

Министерство образования и науки Российской Федерации

ТОМСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ
СИСТЕМ УПРАВЛЕНИЯ И РАДИОЭЛЕКТРОНИКИ (ТУСУР)

Е. В. Чикин

ХИМИЯ

Учебное пособие

Томск
«Эль Контент»
2012

УДК 54(075.8)

ББК 24я73

Ч602

Рецензенты:

Чернова Л. А., канд. хим. наук, доцент кафедры радиоэлектронных технологий и экологического мониторинга ТУСУРа;

Юрмазова Т. А., канд. хим. наук, доцент кафедры общей и неорганической химии Института физики высоких технологий Томского политехнического университета.

Чикин Е. В.

Ч602 Химия : учебное пособие / Е. В. Чикин. — Томск: Эль Контент, 2012. — 170 с.

ISBN 978-5-4332-0034-0

Учебное пособие по химии предназначено для студентов очной, заочной и дистанционной форм обучения.

В учебном пособии в краткой форме изложены основные положения общей и неорганической химии в рамках общеобразовательного стандарта для специальностей и направлений ТУСУРа. В пособие включено восемь разделов: основные законы химии и классы неорганических соединений, строение атома, химическая связь, химическая термодинамика, химическая кинетика, фазовые равновесия, растворы, электрохимия. В конце каждого раздела приведены контрольные вопросы для самопроверки усвоенных знаний.

УДК 54(075.8)

ББК 24я73

ISBN 978-5-4332-0034-0

© Чикин Е. В., 2012

© Оформление.

ООО «Эль Контент», 2012

ОГЛАВЛЕНИЕ

Введение	7
1 Основные законы химии. Классы неорганических соединений	9
1.1 Определение предмета химии	9
1.2 Основные законы химии	10
1.3 Основные классы неорганических соединений	15
1.3.1 Простые вещества	15
1.3.2 Бинарные соединения	15
1.3.3 Оксиды	16
1.3.4 Кислоты	18
1.3.5 Гидроксиды (основания)	19
1.3.6 Соли	20
2 Строение атома и периодическая система элементов	22
2.1 Основные сведения о строении атома	22
2.2 Квантово-механическая модель атома	23
2.3 Квантовые числа и атомные орбитали	25
2.4 Строение многоэлектронных атомов	28
2.5 Периодическая система элементов Д. И. Менделеева	32
2.6 Периодическое изменение свойств химических элементов	35
3 Химическая связь. Строение вещества	41
3.1 Основные виды и характеристики химической связи	41
3.1.1 Ковалентная связь	43
3.1.2 Ионная связь	45
3.1.3 Металлическая связь	46
3.2 Метод валентных связей	47
3.3 Донорно-акцепторный механизм образования ковалентной связи	50
3.4 Пространственная структура молекул	50
3.5 Гибридизация атомных орбиталей	52
3.6 Полярные и неполярные молекулы	54
3.7 Метод молекулярных орбиталей	55
3.8 Металлы, полупроводники, диэлектрики в схеме зонной теории	58

4	Химическая термодинамика	63
4.1	Основные понятия и определения термодинамики	63
4.2	Первый закон термодинамики	64
4.3	Термохимические уравнения	65
4.4	Закон Гесса	66
4.5	Зависимость теплового эффекта химической реакции от температуры	67
4.6	Теплоемкость	67
4.7	Правило Дюлонга—Пти	68
4.8	Правило аддитивности Неймана—Коппа	69
4.9	Энтропия	69
4.10	Второй закон термодинамики	71
4.11	Третий закон термодинамики	71
4.12	Энтальпийный и энтропийный факторы химических реакций. Энергия Гиббса и энергия Гельмгольца	71
4.13	Константа равновесия	73
5	Химическая кинетика	75
5.1	Скорость химической реакции	75
5.2	Закон действующих масс	76
5.3	Правило Вант-Гоффа	77
5.4	Уравнение Аррениуса. Энергия активации химической реакции . . .	77
5.5	Зависимость скорости реакции от катализатора. Катализ	79
5.6	Обратимые и необратимые реакции	80
5.7	Принцип Ле Шателье	81
6	Фазовые равновесия	84
6.1	Фаза. Гомогенные и гетерогенные системы	84
6.2	Правило фаз	85
6.3	Однокомпонентная система. Диаграмма состояния воды	85
6.4	Диаграммы состояния двухкомпонентных систем	87
6.4.1	Метод термического анализа	87
6.4.2	Диаграмма плавкости двухкомпонентной механической смеси с простой эвтектикой (эвтектическая диаграмма)	88
6.4.3	Правило рычага	91
6.4.4	Диаграмма плавкости двухкомпонентной системы, образующей устойчивое химическое соединение (дистектическая диаграмма)	93
6.5	Твердые растворы	94
6.5.1	Твердые растворы замещения	94
6.5.2	Твердые растворы внедрения	95
6.5.3	Твердые растворы вычитания	95
6.6	Диаграмма плавкости твердых растворов замещения с неограниченной растворимостью	96
6.7	Диаграмма плавкости твердых растворов замещения с ограниченной растворимостью	98
7	Растворы	100

7.1	Общие понятия о растворах	100
7.2	Основные характеристики жидких растворов	101
7.2.1	Жидкое состояние вещества	101
7.2.2	Ионное произведение воды	103
7.2.3	Водородный показатель pH	104
7.2.4	Процесс растворения	105
7.2.5	Концентрация растворов	105
7.2.6	Растворимость	107
7.2.7	Закон Генри	108
7.2.8	Энергетика растворения	109
7.2.9	Сольваты, гидраты и кристаллогидраты	110
7.2.10	Перенасыщенные растворы	110
7.3	Свойства растворов	111
7.3.1	Осмоз. Осмотическое давление	111
7.3.2	Закон Вант-Гоффа	112
7.3.3	Первый закон Рауля	112
7.3.4	Замерзание и кипение растворов	113
7.4	Растворы электролитов	115
7.4.1	Изотонический коэффициент	115
7.4.2	Теория электролитов Аррениуса	116
7.4.3	Степень диссоциации электролитов	117
7.4.4	Роль растворителя в степени диссоциации	118
7.4.5	Константа диссоциации слабых электролитов	119
7.4.6	Активность электролитов	120
8	Основы электрохимии	123
8.1	Окислительно-восстановительные процессы	123
8.1.1	Степень окисления	123
8.1.2	Составление уравнений окислительно-восстановительных реакций	124
8.1.3	Окислители и восстановители	128
8.2	Гальванический элемент	129
8.2.1	Схемы электрохимических систем	129
8.2.2	Электродные процессы в гальваническом элементе	130
8.2.3	Гальванический элемент Даниэля—Якоби	132
8.2.4	Электродвижущая сила элемента	134
8.2.5	Стандартный водородный электрод	136
8.2.6	Концентрационный гальванический элемент	138
8.3	Электролиз	138
8.3.1	Электролиз в растворе	138
8.3.2	Особенности катодных и анодных процессов при электролизе водных растворов	139
8.3.3	Электролиз в расплаве	141
8.3.4	Напряжение разложения. Поляризация	141
8.3.5	Законы электролиза	144
8.3.6	Выход по току	145
8.4	Коррозия и защита металлов	145

8.4.1	Химическая коррозия	145
8.4.2	Электрохимическая коррозия	147
8.4.3	Устойчивость металлов к коррозии	148
8.4.4	Защита металлов от коррозии	149
Заключение		155
Литература		157
Приложение А Периодическая система элементов Д. И. Менделеева		158
Глоссарий		161

ВВЕДЕНИЕ

Настоящее учебное пособие подготовлено в соответствии с требованиями общеобразовательного стандарта для основных специальностей, по которым ведется обучение студентов в ТУСУРе.

Пособие представляет собой исправленный и дополненный вариант ранее изданного учебника по химии для студентов ТУСУРа (Чикин Е. В. Химия: учебное пособие — Томск, ТУСУР, 2005). В этом ранее изданном учебном пособии наряду с теоретическим материалом содержались методические указания по решению типовых задач по каждому из разделов курса химии. Однако в дальнейшем в связи с потребностью в совершенствовании методического обеспечения и усилении внимания к индивидуальной работе со студентами возникла необходимость разделения этого пособия на две книги. Одна из них — это настоящее учебное пособие, основанное на курсе лекций, которые читались автором студентам ТУСУРа на протяжении последних лет. В него дополнительно введен новый раздел «Растворы» и существенно дополнен раздел «Основы электрохимии». Вторая книга — это сборник задач и упражнений, содержащий около 1000 задач по основным разделам курса химии и методические указания по решению типовых задач. Этот задачник в настоящее время подготовлен к печати и будет издаваться параллельно с данным учебным пособием.

Настоящее учебное пособие состоит из восьми разделов. Его общетеоретическую основу составляют разделы об основных законах химии, классах неорганических соединений, о строении вещества, термодинамике и кинетике химических процессов. На этой базе кратко рассмотрены основные химические системы и процессы, факторы, влияющие на скорость протекания химических реакций, химические и фазовые равновесия в гетерогенных системах, свойства растворов, особенности электрохимических систем и процессов. Основное внимание уделено наиболее общим законам и принципам химии.

Каждый раздел пособия завершается контрольными вопросами для самопроверки усвоенных знаний. Дополнительную, более глубокую информацию по отдельным разделам можно найти в учебных пособиях, указанных в списке литературы.

Учебное пособие рекомендуется студентам очной, заочной и дистанционной форм обучения для подготовки к выполнению индивидуальных заданий, а также в качестве материала для самостоятельного изучения курса химии.

Автор благодарен доценту каф. РЭТЭМ канд. хим. наук Л. А. Черновой за внимательный просмотр рукописи, ценные советы и замечания.

Соглашения, принятые в книге

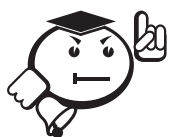
Для улучшения восприятия материала в данной книге используются пиктограммы и специальное выделение важной информации.



.....
 Эта пиктограмма означает определение или новое понятие.



.....
 Эта пиктограмма означает внимание. Здесь выделена важная информация, требующая акцента на ней. Автор здесь может поделиться с читателем опытом, чтобы помочь избежать некоторых ошибок.



.....
 В блоке «На заметку» автор может указать дополнительные сведения или другой взгляд на изучаемый предмет, чтобы помочь читателю лучше понять основные идеи.



.....
 Эта пиктограмма означает закон/правило. Данный блок состоит из *Названия закона* и *Текста закона*.



