектролитов: агрессивных органических жидкостях, таких, как сернистая нефть и т. п.

Процесс химической коррозии протекает следующим образом: после разрыва металлической связи атомы металла соединяются химической связью с атомами окислителей, отнимающих валентные электроны.

В итоге при химической коррозии:

- процесс окисления металла и восстановления окислительного компонента среды протекает одновременно в одном акте;
- продукты взаимодействия пространственно не разделены;
- в системе не возникает электрический ток.

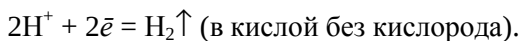
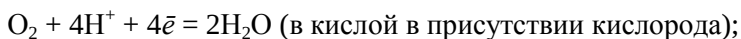
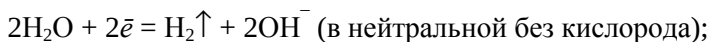
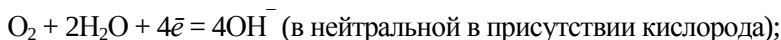
Электрохимическая коррозия. Характерна для сред, имеющих ионную проводимость (водные растворы солей, кислот, щелочей; морская вода; влажная почва; атмосфера любого влажного газа). При электрохимической коррозии процесс взаимодействия металла с окислителем включает анодное окисление металла и катодное восстановление окислителя.

Электрохимическая коррозия протекает по двум различным механизмам и подразделяется:

- на гальванокоррозию (по типу самопроизвольно возникающего коррозионного гальванического элемента);
- электрокоррозию – под влиянием электрического тока от внешнего источника (например, блуждающих токов).

Важнейшими окислителями, вызывающими электрохимическую коррозию, являются кислород и ионы водорода.

Механизм электрохимической коррозии связан с возникновением и работой на поверхности металла в токопроводящей среде микрогальванических коррозионных элементов. Коррозия осуществляется в результате анодного окисления металла $Me^0 - n\bar{e} = Me^{n+}$ и катодного восстановления окислителя, который описывается различными уравнениями в зависимости от состава коррозионной среды:



Процессы окисления и восстановления разделены в пространстве и не влияют друг на друга.

Катодный процесс с участием кислорода называется кислородной деполяризацией, а с участием только катионов водорода – водородной деполяризацией.

Основным отличием процессов электрохимической коррозии от процессов в гальваническом элементе является отсутствие внешней цепи. Электроны в процессе коррозии не покидают объем корродирующего металла.

На скорость коррозии, кроме природы металла, окислителя и концентрации последнего, влияют природа и количество различных примесей, содержащихся как в самом металле, так и в коррозионной среде – в атмосфере, растворе или почве.

Контактная коррозия. В качестве примера рассмотрим коррозию цинка в контакте с железом (контактная коррозия) в растворе соляной кислоты. Поскольку стандартный электродный потенциал цинка ($\varphi_{Zn^{2+}/Zn}^0 = -0,76$ В) меньше, чем у железа ($\varphi_{Fe^{2+}/Fe}^0 = -0,44$ В),

то поверхность цинка является анодным, а железа – катодным участками коррозионного микрогальванического элемента.

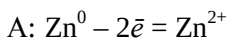
Электрохимическая схема образовавшегося коррозионного микрогальванического элемента:



в ионной форме:



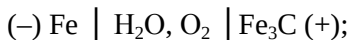
электродные процессы:



В данном случае коррозии будет подвергаться цинк как более активный металл, чем железо. Продуктом коррозии цинка в кислой среде будет соль – хлорид цинка ZnCl_2 .

Коррозия технического металла. Техническое железо содержит примеси углерода и цементита Fe_3C , которые имеют большее значение электродного потенциала, чем железо. Коррозия технического железа в нейтральной среде с доступом кислорода (H_2O , O_2) происходит следующим образом:

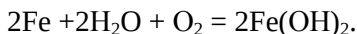
электрохимическая схема:



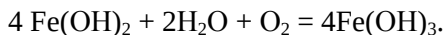
электродные процессы:



общий процесс первичной коррозии:



При коррозии протекают вторичные процессы, приводящие к образованию продуктов коррозии:



Соединение $\text{Fe}(\text{OH})_3$ теряет молекулу воды и превращается в ржавчину $\text{FeO}(\text{OH})$ (продукт коррозии) – оксидгидроксид железа (III).

Коррозия при неравномерной аэрации. Наблюдается в тех случаях, когда деталь (или конструкция) находится в растворе, но доступ растворенного кислорода к различным ее частям неодинаков.

При этом те части металла, доступ кислорода к которым минимален, корродируют значительно сильнее тех частей, доступ кислорода к которым больше.

Такое неравномерное распределение коррозии объясняется следующим образом. При большом доступе кислорода интенсивно расходуются катионы водорода ($4\text{H}^+ + \text{O}_2 + 4\bar{e} = 2\text{H}_2\text{O}$), увеличивается концентрация гидроксильных групп, в результате чего раствор несколько подщелачивается.

Металлы, и в частности железо, при подщелачивании раствора легче переходят в пассивное состояние. Пассивностью металла называется состояние его повышенной коррозионной устойчивости, вызванное торможением анодного процесса.

Пассивность в основном вызывается образованием на поверхности металла оксидных или иных защитных слоев, например, на хrome, титане, алюминии, тантале: Cr_2O_3 , TiO_2 , Al_2O_3 , Ta_2O_5 .

Электрокоррозия под действием блуждающих токов (токов, ответвляющихся от своего основного пути). Она является разновидностью электрохимической коррозии, приводящей к разрушению подземных сооружений. Источниками таких токов служат установки, работающие на постоянном токе: заземления постоянного тока, электросварочные аппараты, трамвайные линии и линии метро, электрифицированные железные дороги, электролизные ванны и пр.

Биокоррозия металла. Происходит за счет микроорганизмов, продуцирующих в результате своей жизнедеятельности агрессивные продукты (например, кислоты: молочная, уксусная, серная), которые разрушают защитные пленки на поверхности металла, и он корродирует.

Экономические вопросы, связанные с коррозией металлов. Знание механизма процессов коррозии и методов защиты от нее позволит разрешить проблему экономии металла и минимизировать влияние состава окружающей среды на скорость коррозионного процесса.

Проблема экономии металла актуальна с экономической точки зрения, поскольку общая масса металлических материалов, используемых в виде различных изделий в мировом хозяйстве, очень велика. Несмотря на то, что скорость коррозии мала, ежегодно из-за нее безвозвратно теряется огромное количество металла. По ориентировочным подсчетам, безвозвратные потери металла от коррозии составляют 10–15 % от общего объема мировой продукции из стали.

Но еще больший вред наносит коррозия, приводящая к порче изделий. Затраты на ремонт или замену деталей судов, автомобилей, аппаратуры химических производств, приборов во много раз превышают стоимость металла, из которого они изготовлены (*прямые потери*).

Существенными бывают и *косвенные потери*, вызванные коррозией. К ним можно отнести, например, утечку нефти или газа из подвергшихся коррозии трубопроводов, порчу продуктов питания, потерю здоровья, а иногда – и жизни людей.

Влияние окружающей среды на коррозионный процесс обусловлено тем, что интенсивность коррозии в значительной степени зависит от наличия в атмосфере тех же газов, которые вредны для человека, животных и растений. Поэтому развитие охраны окружающей среды, приводящей к снижению выброса вредных продуктов в атмосферу, не только ведет к сохранению животного и растительного мира, укреплению здоровья людей, но и уменьшает коррозионные процессы.

1.4.5. Методы защиты металлов от коррозии

В зависимости от механизма протекания коррозионного процесса, скорость коррозии можно затормозить изменением потенциала металла, пассивацией металла, снижением концентрации окислителя, изоляцией поверхности металла от окислителя, изменением состава металла и иными действиями.

Выбор способа защиты металла от коррозии определяется его эффективностью, а также экономической целесообразностью. Различают следующие способы защиты металлов от коррозии:

- нанесение защитных (изоляционных) покрытий;
- электрохимическая защита;
- изменение свойств коррозионной среды;
- изменение коррозионных свойств металла;
- рациональное конструирование.

Защитные или изоляционные покрытия – слои, искусственно создаваемые на поверхности металлических изделий и сооружений для предохранения их от коррозии. Если наряду с защитой от коррозии покрытие служит также для декоративных целей, его называют защитно-декоративным. Выбор вида покрытия зависит от условий, в которых используется металл.

Среди защитных покрытий выделяют неметаллические, металлические и химические.

Неметаллические покрытия могут быть как неорганическими, так и органическими. В качестве неорганических покрытий применяют неорганические эмали, оксиды металлов, соединения хрома, фосфора. К органическим покрытиям относят лакокрасочные, покрытия смолами, пластмассами, полимерными пленками, резиной.

Неорганические эмали по своему составу являются силикатами – соединениями кремния. Основными недостатками таких покрытий являются хрупкость и растрескивание при тепловых и механических ударах.

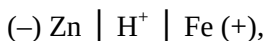
Лакокрасочные покрытия наиболее распространены и поэтому незаменимы. Лакокрасочные покрытия делят на две большие группы: краски (эмали) и лаки. Краски (эмали) представляют собой смесь нерастворимых частиц пигмента (красителя), взвешенных в однородном органическом связующем. В процессе сушки происходит полимеризация органического связующего и испарение растворителя. Связующими могут быть растительные масла (льняное, древесное, ореховое, конопляное, подсолнечное, соевое и пр.). Если требуется стойкость к кислотам, щелочам или к воздействию высоких температур и, особенно, для работы в условиях постоянного контакта с водой, в качестве связующих или их компонентов используют синтетические смолы.

Металлические покрытия делят на анодные и катодные.

При *анодном покрытии* металл, наносимый на защищаемую металлическую поверхность, должен быть более активным и иметь меньшее значение электродного потенциала, чем защищаемый.

В качестве примера рассмотрим процесс коррозии при нарушении поверхности оцинкованного железа в кислой среде без доступа кислорода.

Электрохимическая схема коррозионного гальванического элемента записывается следующим образом:



так как стандартный электродный потенциал цинка ($\varphi_{\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}}^0 = -0,76 \text{ В}$) меньше стандартного электродного потенциала железа ($\varphi_{\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}}^0 = -0,44 \text{ В}$). Следовательно, анодным участком цепи является

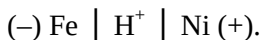
цинк (он будет корродировать), а на катодном участке, которым является поверхность железа, будет происходить водородная деполаризация. Следовательно, цинк в данном случае выполняет функции анода, и покрытие будет анодным.

Электродные процессы:



При *катодном покрытии*, например, никелированного железа, коррозии будет подвергаться железо, так как электродный потенциал железа меньше электродного потенциала никеля ($\varphi_{\text{Ni}^{2+}/\text{Ni}}^0 = -0,25 \text{ В}$).

Электрохимическая схема коррозионного гальванического элемента:



Электродные процессы:



Для получения металлических защитных покрытий применяются различные способы: электрохимический (гальванические покрытия), погружение в расплавленный металл, металлизация, термодиффузионный и химический. Из расплава получают покрытие цинка (горячее цинкование) и олова (горячее лужение).

Металлизация – способ получения металлических защитных покрытий на различных сооружениях (мосты, детали судов, большие баки и т. п.); при этом способе расплавленный металл с помощью струи сжатого воздуха наносится на защищаемую поверхность.

При термодиффузионном способе нанесения покрытия изделие помещают в смесь, содержащую порошок, покрывающий в итоге металл. При повышенной температуре происходит диффузия наносимого металла в основной металл.

Термодиффузионный способ широко применяется для получения жаростойких покрытий алюминием (алитирование), кремнием (силицирование), хромом (хромирование), титаном (титанирование), цинком. Жаростойкие покрытия позволяют сочетать высокую жаропрочность основного металла с высокой жаростойкостью поверхностного слоя.

Химические покрытия. Покрытия, создаваемые химической обработкой металла, представляют собой защитные оксидные или солевые

пленки. Образование на поверхности металлических изделий защитных оксидных пленок в технике называют оксидированием. Электрохимическое оксидирование алюминия называется анодированием. Оксидные покрытия на стали можно получить при высокотемпературном окислении на воздухе или погружением в горячие концентрированные растворы щелочей, содержащие персульфаты, нитраты или хлораты металлов. Примером химического оксидирования служит процесс получения на стальной поверхности оксидных пленок (Fe_xO_y), называемый воронением. Оно достигается кипячением обезжиренных и очищенных изделий в растворе, содержащем гидроксид, нитрат и нитрит натрия, в результате чего изделие приобретает красивый черный цвет с синеватым оттенком (цвет воронова крыла).

Создание на стальной поверхности защитных пленок, состоящих из фосфатов, называется фосфатированием. Фосфатные покрытия на стали получают из растворов ортофосфорной кислоты и ортофосфатов марганца или цинка (например, $\text{ZnHPO}_4 + \text{H}_3\text{PO}_4$). Получающийся пористый кристаллический фосфат металла (MeHPO_4 и $\text{Me}_3(\text{PO}_4)_2$) образует поверхностную пленку, хорошо сцепленную с поверхностью стали. Защитные свойства фосфатной пленки, полученной на металле, значительно повышаются после покрытия ее (или пропитки) краской, лаком, маслом или воском.

Насыщение углеродом, или цементация, осуществляется нагреванием изделия в атмосфере CO , CH_4 или в массе активированного угля. При этом поверхностный слой стали глубиной 0,5–2,0 мм приобретает большую твердость и прочность, тогда как основная масса стали остается вязкой и упругой.

Азотирование – обработка поверхности металлических изделий аммиаком при высокой температуре (до 700°C) в специальных герметических печах, что сопровождается диссоциацией аммиака на азот и водород и образованием нитридов (например Fe_3N_2). Азотированная сталь обладает большей твердостью, чем цементированная.

Цианирование – термическая обработка деталей машин в присутствии комплексных соединений калия ферроцианидов $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$, $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$.

Электрохимические методы защиты от коррозии. К ним относится катодная и протекторная защита. При *катодной защите* защищаемая конструкция (или деталь) присоединяется к отрицательному полюсу

(катоду) источника постоянного тока и становится катодом. В качестве анода используются ненужные куски стали. При надлежащей силе тока в цепи на защищаемом изделии происходит восстановление окислителя, в процессе окисления участвует металл анода. Данный метод применяется для защиты от коррозии подземных и морских трубопроводов, кабелей, шлюзовых ворот, подводных лодок, водных резервуаров, буровых платформ и оборудования химических заводов.

Протекторная защита. Осуществляется присоединением к защищаемому металлу большого листа, изготовленного из другого, более активного металла – протектора. В качестве протектора при защите стальных изделий обычно применяют цинк или сплавы на основе магния. Согласно взаимному положению этих металлов в ряду напряжений, железо имеет большее значение стандартного электродного потенциала, чем цинк. В результате этого цинк окисляется, а на железной поверхности идет процесс восстановления того окислителя, который присутствует в окружающей среде. Этот вид защиты широко применяется для защиты подводных частей морских судов.

Электродренаж. Борьба с коррозией под действием блуждающих токов заключается, прежде всего, в их уменьшении. Для электрифицированных железных дорог, у которых рельсы служат обратными проводами, это достигается поддержанием в хорошем состоянии электрических контактов между рельсами и увеличением сопротивления между рельсами и почвой.

Для защиты подземных металлических сооружений от разрушения блуждающими токами используют электродренаж, являющийся разновидностью электрохимической защиты. Электродренаж осуществляется соединением проводниками подземных сооружений с источниками блуждающих токов (рельсами и пр.). Ток проходит по соединяющему их металлическому проводнику, разность потенциалов «земля–рельс» устраняется, и опасность коррозии ликвидируется.

Защита металлов от коррозии путем изменения свойств коррозионной среды. Метод осуществляется путем удаления растворенного кислорода (*деаэрация*) из раствора, в котором находится защищаемая деталь (кипячение, барботаж инертного газа), а также добавлением к раствору веществ, замедляющих коррозию – *ингибиторов*. Ингибиторы применяют в химических аппаратах, системах охлаждения, парогенераторах, при транспортировке газа и нефти, для защиты от коррозии горюче-смазочными веществами, а также в органических средах, морской воде.

Ингибиторы по механизму действия на процесс электрохимической коррозии можно разделить на адсорбционные и пассивационные. По составу различают ингибиторы органические и неорганические; по условиям применения – для растворов и летучие (защитный эффект в условиях атмосферной коррозии).

Так как эффективность действия ингибитора сильно зависит от pH среды, то их можно разделить на кислотные, щелочные и нейтральные. Например, для удаления ржавчины и накипи в котлах, а также в процессах травления металлов, когда с изделия требуется удалить окалину или ржавчину с минимальными потерями самого металла, применяются ингибированные растворы кислот.

Механизм действия ингибиторов заключается в адсорбции его на корродирующей поверхности и последующем торможении катодных или анодных процессов. Защитное действие ингибиторов обусловлено тем, что их молекулы или ионы адсорбируются на поверхности металла и каталитически снижают скорость коррозии, а некоторые из них (например, хроматы и дихроматы) переводят металл в пассивное состояние (повышают значение электродного потенциала металла).