..... **Пример**

Эта пиктограмма означает пример. В данном блоке автор может привести практический пример для пояснения и разбора основных моментов, отраженных в теоретическом материале.



..... **Контрольные вопросы по главе**

Глава 1

ОСНОВНЫЕ ЗАКОНЫ ХИМИИ. КЛАССЫ НЕОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

1.1 Определение предмета химии

Химия изучает химическую форму движения материи, под которой понимают качественное изменение веществ, т. е. превращение одних веществ в другие. В результате химических процессов возникают новые вещества с новыми химическими и физическими свойствами.



.....
Химия — это наука о веществах и законах их превращений.
.....

Объектом изучения в химии являются химические элементы и их соединения.



.....
Химическим элементом называют совокупность атомов с одинаковым зарядом ядра.
.....

В свою очередь, атом — это наименьшая частица химического элемента, сохраняющая все его химические свойства. Таким образом, каждому химическому элементу соответствует определенный вид атомов.



.....
Молекулой называют наименьшую частицу индивидуального вещества, способную к самостоятельному существованию, обладающую его основными химическими свойствами и состоящую из одинаковых или различных атомов.
.....

Молекулы могут быть одно- и многоатомными. Они являются составными частями вещества. Если молекулы состоят из одинаковых атомов, то вещество называют *простым* или *элементарным*, например Ar, H₂, O₂.

Если молекула вещества состоит из разных атомов, то вещество называют *сложным* (или химическим соединением), например CO₂, H₂O, NH₃, H₂SO₄.

Химические свойства вещества характеризуют его способность участвовать в химических реакциях, т. е. в процессах превращения одних веществ в другие. Для понимания этих свойств необходимо знать и состав, и строение вещества. Поэтому *химия изучает состав, строение, свойства веществ и их превращения*. Единицей измерения количества вещества является *моль*. Моль — количество вещества системы, которое содержит столько определенных структурных элементов (молекул, атомов, ионов, электронов и т. д.), сколько атомов содержится в 12 г изотопа углерода-12.

Массу одного моля вещества называют *молярной массой (M)*. Основной единицей измерения молярной массы является грамм на моль (г/моль). Например, молярная масса аммиака $M(\text{NH}_3) = 17,031$ г/моль.

В одном моле любого вещества содержится одно и то же число частиц. Оно равно $6,02 \cdot 10^{23}$ и называется *постоянной Авогадро*.

1.2 Основные законы химии

Закон эквивалентов (И. Рихтер, 1792–1794)



.....
Эквивалентом вещества называют реальную или условную часть вещества, которая может замещать, присоединять, высвобождать или быть каким-либо другим способом эквивалентна одному молю водорода в кислотно-основных или ионнообменных реакциях.

Эквивалент вещества может быть равен или меньше 1. Например, в соединении HCl эквивалент хлора $\mathcal{E}_{\text{Cl}} = 1$ (моль), в соединении H₂O эквивалент кислорода $\mathcal{E}_{\text{O}} = 1/2$ (моль). Для расчетов часто используется понятие *эквивалентная масса*. Эквивалентной массой называется масса одного эквивалента вещества

$$m_{\mathcal{E}} = M\mathcal{E},$$

где M — молярная масса, \mathcal{E} — эквивалент вещества.

Для простых одноатомных веществ

$$m_{\mathcal{E}} = A_m \cdot \mathcal{E} = \frac{A_m}{n},$$

где A_m — атомная масса вещества, n — валентность вещества.

Например,

$$m_{\mathcal{E}}(\text{Al}) = \frac{27}{3} = 9 \text{ г/моль.}$$

Для простых двух- и более атомных молекул веществ

$$m_{\text{Э}} = \frac{M}{n \cdot k},$$

где M — молярная масса вещества, n — валентность элемента, k — количество атомов элемента в молекуле.

Например, в молекуле O_2

$$m_{\text{Э}(\text{O})} = \frac{32}{2 \cdot 2} = 8 \text{ г/моль.}$$

Для вычисления эквивалентных масс сложных веществ можно использовать следующие формулы:

Эквивалентная масса оксида

$$m_{\text{Э}(\text{окс})} = \frac{M_{(\text{окс})}}{k \cdot n},$$

где $M_{(\text{окс})}$ — молярная масса оксида, k — число атомов элемента, входящего в состав оксида, n — валентность этого элемента.

Например,

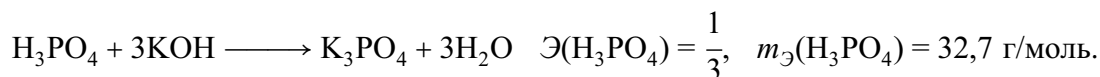
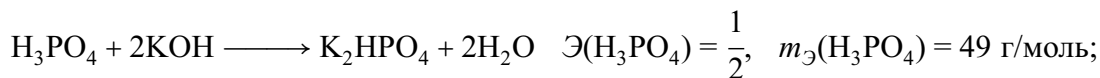
$$m_{\text{Э}(\text{Al}_2\text{O}_3)} = \frac{102}{2 \cdot 3} = 17 \text{ г/моль.}$$

Эквивалентная масса кислоты

$$m_{\text{Э}(\text{кисл})} = \frac{M_{(\text{кисл})}}{k_{\text{H}}},$$

где $M_{(\text{кисл})}$ — молярная масса кислоты, k_{H} — основность кислоты (число замещенных ионов водорода в молекуле многоосновной кислоты).

В зависимости от конкретной реакции эквивалент одной и той же кислоты может приобретать различные значения. Например, в следующих реакциях:

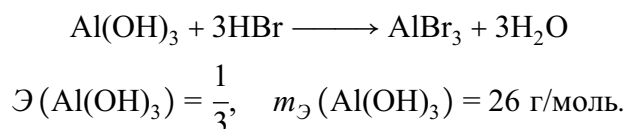
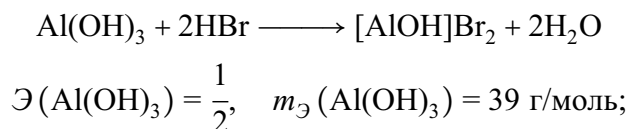
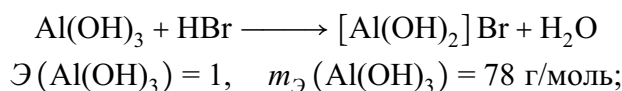


Эквивалентная масса основания

$$m_{\text{Э}(\text{осн})} = \frac{M_{(\text{осн})}}{k_{\text{OH}}},$$

где $M_{(\text{осн})}$ — молярная масса основания, k_{OH} — количество замещенных гидроксильных групп OH^- в молекуле многокислотного основания.

В зависимости от конкретной реакции эквивалент одного и того же основания может приобретать различные значения. Например, в реакциях:



Эквивалентная масса соли

$$m_{\mathcal{E}(\text{соли})} = \frac{M_{(\text{соли})}}{k \cdot n},$$

где $M_{(\text{соли})}$ — молярная масса соли, k — количество атомов металла в молекуле соли, n — валентность металла.

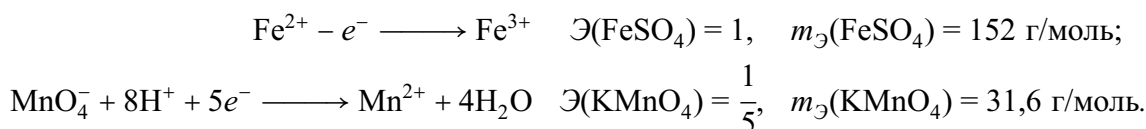
Например,

$$m_{\mathcal{E}(\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3)} = \frac{342}{2 \cdot 3} = 57 \text{ г/моль}.$$

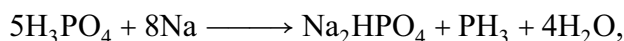
Для веществ (в том числе и солей), участвующих в окислительно-восстановительных реакциях $\mathcal{E}_{(\text{окислителя, восстановителя})} = 1/k_e$, где k_e — число электронов, принятых окислителем (или отданных восстановителем). Например,



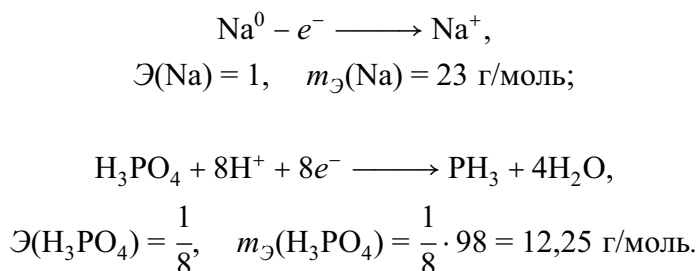
в полуреакциях:



В отличие от молярной массы вещества масса эквивалента вещества зависит от реакции, в которой участвует данное вещество. Например,



в полуреакциях:



Для определения эквивалента (эквивалентной массы) элемента необязательно исходить из его соединения с водородом. Достаточно знать состав соединения

данного элемента с любым другим, эквивалент (эквивалентная масса) которого известен, поскольку вещества реагируют друг с другом по закону эквивалентов.



.....
 Закон эквивалентов: Массы вступающих в реакцию веществ относятся друг к другу как их эквивалентные массы:

$$\frac{m_1}{m_2} = \frac{m_{Э1}}{m_{Э2}}$$

.....
 Таким образом, зная массу одного из вступивших в реакцию веществ, можно определить массу другого прореагировавшего вещества, предварительно рассчитав эквивалентные массы обоих веществ.

Закон постоянства состава химических соединений (Ж. Пруст, К. Бертолле, 1801–1808)



.....
 Согласно этому закону каждое химическое соединение, каким бы способом оно ни было получено, имеет один и тот же постоянный состав.

.....
 Например, вода, полученная в различных химических реакциях, имеет один и тот же состав:



Согласно закону постоянства состава коэффициенты, определяющие количество атомов, входящих в состав молекулы (стехиометрические коэффициенты), всегда постоянны и целочисленны. Этот закон относится только к молекулярным соединениям.

Исследования в области физики твердого тела и теории реальных кристаллов показали, что существуют многие кристаллические соединения с переменным составом. Например, оксид титана в зависимости от давления кислорода может иметь состав от $\text{TiO}_{0,5}$ до $\text{TiO}_{1,35}$. Такие соединения были названы *бертоллидами* в отличие от *дальтонилов*, в которых закон постоянства состава соблюдается. Соединения с нарушенным стехиометрическим составом, как правило, обладают полупроводниковыми свойствами. Например, $\text{Cu}_2\text{O}_{0,9}$ — является полупроводником с *n*-типом проводимости.

Количественный состав и свойства соединений зависят от способа и условий их получения (давление, состав газа, температура).

Закон кратных отношений (Д. Дальтон, 1803)



.....
 В двух соединениях, образованных из одних и тех же элементов, на одно и то же массовое количество одного элемента приходится такие количества другого элемента, которые относятся как небольшие целые числа.

Так, например, в оксидах углерода CO и CO₂ на одну массовую часть углерода приходится разные количества кислорода и отношение между ними равно 1 : 2.

Закон объемных отношений (Ж. Гей-Люссак, 1808)

Если в химических реакциях принимают участие газы, то используется *закон объемных отношений*.



.....
 Объемы вступающих в реакцию газов относятся между собой, а также к объемам газообразных продуктов, как небольшие целые числа.

Например, в реакции $H_2 + Cl_2 = 2HCl$ объемы исходных газов и продукта реакции относятся как 1 : 1 : 2.

Закон Авогадро

Закон объемных отношений нашел объяснение в *законе Авогадро* (1811), ставшем одним из основных законов идеальных газов, имеющем первостепенное значение для химии.



.....
Закон Авогадро: в равных объемах разных газов при одинаковых условиях (давлении, температуре) содержится равное количество молекул.

Из закона Авогадро вытекают два очень важных *следствия*:

- 1) Одинаковое число молекул различных газов при одинаковых внешних условиях занимает одинаковый объем.
- 2) Один моль газов при нормальных условиях (273,1 К, 101,3 кПа) занимает объем 22,4 л. В нем содержится одинаковое количество частиц, определяемое *числом Авогадро* $N_A = 6,022 \cdot 10^{23}$ моль⁻¹.

В условиях, отличных от нормальных, объем любого количества газа может быть рассчитан из уравнения Менделеева–Клапейрона:

$$pV = \frac{m}{M} \cdot R \cdot T = nRT,$$

где m — масса газа, M — молярная масса, R — молярная газовая постоянная ($R = 8,314$ Дж/(моль · К)), $n = m/M$ — число молей газа, p — давление газа, T — абсолютная температура, V — объем газа.

1.3 Основные классы неорганических соединений

Главной особенностью атомов химических элементов является их способность образовывать химические соединения. Исключение составляют лишь инертные газы (гелий, неон, аргон), которые при всех условиях атомарны и не проявляют химической активности.

1.3.1 Простые вещества

Простыми называются вещества, состоящие из атомов одного и того же элемента. Простое газообразное вещество состоит из одно- или многоатомных молекул (O_2 , N_2 , Cl_2 , P_4 , S_8), в конденсированном (твердом) состоянии — из атомов (Al, Fe, Si). Общее число простых веществ (более 400) значительно больше числа элементов. Это обусловлено существованием простых веществ в различных *аллотропных* модификациях. Различают аллотропии состава и формы. В первом случае аллотропные модификации отличаются составом простого вещества, например O_2 и O_3 . Аллотропия формы (*полиморфизм*) обусловлена различным расположением частиц в пространстве, т. е. различием в структуре, например алмаз и графит или черный, белый и красный фосфор.

1.3.2 Бинарные соединения



.....
Простейшие соединения, состоящие из атомов двух видов, называют бинарными.

Это, например, соединения элементов с водородом (гидриды): LiH, CaH₂, NH₃, H₂O, HCl. В соединениях с металлами водород имеет степень окисления -1 , с неметаллами $+1$. Среди бинарных водородных соединений следует отметить семейство углеводородов с безграничным многообразием форм. Например, C_{*n*}H_{2*n*+2}, C_{*n*}H_{2*n*-2}, C_{*n*}H_{2*n*} и др.

Кислород образует множество соединений со всеми другими элементами (кроме гелия, неона, аргона). В соединениях он обычно имеет степень окисления -2 . Такие соединения называют *оксидами* (Na₂O, CaO, MgO, Al₂O₃ и др.).

Соединения с галогенами — галогениды (фториды, хлориды, бромиды, иодиды — NaF, NaCl, NaBr, NaI), соединения с азотом — нитриды (GaN, BN, AlN и др.), соединения с углеродом — карбиды (CaC₂, Al₄C₃ и др.), соединения с фосфором — фосфины (Ca₃P₂, Ni₅P₂ и др.), соединения с кремнием — силициды (CrSi₂, FeSi₂, MnSi₂ и др.).

1.3.3 Оксиды

В зависимости от группы, к которой относится элемент (Э), формула высшего оксида по группам имеет вид:

Таблица 1.1

группа	I	II	III	IV	V	VI	VII	VIII
формула оксида	$\text{Э}_2\text{O}$	ЭO	$\text{Э}_2\text{O}_3$	ЭO_2	$\text{Э}_2\text{O}_5$	ЭO_3	$\text{Э}_2\text{O}_7$	ЭO_4
название оксида	полу-окись	окись	полуто-раокись	дву-окись	полупя-тиокись	трех-окись	полусе-миокись	четырёх-окись

Номер группы указывает на максимальную степень окисления элемента в оксиде. Элементы I, II, III групп образуют одну форму оксида типа $\text{Э}_2\text{O}$, ЭO , и $\text{Э}_2\text{O}_3$ соответственно.

В элементах I–III групп исключение составляют: медь (Cu_2O , CuO , Cu_2O_3), золото (Au_2O_3), ртуть (Hg_2O), таллий (Tl_2O), галлий (GaO). Элементы IV группы образуют два типа оксидов: ЭO и ЭO_2 . Исключение – титан. Он образует один оксид Ti_2O_3 .

Элементы V, VI, VII, VIII групп образуют различные формы оксидов, т. к. с увеличением степени окисления растет и возможность большего разнообразия оксидов. Например, марганец образует следующие оксиды: MnO , Mn_2O_3 , MnO_2 , MnO_3 , Mn_2O_7 . В названии оксида обычно указывают степень окисления элемента. Например, Mn_2O_3 – оксид марганца (3).

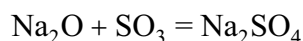
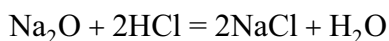


По химическим свойствам оксиды подразделяются на *солеобразующие* и *несолеобразующие*.

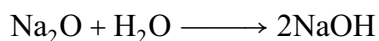


Солеобразующие оксиды, в свою очередь, делятся на *основные*, *кислотные* и *амфотерные*.

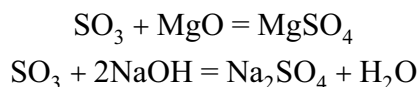
Основными называются оксиды, которые образуют соли при взаимодействии с кислотами или кислотными оксидами:



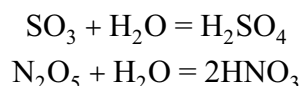
Основным оксидам отвечают (соответствуют) основания



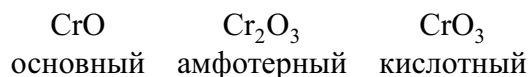
Кислотными называются оксиды, которые образуют соли, при взаимодействии с основаниями или основными оксидами. Их называют *ангидридами*:



Присоединяя прямо или косвенно воду, кислотные оксиды образуют кислоты:



Основные оксиды являются оксидами металлов, кислотные — оксидами неметаллов. Поскольку нет четкой границы между металлами и неметаллами, существует большая группа *амфотерных оксидов*. Амфотерность определяется не только положением элемента в Периодической системе, но и зависит от его степени окисления. Поскольку для одного и того же элемента с увеличением степени окисления растет и его электроотрицательность, то наблюдается изменение свойств оксидов от основных к кислотным. Например,



Элементы, образующие амфотерные оксиды, характеризуются значениями электроотрицательности в пределах 1,4–1,8 и степенями окисления (+2)–(+4). Если при степени окисления +2, +3 электроотрицательность менее 1,4, то оксиды (и отвечающие им гидроксиды) обладают основными свойствами ($\text{ЭО}[\text{Ca}(+2)] = 1$). Если при степени окисления +4 электроотрицательность элемента больше 1,8, оксид обладает кислотными свойствами. Например, ЭО C(+4), Si(+4), Ge(+4) равны соответственно 2,6; 1,9; 2,0.

Взаимодействующие с водой оксиды составляют две группы: одни при взаимодействии образуют растворимые в воде гидроксиды основного или кислотного характера (оксиды бора, углерода, азота, фосфора, серы, щелочных и щелочно-земельных металлов), а вторые — нерастворимые в воде гидроксиды (оксиды бериллия, магния, редкоземельных элементов) основного характера.

В то же время все кислотные оксиды, независимо от их отношения к воде, реагируют со щелочами, а все основные — с кислотами. Так, нерастворимые в воде CuO (основный) и SiO₂ (кислотный) хорошо взаимодействуют с кислотами и щелочами соответственно. В то же время амфотерные оксиды, как правило, устойчивы не только по отношению к воде, но и к кислотам и щелочам. Их двойственная природа проявляется в свойствах соответствующих гидроксидов.

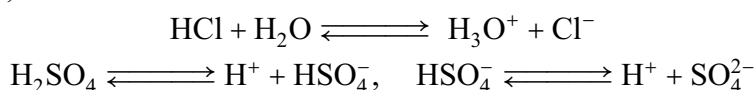
Несолеобразующие оксиды не взаимодействуют ни с кислотами, ни с основаниями и не образуют с водой гидратных форм. К этим оксидам относят CO, NO, N₂O и др.

1.3.4 Кислоты



.....
Кислоты — это химические соединения, которые, подвергаясь электролитической диссоциации при растворении в воде, образуют раствор, содержащий избыток ионов водорода H^+ или ионов гидроксония H_3O^+ .

Например,



Все характерные свойства кислот (кислый вкус, возможность взаимодействия с основаниями, основными солями) проявляются из-за присутствия ионов H^+ или H_3O^+ .

Кислоты подразделяются на *кислородсодержащие* (H_2SO_4 , HNO_3 , $H_2Cr_2O_7$ и др.) и *бескислородные* (HF , HCl , HBr , H_2S , H_2Se и др.).

Бескислородные кислоты проявляют свои свойства только при их растворении в воде. Название бескислородных кислот составляется из названия неметаллов с окончанием «о» и прибавлением слов «водородная кислота». Например, HF — фтороводородная (плавиковая) кислота, H_2S — сероводородная кислота и т. д.