Адсорбционные ингибиторы уменьшают скорость коррозии за счет снижения интенсивности процесса или сокращения площади участков, лимитирующих процесс. К таким ингибиторам относятся органические вещества, содержащие N, P, S, O, Si, например: диэтиламин $(\text{CH}_3\text{CH}_2)_2\text{NH}$, уротропин $\text{N}_4(\text{CH}_2)_6$ и его производные.

Широко применяются летучие парофазные ингибиторы, которые используют для защиты машин, аппаратов, деталей, электрических контактов и других металлических поверхностей во время их эксплуатации в воздушной атмосфере, при перевозке и хранении. Летучие ингибиторы вводятся в контейнеры, в упаковочные материалы или помещаются в непосредственной близости от рабочего агрегата. Вследствие достаточно высокого давления паров летучие ингибиторы достигают границы раздела металл–воздух и растворяются в пленке влаги, покрывающей металл. Далее они адсорбируются на поверхности металла. В качестве летучих ингибиторов используются амины с небольшой молекулярной массой, в которые вводятся группы NO_3^- или CO_3^{2-} , например: бензатриазол, карбонат этаноламина, некоторые органические нитраты.

Пассивационные ингибиторы вызывают образование на поверхности металла защитных пленок и пассивацию металла. К ним

относятся неорганические окислители (NaNO_2 , $\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, H_2O_2), и вещества, образующие с ионами корродирующего металла мало-растворимые соединения (полифосфаты, силикаты и карбонаты натрия, соединения кальция, магния и др.). Некоторые органические соединения, например, бензоат натрия, облегчают адсорбцию кислорода и этим вызывают пассивацию металла.

Изменение коррозионных свойств металла. Достигается его легированием, очисткой от примесей. Легирование металлов – эффективный (хотя и дорогостоящий) метод повышения коррозионной стойкости металлов. При легировании в состав сплава вводят компоненты, переводящие металл в пассивное состояние. В качестве легирующих добавок применяют хром, никель, вольфрам, титан, медь и пр. Наиболее широкое применение из химически стойких сплавов имеют нержавеющие стали, в состав которых входит до 18 % хрома и до 10 % никеля. Введение некоторых добавок (титан, медь, хром и никель) к сталям приводит к тому, что при коррозии образуются плотные продукты реакции, предохраняющие сплав от дальнейшей коррозии.

Рациональное конструирование. Необходимо исключить наличие или сокращать число и размеры участков в изделиях или конструкциях, которые с наибольшей вероятностью могут быть подвержены коррозии (сварные швы, узкие щели, контакты в разнородных по электродным потенциалам металлах), а также предусматривать специальную защиту этих участков металла от коррозии.

Средства борьбы с биологической коррозией. Заключаются в создании условий, ограничивающих сферу и условия обитания микроорганизмов, вызывающих коррозию металлических поверхностей. К ним относятся:

- уменьшение воздействия агрессивной среды (уменьшение влажности, понижение температуры, проветривание помещений);
- изоляция металла от окружающей среды (создание на поверхности металла защитных покрытий).

2. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЙ РАЗДЕЛ

2.1. Лабораторная работа № 1 Энергетика химических процессов

Цели работы:

1. Изучить теоретические вопросы энергетики химических процессов.
2. Приобрести навыки определения теплоты растворения соли.

Теоретическая часть

Термодинамика изучает различные формы энергии и их взаимные превращения, возможности превращения энергии в полезную работу. Применение различных законов термодинамики к химическим процессам является предметом химической термодинамики.

Химическая термодинамика изучает энергетические эффекты химических процессов, направление и пределы их самопроизвольного протекания.

Система, ее параметры и функции

Одним из основных термодинамических понятий является понятие системы. *Системой называется совокупность веществ, находящихся во взаимодействии, условно или реально выделенная из окружающей среды.*

Системы можно классифицировать по разным признакам. В зависимости от характера взаимодействия системы с окружающей средой различают открытые, закрытые и изолированные системы. Открытой системой называется система, которая может обмениваться энергией и массой с окружающей средой. Закрытой системой называется система, которая может обмениваться с окружающей средой только энергией. Изолированной системой называется система, которая не может обмениваться с окружающей средой ни массой, ни энергией.

Состояние системы определяется ее термодинамическими параметрами – величинами, которые могут быть непосредственно измерены. Основными параметрами состояния являются: давление P ,

объем V , температура T , концентрация C . Набор параметров (P, V, T, C) называется состоянием системы. Изменение состояния системы называется процессом. Различают процессы:

- изохорный ($V = \text{const}$ – постоянный объем);
- изобарный ($P = \text{const}$ – постоянное давление);
- изотермический ($T = \text{const}$ – постоянная температура);
- адиабатный ($Q = 0$ – нет обмена теплотой с окружающей средой).

В термодинамике, кроме параметров состояния, используются *термодинамические функции* – переменные величины, которые не могут быть непосредственно измерены и зависят от параметров состояния. К термодинамическим функциям относятся: внутренняя энергия U , теплота Q , механическая работа A , энтальпия H , энтропия S , свободная энергия Гиббса G и др.

Внутренняя энергия U вещества (или системы) – это кинетическая и потенциальная энергия всех частиц, составляющих вещество (или систему), за вычетом потенциальной и кинетической энергии системы как целого. Кинетическая энергия – сумма кинетических энергий поступательного, колебательного и вращательного движения частиц. Потенциальная энергия обусловлена силами притяжения и отталкивания (ядерными, электромагнитными, гравитационными и т. п.), действующими между частицами. Внутренняя энергия, скрытая в веществах, может частично освобождаться при химических, а также при некоторых физических процессах (например, при конденсации пара в жидкость или при кристаллизации жидкости). Вещества в скрытой форме обладают определенной энергией. Внутренняя энергия системы зависит от природы вещества ее компонентов, массы и параметров состояния системы.

Измерить абсолютное значение внутренней энергии U системы невозможно, однако можно определить ее изменение ΔU при переходе из одного состояния в другое:

$$\Delta U = U_2 - U_1,$$

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

Теплота и работа являются двумя разными формами передачи энергии от одной системы к другой или от системы к окружающей среде.

Теплота Q является видом энергии, представляющей собой количественную меру хаотического движения частиц данной системы. Многие химические реакции протекают с выделением или с поглощением энергии, в основном, в виде теплоты. Энергия более нагретого тела в форме теплоты передается менее нагретому телу. При этом не происходит переноса вещества от одной системы к другой или от одного тела к другому.

Работа A – энергия, передаваемая одним телом другому при их взаимодействии и не зависящая от температуры этих тел.

Система выполняет работу, если она действует с некоторой силой, направленной на преодоление сопротивления. Для химических процессов работа связана с расширением или сжатием газа (при $P = \text{const}$). Работа в этих случаях равна:

$$A = P \cdot \Delta V = P (V_2 - V_1),$$

где P – внешнее давление;

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

V_2 – объем продуктов реакции;

V_1 – объем исходных веществ.

Теплота и работа измеряются в килоджоулях (кДж). Положительной ($A > 0$) считается работа, совершаемая системой против действия внешних сил, и теплота ($Q > 0$), подводимая к системе.

Первый закон (первое начало) термодинамики. Энтальпия. Количественное соотношение между изменением внутренней энергии, теплотой и работой устанавливает первый закон термодинамики: *теплота, подведенная к системе, расходуется на увеличение внутренней энергии и на работу, совершаемую системой против действия внешних сил:*

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

Первый закон термодинамики является формой выражения закона сохранения энергии.

Если на систему не действуют никакие другие силы, кроме постоянного давления, т. е. при протекании химического процесса единственным видом работы является работа расширения, то выражение будет иметь вид:

$$Q_p = \Delta U + P \cdot \Delta V.$$

Если учесть, что $\Delta U = U_2 - U_1$ и $\Delta V = V_2 - V_1$, то

$$Q_P = (U_2 - U_1) + (P \cdot V_2 - P \cdot V_1) = (U_2 + P \cdot V_2) - (U_1 + P \cdot V_1).$$

Характеристическая функция $U + P \cdot V = H$ называется *энтальпией* системы. *Энтальпия – термодинамическая функция состояния системы, которая больше внутренней энергии U системы на величину работы расширения ($P \cdot V$).* С учетом данной функции:

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

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

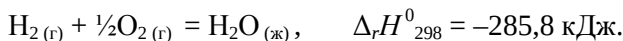
Количество теплоты, которое выделяется или поглощается в системе при протекании в ней химической реакции, называется тепловым эффектом химической реакции (Q_r), или энтальпией химической реакции ($\Delta_r H$).

Если исходные вещества и продукты реакции находятся в стандартном состоянии (газообразное вещество – давление 101,325 кПа = 1 атм; простое твердое вещество – кристаллическое твердое вещество; простое жидкое вещество – чистая жидкость; растворенное вещество – молярная концентрация 1 моль/дм³), то тепловой эффект реакции называется стандартной энтальпией химической реакции и обозначается $\Delta_r H^0$. Стандартное состояние веществ не зависит от температуры.

Тепловой эффект реакции зависит (хотя и относительно мало) от температуры; поэтому в индексе обычно указывается температура, например: $\Delta_r H^0_{298}$.

Раздел химии, изучающий тепловые эффекты химических реакций и фазовых превращений, получил название термохимии.

Уравнения химических реакций, в которых указаны тепловые эффекты, называются термохимическими, например:



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

Тепловой эффект образования 1 моля сложного вещества из простых веществ, устойчивых при 298 К и давлении 1 атм (стандартные условия), называют стандартной энтальпией (теплотой) образования вещества и обозначают $\Delta_f H^0_{298}$. Эти величины для нескольких тысяч веществ определены и сведены в справочники. Энтальпия образования простых веществ, устойчивых при 298 К и давлении 1 атм, равна нулю. В табл. 11 приведены некоторые значения $\Delta_f H^0_{298}$.

Таблица 11

Стандартные энтальпии образования веществ

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

Закон Гесса и следствие из него. Закон Гесса, сформулированный в 1841 г., является основным законом термохимии и частным случаем закона сохранения энергии: *тепловой эффект химической реакции зависит от природы и состояния исходных веществ и конечных продуктов, но не зависит от пути реакции, т. е. от числа и характера промежуточных стадий.* Закон Гесса можно использовать для расчета теплового эффекта реакции.

Для термохимических расчетов чаще используют следствие из закона Гесса: *тепловой эффект химической реакции (изменение энтальпии химической системы $\Delta_r H^0_{298}$) при стандартных условиях равен сумме стандартных энтальпий образования продуктов реакции*

за вычетом суммы стандартных энтальпий образования исходных веществ с учетом стехиометрических коэффициентов (n_j , n_i).

$$\Delta_r H^0_{298} = \sum n_j \times \Delta_f H^0_{298} (\text{продукты реакции}) - \sum n_i \times \Delta_f H^0_{298} (\text{исходные вещества}).$$

Так, тепловой эффект реакции, записанной в общем виде как $aA + bB = cC + dD$, рассчитывается по уравнению:

$$\Delta_r H^0_{298} = [c \cdot \Delta_f H^0_{298}(C) + d \cdot \Delta_f H^0_{298}(D)] - [a \cdot \Delta_f H^0_{298}(A) + b \cdot \Delta_f H^0_{298}(B)].$$

Если в результате реакции теплота выделяется, т. е. энтальпия системы понижается ($\Delta_r H^0_{298} < 0$), то реакция называется *экзотермической*. Реакция, протекающая с поглощением теплоты, т. е. с повышением энтальпии системы ($\Delta_r H^0_{298} > 0$), называется *эндотермической*.

При протекании химических реакций могут происходить фазовые и полиморфные превращения, сопровождающиеся энергетическими эффектами. Так, процессы перехода (твердое тело – в жидкость (плавление) и газ (сублимация), жидкость – в газ (парообразование), из кристаллического состояния в аморфное, т. е. из менее устойчивой модификации – в более устойчивую), являются эндотермическими. Обратные процессы – кристаллизация, конденсация, переход из аморфного состояния в кристаллическое – протекают экзотермически, т. е. с выделением теплоты.

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

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

Энтропия. В изолированной системе частицы (молекулы, ионы, атомы) стремятся к хаотичному движению, а сама система – к переходу от более упорядоченного состояния к менее упорядоченному.

Термодинамическая функция, определяющая меру неупорядоченности состояния системы, называется энтропией S .

Состояние системы можно характеризовать микросостояниями составляющих ее частиц, т.е. их мгновенными координатами и скоростями различных видов движения в различных направлениях. Число микросостояний системы, которыми может быть реализовано термодинамически вероятное макросостояние, называется термодинамической вероятностью системы (W). Так как число частиц в системе огромно (например, 1 моль содержит $6,02 \cdot 10^{23}$ частиц – число Авогадро N_A), то термодинамическая вероятность системы выражается огромными числами. Поэтому пользуются логарифмом термодинамической вероятности $\ln W$ для определения энтропии системы:

$$S = k \times \ln W,$$

где k – постоянная Больцмана, $k = R/N_A$.

Энтропия имеет единицу измерения Дж/(моль·К). Энтропия вещества в стандартном состоянии называется абсолютной стандартной энтропией S^0_{298} . Значения абсолютных стандартных энтропий вещества при 298 К приведены в табл. 12.

Таблица 12

Абсолютные стандартные энтропии веществ

Вещество (состояние)	S^0_{298} , Дж/моль·К	Вещество (состояние)	S^0_{298} , Дж/моль·К
$N_{2(g)}$	191,5	$H_{2(g)}$	130,5
$NH_{3(g)}$	192,6	$CO_{2(g)}$	213,7
$CO_{(r)}$	197,6	$H_2O_{(ж)}$	70,1
$H_2O_{(n)}$	188,7	$NH_4Cl_{(к)}$	95,8
$HCl_{(r)}$	186,8	$NO_{(r)}$	210,6
$O_{2(g)}$	205,0	$NO_{2(g)}$	240,2
$Ni_{(к)}$	29,9	$NiCl_{2(к)}$	98,1
$PdO_{(r)}$	38,9	$Pd_{(r)}$	37,7
$(NH_2)_2CO_{(r)}$	173,8	$NH_4NO_{3(r)}$	151,0
$CH_{4(r)}$	186,2	$C_2H_{2(r)}$	200,8
$C_{(графит)}$	5,7	$Fe_2O_{3(к)}$	87,5
$Fe_{(к)}$	27,2	$CH_3OH_{(r)}$	126,8

По мере повышения температуры растет скорость различных видов движений частиц, т. е. число их микросостояний, соответственно, термодинамическая вероятность и энтропия вещества. При переходе вещества из твердого состояния в жидкое, а затем в газообразное, значительно увеличивается неупорядоченность, значит, и энтропия вещества. Энтропия увеличивается при переходе вещества из кристаллического в аморфное состояние.

Энтропия является функцией состояния системы, следовательно:

$$\Delta S = S_2 - S_1,$$

где S_1 – энтропия начального состояния системы;

S_2 – энтропия конечного состояния системы.

Изменение энтропии системы в результате протекания химической реакции ($\Delta_r S^0_{298}$) равно сумме абсолютных стандартных энтропий продуктов реакции за вычетом суммы абсолютных стандартных энтропий исходных веществ с учетом их стехиометрических коэффициентов (следствие из закона Гесса):

$$\Delta_r S^0_{298} = \sum n_j \cdot S^0_{298} (\text{продукты реакции}) - \sum n_i \cdot S^0_{298} (\text{исходные вещества}),$$

или для реакции в общем виде: $aA + bB = cC + dD$, изменение энтропии системы рассчитывается по уравнению

$$\Delta_r S^0_{298} = [c \cdot S^0_{298}(C) + d \cdot S^0_{298}(D)] - [a \cdot S^0_{298}(A) + b \cdot S^0_{298}(B)].$$

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

Свободная энергия Гиббса. Чтобы предсказать возможность самопроизвольного протекания химической изобарно-изотермической реакции, применяется термодинамическая функция, называемая *свободной энергией Гиббса G*: *функция состояния системы, являющаяся мерой внутренней энергии, которая может быть превращена в полезную работу при постоянных давлении и температуре.*

Определяется G выражением (уравнение Гиббса):

$$G = H - T \cdot S.$$

Чтобы вычислить изменение стандартной свободной энергии Гиббса в ходе химической реакции $\Delta_r G^0_{298}$, надо знать изменение

стандартной энтальпии $\Delta_r H^0_{298}$, изменение стандартной энтропии $\Delta_r S^0_{298}$ и абсолютную температуру, при которой идет данная реакция: $\Delta_r G^0_{298} = \Delta_r H^0_{298} - T \cdot \Delta_r S^0_{298}$.

Изменение свободной энергии Гиббса служит критерием самопроизвольного протекания химической реакции при изобарно-изотермических процессах. Химическая реакция принципиально возможна в прямом направлении, если свободная энергия Гиббса системы уменьшается, т. е. $\Delta_r G^0_{298} < 0$. Химическая реакция не может протекать самопроизвольно в прямом направлении, если энергия Гиббса системы возрастает, т. е. $\Delta_r G^0_{298} > 0$, но служит термодинамическим условием возможности самопроизвольного протекания обратной реакции. Если $\Delta_r G^0_{298} = 0$, то реакция может протекать как в прямом, так и в обратном направлении – реакция обратима (химическое равновесие).

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

$$T_{\min} = \Delta_r H^0_{298} / \Delta_r S^0_{298},$$

где $T_{\min}$ – температура, при которой устанавливается равновесие.

Изменение свободной энергии Гиббса системы при образовании 1 моля сложного вещества из простых веществ, устойчивых при 298 К и находящихся в стандартных условиях, называется стандартной свободной энергией Гиббса образования вещества $\Delta_f G^0_{298}$.

Свободная энергия Гиббса образования простых веществ принимается равной нулю. Значения стандартных свободных энергии Гиббса образования некоторых веществ при 298 К приведены в табл. 13.

Таблица 13

Стандартные свободные энергии Гиббса образования веществ

Вещество (состояние)	$\Delta_f G^0_{298}$, кДж/моль	Вещество (состояние)	$\Delta_f G^0_{298}$, кДж/моль
NO _(г)	86,6	ZnO _(к)	–320,7
NO _{2(г)}	51,5	BeCO _{3(к)}	–944,7
CaO _(к)	–604,2	Fe(OH) _{3(к)}	–699,6
Fe(OH) _{2(к)}	–479,7	Cr ₂ O _{3(к)}	–1059,0
Al ₂ O _{3(к)}	–1582,0	H ₂ O _(ж)	–237,2

Вещество (состояние)	$\Delta_f G^0_{298}$, кДж/моль	Вещество (состояние)	$\Delta_f G^0_{298}$, кДж/моль
BeO _(к)	–582,0	CO _(г)	–137,1
CO _{2(г)}	–394,4	CuO _(к)	–129,4
MgCO _{3(к)}	–1029,3	MgO _(к)	–569,6
CaCO _{3(к)}	–1128,8	HCl _(г)	–94,8
ZnCl _{2(к)}	–369,4	WO _{3(к)}	–763,9
CaC _{2(г)}	–67,8	C ₂ H _{2(г)}	208,4
Ca(OH) _{2(г)}	–896,8	H ₂ O _(л)	–228,6

Как и любая термодинамическая функция, свободная энергия Гиббса является функцией состояния системы. Поэтому изменение свободной энергии Гиббса системы в ходе химической реакции $\Delta_r G^0_{298}$ можно рассчитать как сумму стандартных свободных энергии Гиббса образования продуктов реакции, за вычетом суммы стандартных свободных энергии Гиббса образования исходных веществ с учетом стехиометрических коэффициентов:

$$\Delta_r G^0_{298} = \sum n_j \cdot \Delta_f G^0_{298} (\text{продукты реакции}) - \sum n_i \cdot \Delta_f G^0_{298} (\text{исходные вещества}).$$

Изменение свободной энергии Гиббса в ходе химической реакции $aA + bB = cC + dD$ рассчитывается по уравнению:

$$\Delta_r G^0_{298} = [c \cdot \Delta_f G^0_{298} (C) + d \cdot \Delta_f G^0_{298} (D)] - [a \cdot \Delta_f G^0_{298} (A) + b \cdot \Delta_f G^0_{298} (B)].$$

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

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

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

Теплота растворения соли ($\Delta_{\text{раст}} H^0$) представляет собой алгебраическую сумму энтальпий разрушения кристаллической решетки соли молекулами растворителя ($\Delta_{\text{разр. кр. реш}} H^0$) и энтальпий образования гидратированных частиц – гидратации ($\Delta_{\text{гидр}} H^0$):

$$\Delta_{\text{раст}} H^0 = \Delta_{\text{разр. кр. реш}} H^0 + \Delta_{\text{гидр}} H^0.$$

Теплотой гидратообразования называется количество тепла, которое выделяется при образовании одного моля твердого кристаллогидрата из твердой безводной соли и соответствующего количества воды.

Теплоту образования кристаллогидратов непосредственно опытным путем определить невозможно. Ее находят расчетным путем, основываясь на законе Гесса и калориметрических данных по теплотам растворения безводной соли и кристаллогидрата в больших количествах воды.

Экспериментальная часть

Опыт. Определение теплоты растворения соли.

Выполнение опыта

Отметить массу $m_{\text{соли}}$ исследуемой соли и массу $m_{\text{ст}}$ стеклянных частей прибора (указана на штативе калориметра).

Работа проводится на приборе – калориметре (рис. 26). На металлическом основании 3 калориметра установлена стойка 1 с кронштейнами для крепления термометра 5 и электродвигателя 6 мешалки.

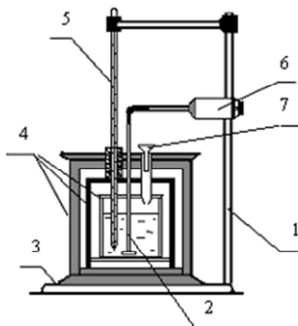


Рис. 26. Схема калориметра

Основными частями калориметра являются три емкости 4 – стаканы, вставленные один в другой. Внутренний стакан предназначен для растворения соли, два других – для термоизоляции. В крышке калориметра имеются три отверстия: для термометра 5, воронки 7 и мешалки 2.

Отмерить цилиндром и влить через воронку во внутренний стакан калориметра 200 см^3 дистиллированной воды.

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

Продолжая измерения через каждые полминуты, всыпать в воду подготовленную навеску соли и произвести 15–20 измерений значений температуры.

Наблюдения и выводы

1. По полученным данным построить график $T = f(t)$, например, как на рис. 27, а. Весь калориметрический процесс делится на 3 периода: предварительный; главный (процесс растворения соли) и заключительный.

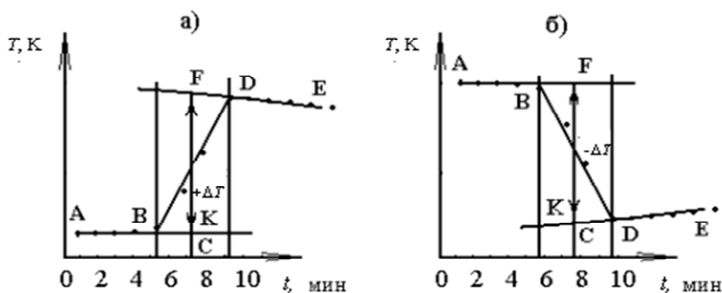


Рис. 27. Графический метод определения изменения температуры:
а – экзотермическое растворение; б – эндотермическое растворение

После внесения всех опытных данных при экзотермическом растворении на графике получается кривая $ABDE$, где AB – предварительный период, BD – главный, DE – заключительный. Время главного периода разделить пополам (точка C). Из точки C восстановить перпендикуляр и произвести экстраполяцию прямолинейных участков AB и DE на этот перпендикуляр. Отрезок между точками KF , выраженный в градусах, есть изменение температуры ΔT , вызванное процессом. Аналогично строится график при эндотермическом растворении соли (рис. 27, б).

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

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

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

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

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

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

$m_{\text{соли}}$ – масса соли, г;

ΔT – изменение температуры при растворении соли.

3. Рассчитать стандартную теплоту растворения соли $\Delta_{\text{раст}} H^0_{298}$ в кДж/моль по формуле

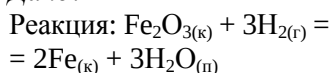
$$\Delta_{\text{раст}} H^0_{298} = - \frac{Q \cdot M_{\text{соли}}}{m_{\text{соли}} \cdot 1000};$$

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

Типовые задачи по теме «Энергетика химических процессов»

1. Рассчитайте тепловой эффект реакции получения железа методом восстановления из оксида железа (III) водородом: $\text{Fe}_2\text{O}_{3(\text{к})} + 3\text{H}_{2(\text{г})} = 2\text{Fe}_{(\text{к})} + 3\text{H}_2\text{O}_{(\text{н})}$, пользуясь термодинамическими величинами (табл. 11) Запишите термохимическое уравнение. Сделайте вывод: экзо- или эндотермической является данная реакция?

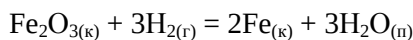
Дано:



$$\Delta_r H^0_{298} = ?$$

Решение

Из табл. 11 выписываем значения стандартных энтальпий образования сложных веществ $\Delta_f H^0_{298}$. Для простых веществ (Fe, H_2) значения $\Delta_f H^0_{298}$ равны нулю.



$$\Delta_f H^0_{298}, \text{ кДж/моль: } -822,2 \quad 0 \quad 0 \quad -241,8$$

Согласно следствию из закона Гесса, изменение энтальпии системы в ходе химической реакции (тепловой эффект реакции) будет равно разности суммы стандартных энтальпий образования продуктов реакции и суммы стандартных энтальпий образования исходных веществ, с учетом стехиометрических коэффициентов (n_j и n_i):

$$\Delta_r H_{298}^0 = \sum n_j \cdot \Delta_f H_{298}^0 (\text{продукты реакции}) - \sum n_i \cdot \Delta_f H_{298}^0 (\text{исходные вещества}).$$

Для данной реакции:

$$\Delta_r H_{298}^0 = [2 \cdot \Delta_f H_{298}^0(\text{Fe}) + 3 \cdot \Delta_f H_{298}^0(\text{H}_2\text{O})] - [1 \cdot \Delta_f H_{298}^0(\text{Fe}_2\text{O}_3) + 3 \cdot \Delta_f H_{298}^0(\text{H}_2)].$$

Подставляем значения и вычисляем тепловой эффект:

$$\Delta_r H_{298}^0 = [2 \cdot 0 + 3(-241,8)] - [1(-822,2) + 3 \cdot 0] = 96,8 \text{ кДж}.$$

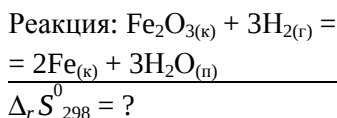
Реакция эндотермическая, происходит поглощение теплоты, так как $\Delta_r H_{298}^0 > 0$. Термохимическое уравнение будет иметь вид:



Ответ: $\Delta_r H_{298}^0 = 96,8 \text{ кДж}.$

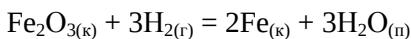
2. Вычислите изменение энтропии системы в ходе реакции, рассмотренной в задаче 1, используя величины абсолютных стандартных энтропий веществ, приведенные в табл. 12.

Дано:



Решение

Из табл. 12 выписываем значения абсолютных стандартных энтропий образования веществ:



$$S_{298}^0, \text{ Дж}/(\text{моль} \cdot \text{К}): \quad 87,5 \quad 130,5 \quad 27,2 \quad 188,7$$

Используем следствие из закона Гесса:

$$\Delta_r S_{298}^0 = \sum n_j \cdot S_{298}^0 (\text{продукты реакции}) - \sum n_i \cdot S_{298}^0 (\text{исходные вещества}).$$

$$\Delta_r S_{298}^0 = [2 \cdot S_{298}^0(\text{Fe}) + 3 \cdot S_{298}^0(\text{H}_2\text{O})] - [1 \cdot S_{298}^0(\text{Fe}_2\text{O}_3) + 3 \cdot S_{298}^0(\text{H}_2)].$$

Подставляем значения и вычисляем:

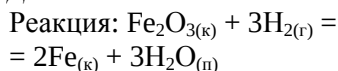
$$\Delta_r S_{298}^0 = (2 \cdot 27,2 + 3 \cdot 188,7) - (1 \cdot 87,5 + 3 \cdot 130,5) = 141,5 \text{ Дж/К}.$$

Энтропия реакции увеличивается ($\Delta_r S_{298}^0 > 0$).

$$\text{Ответ: } \Delta_r S_{298}^0 = 141,5 \text{ Дж/К}.$$

3. Вычислите изменение энергии Гиббса системы в ходе реакции получения методом восстановления из оксида железа (III) водородом (см. задачи 1, 2): а) при стандартных условиях; б) при температуре 1273 К. Сделайте вывод о возможности протекания реакции. Найдите минимальную температуру, при которой реакция будет протекать самопроизвольно.

Дано:



а) $\Delta_r G_{298}^0 = ?$; б) $\Delta_r G_{1273}^0 = ?$;
в) $T_{\min} = ?$

Решение

О возможности самопроизвольного протекания реакции можно судить по характеру изменения энергии Гиббса.

Используем данные, полученные в решенных задачах 1 и 2:

– изменение энтальпии: $\Delta_r H_{298}^0 = 96,8 \text{ кДж}$ (см. задачу 1);

– изменение энтропии: $\Delta_r S_{298}^0 = 141,5 \text{ Дж/К}$ (см. задачу 2).

а) определим значение $\Delta_r G_{298}^0$, используя два способа:

1) уравнение Гиббса:

$$\Delta_r G_{298}^0 = \Delta_r H_{298}^0 - T \cdot \Delta_r S_{298}^0.$$

Подставим значения и вычислим:

$$\Delta_r G_{298}^0 = 96,8 - (298 \cdot 141,5 \cdot 10^{-3}) = 54,6 \text{ кДж}.$$

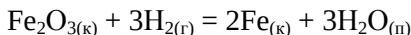
Здесь введен множитель 10^{-3} , поскольку $\Delta_r H_{298}^0$ выражен в кДж, $T \cdot \Delta_r S_{298}^0$ имеет размерность Дж.

Результат расчета показывает, что реакция слева направо при стандартных условиях (298 К) самопроизвольно протекать не может, поскольку $\Delta_r G_{298}^0 > 0$.

2) следствие из закона Гесса:

$$\Delta_r G_{298}^0 = \sum n_j \cdot \Delta_f G_{298}^0 (\text{продукты реакции}) - \sum n_i \cdot \Delta_f G_{298}^0 (\text{исходные вещества}).$$

Из табл. 13 выписываем значения стандартных энергий Гиббса образования веществ $\Delta_f G_{298}^0$. Для простых веществ (Fe, H₂) значения $\Delta_f G_{298}^0$ равны нулю.



$$\Delta_f G_{298}^0, \text{ кДж/моль: } -740,5 \quad 0 \quad 0 \quad -228,6$$

Подставим значения $\Delta_f G_{298}^0$ веществ и вычислим:

$$\Delta_r G_{298}^0 = [2 \cdot \Delta_f G_{298}^0(\text{Fe}) + 3 \cdot \Delta_f G_{298}^0(\text{H}_2\text{O})] - [1 \cdot \Delta_f G_{298}^0(\text{Fe}_2\text{O}_3) + 3 \cdot \Delta_f G_{298}^0(\text{H}_2)] = [2 \cdot 0 + 3(-228,6)] - [1(-740,5) + 3 \cdot 0] = 54,7 \text{ кДж}.$$

На основании расчетов делаем вывод: реакция слева направо при стандартных условиях (298 К) самопроизвольно протекать не может, поскольку $\Delta_r G_{298}^0 > 0$.

б) определим значение $\Delta_r G_{1273}^0$ (при T = 1273 К):

$$\Delta_r G_{1273}^0 = 96,8 - (1273 \cdot 141,5 \cdot 10^{-3}) = -83,3 \text{ кДж}.$$

Поскольку $\Delta_r G_{1273}^0 < 0$, то реакция становится возможной при 1273 К.

в) определим минимальную температуру, выше которой реакция будет протекать самопроизвольно ($\Delta_r G_{\text{min}}^0 = 0$):

$$\Delta_r G_{\text{min}}^0 = \Delta_r H_{298}^0 - T_{\text{min}} \cdot \Delta_r S_{298}^0, \text{ откуда } T_{\text{min}} = \Delta_r H_{298}^0 / \Delta_r S_{298}^0.$$

Подставим значения и определим T_{min} :

$$T_{\text{min}} = 96,8 / 0,1415 = 684 \text{ К}.$$

При значениях температуры выше 684 К реакция становится возможной, поскольку $\Delta_r G_{298}^0 < 0$.

Ответ: а) $\Delta_r G_{298}^0 = 54,6 \text{ кДж}$;

б) $\Delta_r G_{1273}^0 = -83,3 \text{ кДж}$;

в) $T_{\text{min}} = 684 \text{ К}$.

**Задачи индивидуального контроля по теме
«Энергетика химических процессов»**

1. Пользуясь необходимыми термодинамическими величинами (табл. 11), определите тепловой эффект реакции $2\text{NO}_{(\text{г})} + \text{O}_{2(\text{г})} = 2\text{NO}_{2(\text{г})}$. Запишите термохимическое уравнение. Сделайте вывод: экзо- или эндотермической является данная реакция?

2. Рассчитайте тепловой эффект химической реакции $3\text{CaO}_{(\text{к})} + \text{P}_2\text{O}_{5(\text{к})} = \text{Ca}_3(\text{PO}_4)_{2(\text{к})}$, пользуясь необходимыми термодинамическими величинами (табл. 11). Запишите данное термохимическое уравнение. Сделайте вывод: экзо- или эндотермической является данная реакция?

3. Определите $\Delta_r G_{298}^0$ реакции $\text{WO}_{3(\text{к})} + 3\text{Ca}_{(\text{к})} = \text{W}_{(\text{к})} + 3\text{CaO}_{(\text{к})}$, пользуясь термодинамическими величинами (табл. 13). Сделайте вывод: будет ли реакция протекать при стандартных условиях?