Названия кислородсодержащих кислот, образованных одним и тем же кислотообразующим элементом (например, хлором), составляется из слова «кислота» и предшествующего ему прилагательного, образуемого из корня русского названия кислотообразователя и суффикса, характеризующего валентность этого элемента. По мере понижения валентности: {н(ая) или ов(ая); оват(ая); ист(ая); оватист(ая)}. Например, на основе хлора известны следующие кислоты:

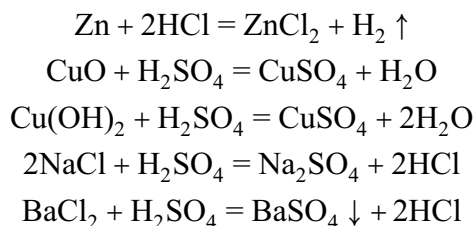
- $HClO_4^{+7}$ — хлорная;
- $HClO_3^{+5}$ — хлорноватая;
- $HClO_2^{+3}$ — хлористая;
- $HClO^{+1}$ — хлорноватистая.

Если кислотообразующий элемент в одной и той же степени окисления образует несколько кислот с различным числом молекул связанной воды, то к слову «кислота» добавляют приставку «мета» — меньшее число молекул связанной воды, «орта» — большее число молекул связанной воды. Например, HPO_3^{+5} — фосфорная метакислота, $H_3PO_4^{+5}$ — фосфорная ортакислота.

Если кислоты различаются числом атомов кислотообразующего элемента, то в названии указывается их число:

- $H_2CrO_4^{+6}$ — хромовая кислота;
- $H_2Cr_2O_7^{+6}$ — двуххромовая кислота;
- $H_4P_2O_7^{+5}$ — двухфосфорная кислота.

Кислоты являются химически активными веществами. Они растворяют металлы, взаимодействуют с основаниями, основными оксидами с образованием солей. Например,



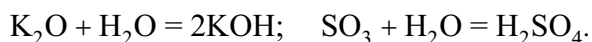
Различают сильные и слабые кислоты. Сила кислоты определяется степенью ее электролитической диссоциации на ионы в водных растворах. Так, например, степень диссоциации 0,1 н. растворов сильных кислот H_2SO_4 , HNO_3 , HCl составляет соответственно 58%, 92%, 91%, у слабых кислот CH_3COOH , H_3BO_3 , H_2S — соответственно: 1,3%, 0,01%, 0,07%. В зависимости от количества атомов водорода в молекуле кислоты различают одноосновные, двухосновные, трехосновные кислоты (соответственно, например, HCl , H_2SO_4 , H_3PO_4).

1.3.5 Гидроксиды (основания)



.....
Гидроксидами называются соединения с общей формулой $\text{Me}(\text{OH})_x$, где Me — металл, OH^- — отрицательно заряженный одновалентный гидроксил-ион, x — число гидроксильных групп, равное степени окисления металла.

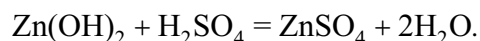
Гидроксиды обычно рассматриваются как продукты взаимодействия оксидов с водой независимо от того, наблюдается это взаимодействие в действительности или гидроксид может быть получен только косвенным путем. Так, оксиды металлов (основные оксиды), взаимодействуя с водой, дают основные гидроксиды (основания), а оксиды неметаллов — кислотные гидроксиды (кислоты). Например,



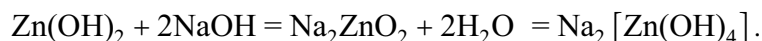
С точки зрения протолитической (протонной) теории основаниями считают вещества, которые способны присоединять ион водорода. В зависимости от числа протонов, которые могут присоединяться к основанию, различают однокислотные (LiOH , NaOH , NH_4OH), двухкислотные ($\text{Ca}(\text{OH})_2$, $\text{Fe}(\text{OH})_2$), трехкислотные ($\text{Al}(\text{OH})_3$) основания. Таким образом, *кислотность* основания определяется числом групп OH в молекуле основания.

Большинство оснований — твердые, не растворимые в воде вещества (например, $\text{Cu}(\text{OH})_2$, $\text{Fe}(\text{OH})_2$). Растворимые в воде основания, соответствующие основным оксидам, называются *щелочами* (например, KOH , NaOH , $\text{Ba}(\text{OH})_2$).

Среди гидроксидов выделяют *амфотерные гидроксиды*. Они способны диссоциировать в водных растворах как по типу кислот, так и по типу оснований. Поэтому амфотерные гидроксиды образуют соли при взаимодействии как с кислотами, так и с основаниями (щелочами). С кислотами они взаимодействуют как основания:



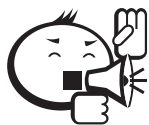
Со щелочами они взаимодействуют как кислоты:



К амфотерным гидроксидам относятся, например Be(OH)_2 , Al(OH)_3 , Sn(OH)_2 , Pb(OH)_2 , Cr(OH)_3 , которые отвечают соответствующим амфотерным оксидам.

1.3.6 Соли

Соли являются продуктами полного или частичного замещения атомов водорода в кислотах на атомы металлов или продуктами замещения гидроксильных групп оснований на кислотные остатки. Например, кислота HCl при замене H на Na обращается в соль NaCl , основание Ca(OH)_2 при замене двух групп OH^- на кислотный остаток SO_4^{2-} обращается в соль CaSO_4 .



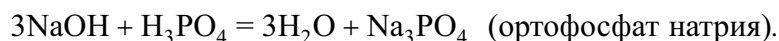
Соли подразделяются на *нормальные (средние)*, *кислые* и *основные*.

Нормальные соли — это продукты полного замещения водорода кислоты металлом или гидроксил-ионов гидроксида кислотным остатком, например Na_2SO_4 — сульфат натрия, $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ — сульфат алюминия, Na_3PO_4 — ортофосфат натрия.

Кислые соли — это продукты неполного замещения водорода кислоты металлом, их называют *гидроксолями*. Например, в реакции нейтрализации при недостатке основания NaOH образуется кислая соль. В названии соли добавляется «гидро», если в молекуле соли присутствует один атом водорода, и «дигидро», если атомов водорода два. Например,



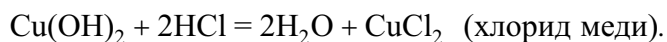
При полном замещении атомов водорода атомами металла образуется нормальная соль:



Основные соли — это продукты неполного замещения гидроксил-ионов OH^- гидроксидов кислотными остатками. В названии соли добавляется «гидроксо». Например,



При полном замещении гидроксильных групп OH^- гидроксидов кислотным остатком образуется нормальная соль:



Таким образом, кислые соли можно превращать в нормальные при добавлении щелочи, а основные — в нормальные при добавлении кислоты.



Контрольные вопросы по главе 1

- 1) Дать определение химии как науки.
- 2) Что называется простым и сложным веществом?
- 3) Что такое моль, молярная масса?
- 4) Что называется эквивалентом, эквивалентной массой?
- 5) Как определить эквивалентную массу простых веществ и соединений?
- 6) Привести формулировку закона эквивалентов.
- 7) Как формулируется закон постоянства состава?
- 8) Что такое дальтониды и бертоллиды?
- 9) Привести формулировку законов кратных отношений и объемных отношений.
- 10) Как формулируется закон Авогадро и два его основных следствия.
- 11) Дать определение аллотропии и полиморфизма.
- 12) Что такое бинарные соединения? Привести примеры.
- 13) Дать определение оксидам. Назвать основные виды оксидов.
- 14) В чем особенности амфотерных оксидов?
- 15) Дать определение кислотам. Назвать основные виды кислот.
- 16) По какому параметру определяют сильные и слабые кислоты. Привести примеры.
- 17) Дать определение гидроксидам. Назвать их основные виды.
- 18) В чем особенности амфотерных гидроксидов?
- 19) Дать определение соли. Назвать основные виды солей.
- 20) Как различие в видах солей отражается в их названиях?

Глава 2

СТРОЕНИЕ АТОМА И ПЕРИОДИЧЕСКАЯ СИСТЕМА ЭЛЕМЕНТОВ

2.1 Основные сведения о строении атома

Одна из первых моделей строения атома была предложена английским физиком Э. Резерфордом (1911 г.). Он показал, что почти вся масса атома сосредоточена в очень малом объеме — положительно заряженном ядре. Согласно модели Резерфорда вокруг ядра на относительно большом расстоянии непрерывно движутся отрицательно заряженные электроны (как планеты вращаются вокруг Солнца), причем их число таково, что в целом атом электрически нейтрален. Уже в те времена оказалось возможным определить размеры атома и составляющих его частиц. Для водорода были получены следующие характеристики:

радиус атома, см	10^{-8}
радиус электрона, см	$1,5 \cdot 10^{-16}$
радиус ядра атома водорода, см	$3 \cdot 10^{-13}$

Были определены также заряд электрона $1,602 \cdot 10^{-19}$ Кл и его масса $9,1 \cdot 10^{-31}$ кг, которая в 1836 раз меньше массы ядра атома водорода (протона).

Однако планетарная модель атома Резерфорда не укладывалась в рамки классической физики того времени, согласно которой вращающийся по орбите электрон должен терять энергию на электромагнитное излучение и в результате должен упасть на ядро.

Для устранения этого противоречия датский физик Н. Бор (1913 г.) предложил в описании атома водорода использовать квантовую теорию излучения и представление о дискретных (меняющихся скачком) энергетических состояниях электрона в атоме.

Теория Бора для атома водорода выражается в *трех постулатах*.

- *1 постулат*. Электрон может вращаться вокруг ядра только по орбитам определенного радиуса, при этом его энергия остается постоянной.

- *2 постулат.* Поглощение кванта энергии $h\nu$ переводит электрон на более удаленную от ядра орбиту, и тот же квант излучается при его обратном перескоке (h — постоянная Планка ($h = 6,02 \cdot 10^{-34}$ Дж · с), ν — частота электромагнитного излучения).
- *3 постулат.* Главное квантовое число n , принимая целочисленные значения 1, 2, 3..., определяет номер орбиты или соответственно энергетический уровень, на котором находится электрон.

Н. Бор предложил формулы для расчета радиуса стационарных орбит и скорости движения по ним электрона:

$$r_n = \frac{h^2 n^2}{4\pi^2 m \bar{e}^2} \quad \text{и} \quad V = \frac{2\pi \cdot \bar{e}^2}{h \cdot n},$$

где h — постоянная Планка; n — главное квантовое число; m — масса электрона; \bar{e} — заряд электрона.