4. Пользуясь стандартными энтальпиями образования веществ (табл. 11), вычислите тепловой эффект реакции $\text{Fe}_2\text{O}_{3(\text{к})} + 3\text{CO}_{(\text{г})} = 2\text{Fe}_{(\text{к})} + 3\text{CO}_{2(\text{г})}$. Запишите данное термохимическое уравнение. Сделайте вывод: экзо- или эндотермической является данная реакция?

5. Будет ли протекать реакция $\text{ZnO}_{(\text{к})} + \text{CO}_{(\text{г})} = \text{Zn}_{(\text{к})} + \text{CO}_{2(\text{г})}$ при стандартных условиях? Дайте ответ на основании расчета $\Delta_r G_{298}^0$ реакции, используя термодинамические величины (табл. 13).

6. Будет ли протекать реакция $4\text{Fe}(\text{OH})_{2(\text{к})} + \text{O}_{2(\text{г})} + 2\text{H}_2\text{O}_{(\text{ж})} = 4\text{Fe}(\text{OH})_{3(\text{к})}$ при стандартных условиях? Сделайте вывод, вычислив $\Delta_r G_{298}^0$ реакции, используя термодинамические величины (табл. 13).

7. Определите $\Delta_r G_{298}^0$ реакции $\text{Cr}_2\text{O}_{3(\text{к})} + 2\text{Al}_{(\text{к})} = 2\text{Cr}_{(\text{к})} + \text{Al}_2\text{O}_{3(\text{к})}$, используя термодинамические величины (табл. 13). Сделайте вывод: будет ли протекать самопроизвольно данная реакция при стандартных условиях?

8. Определите возможность протекания реакции $\text{Zn}_{(\text{к})} + 2\text{HCl}_{(\text{г})} = \text{ZnCl}_{2(\text{к})} + \text{H}_{2(\text{г})}$ при стандартных условиях, используя термодинамические величины (табл. 13). Сделайте вывод на основании расчета $\Delta_r G_{298}^0$ реакции.

9. Определите тепловой эффект реакции $\text{CH}_{4(\text{г})} + 2\text{O}_{2(\text{г})} = \text{CO}_{2(\text{г})} + 2\text{H}_2\text{O}_{(\text{ж})}$, пользуясь стандартными энтальпиями образования веществ (табл. 11). Запишите термохимическое уравнение. Сделайте вывод: экзо- или эндотермической является данная реакция?

10. Определите, можно ли получить медь при стандартных условиях по реакции $\text{CuO}_{(\text{т})} + \text{C}_{(\text{т})} = \text{Cu}_{(\text{т})} + \text{CO}_{(\text{г})}$? Сделайте вывод на основании расчета $\Delta_r G_{298}^0$ реакции, используя термодинамические величины (табл. 13).

11. Определите тепловой эффект реакции $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}_{(\text{г})} + 3\text{O}_{2(\text{г})} = 2\text{CO}_{2(\text{г})} + 3\text{H}_2\text{O}_{(\text{ж})}$, пользуясь стандартными энтальпиями образования веществ (табл. 11). Запишите термохимическое уравнение. Сделайте вывод: экзо- или эндотермической является данная реакция?

12. Определите, можно ли получить медь при стандартных условиях по реакции $\text{CuO}_{(\text{т})} + \text{H}_{2(\text{г})} = \text{Cu}_{(\text{т})} + \text{H}_2\text{O}_{(\text{ж})}$? Сделайте вывод на основании расчета $\Delta_r G_{298}^0$ реакции, используя термодинамические величины (табл. 13).

13. Будет ли протекать при стандартных условиях реакция $\text{WO}_{3(\text{к})} + 3\text{CO}_{(\text{г})} = \text{W}_{(\text{к})} + 3\text{CO}_{2(\text{г})}$? Сделайте вывод на основании расчета $\Delta_r G_{298}^0$ реакции, используя термодинамические величины из табл. 13.

14. Рассчитайте тепловой эффект реакции $\text{C}_2\text{H}_{4(\text{г})} + \text{H}_2\text{O}_{(\text{н})} = \text{C}_2\text{H}_5\text{OH}_{(\text{г})}$, пользуясь необходимыми термодинамическими величинами (табл. 11). Запишите данное термохимическое уравнение. Сделайте вывод: экзо- или эндотермической является данная реакция?

15. Железо под воздействием внешней среды (H_2O , O_2) ржавеет, т. е. подвергается коррозии. Определите, какое состояние для железа (Fe^0 или Fe^{+3}) является термодинамически более устойчивым. Сделайте вывод на основании расчета $\Delta_r G_{298}^0$ реакции: $4\text{Fe}_{(\text{к})} + 3\text{O}_{2(\text{г})} + 6\text{H}_2\text{O}_{(\text{н})} = 4\text{Fe}(\text{OH})_{3(\text{к})}$, используя термодинамические величины (табл. 13).

Тестовые задания для контроля знаний по теме

«Энергетика химических процессов»

1. Внутренняя энергия системы складывается:
 - 1) из кинетической энергии всех частиц;
 - 2) кинетической и потенциальной энергий всех частиц, составляющих данную систему;
 - 3) кинетической и потенциальной энергий системы как единого целого.
2. Энтальпия представляет собой:
 - 1) сумму кинетических энергий всех частиц, составляющих систему;
 - 2) сумму кинетической и потенциальной энергий всех частиц, составляющих систему;
 - 3) полную энергию системы.

3. Теплота (Q) в реакции $2\text{H}_{2(\text{г})} + \text{O}_{2(\text{г})} = 2\text{H}_2\text{O}_{(\text{ж})}$; $\Delta_r H^0 = -571,66 \text{ кДж}$:
- 1) поглощается;
 - 2) не изменяется;
 - 3) выделяется.
4. Изменение энтальпии ($\Delta_r H^0$) реакции горения угля $\text{C}_{(\text{т})} + \text{O}_{2(\text{г})} = \text{CO}_{2(\text{г})} + Q$:
- 1) $\Delta_r H^0 = 0$;
 - 2) $\Delta_r H^0 < 0$;
 - 3) $\Delta_r H^0 > 0$.
5. Энтропия в результате реакции $2\text{CO}_{(\text{г})} + \text{O}_{2(\text{г})} = 2\text{CO}_{2(\text{г})}$:
- 1) уменьшается;
 - 2) не изменяется;
 - 3) увеличивается.
6. Энтропия увеличивается при фазовом переходе:
- 1) $\text{H}_2\text{O}_{(\text{ж})} \rightarrow \text{H}_2\text{O}_{(\text{г})}$;
 - 2) $\text{H}_2\text{O}_{(\text{н})} \rightarrow \text{H}_2\text{O}_{(\text{ж})}$;
 - 3) $\text{H}_2\text{O}_{(\text{г})} \rightarrow \text{H}_2\text{O}_{(\text{н})}$.
7. Критерием направленности процессов в условиях закрытых систем (P и $T - \text{const}$) является изменение:
- 1) энтальпии ($\Delta_r H^0$);
 - 2) энтропии ($\Delta_r S^0$);
 - 3) свободной энергии Гиббса ($\Delta_r G^0$).
8. Реакция возможна (н. у.), если:
- 1) $\Delta_r H^0 < 0$; $\Delta_r S^0 > 0$;
 - 2) $\Delta_r H^0 < 0$; $\Delta_r S^0 < 0$;
 - 3) $\Delta_r H^0 > 0$; $\Delta_r S^0 > 0$.
9. Легче получить железо из его оксидов методом:
- 1) карботермии ($\Delta_r G^0 = -31,4 \text{ кДж}$);
 - 2) восстановления водородом ($\Delta_r G^0 = +54,47 \text{ кДж}$);
 - 3) металлотермии (алюмотермия) ($\Delta_r G^0 = -841,7 \text{ кДж}$).

2.2. Лабораторная работа № 2

Способы выражения состава растворов. Гидролиз солей

Цели работы:

1. Освоить теоретические основы процесса гидролиза.
2. Приобрести навыки определения реакции среды (рН) с использованием универсальной индикаторной бумаги и с помощью рН-метра.

Теоретическая часть

Способы выражения состава растворов

Раствором называется гомогенная система, состоящая из двух или более компонентов, относительные количества которых могут изменяться в широких пределах. Всякий раствор состоит из растворенного вещества и растворителя, т. е. среды, в которой эти вещества распределены в виде молекул или ионов.

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

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

$$\omega = \frac{m_{\text{в-ва}}}{m_{\text{р-ра}}}.$$

Массовая доля может быть выражена в процентах:

$$\omega = \frac{m_{\text{в-ва}}}{m_{\text{р-ра}}} \cdot 100 \, \%.$$

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

$$\chi = \frac{n_{\text{в-ва}}}{\sum n_i}; \quad \sum n_i = n_1 + n_2 + n_3 + \mathbf{K} + n_n,$$

где n_i – количество вещества i -компонента.

Для двухкомпонентного раствора

$$\chi = \frac{n_{\text{в-ва}}}{n_{\text{в-ва}} + n_{\text{р-ля}}},$$

где $n_{\text{р-ля}}$ – число молей растворителя.

Молярная доля может быть выражена в процентах:

$$\chi = \frac{n_{\text{в-ва}}}{\sum n_i} \cdot 100 \, \%.$$

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

$$C = \frac{n_{\text{в-ва}}}{V_{\text{р-ра}}} = \frac{m_{\text{в-ва}}}{M_{\text{в-ва}} \cdot V_{\text{р-ра}}}.$$

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

4. *Молярная концентрация эквивалента $C_{\text{э}}$ вещества* равна отношению количества эквивалентов $n_{\text{э}}$ вещества к объему раствора $V_{\text{р-ра}}$:

$$C_{\text{э}} = \frac{n_{\text{э}}}{V_{\text{р-ра}}} = \frac{m_{\text{в-ва}}}{M_{\text{э(в-ва)}} \cdot V_{\text{р-ра}}}.$$

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

5. *Моляльная концентрация C_m вещества* равна отношению количества вещества $n_{\text{в-ва}}$ к массе растворителя $m_{\text{р-ля}}$:

$$C_m = \frac{n_{\text{в-ва}}}{m_{\text{р-ля}}} = \frac{m_{\text{в-ва}}}{M_{\text{в-ва}} \cdot m_{\text{р-ля}}}.$$

Масса растворителя $m_{\text{р-ля}}$ выражается в кг, поэтому единица измерения моляльной концентрации вещества – моль/кг.

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

$$C_9(X_1) V_1 = C_9(X_2) V_2.$$

Гидролиз солей

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

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



По величине электропроводности чистой воды вычислены концентрации ионов водорода и гидроксид-ионов в воде. При 298 К их равновесные молярные концентрации равны и составляют $[\text{H}^+] = [\text{OH}^-] = 10^{-7}$ моль/дм³. Для воды и разбавленных водных растворов при постоянной температуре произведение молярных концентраций ионов водорода и гидроксид-ионов есть величина постоянная, которая называется *ионным произведением воды* ($K_{\text{В}}$):

$$K_{\text{В}} = [\text{H}^+] \cdot [\text{OH}^-] = 10^{-14} \text{ (моль/дм}^3\text{)}^2.$$

Растворы, в которых концентрации ионов водорода и гидроксид-ионов равны ($[\text{H}^+] = [\text{OH}^-] = 10^{-7}$ моль/дм³), называются *нейтральными*. *Кислые* растворы имеют концентрацию ионов водорода больше, чем гидроксид-ионов ($[\text{H}^+] > 10^{-7}$ моль/дм³). В *щелочных* растворах больше концентрация гидроксид-ионов ($[\text{OH}^-] > 10^{-7}$ моль/дм³). Кислотность или щелочность разбавленных водных растворов выражают величиной рН (водородный показатель): $\text{pH} = -\lg[\text{H}^+]$.

Следовательно:

- в нейтральной среде $\text{pH} = 7$;
- в кислой среде $\text{pH} < 7$;
- в щелочной среде $\text{pH} > 7$.

Любую соль можно представить как продукт взаимодействия кислоты и основания. В зависимости от силы этих исходных веществ выделяют четыре основных случая гидролиза солей:

1. Гидролиз соли, образованной сильной кислотой и сильным основанием.

2. Гидролиз соли, образованной сильной кислотой и слабым основанием.

3. Гидролиз соли, образованной слабой кислотой и сильным основанием.

4. Гидролиз соли, образованной слабой кислотой и слабым основанием.

Соли, образованные сильным основанием и сильной кислотой, гидролизу не подвергаются. Например, хлорид натрия NaCl – соль, образованная сильным основанием NaOH и сильной кислотой HCl. Равновесие диссоциации воды не нарушается, и среда таких солей остается нейтральной (pH = 7).

Гидролиз остальных солей идет в основном по I ступени, т. е. с одной молекулой воды.

Гидролиз соли, образованной сильной кислотой и слабым основанием. Например, гидролизу подвергается сульфат меди (II) CuSO₄ – соль образована сильной кислотой H₂SO₄ и слабым двух-кислотным основанием Cu(OH)₂. Диссоциация молекулы электролита на ионы протекает по уравнению

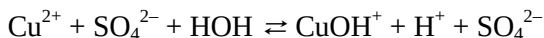


Уравнение гидролиза *по катиону* (I ступень, если слабое основание двух- и более кислотное) запишется в виде:

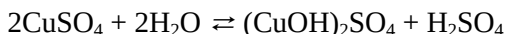
а) сокращенного ионно-молекулярного:



б) полного ионно-молекулярного уравнения:

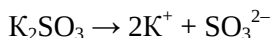


в) полного молекулярного уравнения:



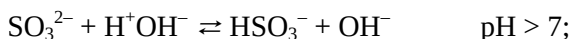
В результате гидролиза по катиону образуется средняя или основная соль. Гидролиз по катиону приводит к связыванию гидроксид-ионов воды и накоплению ионов водорода, образуя кислую среду (pH < 7).

Гидролиз соли, образованной слабой кислотой и сильным основанием. Например, сульфит калия K_2SO_3 – соль образована сильным основанием KOH и слабой двухосновной кислотой H_2SO_3 . Диссоциация молекулы электролита на ионы протекает по уравнению

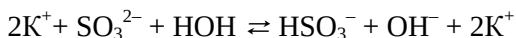


Уравнение гидролиза *по аниону* (I степень, если слабая кислота двух- и более основная) запишется в виде:

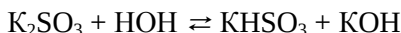
а) сокращенного ионно-молекулярного:



б) полного ионно-молекулярного:



в) полного молекулярного:



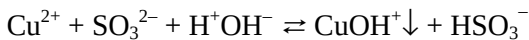
В результате гидролиза по аниону образуется средняя или кислая соль. Гидролиз по аниону приводит к связыванию ионов водорода воды и накоплению гидроксид-ионов, создавая щелочную среду ($pH > 7$).

Гидролиз соли, образованной слабой кислотой и слабым основанием, протекает полностью, т. е. по всем ступеням. Например, сульфит меди (II) $CuSO_3$: соль образована слабым двухкислотным основанием $Cu(OH)_2$ и слабой двухосновной кислотой H_2SO_3 . Диссоциация молекулы электролита на ионы протекает по уравнению



Уравнение гидролиза по аниону и по катиону запишем в виде:

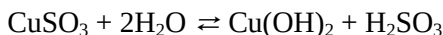
а) полного ионно-молекулярного уравнения по I ступени:



и по II ступени:



б) суммарного молекулярного уравнения:



Для определения pH среды необходимо сравнение величин констант диссоциации кислоты и основания:

$$K_{д2}(\text{H}_2\text{SO}_3) = 6 \cdot 10^{-8} < K_{д2}(\text{Cu}(\text{OH})_2) = 3,4 \cdot 10^{-7}.$$

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

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

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

Типовые задачи и их решения

1. Определите массу карбоната натрия Na_2CO_3 , содержащуюся в 200 см^3 раствора с молярной концентрацией эквивалента $C_3(\text{Na}_2\text{CO}_3)$, равной $0,2 \text{ моль/дм}^3$.

Дано:

$$\begin{aligned} V_{\text{р-ра}} &= 200 \text{ см}^3, \\ C_3(\text{Na}_2\text{CO}_3) &= \\ &= 0,2 \text{ моль/дм}^3 \\ \hline m(\text{Na}_2\text{CO}_3) &= ? \end{aligned}$$

Решение

Молярная концентрация эквивалента Na_2CO_3 в растворе равна:

$$C_3(\text{Na}_2\text{CO}_3) = \frac{m(\text{Na}_2\text{CO}_3)}{M_3(\text{Na}_2\text{CO}_3) \cdot V_{\text{р-ра}}}.$$

Откуда

$$m(\text{Na}_2\text{CO}_3) = C_3(\text{Na}_2\text{CO}_3) M_3(\text{Na}_2\text{CO}_3) V_{\text{р-ра}}.$$

$$M_3(\text{Na}_2\text{CO}_3) = \frac{M(\text{Na}_2\text{CO}_3)}{B \cdot n} = \frac{106}{1 \cdot 2} = 53 \text{ г/моль},$$

где $M(\text{Na}_2\text{CO}_3)$ – молярная масса Na_2CO_3 , равная 106 г/моль ;

B – валентность натрия ($B = 1$);

n – число атомов натрия в молекуле соли ($n = 2$).

Подставляем значения:

$$m(\text{Na}_2\text{CO}_3) = 0,2 \cdot 53 \cdot 200 \cdot 10^{-3} = 2,12 \text{ г},$$

где 10^{-3} – коэффициент перевода см^3 в дм^3 .

Ответ: $m(\text{Na}_2\text{CO}_3) = 2,12 \text{ г}.$

2. Определите молярную долю χ хлорида натрия в водном растворе с массовой долей $\omega(\text{NaCl})$, равной 20 %.

Дано:

$$\omega(\text{NaCl}) = 20 \%$$

$$\chi(\text{NaCl}) = ?$$

Решение

Молярную долю растворенного вещества в растворе определяем по формуле

$$\chi = \frac{n_{\text{в-ва}}}{\sum n_i} \cdot 100 \%$$

Молярную долю NaCl в растворе определяем по формуле

$$\chi(\text{NaCl}) = \frac{n(\text{NaCl})}{n(\text{NaCl}) + n(\text{H}_2\text{O})} 100 \%,$$

где $n(\text{NaCl})$ – количество растворенного вещества, моль;

$n(\text{H}_2\text{O})$ – количество растворителя, моль.

$$n(\text{NaCl}) = \frac{m(\text{NaCl})}{M(\text{NaCl})}; \quad n(\text{H}_2\text{O}) = \frac{m(\text{H}_2\text{O})}{M(\text{H}_2\text{O})}.$$

$$M(\text{NaCl}) = 23 + 35,5 = 58,5 \text{ г/моль};$$

$$M(\text{H}_2\text{O}) = 1 \cdot 2 + 16 = 18 \text{ г/моль}.$$

Массы NaCl и H_2O определяем из формулы массовой доли. Согласно условию задачи, имеется раствор с $\omega(\text{NaCl}) = 20 \%$, т. е. в 100 г водного раствора содержится 20 г NaCl . Следовательно, $m(\text{H}_2\text{O}) = 100 - 20 = 80 \text{ г}.$

Тогда

$$n(\text{H}_2\text{O}) = 80 / 18 = 4,44 \text{ моль};$$

$$n(\text{NaCl}) = 20 / 58,5 = 0,34 \text{ моль}.$$

Откуда

$$\chi(\text{NaCl}) = \frac{n(\text{NaCl})}{n(\text{NaCl}) + n(\text{H}_2\text{O})} \cdot 100\% = \frac{0,34}{0,34 + 4,44} \cdot 100\% = 7,1\%.$$

Ответ: $\chi = 7,1\%$.

3. Определите: а) молярную концентрацию C ; б) молярную концентрацию эквивалента C_3 ; в) моляльность C_m ортофосфорной кислоты в 1 дм³ раствора с массовой долей $\omega(\text{H}_3\text{PO}_4) = 6\%$ и плотностью $\rho_{\text{р-ра}} = 1,03 \text{ г/см}^3$.

Дано:

$$V_{\text{р-ра}} = 1 \text{ дм}^3$$

$$\omega(\text{H}_3\text{PO}_4) = 6\%$$

$$\rho_{\text{р-ра}} = 1,03 \text{ г/см}^3$$

$$\text{а) } C(\text{H}_3\text{PO}_4) - ?;$$

$$\text{б) } C_3(\text{H}_3\text{PO}_4) - ?$$

$$\text{в) } C_m(\text{H}_3\text{PO}_4) - ?$$

Решение

а) Молярную концентрацию вещества определяем по формуле

$$C = \frac{n_{\text{в-ва}}}{V_{\text{р-ра}}} = \frac{m_{\text{в-ва}}}{M_{\text{в-ва}} \cdot V_{\text{р-ра}}}$$

Рассчитываем массу раствора H_3PO_4 :

$$m_{\text{р-ра}} = V_{\text{р-ра}} \cdot \rho_{\text{р-ра}} = 1000 \cdot 1,03 = 1030 \text{ г.}$$

Из формулы

$$\omega(\text{H}_3\text{PO}_4) = \frac{m(\text{H}_3\text{PO}_4)}{m_{\text{р-ра}}} \cdot 100\%$$

$$\text{находим } m(\text{H}_3\text{PO}_4) = 1030 \cdot 6/100 = 61,8 \text{ г.}$$

Следовательно,

$$n(\text{H}_3\text{PO}_4) = m(\text{H}_3\text{PO}_4) / M(\text{H}_3\text{PO}_4) = 61,8 / 98 = 0,63 \text{ моль,}$$

$$\text{где } M(\text{H}_3\text{PO}_4) = 1 \cdot 3 + 31 + 16 \cdot 4 = 98 \text{ г/моль.}$$

$$\text{Тогда } C(\text{H}_3\text{PO}_4) = n(\text{H}_3\text{PO}_4) / V_{\text{р-ра}} = 0,63 / 1 = 0,63 \text{ моль/дм}^3.$$

б) Молярную концентрацию эквивалента H_3PO_4 определяем по формуле

$$C_3(\text{H}_3\text{PO}_4) = \frac{m(\text{H}_3\text{PO}_4)}{M_3(\text{H}_3\text{PO}_4) \cdot V_{\text{р-ра}}},$$

$$\text{где } M_3(\text{H}_3\text{PO}_4) = M(\text{H}_3\text{PO}_4) / 3 = 98 / 3 = 32,67 \text{ г/моль.}$$

$$C_3(\text{H}_3\text{PO}_4) = 61,8 / (32,67 \cdot 1) = 1,89 \text{ моль/дм}^3.$$

в) Моляльную концентрацию вещества в растворе определяем по формуле

$$C_m = \frac{n_{\text{в-ва}}}{m_{\text{р-ля}}} = \frac{m_{\text{в-ва}}}{M_{\text{в-ва}} \cdot m_{\text{р-ля}}}.$$

$$C_m(\text{H}_3\text{PO}_4) = \frac{m(\text{H}_3\text{PO}_4) \cdot 1000}{M(\text{H}_3\text{PO}_4) \cdot m(\text{H}_2\text{O})}.$$

По условию задачи имеется раствор H_3PO_4 с $\omega = 6\%$, следовательно, 6 г H_3PO_4 растворены в 94 г H_2O (100 – 6).

Подставляем значения:

$$C_m(\text{H}_3\text{PO}_4) = 6 \cdot 1000 / (98 \cdot 94) = 0,65 \text{ моль/кг}.$$

Ответ: а) $C(\text{H}_3\text{PO}_4) = 0,63 \text{ моль/дм}^3$;

б) $C_3(\text{H}_3\text{PO}_4) = 1,89 \text{ моль/дм}^3$;

в) $C_m(\text{H}_3\text{PO}_4) = 0,65 \text{ моль/кг}.$

Экспериментальная часть

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

Выполнение опыта

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

Наблюдения и выводы

1. Результаты исследований занести в табл. 14.

Таблица 14

Показания исследуемых растворов

Раствор соли	Молярная концентрация, моль/дм ³	Цвет универсальной индикаторной бумаги	Величина pH	Концентрация, моль/дм ³	
				[H ⁺]	[OH ⁻]
AlCl ₃	0,1				
Na ₂ CO ₃	0,1				

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

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

Опыт 2. Определить реакцию среды (рН) в растворах солей: NH_4NO_3 , Na_3PO_4 , KCl , являющихся удобрениями, с помощью рН-метра.

Выполнение опыта

В стакан емкостью 50 см^3 налить 40 см^3 $0,1 \text{ М}$ раствора нитрата аммония NH_4NO_3 . Перед определением рН электроды промыть несколько раз дистиллированной водой.

Изучить схему установки (рис. 28) для потенциометрического измерения рН растворов и выполнить измерение рН раствора.

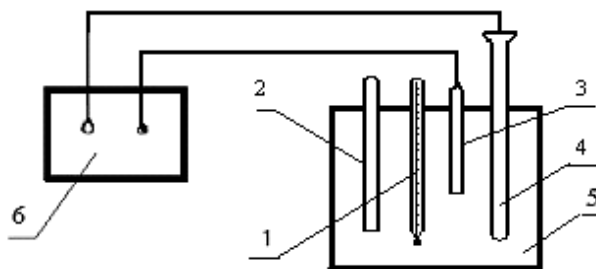


Рис. 28. Схема установки для потенциометрического определения рН растворов:
1 – термометр; 2 – палочка для перемешивания раствора; 3 – стеклянный электрод;
4 – хлорсеребряный электрод; 5 – стакан с раствором соли; 6 – рН-метр

Определить таким же способом рН $0,1 \text{ М}$ растворов фосфата натрия Na_3PO_4 и хлорида калия KCl .

Наблюдения и выводы

1. Записать результаты значений рН для исследуемых растворов и сделать вывод о характере реакции среды в растворах данных солей.
2. Написать ионно-молекулярные и молекулярные уравнения реакции гидролиза данных солей по I ступени. Назвать полученные при гидролизе вещества.
3. Какую из данных солей можно вносить для нейтрализации кислой почвы?

Контрольные задачи по теме

«Способы выражения состава растворов»

1. Определите массу нитрата алюминия, содержащуюся в 400 см^3 раствора с молярной концентрацией эквивалента $C_3(\text{Al}(\text{NO}_3)_3)$, равной $0,2 \text{ моль/дм}^3$.

2. Определите массу хлорида кальция, необходимую для приготовления 500 см^3 раствора с массовой долей $\omega(\text{CaCl}_2)$, равной 25 % (плотность $\rho_{\text{р-ра}}$ составляет $1,23 \text{ г/см}^3$).

3. Определите молярную концентрацию $C(\text{Na}_2\text{SO}_4)$, если в 600 см^3 раствора содержится 60 г сульфата натрия.

4. Определите молярную концентрацию $C(\text{NaOH})$, если в 200 см^3 раствора содержится 8 г гидроксида натрия.

5. Определите молярную долю хлорида натрия, если массовая доля растворенного вещества $\omega(\text{NaCl})$ в водном растворе составляет 40 %.

6. Определите моляльность C_m этиленгликоля, если в 800 г раствора содержится 200 см^3 $\text{C}_2\text{H}_4(\text{OH})_2$. Плотность этиленгликоля равна $1,2 \text{ г/см}^3$.

7. Определите массу гидрокарбоната натрия NaHCO_3 , необходимого для приготовления 500 см^3 раствора с массовой долей $\omega(\text{NaHCO}_3)$, равной 36 %, и плотностью $\rho_{\text{р-ра}}$, равной $1,15 \text{ г/см}^3$.

8. Определите массу сульфата железа (II), необходимого для приготовления 700 см^3 раствора с молярной концентрацией эквивалента $C_e(\text{FeSO}_4)$, равной $0,1 \text{ моль/дм}^3$.

9. Определите молярную концентрацию эквивалента C_e карбоната натрия, если в 800 см^3 раствора содержится 26,5 г Na_2CO_3 .

10. Моляльность C_m нитрата калия в растворе равна $0,5 \text{ моль/кг}$. Определите массу KNO_3 , если раствор содержит 200 см^3 воды.

11. Определите массу нитрата натрия, необходимого для приготовления 1 дм^3 раствора с массовой долей $\omega(\text{NaNO}_3)$, равной 35 % (плотность $\rho_{\text{р-ра}}$ равна $1,27 \text{ г/см}^3$).

12. Определите массу азотной кислоты, содержащейся в 1 дм^3 раствора с массовой долей $\omega(\text{HNO}_3)$, равной 30 %. Плотность $\rho_{\text{р-ра}}$ равна $1,18 \text{ г/см}^3$.

13. Определите моляльность C_m нитрата аммония, если в 500 г раствора содержится 160 г NH_4NO_3 .

14. Найдите массу этанола, содержащегося в 1 дм^3 раствора с массовой долей $\omega(\text{C}_2\text{H}_5\text{OH})$, равной 40 %. Плотность $\rho_{\text{р-ра}}$ равна $0,94 \text{ г/см}^3$.

15. Определите молярную долю уксусной кислоты в водном растворе с массовой долей $\omega(\text{CH}_3\text{COOH})$, равной 60 %.

**Тестовые задания для контроля знаний
по теме «Гидролиз солей»**

1. pH почвы при внесении удобрения NH_4NO_3 (аммиачная селитра) станет:

- 1) меньше 7 (кислая среда);
- 2) равен 7 (нейтральная среда);
- 3) больше 7 (щелочная среда).

2. pH раствора, имеющего $[\text{H}^+] = 10^{-3}$ моль/дм³, равен:

- 1) 10;
- 2) 3;
- 3) -3.

3. Гидролиз соли K_3PO_4 происходит:

- 1) по катиону;
- 2) аниону;
- 3) катиону и аниону.

4. Изменение температуры кристаллизации растворителя характеризует константа:

- 1) криоскопическая;
- 2) эбулиоскопическая;
- 3) равновесия.

5. Изменение температуры кипения раствора прямо пропорционально концентрации:

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

6. Одномолярный водный раствор неэлектролита закипает при значениях температуры (°C):

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

7. Молярная концентрация эквивалента ($C_{\text{э}}$, моль/дм³) серной кислоты, в 1 дм³ которого содержится 98 г H_2SO_4 , равна:

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

8. Сколько граммов NaOH содержит 1 дм³ одномолярного раствора ($C = 1$ моль/дм³) гидроксида натрия:

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

9. При диссоциации соли K₂SO₄ образуется ионов:

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

10. Сильным электролитом является:

- 1) H₂CO₃;
- 2) HNO₂;
- 3) HNO₃.

11. Второй закон Рауля для растворов электролитов:

- 1) $P_{\text{осм}} = C \cdot R \cdot T$;
- 2) $\Delta T_{\text{кр}} = i \cdot K_T \cdot C_m$;
- 3) $\Delta T_{\text{кип}} = \varepsilon_T \cdot C_m$.

2.3. Лабораторная работа № 3

Окислительно-восстановительные реакции.

Гальванические элементы

Цели работы:

1. Приобрести навыки составления уравнений окислительно-восстановительных реакций (ОВР), используя метод электронного баланса.
2. Сформировать четкое представление об устройстве и принципе работы гальванического элемента (ГЭ).

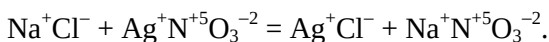
Теоретическая часть

Окислительно-восстановительные реакции

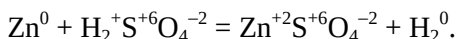
Окислительно-восстановительными реакциями (ОВР) называют процессы, которые сопровождаются изменением степеней окисления атомов или ионов. *Степень окисления* – условный заряд атома в соединении, вычисленный из предположения, что все связи в соединении носят только ионный характер. Иными словами, степень окисления – это условный заряд, который приобрел бы атом элемента, если предположить, что он принял или отдал то или иное число электронов. Изменение степени окисления происходит вследствие перехода электронов от одних атомов или ионов к другим как результат образования новых химических связей.

При классификации химических реакций различают два типа химических реакций.

Одни протекают без изменения степени окисления атомов элементов, например:



Другие реакции сопровождаются изменением степени окисления атомов элементов, например:



Есть элементы, имеющие постоянную степень окисления:

- 1) металлы I А группы (щелочные) +1;
- 2) металлы II А группы (щелочно-земельные) +2;

- 3) элементы III A группы +3;
- 4) водород +1 (в гидридах металлов –1: Na^+H^-);
- 5) фтор –1 (H^+F^-) и элементы VII A группы в бескислородных кислотах и их солях –1 (H^+Br^- , $\text{Al}^{+3}\text{Cl}^-$);
- 6) кислород –2 в большинстве соединений (в пероксидах –1: H_2^+O_2^- ; в оксиде фтора +2: $\text{F}_2^-\text{O}^{+2}$);
- 7) простые вещества 0 (H_2^0 , O_2^0 , Fe^0 , ...).

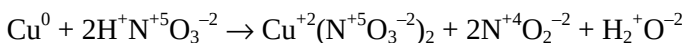
Степени окисления остальных элементов в соединениях рассчитываются на основании условия электронейтральности молекул. Например, рассчитать степени окисления элементов в составе серной кислоты H_2SO_4 . Расставляем над элементами известные степени окисления, степень окисления неизвестного обозначаем через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

Окислитель – вещество, атомы которого присоединяют электроны, *восстановитель* – вещество, атомы которого отдают электроны. *Окисление* – процесс отдачи электронов. *Восстановление* – процесс присоединения электронов.

Для определения коэффициентов в схеме ОВР существуют несколько способов, одним из которых является метод электронного баланса. Сущность данного метода в следующем: *общее количество электронов, отданных восстановителем, должно быть равно общему количеству электронов, присоединенных окислителем.*

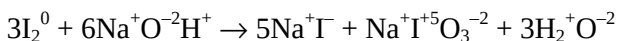
Различают следующие типы ОВР: межмолекулярные, внутримолекулярные, самоокисления-самовосстановления (диспропорционирования).