Радиус самой внутренней орбиты атома водорода обычно называется *боровским радиусом* и обозначается a_o . При этом $a_o = r_1 = 0,053$ нм. Радиусы других орбит определяют с помощью соотношения $r_n = n^2 a_o$. Следовательно, расстояния между соседними орбитами постоянно возрастают.

Квантовое состояние с наименьшей энергией E_1 называют *основным*, остальные квантовые состояния с большими уровнями энергии E_2, E_3, E_4, \dots называют возбужденными.

При переходе электрона с верхнего уровня на нижний выделяется энергия в виде излучения. Это объясняет происхождение атомных спектров. Результаты расчетов спектра атома водорода по теории Бора хорошо совпали с экспериментальными данными.

Однако теория Бора оказалась непригодной для объяснения строения сложных атомов, начиная с гелия. Даже для атома водорода теория Бора не смогла объяснить тонкую структуру линейчатого спектра (наличие энергетических подуровней).

2.2 Квантово-механическая модель атома

В 1924 г. французский физик Луи де Бройль высказал предположение о том, что электроны (да и вообще все частицы) обладают волновыми свойствами подобно фотонам. Согласно уравнению де Бройля $\lambda = h/(mv)$, т. е. частице с массой m , движущейся со скоростью v , соответствует волна длиной λ ; h — постоянная Планка. Длину волны такой частицы называют *длиной волны де Бройля*. Для частиц большой массы длина волны де Бройля весьма мала. Поэтому обнаружить волновые свойства макрочастиц невозможно. Для электрона согласно теории де Бройля:

$$\lambda_{\bar{e}} = \frac{h}{m_{\bar{e}} v_{\bar{e}}},$$

где $m_{\bar{e}}$, $v_{\bar{e}}$ — соответственно масса и скорость электрона.

Кроме того, для электрона, движущегося по круговой орбите, нужно, чтобы суммарная длина траектории $2\pi r$ являлась кратной длине волны электрона, т. е.

$$2\pi r = n\lambda_{\bar{e}},$$

где n — главное квантовое число; $\lambda_{\bar{e}}$ — длина волны электрона.

Это уравнение выражает условие существования устойчивой орбиты радиуса r_n .

Идея де Бройля была экспериментально подтверждена в 1927 г., когда были обнаружены у электронов как волновые, так и корпускулярные свойства.

Кажущуюся двойственную природу микрочастиц объясняет установленный немецким физиком В. Гейзенбергом (1927 г.) *принцип неопределенности*: невозможно одновременно определить местоположение частицы и ее количество движения — импульс $\Delta p = mv$. Этот принцип в математической формулировке имеет вид:

$$\Delta x \cdot \Delta p_x \geq h,$$

где Δx — неопределенность в положении частицы в пространстве; Δp_x — неопределенность в величине импульса; h — постоянная Планка.

Гейзенберг полагал, что чем точнее вычислен импульс электрона $\Delta p_x \rightarrow 0$, тем неопределеннее становятся его координаты $\Delta x \rightarrow \infty$. Таким образом, положение электрона в атоме нельзя определить точно. Можно лишь оценить вероятность того, что электрон будет в данный момент в данном месте.

Поскольку движение электрона имеет волновой характер, квантовая механика описывает его движение в атоме при помощи так называемой *волновой функции* Ψ . Квадрат модуля $|\Psi|^2$, вычисленный для определенного момента времени и определенной точки пространства, пропорционален вероятности обнаружить частицу в этой точке в указанное время. Величину $|\Psi|^2$ называют *плотностью вероятности*.

В качестве модели состояния электрона в атоме в квантовой механике принято представление об *электронном облаке*, плотность которого пропорциональна вероятности нахождения там электрона. Электрон как бы размазан вокруг ядра в виде электронного облака различной плотности. Чем больше $|\Psi|^2$, тем больше вероятность нахождения электрона в данной области атомного пространства. На рис. 2.1 приведена кривая радиального распределения $|\Psi|^2$. Эта кривая показывает вероятность того, что электрон находится в тонком concentрическом шаровом слое радиуса r_0 .

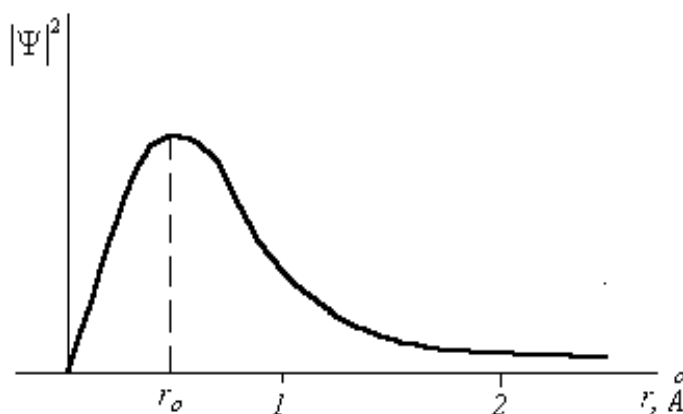


Рис. 2.1 – Радиальное распределение вероятности нахождения электрона в атоме

Плотность вероятности $|\Psi|^2$ достигает максимального значения на некотором расстоянии от ядра. При этом наиболее вероятное значение r для электрона атома водорода равно радиусу орбиты r_0 , соответствующему основному состоянию электрона в модели Бора.

В квантовой механике вместо термина «орбита» используют термин «орбиталь», которым называют волновую функцию электрона. Соответственно орбиталь характеризует и энергию, и форму пространственного распределения электронного облака.

Вычисление вероятности нахождения электрона в данном месте атома (молекулы) и его энергии — сложная математическая проблема. Она решается с помощью *волнового уравнения Шредингера*, которое является математическим описанием электронного строения атома в трехмерном пространстве.

В простейшем случае уравнение Шредингера может быть записано в виде:

$$\frac{\partial^2 \Psi}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 \Psi}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 \Psi}{\partial z^2} + \frac{4\pi^2}{h^2} p^2 \Psi = 0,$$

где h — постоянная Планка, p — импульс частицы (mV), x, y, z — координаты, Ψ — волновая функция.

Решая уравнения Шредингера, находят волновую функцию $\Psi = f(x, y, z)$ и можно оценить величину $|\Psi|^2 dV$ — вероятность нахождения электрона в объеме пространства dV , окружающего атомное ядро.

2.3 Квантовые числа и атомные орбитали

Следствием решения уравнения Шредингера для атома водорода являются три квантовых числа, характеризующие поведение электрона в атоме. Эти же квантовые числа однозначно характеризуют состояние электронов любого другого атома.

Главное квантовое число n

Главное квантовое число n определяет энергию электрона и размеры электронных облаков. Энергия электрона зависит главным образом от расстояния его от ядра: чем ближе к ядру находится электрон, тем меньше его энергия. Таким образом, главное квантовое число n определяет расположение электрона на том или ином энергетическом уровне (квантовом слое). Оно может иметь любое положительное значение за исключением 0. При $n = 1$ электрон находится на первом энергетическом уровне, расположенном на минимально возможном расстоянии от ядра. Полная энергия такого электрона наименьшая.

При нахождении электрона на более удаленных от ядра энергетических уровнях ($n = 2, 3, 4, \dots$) его энергия соответственно возрастает. Переход электрона с более удаленного энергетического уровня на более близкий сопровождается выделением порции (кванта) энергии. Энергетические уровни обозначают прописными буквами согласно схеме:

Таблица 2.1

Значение n	1	2	3	4	5
Обозначение	<i>K</i>	<i>L</i>	<i>M</i>	<i>N</i>	<i>Q</i>

Орбитальное квантовое число l

Согласно квантово-механическим расчетам электронные облака отличаются не только размерами, но и формой. Форму электронного облака характеризует *орбитальное*, или *азимутальное*, квантовое число l .

Различная форма электронных облаков обуславливает изменение энергии электронов в пределах одного энергетического уровня, т. е. его расщепление на энергетические подуровни.

Каждой форме электронного облака соответствует определенное значение механического момента движения электрона $M = \frac{h}{2\pi} \sqrt{l(l+1)}$.

Орбитальное квантовое число может иметь значения от 0 до $n - 1$. Энергетические подуровни обозначают буквами:

Таблица 2.2

Значение l	0	1	2	3	4	5
Обозначение	<i>s</i>	<i>p</i>	<i>d</i>	<i>f</i>	<i>g</i>	<i>h</i>

Для каждого значения n орбитальное квантовое число l принимает значения от 0 до $(n - 1)$.

Таблица 2.3

Главное квантовое число n	Орбитальное квантовое число l	Обозначение орбиталей
1	0	1 <i>s</i>
2	0, 1	2 <i>s</i> , 2 <i>p</i>
3	0, 1, 2	3 <i>s</i> , 3 <i>p</i> , 3 <i>d</i>
4	0, 1, 2, 3	4 <i>s</i> , 4 <i>p</i> , 4 <i>d</i> , 4 <i>f</i>

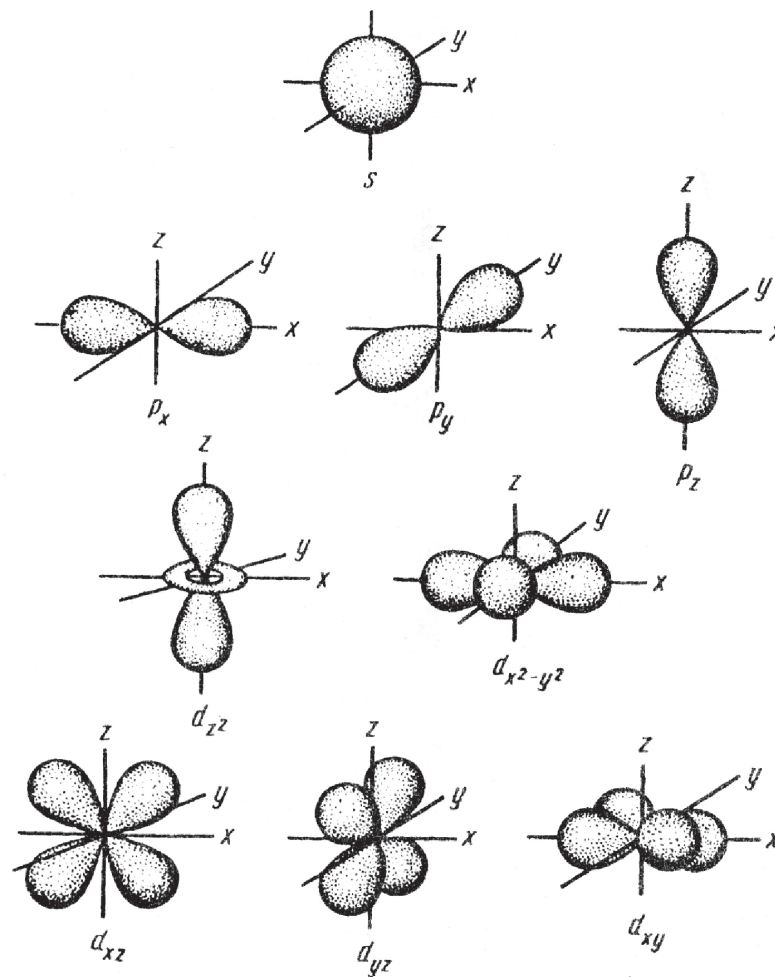
Согласно квантомеханическим расчетам *s*-орбитали имеют форму шара, *p*-орбитали — форму гантели, *d*- и *f*-орбитали — более сложные формы. Формы граничных поверхностей *s*-, *p*- и *d*-орбиталей показаны на рис. 2.2.