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



Внутримолекулярными ОВР называются реакции, в которых и окислитель, и восстановитель, являясь различными элементами, входят в состав одной молекулы: $2\text{K}^+\text{Cl}^{+5}\text{O}_3^{-2} \rightarrow 3\text{O}_2^0 + 2\text{K}^+\text{Cl}^-$

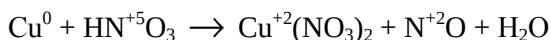
Реакции *самоокисления-самовосстановления (диспропорционирования)* – реакции, в которых и окислитель, и восстановитель являются атомами одного и того же элемента в одной и той же молекуле:



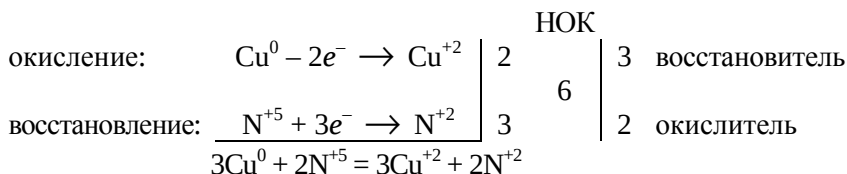
Процесс окисления-восстановления – единый взаимосвязанный процесс, поскольку теряемые восстановителем электроны присоединяются окислителем. Поэтому для определения коэффициентов в схемах ОВР надо установить такое соотношение между числом молекул окислителя и восстановителя, при котором количество электронов, теряемых восстановителем, равно количеству электронов, принимаемых окислителем. Для установления такого соотношения и составления уравнений ОВР используют методы электронных и ионно-электронных уравнений (ионно-электронных полуреакций).

Рассмотрим правила составления уравнений по первому методу.

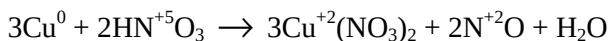
1. В схеме ОВР указываем атомы элементов, изменяющие степени окисления (подчеркнутые атомы):



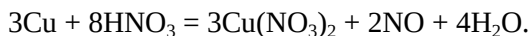
2. Составляем электронные уравнения с участием окислителя и восстановителя. Найдя наименьшее общее кратное (НОК) между количеством отданных и принятых электронов (2 и 3), определяем, что молекул восстановителя должно быть 3, а молекул окислителя – 2, т. е. находим соответствующие коэффициенты в схеме реакции перед восстановителем, окислителем и продуктами окисления и восстановления:



3. Переносим найденные коэффициенты в схему ОВР как коэффициенты перед восстановителем и окислителем и продуктами восстановления и окисления:



4. Находим остальные коэффициенты методом подбора, подсчитывая число атомов: а) металлов; б) неметаллов; в) водорода и (или) кислорода в левой и правой частях схемы, и получаем конечное уравнение ОВР:



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

Экспериментальная часть

Опыт 1. Окислительные свойства перманганата калия KMnO_4 .

Перманганат калия KMnO_4 (ион $(\text{MnO}_4)^-$) является сильным окислителем, и, окисляя другие вещества, он восстанавливается (табл. 15):

Таблица 15

Изменение степеней окисления иона Mn^{+7} в различных средах

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

Выполнение опыта

В три пробирки налить по $3-4 \text{ см}^3$ 0,5 н. раствора перманганата калия KMnO_4 . В одну пробирку добавить $2-3 \text{ см}^3$ 2 н. раствора серной кислоты H_2SO_4 , во вторую – такое же количество 2 н. раствора гидроксида калия KOH , в третью – столько же воды. Затем в каждую пробирку добавить несколько кристалликов сульфита натрия Na_2SO_3 .

Наблюдения и выводы

1. Через несколько секунд отметить изменения, произошедшие в каждой пробирке.

2. Написать схемы ОВР, используя данные табл. 15.

3. Для каждой реакции составить электронные уравнения (метод электронного баланса) и расставить коэффициенты в схемах ОВР.

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

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

Ряд химических веществ, в зависимости от того, с чем они реагируют, проявляют окислительные или восстановительные свойства. Таким веществом является азотистая кислота HNO_2 и ее соли, например, нитрит натрия NaNO_2 .

Выполнение опыта

В первую пробирку влить 10–20 капель 0,1 н. раствора нитрита натрия NaNO_2 , подкислить его 2 н. раствором серной кислоты – H_2SO_4 (2 или 3 капли) и добавить 5 или 6 капель 0,1 н. раствора иодида калия – KI . Во вторую пробирку влить 5 или 6 капель перманганата калия KMnO_4 , подкислить его 2 н. раствором серной кислоты (2 или 3 капли) и добавить 10–20 капель 0,1 н. раствора нитрита натрия.

Наблюдения и выводы

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

1. Написать схему ОВР в молекулярной форме, учитывая, что восстановление нитрита натрия происходит до NO .

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

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

Во второй пробирке наблюдать обесцвечивание перманганата калия.

1. Написать схему ОВР в молекулярной форме.

2. Составить электронные уравнения (метод электронного баланса).

3. Расставить коэффициенты в схеме реакции.

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

5. Объясните, почему нитрит натрия способен быть окислителем и восстановителем.

Опыт 3. Окислительные свойства бихромата калия.

Бихромат калия $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ является сильным окислителем. В соединении с серной кислотой он носит название хромовой смеси.

В кислой среде бихромат калия восстанавливается до катионов Cr^{+3} .

Выполнение опыта

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

Наблюдения и выводы

Наблюдать изменение окраски раствора.

1. Написать схему реакции в молекулярном виде.
2. Составить электронные уравнения (метод электронного баланса).
3. Расставить коэффициенты в схеме ОВР.
4. Указать окислитель и восстановитель, процесс окисления и восстановления.

Теория гальванических элементов

Гальванический элемент (ГЭ) – это устройство, в котором энергия окислительно-восстановительной реакции преобразуется в электрическую энергию. ГЭ является невозобновляемым источником электрического тока, образующимся при погружении двух металлов в электролиты. Примером ГЭ может служить медно-цинковый гальванический элемент, состоящий из цинкового и медного электродов, погруженных в растворы сульфатов соответствующих металлов с концентрациями 1 моль/дм³ (рис. 29).

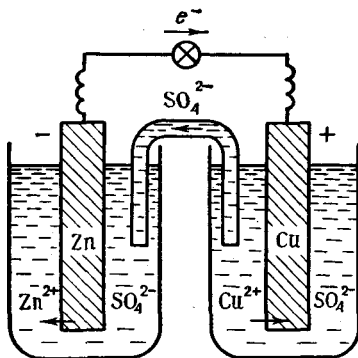


Рис. 29. Схема медно-цинкового гальванического элемента

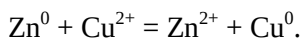
Цинковая пластинка (более активный металл) заряжается отрицательно, а медная – положительно. Если их соединить металлическим проводником (проводником первого рода), по нему пойдет электрический ток (направленный поток электронов) от цинка к меди. Это – внешняя цепь.

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

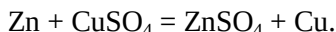
Рассмотрим электрохимические процессы, протекающие во внутренней цепи:



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



или суммарной токообразующей реакции в молекулярном виде:



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

Сульфат-анионы проникают через U-образную трубку в цинковый полуэлемент и связывают избыток катионов цинка. Процессы во внутренней цепи возобновляются.

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

Существует условное сокращенное обозначение ГЭ (электрохимическая схема ГЭ), в которой обозначаются электролиты, а также

катод и анод внешней цепи. Для рассматриваемого медно-цинкового ГЭ электрохимическая схема имеет следующий вид:



ЭДС ($\Delta\phi^0$) любого гальванического элемента – это разность стандартных электродных потенциалов катода и анода в разомкнутом ГЭ:

$$\Delta\phi^0 = \phi_{\text{катода}}^0 - \phi_{\text{анода}}^0.$$

Величина ЭДС всегда положительна. Так, ЭДС медно-цинкового ГЭ, в котором металлы погружены в растворы их солей с концентрациями $C = 1$ моль/дм³, равна разности стандартных электродных потенциалов меди и цинка:

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

Существует связь между ЭДС ГЭ ($\Delta\phi^0$) и стандартным изменением свободной энергии Гиббса ($\Delta_r G^0$):

$$\Delta_r G_{298}^0 = -n \cdot F \cdot \Delta\phi^0,$$

где n – число электронов, принимающих участие в окислительно-восстановительном процессе (наименьшее общее кратное – НОК);

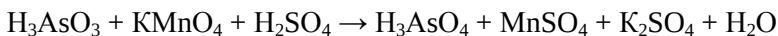
F – постоянная Фарадея, равная 96 500 А·с/моль;

$\Delta\phi^0$ – ЭДС ГЭ, В.

Величина $\Delta_r G_{298}^0$ указывает на направление ОВР в ГЭ. Она может протекать самопроизвольно в выбранном направлении, если $\Delta_r G_{298}^0 < 0$.

Типовые задачи и их решения

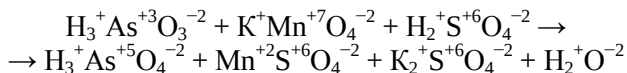
1. Используя метод электронного баланса, расставьте коэффициенты в схеме ОВР:



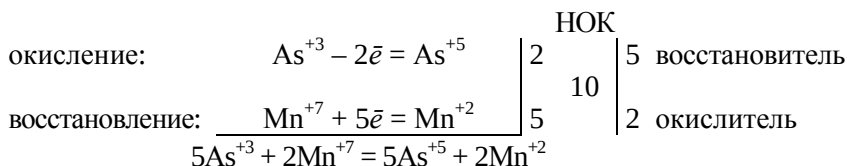
Запишите процессы окисления и восстановления. Определите окислитель и восстановитель.

Решение

Расставим степени окисления над всеми элементами в схеме ОВР:



Из схемы следует, что степень окисления мышьяка до реакции была +3, а после реакции стала +5; степень окисления марганца изменилась от +7 до +2. Отражаем эти изменения степеней окисления в электронных уравнениях:



Общее число электронов, отданных восстановителем, должно быть равно общему числу электронов, принятых окислителем (электронный баланс). Найдя НОК между числом отданных и принятых электронов (2 и 5), определяем, что молекул восстановителя должно быть 5, а молекул окислителя – 2, т. е. находим соответствующие коэффициенты в схеме реакции перед восстановителем, окислителем и продуктами окисления и восстановления. Затем уравниваем количество атомов других металлов, неметаллов и водорода (или кислорода).

В итоге, уравнение будет иметь вид:



2. Используя метод электронного баланса, расставьте коэффициенты в схеме ОВР:



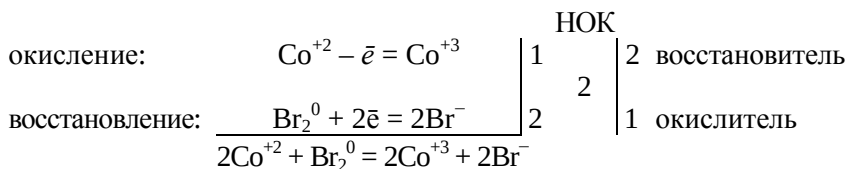
Укажите окислитель и восстановитель.

Решение

Расставляем степени окисления над элементами в схеме ОВР:



Составляем электронные уравнения:



Расставим коэффициенты, и тогда уравнение будет иметь вид:



3. Составьте электрохимическую схему ГЭ, состоящего из пластинок магния и никеля, опущенных в растворы своих солей при стандартных условиях. Напишите электрохимические уравнения процессов, происходящих на электродах во внутренней цепи, и суммарной токообразующей реакции. Вычислите: а) значение ЭДС ГЭ, используя величины стандартных электродных потенциалов (табл. 10); б) изменение энергии Гиббса химической реакции $\Delta_r G_{298}^0$; в) константу равновесия K_C токообразующей реакции. Сделайте вывод о направлении протекания реакции.

Решение

а) По данным табл. 10 находим значения стандартных электродных потенциалов металлов: $\varphi_{\text{Mg}^{2+}/\text{Mg}}^0 = -2,36 \text{ В}$; $\varphi_{\text{Ni}^{2+}/\text{Ni}}^0 = -0,25 \text{ В}$. Значение стандартного электродного потенциала магния меньше, чем никеля. Следовательно, магний легче отдает свои электроны, т. е. он является более активным металлом и в гальваническом элементе выступает во внутренней цепи в качестве анода.

Схема гальванического элемента будет иметь вид (в ионной форме):



Электрохимические уравнения (уравнения полуреакций) процессов, протекающих на электродах (во внутренней цепи):



Уравнение суммарной токообразующей реакции, протекающей во внутренней цепи ГЭ, в ионной форме имеет вид: $\text{Mg}^0 + \text{Ni}^{2+} = \text{Mg}^{2+} + \text{Ni}^0$.

В молекулярной форме: $\text{Mg} + \text{NiSO}_4 = \text{MgSO}_4 + \text{Ni}$.

При работе гальванического элемента электроны от магниевых электрода перемещаются по внешней цепи к никелевому электроду. В растворе (во внутренней цепи) наблюдается движение анионов SO_4^{2-} в обратном направлении (от никелевого к магниевому электроду).

ЭДС ГЭ определяется по разности значений стандартных электродных потенциалов: $\Delta\varphi^0 = \varphi_{\text{катода}}^0 - \varphi_{\text{анода}}^0$.

Подставляем значения и вычисляем ЭДС ГЭ при стандартных условиях:

$$\Delta\phi^0 = (-0,25) - (-2,36) = 2,11 \text{ В.}$$

б) Рассчитаем стандартное изменение энергии Гиббса $\Delta_r G_{298}^0$ реакции по формуле

$$\Delta_r G_{298}^0 = -n \cdot F \cdot \Delta\phi^0,$$

где n – число отданных или принятых электронов;

F – постоянная Фарадея, равная 96 500 А·с/моль.

Подставляем значения:

$$\Delta_r G_{298}^0 = -2 \cdot 96\,500 \cdot 2,11 = -407\,230 \text{ Дж} = -407,23 \text{ кДж.}$$

Отрицательное значение $\Delta_r G_{298}^0$ свидетельствует о возможности протекания суммарной токообразующей реакции в ГЭ слева направо.

в) Вычислим константу равновесия K_C токообразующей реакции, используя формулу:

$$\Delta_r G_{298}^0 = -R \cdot T \cdot \ln K_C = -R \cdot T \cdot 2,303 \cdot \lg K_C = -5,71 \cdot \lg K_C.$$

Откуда $\lg K_C = -\Delta_r G_{298}^0 / 5,71 = -(-407,23) / 5,71 = 71$, тогда $K_C = 10^{71}$.

Поскольку константа равновесия показывает, во сколько раз скорость прямой реакции превышает скорость обратной реакции, то равновесие в токообразующей реакции сильно смещено вправо.

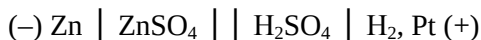
Ответ: $\Delta\phi^0 = 2,11 \text{ В}$; $\Delta_r G_{298}^0 = -407,23 \text{ кДж}$; $K_C = 10^{71}$.

4. Вычислите ЭДС ГЭ, состоящего из цинкового электрода, погруженного в водный раствор ZnSO_4 с молярной концентрацией, равной $0,01 \text{ моль/дм}^3$, и водородного электрода, опущенного в раствор H_2SO_4 с $\text{pH} = 3$. Составьте схему ГЭ и напишите электрохимические уравнения процессов, происходящих на электродах во внутренней цепи.

Решение

По данным табл. 10 находим значения стандартных электродных потенциалов водорода и цинка: $\phi_{2\text{H}^+/\text{H}_2}^0 = 0 \text{ В}$; $\phi_{\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}}^0 = -0,76 \text{ В}$. Цинк имеет меньшее значение стандартного электродного потенциала, следовательно, он будет во внутренней цепи анодом.

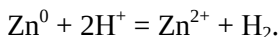
Схема гальванического элемента:



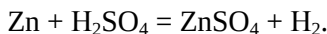
Электрохимические уравнения электродных процессов (внутренняя цепь):



Уравнение суммарной токообразующей реакции в ионной форме:



Уравнение суммарной токообразующей реакции в молекулярной форме:



Определяем равновесные электродные потенциалы, используя формулу Нернста:

$$\varphi = \varphi^0 + \frac{0,059}{n} \lg [\text{Me}^{n+}].$$

Поскольку стандартный электродный потенциал водородного электрода равен нулю, то формула Нернста для равновесного потенциала на водородном электроде принимает вид:

$$\varphi_{2\text{H}^+/\text{H}_2} = 0,059 \cdot \lg [\text{H}^+] = -0,059 \cdot \text{pH} = -0,059 \cdot 3 = -0,18 \text{ В}.$$

Равновесный потенциал для цинкового электрода:

$$\varphi_{\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}} = \varphi_{\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}}^0 + (0,059 / 2) \lg 10^{-2} = -0,76 - 0,059 = -0,82 \text{ В}.$$

Тогда ЭДС ГЭ будет равно:

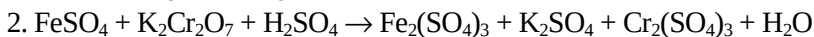
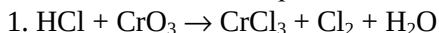
$$\Delta\varphi = \varphi_{2\text{H}^+/\text{H}_2} - \varphi_{\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}} = -0,18 - (-0,82) = 0,64 \text{ В}.$$

Ответ: $\Delta\varphi = 0,64 \text{ В}$.