На изображении граничной поверхности часто указывают знак волновой функции. Для обозначения состояния электрона главное квантовое число ставят перед символом орбитального квантового числа. Например, 4*s* означает электрон, у которого $n = 4$ и $l = 0$ (облако имеет форму шара); 2*p* означает электрон, у которого $n = 2$ и $l = 1$ (облако имеет форму гантели) и т. д.

Магнитное квантовое число m_l

Из решения уравнения Шредингера следует, что электронные облака ориентированы в пространстве. Такая их пространственная ориентация характеризуется магнитным квантовым числом m_l , которое принимает любое целое числовое значение от $+l$ до $-l$. Таким образом, число возможных значений магнитного квантового числа равно $2l + 1$.

При $l = 0$ магнитное квантовое число имеет только одно значение, равное нулю ($m_l = 0$). Этому соответствует сферическая форма *s*-электрона (рис. 2.2).

Рис. 2.2 – Формы s -, p -, d -электронных облаков

При $l = 1$ магнитное квантовое число имеет три значения: $m_l = 1$, $m_l = 0$, $m_l = -1$, что характеризует три состояния p -электронов и соответствует ориентации p -облаков в пространстве в трех взаимноперпендикулярных плоскостях по осям координат x , y , z (рис. 2.2). При $l = 2$ магнитное квантовое число имеет пять значений m_l (2, 1, 0, -1, -2), что соответствует пяти пространственным положениям d -электронных облаков (рис. 2.2). Орбитальному квантовому числу $l = 3$ соответствует семь значений m_l и семь пространственных положений f -облаков.

Спиновое квантовое число m_s

Электрон, двигаясь в поле ядра атома, кроме орбитального момента импульса, обладает также собственным моментом импульса, характеризующим его вращение вокруг собственной оси. Это свойство электрона получило название спина (*spin* — веретено). Величину и ориентацию спина характеризует спиновое квантовое число m_s , которое может принимать значения $+1/2$ и $-1/2$ в единицах $h/(2\pi)$. Знаки \pm соответствуют различным направлениям вращения электрона. Таким образом, спиновое квантовое число m_s может иметь только два значения $+1/2$ и $-1/2$. Его условно обозначают стрелкой, направленной вверх или вниз: \uparrow или \downarrow .

Когда два электрона имеют различные значения m_s , их магнитные моменты направлены противоположно и взаимно компенсируют друг друга. Такие электроны называются *антипараллельными*. При одинаковых спинах обоих электронов, т. е. либо $m_s = +1/2$, либо $m_s = -1/2$, электроны называются *параллельными*.

Атомные орбитали (АО)

Совокупность положений электрона в атоме, характеризуемых определенными значениями квантовых чисел n , l и m_l , называют атомной орбиталью (АО). Условно АО обозначают в виде клетки \square (энергетической ячейки).

Число АО на s -подуровнях равно единице: m_l 0
($l=0$) \square ,

на p -подуровнях — трем: m_l 1 0 -1
($l=1$) $\square \square \square$,

на d -подуровнях — пяти: m_l 2 1 0 -1 -2
($l=2$) $\square \square \square \square \square$,

на f -подуровнях — семи: m_l 3 2 1 0 -1 -2 -3
($l=3$) $\square \square \square \square \square \square \square$.

В каждой энергетической ячейке может находиться не более двух электронов с противоположными $\uparrow\downarrow$ спинами. Максимальное число электронов в АО определяется соотношением $2(2l + 1)$, где l -орбитальное квантовое число.

2.4 Строение многоэлектронных атомов

Как в атоме водорода, так и во многоэлектронных атомах состояние каждого электрона определяется значениями четырех квантовых чисел n , l , m_l и m_s .

В нормальном состоянии атома энергетический уровень электронов должен быть наиболее низким. Казалось бы, что электроны должны находиться на самых глубоких орбиталях и все электроны в атоме любого элемента должны находиться в состоянии $1s$. Однако этому препятствует *принцип Паули*.



.....
Принцип Паули: в одном атоме не может быть двух электронов, у которых все четыре квантовых числа были бы одинаковыми.
.....

Согласно принципу Паули на одной орбитали, характеризуемой определенными значениями квантовых чисел n , l , m_l , могут находиться только два электрона, отличающихся значениями спинового квантового числа m_s ($\pm 1/2$). Из принципа Паули вытекает следствие: максимально возможное число электронов на каждом энергетическом уровне равно $2n^2$, где n — главное квантовое число.



.....
Энергетические уровни и подуровни, которые содержат максимально допустимое число электронов, называют замкнутыми.
.....

Замкнутый s -подуровень ($l = 0$) содержит два электрона $\boxed{\uparrow\downarrow}$,
 замкнутый p -подуровень ($l = 1$) содержит шесть электронов $\boxed{\uparrow\downarrow} \boxed{\uparrow\downarrow} \boxed{\uparrow\downarrow}$,
 в замкнутом d -подуровне ($l = 2$) находится десять электронов $\boxed{\uparrow\downarrow} \boxed{\uparrow\downarrow} \boxed{\uparrow\downarrow} \boxed{\uparrow\downarrow} \boxed{\uparrow\downarrow}$,
 в замкнутом f -подуровне ($l = 3$) — 14 электронов $\boxed{\uparrow\downarrow} \boxed{\uparrow\downarrow} \boxed{\uparrow\downarrow} \boxed{\uparrow\downarrow} \boxed{\uparrow\downarrow} \boxed{\uparrow\downarrow} \boxed{\uparrow\downarrow}$
 и т. д.

Возможные распределения электронов по энергетическим уровням и подуровням представлены в таблице 2.5.

Как следует из таблицы 2.5, s -состояние есть для каждого энергетического уровня, и в этом состоянии может быть не более двух электронов, в p -состоянии может быть только 6 электронов, в d — 10, а в f — 14 электронов.

p -состояние появляется впервые для второго, d — для третьего, а f — для четвертого уровней.

Правило Клечковского

Энергия орбиталей в многоэлектронных атомах зависит не только от притяжения электронов к ядру, но и отталкивания его от остальных электронов. Внутренние электронные уровни экранируют (заслоняют) электроны, расположенные на внешних энергетических уровнях, от действия заряда ядра. Поэтому энергия притяжения электронов внешнего уровня к ядру меньше энергии притяжения электронов внутренних уровней.

Взаимное влияние электронов друг на друга вызывает изменение последовательности возрастания энергии орбиталей в атоме водорода, которая определяется правилом Клечковского



.....
Правило Клечковского: заполнение энергетических уровней происходит в порядке возрастания суммы чисел $n + l$, а при равных условиях $n + l$ — в порядке возрастания n .

Таблица 2.4

Энергетические уровни, подуровни	$n + l$	Последовательность заполнения
$1s$	$1 + 0 = 0$	1
$2s$	$2 + 0 = 2$	2
$2p$	$2 + 1 = 3$	3
$3s$	$3 + 0 = 3$	4
$3p$	$3 + 1 = 4$	5 (при равенстве $n + l$ сначала заполняется подуровень с меньшим n ($3p$))
$4s$	$4 + 0 = 4$	6
$3d$	$3 + 2 = 5$	7
$4p$	$4 + 1 = 5$	8 и т. д.

Таким образом, последовательность заполнения электронных орбиталей можно представить следующим образом: $1s, 2s, 2p, 3s, 3p, 4s, 3d, 4p, 5s, 4d, 5p, 6s, 5d, 4f, 6p$ и т. д.

Правило Клечковского позволяет заранее предвидеть появление в периодической системе рядов из d , а затем из f элементов.

Схема относительного расположения энергетических уровней и подуровней в многоэлектронных атомах приведена на рис. 2.3.

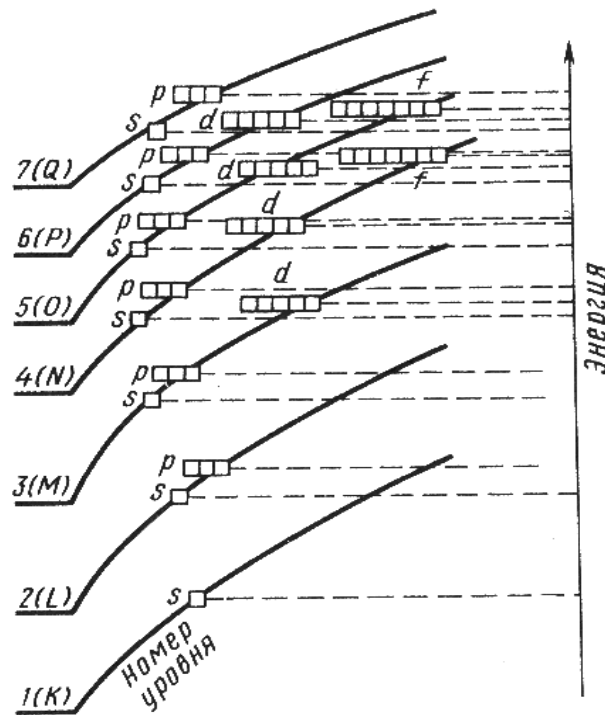


Рис. 2.3 – Схема относительного расположения энергетических уровней и подуровней в многоэлектронных атомах

Электронную конфигурацию атома (электронную формулу) изображают следующим образом: каждому энергетическому уровню соответствует определенное главное число n , обозначенное арабской цифрой, далее следует буква, соответствующая энергетическому подуровню и обозначающая орбитальное квантовое число. Верхний индекс у буквы показывает число электронов, находящихся в подуровне. Например, электронную формулу атома алюминия отражает следующая формула: $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^1$.

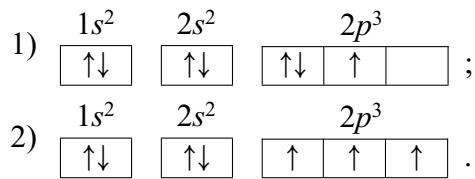
Правило Гунда

При заполнении электронами энергетических подуровней соблюдается правило Гунда.



.....
Правило Гунда: в данном подуровне электроны стремятся занять энергетические состояния таким образом, чтобы суммарный спин их был максимален.

Рассмотрим распределение электронов по энергетическим ячейкам в атоме азота, электронная формула которого $1s^2 2s^2 2p^3$. Согласно принципу Паули его можно изобразить в двух вариантах:



В обоих вариантах спиновое число $1s^2$ - и $2s^2$ -электронов равно нулю (в каждой энергетической ячейке спины электронов антипараллельны). Суммарное спиновое число p -электронов в варианте (а):

$$\sum m_s = +\frac{1}{2} + \left(-\frac{1}{2}\right) + \frac{1}{2} = \frac{1}{2},$$

в варианте (б):

$$\sum m_s = +\frac{1}{2} + \frac{1}{2} + \frac{1}{2} = \frac{3}{2}.$$

В соответствии с правилом Гунда реализуется только вариант (б).

2.5 Периодическая система элементов

Д. И. Менделеева

Одним из важнейших законов природы является периодический закон, который Д. И. Менделеев сформулировал так: *свойства простых тел, а также формы и свойства соединений элементов находятся в периодической зависимости от атомных весов элементов.*

Дальнейшие исследования показали, что свойства элементов зависят прежде всего от заряда атомных ядер. Именно заряд ядра и соответствующий ему порядковый номер элемента определяют электронное строение атома, которое раскрывает физический смысл периодического закона. Таким образом, заряд ядра атома или порядковый номер элемента определяют электронное строение атомов и соответственно свойства элементов.



Поэтому в настоящее время *периодический закон* имеет следующую формулировку: свойства элементов и их соединений находятся в периодической зависимости от заряда ядра атома или порядкового номера элемента.

Выражением периодического закона служит таблица, получившая название периодической системы элементов Д. И. Менделеева (Приложение А).

Периодическая система элементов отражает глубокие закономерности электронного строения атомов. Каждый период начинается элементом, в атоме которого появляется электрон с новым значением главного квантового числа n . При этом номер периода совпадает со значением n внешнего энергетического уровня.

Первый период системы состоит из двух элементов — водорода и гелия. У водорода единственный электрон занимает самую низкую энергетическую орбиталь $1s$, у гелия на этой орбитали находятся два электрона с антипараллельными спинами.

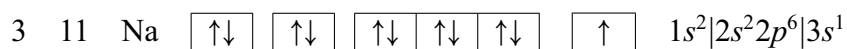
Схематическое изображение основного состояния элементов первого и второго периодов можно представить в следующем виде:

Таблица 2.6

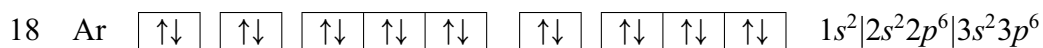
Период	Поряд. номер	Элемент	Заполнение АО, энергет. уровни			Электронная формула		
			<i>K</i>	<i>L</i>				<i>M</i>
1	1	H	↑				s-элементы	
	2	He	↑↓					
2	3	Li	↑↓	↑			s-элементы	
	4	Be	↑↓	↑↓				
	5	B	↑↓	↑↓	↑		p-элементы	
	6	C	↑↓	↑↓	↑	↑		
	7	N	↑↓	↑↓	↑	↑		↑
	8	O	↑↓	↑↓	↑↓	↑		↑
	9	F	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓		↑
	10	Ne	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓		↑↓

У элементов второго периода также сначала заполняется *s*-подуровень, а затем *p*-подуровень. У последнего элемента этого периода — неона все *s*- и *p*-орбитали полностью заполнены (имеет замкнутую оболочку). Это обуславливает его химическую инертность. Электронное строение благородных газов служит основой строения атомов последующих элементов. Элементы, в атомах которых в последнюю очередь заполняется *s*-подуровень, называются *s*-элементами (элементами семейства *s*), а *p*-подуровень — *p*-элементами (элементами семейства *p*).

Третий период начинается с натрия, в атоме которого заполняется *M*-энергетический уровень:



Таким образом, начиная с натрия, происходит заполнение *3s*- и *3p*-орбиталей и заканчивается у Ar.

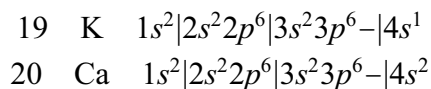


Как видно, элементы третьего периода в основном состоянии имеют такие же электронные конфигурации, как и соответствующие элементы второго периода, за исключением изменения главного квантового числа.

Особенностью третьего периода является то, что он заканчивается заполнением *3s*- и *3p*-орбиталей, в то же время остаются незаполненными *3d*-орбитали (10 вакансий).

Энергетический уровень *3d*-состояния выше, чем уровень *4s*-состояния. Поэтому следующие два электрона в атомах K и Ca, которыми начинается четвертый

период, попадают на $4s$ -орбиталь. Электронные формулы К и Са имеют следующий вид:



У следующих после кальция десяти элементов, начиная со скандия, происходит формирование $3d$ -подуровня. Энергия отталкивания $3d$ -электронов меньше энергии их притяжения к ядру в связи с возрастанием его заряда. Поэтому $3d$ -подуровень энергетически более выгоден по сравнению с $4p$ -подуровнем. У атомов этих десяти элементов — от скандия Sc до цинка Zn — происходит заполнение соседнего с внешним (предвнешнего) энергетического подуровня $3d$.

Элементы, в атомах которых в последнюю очередь заполняется d -подуровень, называются d -элементами (элементами семейства d). В каждом большом периоде (начиная с четвертого) d -элементы располагаются вслед за s -элементами, которые начинают период. Пятый период также начинается s -элементами — рубидием Rb и стронцием Sr, за ними располагаются 10 элементов, в атомах которых формируется $4d$ -подуровень. У атомов последних шести элементов пятого периода, начиная с индия In и заканчивая ксеноном Xe, формируется $5p$ -подуровень. При этом $4f$ -, $5d$ - и $5f$ -подуровни остаются полностью незаполненными (вакантными), пятый же период полностью завершен. Подобная закономерность четко прослеживается, начиная с третьего периода.

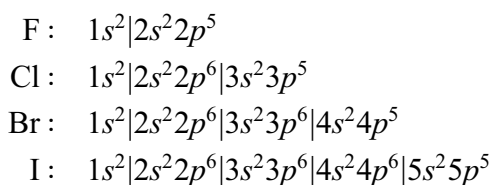
У первых двух элементов шестого периода электроны заполняют s -подуровень шестого энергетического уровня. Далее, как и во всех больших периодах, начинает заполняться d -подуровень соседнего с внешним, в данном случае пятого уровня. Затем после лантана La заполнение d -подуровня прерывается, и энергетически более выгодным становится заполнение f -подуровня четвертого уровня. У следующих четырнадцати элементов — лантаноидов — формируется $4f$ -подуровень, после чего у атомов элементов от гафния Hf до ртути Hg продолжает заполняться d -подуровень пятого уровня. Далее следуют шесть p -элементов — от таллия Tl до радона Rn, в атомах которых заполняется $6p$ -подуровень.

Аналогичный порядок формирования энергетических уровней и у атомов элементов седьмого периода. У четырнадцати элементов этого периода от тория Th до лоуренсия Lr — актиноидов — формируется f -подуровень пятого уровня.

Элементы, в атомах которых заполняется в последнюю очередь f -подуровень, называются f -элементами (элементами семейства f). Они располагаются или в семействе лантаноидов (шестой период), или в семействе актиноидов (седьмой период).

Вертикальные столбцы элементов периодической системы называются *группами*. Они делятся на *главную* и *побочную подгруппы*. К главным подгруппам принадлежат элементы, для атомов которых n равно номеру периода, а l равно 0 или 1, т. е. это s - или p -элементы. К побочным подгруппам принадлежат элементы, в атомах которых происходит заполнение подуровней, оставшихся незавершенными, т. е. это d - или f -элементы.

Элементы одной подгруппы, имеющие сходное окончание электронной формулы, называются *электронными аналогами*. Например, элементы главной подгруппы VII группы (галогены) являются электронными аналогами:



У всех этих элементов на внешнем энергетическом уровне одинаковое количество электронов (по 2 *s*-электрона и по 5 *p*-электронов). Это определяет сходство свойств элементов, являющихся электронными аналогами.

Первый, второй и третий периоды периодической системы содержат элементы только главных подгрупп. Электронная структура атомов однозначно определяется зарядом ядра. По мере роста заряда происходит закономерная периодическая повторяемость электронных структур атомов, а следовательно, и повторяемость свойств элементов.

2.6 Периодическое изменение свойств химических элементов

Периодическая система элементов отражает закономерное изменение химических свойств элементов. Основные особенности химического поведения элементов определяются конфигурацией внешних энергетических уровней атомов. Эти особенности являются специфическими для элементов главных подгрупп (*s*- и *p*-элементы), побочных подгрупп (*d*-элементы) и *f*-элементов (лантаноиды и актиноиды).

Особое место занимают элементы первого периода (H и He). Высокая химическая активность водорода объясняется способностью легко отдавать единственный $1s$ -электрон, тогда как электронная конфигурация атома гелия ($1s^2$) весьма устойчива, что обуславливает его химическую инертность.

У элементов главных подгрупп происходит заполнение внешних энергетических уровней. Поэтому их свойства заметно меняются по мере роста порядкового номера *Z*. Так, во втором периоде Li (конфигурация $2s^1$) — химически активный металл, легко теряющий электрон, Be ($2s^2$) — также металл, но менее активный.

Металлические свойства следующего элемента B ($2s^22p^1$) выражены слабо, а все последующие элементы второго периода, у которых происходит заполнение $2p$ -подуровня, являются уже неметаллами.

У элемента Ne, завершающего второй период, конфигурация внешнего энергетического уровня ($2s^22p^6$) чрезвычайно прочна, поэтому неон — инертный газ.