Контрольные задачи по теме

«Окислительно-восстановительные реакции»

Используя метод электронного баланса, расставьте коэффициенты в схеме ОВР. Определите окислитель и восстановитель:



3. $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 + \text{KI} + \text{HCl} \rightarrow \text{I}_2 + \text{CrCl}_3 + \text{KCl} + \text{H}_2\text{O}$
4. $\text{Cu} + \text{HNO}_3 (\text{разб}) \rightarrow \text{Cu}(\text{NO}_3)_2 + \text{N}_2\text{O} + \text{H}_2\text{O}$
5. $\text{H}_2\text{S} + \text{KMnO}_4 + \text{HCl} \rightarrow \text{S} + \text{MnCl}_2 + \text{KCl} + \text{H}_2\text{O}$
6. $\text{KBr} + \text{FeCl}_3 \rightarrow \text{Br}_2 + \text{FeCl}_2 + \text{KCl}$
7. $\text{Zn} + \text{H}_2\text{SO}_4 (\text{конц}) \rightarrow \text{ZnSO}_4 + \text{S} + \text{H}_2\text{O}$
8. $\text{SO}_2 + \text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 + \text{H}_2\text{SO}_4 (\text{конц}) \rightarrow \text{K}_2\text{SO}_4 + \text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3 + \text{H}_2\text{O}$
9. $\text{Pb} + \text{HNO}_3 (\text{конц}) \rightarrow \text{Pb}(\text{NO}_3)_2 + \text{NO}_2 + \text{H}_2\text{O}$
10. $\text{Mg} + \text{H}_2\text{SO}_4 (\text{конц}) \rightarrow \text{MgSO}_4 + \text{H}_2\text{S} + \text{H}_2\text{O}$
11. $\text{S} + \text{HNO}_3 (\text{конц}) \rightarrow \text{H}_2\text{SO}_4 + \text{NO}_2 + \text{H}_2\text{O}$
12. $\text{P} + \text{H}_2\text{SO}_4 (\text{конц}) \rightarrow \text{H}_3\text{PO}_4 + \text{SO}_2 + \text{H}_2\text{O}$
13. $\text{KCrO}_2 + \text{Br}_2 + \text{KOH} \rightarrow \text{KBr} + \text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 + \text{H}_2\text{O}$
14. $\text{H}_2\text{S} + \text{KMnO}_4 + \text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow \text{S} + \text{MnSO}_4 + \text{K}_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{O}$
15. $\text{NaNO}_2 + \text{KMnO}_4 + \text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow \text{NaNO}_3 + \text{MnSO}_4 + \text{K}_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{O}$

Контрольные задачи по теме «Гальванические элементы»

1. Составьте электрохимическую схему ГЭ, в котором никель служил бы анодом во внутренней цепи. Напишите уравнения электрохимических процессов и суммарной токообразующей реакции. Вычислите значение ЭДС ГЭ.

2. Составьте электрохимическую схему ГЭ, состоящего из цинковой пластинки, погруженной в раствор сульфата цинка ZnSO_4 , и стандартного водородного электрода. Напишите уравнения электродных процессов и суммарной токообразующей реакции. Вычислите значение ЭДС ГЭ.

3. Составьте электрохимическую схему ГЭ, в котором олово служило бы катодом во внутренней цепи. Напишите уравнения электродных процессов и суммарной токообразующей реакции. Вычислите значение ЭДС ГЭ.

4. Составьте электрохимическую схему ГЭ, в котором происходит суммарная токообразующая реакция: $\text{Fe} + \text{CuSO}_4 = \text{Cu} + \text{FeSO}_4$. Напишите уравнения электродных процессов. Вычислите значение ЭДС ГЭ.

5. Составьте электрохимическую схему ГЭ, состоящего из хромового и медного электродов. Напишите уравнения электродных процессов при стандартных условиях. Вычислите значение ЭДС ГЭ.

6. Цинковый электрод погружен в раствор с молярной концентрацией сульфата цинка ZnSO_4 , равной $0,0001 \text{ моль/дм}^3$. Вычислите значение равновесного потенциала цинкового электрода.

7. Хромовый электрод погружен в раствор с молярной концентрацией хлорида хрома (III) CrCl_3 , равной $0,001 \text{ моль/дм}^3$. Вычислите значение равновесного потенциала хромового электрода.

8. Водородный электрод погружен в раствор серной кислоты H_2SO_4 , с $\text{pH} = 4$. Вычислите значение равновесного потенциала водородного электрода.

9. Никелевый электрод погружен в раствор с молярной концентрацией сульфата никеля (II) NiSO_4 , равной $0,0001 \text{ моль/дм}^3$. Вычислите значение равновесного потенциала никелевого электрода.

10. Оловянный электрод погружен в раствор с молярной концентрацией хлорида олова (II) SnCl_2 , равной $0,01 \text{ моль/дм}^3$. Вычислите значение равновесного потенциала оловянного электрода.

11. Составьте электрохимическую схему ГЭ, в котором происходит суммарная токообразующая реакция: $\text{Zn} + \text{NiSO}_4 = \text{Ni} + \text{ZnSO}_4$. Напишите уравнения электродных процессов. Вычислите значение ЭДС ГЭ.

12. Составьте электрохимическую схему ГЭ, в котором кадмий служил бы анодом во внутренней цепи. Напишите уравнения электродных процессов. Вычислите значение ЭДС ГЭ.

13. Кадмиевый электрод погружен в раствор с молярной концентрацией сульфата кадмия (II) CdSO_4 , равной $0,001 \text{ моль/дм}^3$. Вычислите значение равновесного потенциала кадмиевого электрода.

14. Составьте электрохимическую схему ГЭ, в котором протекает суммарная токообразующая реакция: $\text{Mg} + \text{CuSO}_4 = \text{MgSO}_4 + \text{Cu}$. Напишите уравнения электродных процессов. Вычислите значение ЭДС ГЭ.

15. Составьте электрохимическую схему ГЭ, в котором медь служила бы анодом во внутренней цепи. Напишите уравнения электродных процессов и суммарной токообразующей реакции. Вычислите значение ЭДС ГЭ.

2.4. Лабораторная работа № 4

Электролиз водных растворов электролитов

Цели работы:

1. Изучить электролиз водных растворов электролитов как пример окислительно-восстановительных реакций.
2. Практически осуществить процесс электролиза водных растворов солей.

Теоретическая часть

Электролизом называется окислительно-восстановительный процесс, протекающий на электродах при прохождении постоянного электрического тока через раствор или расплав электролита.

Устройство, в котором реализуется процесс электролиза, называется электролизером (рис. 30). В электролизере тот электрод, который подключен к отрицательному полюсу источника тока, является катодом, и на нем происходит процесс восстановления (присоединение электронов). Электрод, подключенный к положительному полюсу, является анодом, и на нем происходит процесс окисления (отдача электронов).

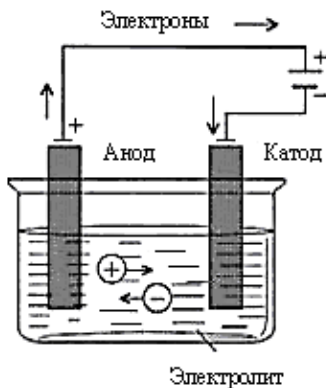


Рис. 30. Схема электролизера

Под воздействием внешнего электрического поля ионы движутся: катионы в сторону катода, анионы в сторону анода. Таким образом, когда анион достигает анода, то он подвергается окислению. Следо-

вательно, некоторое количество электронов проходит по внешней цепи. Анион превращается в нейтральную частицу – атом или молекулу. Катион подвергается восстановлению на катоде и также выделяется на катоде в виде нейтральной частицы.

Минимальный потенциал, при котором процесс электролиза становится возможным, называется *потенциалом (напряжением) разложения* U_p . Его находят вычитанием равновесного электродного потенциала катода из соответствующего значения равновесного электродного потенциала анода:

$$U_p = \varphi_A - \varphi_K.$$

Эта разность потенциалов, или ЭДС внутреннего гальванического элемента, возникающего в результате выделения на электродах продуктов электролиза, имеет направление, противоположное внешней ЭДС источника тока. Поэтому электролиз возможен при условии компенсации внутренней ЭДС внешним напряжением. Эта разность называется *перенапряжением* η . Таким образом, перенапряжение η – это дополнительное напряжение, которое необходимо, чтобы электролиз протекал с достаточной скоростью. Перенапряжение на катоде обозначают η_K , перенапряжение на аноде – η_A .

Перенапряжение зависит от материала электрода, природы выделяемого вещества, плотности тока (силы тока, приходящейся на единицу поверхности электродов) и других факторов. Перенапряжение выделения твердых веществ относительно невелико и составляет 0,05–0,15 В. Перенапряжение выделения газов на электродах значительно выше и может составлять: для водорода $\eta = 0,2\text{--}1,4$ В; для кислорода $\eta = 0,7\text{--}1,4$ В.

Потенциал выделения вещества на электроде φ_i равен сумме окислительно-восстановительного потенциала электродного процесса φ и перенапряжения выделения вещества на электроде η_i : $\varphi_i = \varphi \pm \eta_i$.

Значение катодной деполаризации отрицательно, анодной – положительно, т. е. η_K – величина отрицательная, η_A – положительная. Из уравнения следует, что чем меньше потенциал выделения вещества на аноде φ_A и больше потенциал выделения вещества на катоде φ_K , тем при более низком напряжении начинает протекать процесс электролиза.

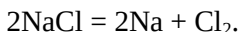
Реальный электродный потенциал выделения водорода на катоде с учетом перенапряжения составляет $-(1,2\text{--}1,4)$ В, поэтому из водных растворов электролитов могут восстанавливаться только катионы

тех металлов, для которых $\varphi_K > -(1,2-1,4)$ В. Более активные металлы, имеющие меньшее значение электродного потенциала, путем электролиза могут быть получены только из расплавов их солей.

Электролиз расплавов электролитов. Этот процесс позволяет получать активные металлы высокой степени чистоты (калий, литий, натрий, кальций, магний, алюминий и др.). Например, при электролизе расплава NaCl на электродах протекают процессы:



Общее уравнение запишется в виде

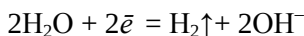


Электролиз водных растворов электролитов на инертных электродах (графитовый, платиновый). Он протекает по следующим правилам.

Правила катодного восстановления катионов металлов сводятся к тому, что в соответствии с особенностями разряда катионов ряд напряжений металлов можно разбить на три зоны.

1 зона: Li, K, Ba, Ca, Na, Mg, Al, Ti.

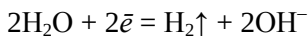
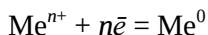
Катионы металлов 1 зоны в водных растворах не восстанавливаются. В этом случае катодный процесс описывает процесс восстановления водорода из молекул воды и имеет вид:



Накопление гидроксид-ионов приводит к образованию щелочной среды ($pH > 7$) в прикатодном пространстве.

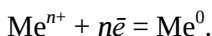
2 зона: Mn, Cr, Zn, Fe, Cd, Co, Ni, Sn, Pb, H₂.

Катионы металлов 2 зоны из водных растворов восстанавливаются одновременно с водородом из молекул воды:



3 зона: Bi, Cu, Hg, Ag, Pt, Au.

Катионы металлов 3 зоны восстанавливаются на катоде из водных растворов по уравнению:

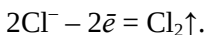


Из растворов, содержащих смесь катионов, происходит последовательное выделение металлов в порядке уменьшения величины их электродных потенциалов.

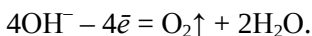
Правила анодного окисления анионов основаны на том, что чем меньше алгебраическая величина окислительно-восстановительного потенциала аниона, тем меньше напряжение разложения электролита, тем при более низком напряжении начинается окисление аниона.

Участие анионов в процессе окисления определяется их природой:

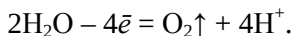
1. Если в растворе присутствуют анионы бескислородных кислот, такие как Cl^- , Br^- , I^- , S^{2-} и т. д. (кроме F^-), то они подвергаются окислению до образования простых веществ, например:



2. Если присутствуют гидроксид-ионы (щелочная среда, $\text{pH} > 7$), то анодный процесс имеет вид:



3. В присутствии анионов кислородсодержащих кислот, таких как SO_4^{2-} , NO_3^- , CO_3^{2-} , PO_4^{3-} и т. д., имеющих более высокий окислительно-восстановительный потенциал, чем потенциал выделения кислорода, анодный процесс связан только с окислением молекул воды по уравнению:



Накопление ионов водорода обуславливает кислый характер среды в прианодном пространстве ($\text{pH} < 7$), что приводит к образованию кислот.

Если в растворе присутствует смесь различных по природе анионов, то они окисляются в порядке возрастания величин их окислительно-восстановительных потенциалов:

- сначала окисляются анионы бескислородных кислот;
- затем окисляются гидроксид-ионы OH^- ;
- анионы кислородсодержащих кислот и ионы F^- остаются в растворе без изменений (не окисляются).

Электролиз водных растворов электролитов с растворимым анодом. Если анод изготовлен из металла, ионы которого могут образовывать с электролитами растворимую соль, то при электролизе раствора электролита будет происходить окисление самого

металла анода, так как электродный потенциал большинства металлов много меньше, чем окислительно-восстановительный потенциал аниона электролита, находящегося в растворе, и молекул воды. В этом случае имеет место процесс электролиза с растворимым металлическим анодом.

В случае активного (растворимого) анода число конкурирующих окислительных процессов возрастает до трех: электрохимическое окисление воды с выделением кислорода, окисление аниона и электрохимическое окисление металла анода (анодное растворение). Из этих возможных процессов будет идти тот, который энергетически наиболее выгоден. Если металл анода расположен в ряду стандартных потенциалов раньше обеих других электрохимических систем, то будет наблюдаться анодное растворение металла.

Рассмотрим электролиз водного раствора сульфата никеля с никелевым анодом. Стандартный электродный потенциал никеля $\varphi_{\text{Ni}^{2+}/\text{Ni}}^0 = -0,25 \text{ В}$ несколько больше, чем $\varphi_{4\text{H}^+ / 2\text{H}_2\text{O}}^0 = -0,41 \text{ В}$, поэтому при электролизе на катоде в основном происходит восстановление ионов никеля. На аноде происходит противоположный процесс – окисление никеля, так как его потенциал намного меньше потенциала окисления воды и потенциала окисления сульфат-иона SO_4^{2-} . Таким образом, в данном случае электролиз сводится к растворению металла анода и выделению его на катоде.

Схема электролиза раствора сульфата никеля с никелевым (активным) анодом:



Применение электролиза. Электролиз с растворимым анодом применяется для получения гальванических покрытий, очистки металлов от примесей (рафинирование), электрохимической обработки (ЭХО) металлов и сплавов.

Гальваническим способом можно получить покрытия всеми металлами и сплавами, которые могут выделяться на катоде. Толщина покрытий в зависимости от их назначения составляет 1–100 мкм. Нанесение гальванических покрытий проводится в электролизере, называемом гальванической ванной. Катодом служит изделие, на которое наносится покрытие. В состав растворов для получения гальванических покрытий, кроме соли металла, осаждаемого на катоде,

вводят добавки, увеличивающие электрическую проводимость раствора, активирующие анодный процесс, а также обеспечивающие постоянное значение pH раствора (буферные добавки).

Электрохимическая обработка (ЭХО) – это анодная обработка изделий для придания им требуемой формы. Используется ЭХО для обработки лопаток турбин, штампов и пресс-форм, твердых и тугоплавких металлов и сплавов, получения и обработки отверстий и полостей, для фрезерования, точения и шлифования различных изделий, заточки инструмента. Этот способ обработки имеет важные достоинства, так как позволяет обрабатывать детали сложной конфигурации и металлы (сплавы), которые механически не могут быть обработаны. Кроме того, инструмент (катод) при этом не изнашивается, а обработка не влечет изменения структуры металла.

Законы электролиза. С количественной стороны процесс электролиза в 30-х гг. XIX в. впервые был изучен М. Фарадеем, установившим следующие законы электролиза.

Первый закон Фарадея. Масса образующегося при электролизе вещества пропорциональна количеству прошедшего через раствор электричества:

$$m = k \cdot Q = k \cdot I \cdot \tau.$$

Первый закон Фарадея описывается следующим выражением:

$$m = \frac{M \cdot I \cdot \tau}{Z \cdot F},$$

где m – масса вещества, г;

M – молярная масса вещества, г/моль;

I – сила тока при электролизе, А;

τ – время протекания электролиза, с;

Z – число эквивалентности;

F – постоянная Фарадея, равная количеству электричества, обуславливающего электрохимическое превращение одной молярной массы эквивалентов вещества ($F = 96\,500$ А·с/моль, или $F = 26,8$ А·ч/моль).

Для газов первый закон Фарадея имеет вид:

$$V = \frac{V_0 \cdot I \cdot \tau}{F},$$

где V – объем выделившегося газа, см³ или дм³;

V_0 – молярный объем эквивалента газа, см³/моль или дм³/моль.

Для двухатомных газов, атомы которых одновалентны (H_2 , Cl_2 , Br_2), молярный объем эквивалента равен:

$$V_3 = V_m / (2 \cdot 1) = 22\,400 / 2 = 11\,200 \text{ см}^3/\text{моль}, \text{ или } 11,2 \text{ дм}^3/\text{моль}.$$

Для кислорода O_2 (молекула двухатомная, и валентность кислорода равна двум):

$$V_3 = V_m / (2 \cdot 2) = 22\,400 / 4 = 5600 \text{ см}^3/\text{моль}, \text{ или } 5,6 \text{ дм}^3/\text{моль}.$$

Второй закон Фарадея. При пропускании одинакового количества электричества через растворы разных электролитов массы выделившихся на электродах веществ прямо пропорциональны их химическим эквивалентам:

$$\frac{m_1}{m_2} = \frac{M_{э1}}{M_{э2}} \quad \text{при } Q = I \cdot \tau = \text{const.}$$

Формула Фарадея, обобщающая эти два закона, может быть записана следующим образом:

$$m = \frac{M_{э} \cdot I \cdot t}{F},$$

где $M_{э}$ — химический эквивалент вещества, образовавшегося на электроде.

Выход по току. Количество вещества, выделившегося при электролизе, всегда меньше теоретического. Это отклонение характеризуется выходом по току (ВТ) — отношением массы вещества, практически выделившегося на катоде или аноде $m_{\text{практ}}$, к теоретически возможной $m_{\text{теор}}$, рассчитанной по закону Фарадея:

$$\text{ВТ} = \frac{m_{\text{практ}}}{m_{\text{теор}}} \cdot 100 \, \%.$$

Типовые задачи и их решения

1. Составьте схемы электролиза водных растворов солей (инертные электроды): а) LiCl ; б) AgNO_3 . Какие вещества выделяются на электродах? Какой объем кислорода и какая масса серебра выделяется из раствора AgNO_3 , если из раствора LiCl выделилось 420 см^3 хлора (н. у.)? Количество электричества, прошедшее через растворы, одинаково.

Дано:

$$V(\text{Cl}_2) = 420 \text{ см}^3$$

$$V(\text{O}_2) - ?$$

$$m(\text{Ag}) - ?$$

Решение

а) Схема электролиза водного раствора LiCl на инертных электродах.

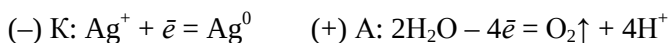
В водном растворе имеются ионы:



На катоде выделяется водород, на аноде выделяется хлор.

б) Схема электролиза водного раствора AgNO_3 на инертных электродах.

В водном растворе имеются ионы: $\text{AgNO}_3 \rightarrow \text{Ag}^+ + \text{NO}_3^-$.



На катоде выделяется серебро, на аноде выделяется кислород.

По второму закону электролиза:

$$\frac{V(\text{Cl}_2)}{V_3(\text{Cl}_2)} = \frac{V(\text{O}_2)}{V_3(\text{O}_2)},$$

где $V_3(\text{Cl}_2)$ – молярный объем эквивалента хлора, равный $11\,200 \text{ см}^3/\text{моль}$;

$V_3(\text{O}_2)$ – молярный объем эквивалента кислорода, равный $5600 \text{ см}^3/\text{моль}$.

Следовательно, объем выделившегося кислорода

$$V(\text{O}_2) = \frac{V(\text{Cl}_2)V_3(\text{O}_2)}{V_3(\text{Cl}_2)} = \frac{420 \cdot 5600}{11\,200} = 210 \text{ см}^3.$$

По закону электролиза:

$$\frac{m(\text{Ag})}{M_3(\text{Ag})} = \frac{V(\text{O}_2)}{V_3(\text{O}_2)},$$

где $M_3(\text{Ag}) = M / n = 108 / 1 = 108 \text{ г/моль}$, n – валентность серебра ($B = 1$).

Следовательно,

$$m(\text{Ag}) = \frac{V(\text{O}_2) \cdot M_s(\text{Ag})}{V_s(\text{O}_2)} = \frac{210 \cdot 108}{5600} = 4,05 \text{ г.}$$

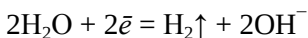
Ответ: а) $V(\text{O}_2) = 210 \text{ см}^3$; б) $m(\text{Ag}) = 4,05 \text{ г.}$

2. Составьте схемы электролиза водного раствора соли ZnCl_2 , если: а) электроды инертные, б) анод цинковый. Какие вещества выделяются на электродах?

Решение

а) Схема электролиза водного раствора ZnCl_2 на инертных электродах.

В водном растворе имеются ионы: $\text{ZnCl}_2 \rightarrow \text{Zn}^{2+} + 2\text{Cl}^-$



На катоде выделяются цинк и водород. На аноде выделяется хлор.

б) Схема электролиза водного раствора ZnCl_2 с растворимым цинковым анодом:



На катоде выделяются цинк и водород. На аноде растворяется цинк.

Экспериментальная часть

Опыт 1. Электролиз водного раствора йодида калия KI на инертных электродах.

Выполнение работы

Электролиз проводят на установке, схематически представленной на рис. 31. U-образную трубку – электролизер 1 заполнить (на 2 см ниже края) 0,1 М раствором йодида калия KI , добавить 3 или 4 капли раствора-индикатора фенолфталеина в прикатодное пространство. Электроды 2, 3 – графитовые. Включить источник тока и установить силу тока, равную одному из следующих значений: 0,3; 0,4; 0,5 А. Электролиз проводить в течение 10–15 минут.

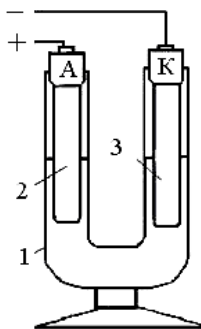


Рис. 31. Схема установки для электролиза водных растворов

По окончании электролиза, когда появилась окраска в приэлектродных пространствах, отключить электрический ток внешнего источника.

Наблюдения и выводы

1. Отметить и объяснить изменение окраски раствора в прикатодном и прианодном пространствах.
2. Написать схему электролиза на инертных электродах. Отметить реакцию среды (рН) в прикатодном пространстве.

Опыт 2. Электролиз водного раствора сульфата натрия Na_2SO_4 на инертных электродах.

Выполнение опыта

Заполнить электролизер 0,5 М раствором сульфата натрия Na_2SO_4 . В прикатодное пространство добавить 3 или 4 капли индикатора фенолфталеина, в прианодное – 3 или 4 капли метилоранжа. Electrodes – графитовые.

Наблюдения и выводы

1. Отметить и объяснить появление окраски в прикатодном и прианодном пространствах.
2. Написать схему электролиза на инертных электродах. Какие вещества выделяются на электродах? Как меняется характер среды (рН)?

Опыт 3. Электролиз водного раствора сульфата меди CuSO_4 на инертных электродах.

Выполнение опыта

Заполнить электролизер 0,5 М раствором сульфата меди CuSO_4 . Electrodes – графитовые.

Наблюдения и выводы

Записать схему электролиза на инертных электродах.

Опыт 4. Электролиз водного раствора хлорида олова SnCl_2 на инертных электродах.

Выполнение опыта

Заполнить электролизер 0,5 М раствором хлорида олова SnCl_2 . Электроды – графитовые.

Наблюдения и выводы

Записать схему электролиза на инертных электродах.

Контрольные задачи по теме

«Электролиз водных растворов электролитов»

1. Напишите уравнения электродных процессов электролиза водного раствора хлорида натрия NaCl (графитовые электроды).
2. Напишите уравнения электродных процессов электролиза водного раствора сульфата никеля (II) NiSO_4 (графитовые электроды).
3. Напишите уравнения электродных процессов электролиза водного раствора хлорида никеля (II) NiCl_2 (никелевый анод).
4. Напишите уравнения электродных процессов электролиза водного раствора хлорида магния MgCl_2 (графитовые электроды).
5. Напишите уравнения электродных процессов электролиза водного раствора нитрата кальция $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ (графитовые электроды).
6. Напишите уравнения электродных процессов электролиза водного раствора нитрата меди (II) $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ (графитовые электроды).
7. Напишите уравнения электродных процессов электролиза водного раствора сульфата калия K_2SO_4 (графитовые электроды).
8. Напишите уравнения электродных процессов, происходящих при электролизе водного раствора сульфата цинка ZnSO_4 (цинковый анод).
9. Напишите уравнения электродных процессов электролиза водного раствора нитрата меди (II) $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ (медный анод).
10. Напишите уравнения электродных процессов при электролизе водного раствора хлорида кальция CaCl_2 (графитовые электроды).
11. Напишите уравнения электродных процессов при электролизе водного раствора нитрата кадмия (II) $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2$ (графитовые электроды).
12. Напишите уравнения электродных процессов при электролизе водного раствора нитрата серебра (I) AgNO_3 (серебряный анод).
13. Напишите уравнения электродных процессов при электролизе расплава гидроксида натрия NaOH .

14. Какие вещества выделяются на электродах при электролизе расплава хлорида натрия NaCl ? Напишите уравнения электродных процессов.

15. Какие вещества выделяются на электродах при электролизе водного раствора сульфата олова (II) SnSO_4 (оловянный анод)? Напишите уравнения электродных процессов.

***Тестовые задания для контроля знаний по теме
«Основы электрохимии»***

1. Марганец в молекуле K_2MnO_4 имеет степень окисления:

- 1) +5;
- 2) +6;
- 3) +7.

2. Окислительно-восстановительной реакцией является:

- 1) $2\text{NaOH} + \text{CO}_2 = \text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{H}_2\text{O}$
- 2) $\text{CuCl}_2 + 2\text{NaOH} = \text{Cu}(\text{OH})_2 + 2\text{NaCl}$
- 3) $\text{CuCl}_2 + \text{Zn} = \text{ZnCl}_2 + \text{Cu}$

3. Ион S^{+4} может быть:

- 1) только окислителем;
- 2) только восстановителем;
- 3) и окислителем, и восстановителем.

4. На катоде в цинково-медном гальваническом элементе происходит:

- 1) окисление цинка;
- 2) восстановление катионов меди;
- 3) восстановление катионов цинка.

5. На аноде в железо-никелевом гальваническом элементе происходит:

- 1) окисление железа;
- 2) окисление никеля;
- 3) восстановление катионов железа.

6. Анодом (внутренней цепи) в железо-никелевом гальваническом элементе является:

- 1) железо;
- 2) графит;
- 3) никель.

7. Стандартный водородный электрод изготовлен:

- 1) из золота;
- 2) серебра;
- 3) платины.

8. При контакте железа с хромом в токопроводящей среде коррозии подвергается:

- 1) железо;
- 2) хром;
- 3) коррозии не происходит.

9. На катоде при коррозии никелированного железа в кислой среде происходит процесс:

- 1) $\text{Fe}^{2+} + 2\bar{e} = \text{Fe}^0$
- 2) $\text{Ni}^{2+} + 2\bar{e} = \text{Ni}^0$
- 3) $2\text{H}^+ + 2\bar{e} = \text{H}_2\uparrow$

10. На аноде при коррозии хромированной железной детали в нейтральной среде идет процесс:

- 1) $\text{Fe}^0 - 2\bar{e} = \text{Fe}^{2+}$
- 2) $\text{Cr}^0 - 2\bar{e} = \text{Cr}^{2+}$
- 3) $2\text{H}_2\text{O} - 4\bar{e} = \text{O}_2\uparrow + 4\text{H}^+$

11. На графитовом (инертном) катоде при электролизе водного раствора NaCl происходит процесс:

- 1) $\text{Na}^+ + \bar{e} = \text{Na}^0$
- 2) $2\text{H}_2\text{O} + 2\bar{e} = \text{H}_2\uparrow + 2\text{OH}^-$
- 3) $2\text{Cl}^- - 2\bar{e} = \text{Cl}_2\uparrow$

12. Какой процесс происходит на графитовом (инертном) аноде при электролизе водного раствора CuSO_4 ?

- 1) $2\text{H}_2\text{O} - 4\bar{e} = \text{O}_2\uparrow + 4\text{H}^+$
- 2) $2\text{H}_2\text{O} + 2\bar{e} = \text{H}_2\uparrow + 2\text{OH}^-$
- 3) $\text{Cu}^0 - 2\bar{e} = \text{Cu}^{2+}$

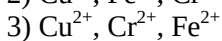
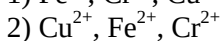
13. Анодом при хромировании железной детали является:

- 1) железо;
- 2) хром;
- 3) графит.

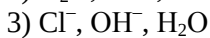
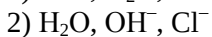
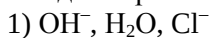
14. Электролитом при хромировании железа является раствор:

- 1) соли железа;
- 2) соли хрома;
- 3) серной кислоты.

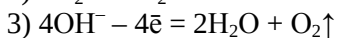
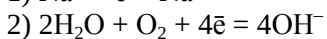
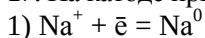
15. Какова последовательность восстановления катионов при электролизе?



16. Какова последовательность окисления анионов при электролизе водного раствора?



17. На катоде при электролизе расплава NaOH происходит процесс:



СПИСОК РЕКОМЕНДУЕМОЙ ЛИТЕРАТУРЫ

Основной

1. Арабей, С. М. Химия : учебно-методический комплекс / С. М. Арабей, И. Б. Бутылина, С. И. Полушкина. – Минск : БГАТУ, 2014. – 340 с.
2. Арабей, С. М. Классификация и номенклатура химических соединений : учебно-методическое пособие / С. М. Арабей, А. А. Нехайчик. – Минск : БГАТУ, 2018. – 56 с.
3. Бутылина, И. Б. Химия. Лабораторный практикум : учебно-методическое пособие / И. Б. Бутылина, А. А. Нехайчик. – Минск : БГАТУ, 2015. – 148 с.
4. Бутылина, И. Б. Химия. Сборник задач : пособие / И. Б. Бутылина, А. А. Нехайчик. – Минск : БГАТУ, 2017. – 191 с.
5. Гельфман, М. И. Химия : учебник для студентов вузов, обучающихся по техническим специальностям и направлениям / М. И. Гельфман, В. П. Юстратов. – 4-е изд., стереотип. – СПб. : Лань, 2016. – 472 с.
6. Глинка, Н. Л. Общая химия : учебник для студентов нехимических специальностей высших учебных заведений / Н. Л. Глинка ; под ред. В. А. Попкова, А. В. Бабкова. – 18-е изд., перераб. и доп. – М. : Юрайт, 2011. – 899 с.
7. Коровин, Н. В. Общая химия : учебник для студентов вузов, обучающихся по техническим направлениям и специальностям / Н. В. Коровин. – 9-е изд., перераб. – М. : Высшая школа, 2007. – 560 с.
8. Химия [Электронный ресурс] : электронный учебно-методический комплекс по учебной дисциплине «Химия» для группы специальностей 74 06 Агроинженерия, специальности 1-36 12 01 Проектирование и производство сельскохозяйственной техники, направлений специальностей 1-53 01 01-09 Автоматизация технологических процессов и производств (сельское хозяйство), 1-54 01 01-06 Метрология, стандартизация и сертификация (аграрно-промышленный комплекс) / Минсельхозпрод РБ, УО «БГАТУ», Факультет инженерно-технологический, Кафедра химии; сост. : И. Б. Бутылина [и др.]. – Электрон. дан. (184 Мб). – Минск : БГАТУ, 2014. – 1 электрон. опт. диск (CD-Rom): цв.

Дополнительный

10. Борзова, Л. Д. Основы общей химии : учебное пособие для студентов вузов / Л. Д. Борзова, Н. Ю. Черникова, В. В. Якушев. – СПб. : Лань, 2014. – 470 с.
11. Шабаров, Ю. С. Органическая химия : учебник / Ю. С. Шабаров. – 5-е изд., стереотип. – СПб. : Лань, 2011. – 848 с.

ДЛЯ ЗАМЕТОК

Учебное издание

ХИМИЯ

Пособие

Составители:

Арабей Сергей Михайлович,
Бутылина Ирина Брониславовна,
Слонская Светлана Викторовна

Ответственный за выпуск *С. М. Арабей*

Редактор *Т. В. Каркоцкая*

Компьютерная верстка *Д. А. Значёнок*

Дизайн обложки *Д. О. Бабаковой*

Подписано в печать 01.10.2019. Формат 60×84¹/₁₆.

Бумага офсетная. Ризография.

Усл. печ. л. 8,60. Уч.-изд. л. 6,73. Тираж 99 экз. Заказ 398.

Издатель и полиграфическое исполнение:

Учреждение образования

«Белорусский государственный аграрный технический университет».

Свидетельство о государственной регистрации издателя, изготовителя,
распространителя печатных изданий

№ 1/359 от 09.06.2014.

№ 2/151 от 11.06.2014.

Пр-т Независимости, 99–2, 220023, Минск.