Аналогичный характер изменения свойств наблюдается у элементов третьего периода, а также у *s*- и *p*-элементов всех последующих периодов. Однако по мере роста *Z* происходит ослабление прочности связи внешних электронов с ядром у элементов главных подгрупп, что определенным образом сказывается и на их свойствах. Так, у *p*-элементов одной и той же группы отмечается нарастание металлических свойств. В главной подгруппе VIII группы ослабляется устойчивость конфигурации ns^2np^6 (по мере увеличения *n*), вследствие чего уже инертный газ Kr (четвертый период) приобретает способность образовывать химические соединения.

У d -элементов побочных подгрупп достраиваются незавершенные уровни, главное квантовое число электронов которых n на единицу меньше номера периода. Конфигурация внешних энергетических уровней d -элементов, как правило, ns^2 . Все d -элементы — металлы. Металлами являются и все f -элементы.

Специфика p -элементов четвертого — шестого периодов связана с тем, что они отделены от s -элементов d - и f -элементами, в атомах которых происходит заполнение предшествующих энергетических уровней. Поэтому с ростом порядкового номера металлические свойства p -элементов больших периодов возрастают.

Зависимость физических и химических свойств элементов от их положения в периодической системе определяется способностью атома элемента отдавать или присоединять электроны. Эта способность может быть количественно оценена *энергией ионизации* атома и его *сродством к электрону*.

Энергия ионизации



.....
Энергией ионизации I называется энергия, которую необходимо затратить для отрыва и удаления электрона от атома, иона или молекулы.

Энергия ионизации выражается в джоулях (Дж) или электронвольтах, эВ ($1 \text{ эВ} = 1,6 \cdot 10^{-19} \text{ Дж}$). Энергия ионизации является мерой восстановительной способности атома. Чем ниже значение энергии ионизации, тем легче атом способен отдавать электроны, тем выше восстановительная способность атома. Атомы, теряя электроны, превращаются в положительно заряженные ионы. Для данного атома или иона энергия, необходимая для отрыва и удаления первого электрона, называется *первой энергией ионизации* I_1 , второго — второй энергией ионизации I_2 и т. д.

Энергия ионизации увеличивается в следующем порядке: $I_1 < I_2 < I_3 \dots I_n$, т. к. удаление электрона от электронейтрального атома происходит легче, чем от иона. Изменение первого потенциала ионизации I_1 в зависимости от порядкового номера элемента представлено на рис. 2.4.

Резкие максимумы кривой соответствуют атомам инертных газов, которые обладают наиболее устойчивой электронной конфигурацией s^2p^6 . Минимумы кривой характерны для щелочных металлов, атомы которых, отдавая свой единственный s -электрон внешнего уровня, приобретают конфигурацию атома предшествующего инертного газа. Таким образом, периоды на кривой рис. 2.4 полностью соответствуют периодам системы Менделеева. В пределах одного периода I_1 изменяется не монотонно. На кривой наблюдаются вторичные менее резкие максимумы, соответствующие заполнению s -подуровня у элементов II группы Be, Mg, Zn, Cd, Hg. У следующих за ними элементов III группы B, Al, Ga, In, Tl появление первого p -электрона снова снижает энергию ионизации. Следующие максимумы на кривой отвечают элементам V группы N, P, As, что соответствует энергетически выгодному половинному заполнению p -подуровня (p^3). У расположенных за ними элементов VI группы O, S, Se энергия ионизации снова снижается.

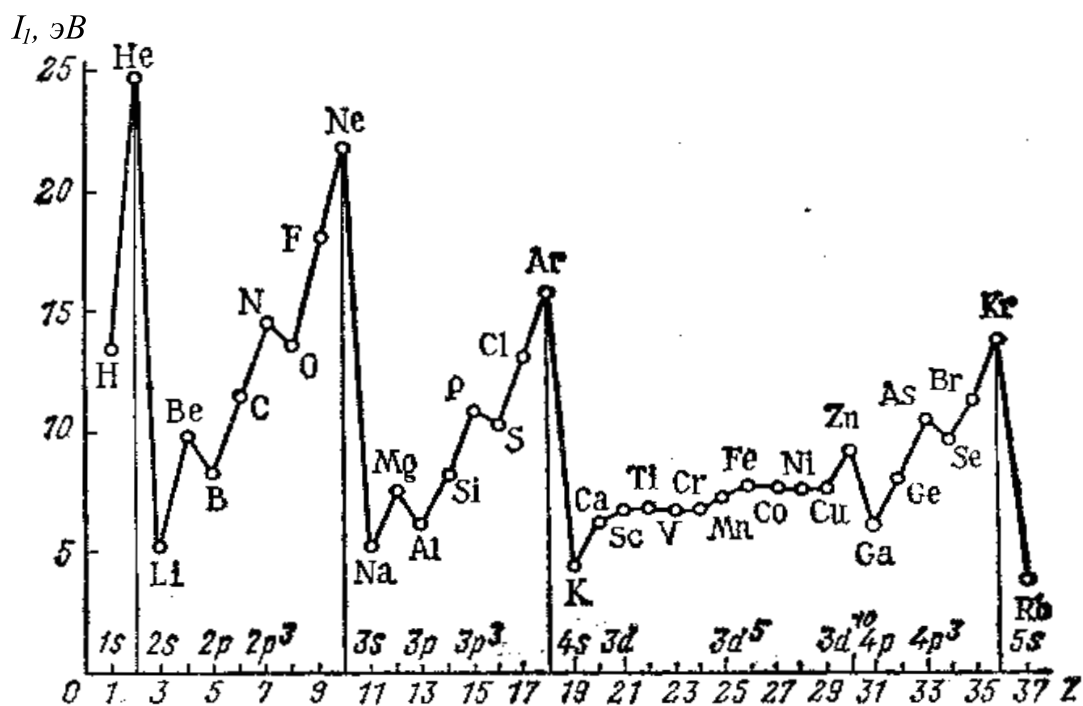


Рис. 2.4 – Зависимость первой энергии ионизации от порядкового номера элемента

В пределах одной группы с увеличением Z значения I обычно убывают, что связано с увеличением расстояния внешнего электронного уровня от ядра.

Сродство к электрону



.....
Сродством к электрону E называется энергия, которая выделяется при присоединении электрона к атому, молекуле или радикалу.

Она выражается в тех же единицах, что и энергия ионизации. Атомы элементов, принимая электроны, превращаются в отрицательно заряженные ионы. Энергия сродства к электрону атомов закономерно изменяется в соответствии с характером электронных структур атомов элементов. В периодах слева направо сродство к электрону и окислительные свойства элементов возрастают. В группах сверху вниз сродство к электрону, как правило, уменьшается.

Самым высоким сродством к электрону отличаются галогены (конфигурация s^2p^5), т. к. при присоединении одного электрона к нейтральному атому они приобретают законченную электронную конфигурацию инертного газа (s^2p^6). Щелочные металлы (конфигурация s^1) характеризуются низким сродством к электрону.

Для решения вопроса о том, атом данного элемента легче теряет или присоединяет электрон, необходимо учитывать оба показателя — энергию ионизации и сродство к электрону.



.....
 Полусумма энергии ионизации и сродства к электрону получила название **электроотрицательности (ЭО)**.

$$X = \frac{1}{2}(I + E).$$

.....

Электроотрицательность возрастает в направлении слева направо для элементов каждого периода и уменьшается в направлении сверху вниз для элементов одной и той же группы периодической системы Менделеева.

Радиусы атомов и ионов

Вследствие волновой природы электрона атом не имеет строго определенных границ. Поэтому измерить абсолютные размеры атомов невозможно. Обычно определяют условные (эффективные) радиусы атомов и ионов, связанных друг с другом химической связью в кристаллах или молекулах. На рис. 2.5 представлена зависимость радиусов атомов от порядкового номера элементов.

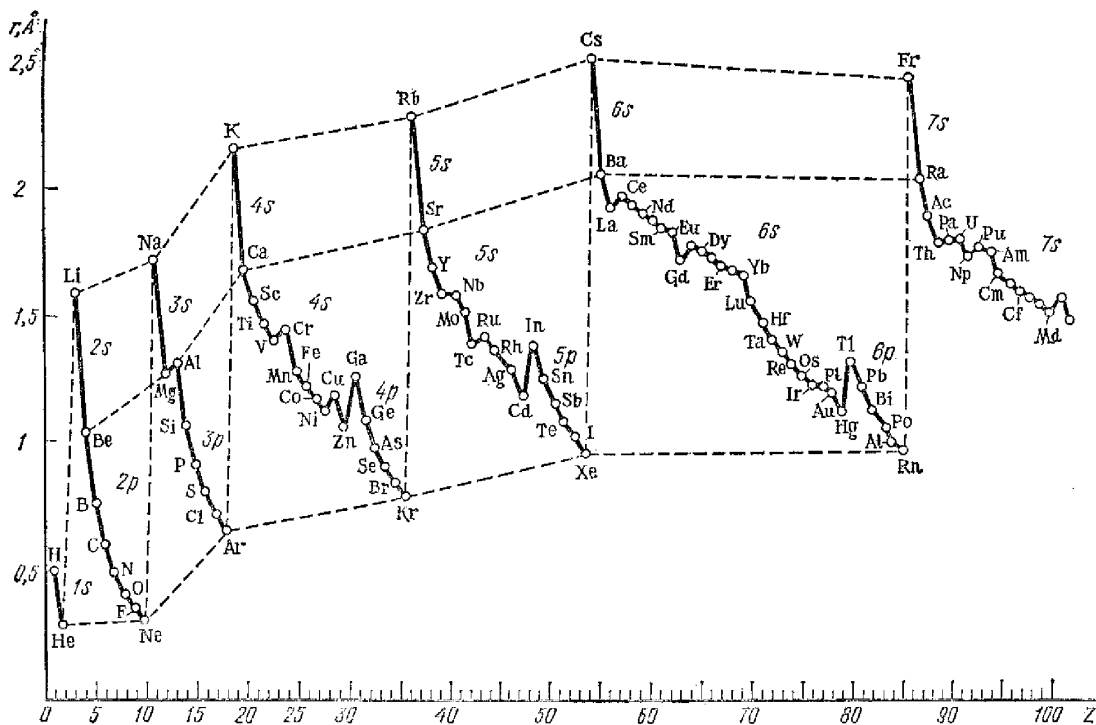


Рис. 2.5 – Зависимость орбитальных радиусов от порядкового номера элемента

Как следует из рис. 2.5, радиусы элементов в периодах с ростом порядкового номера элемента *уменьшаются*, так как при одинаковом числе электронных слоев возрастает заряд ядра, а следовательно, и притяжение им электронов. Наибольшее уменьшение радиусов наблюдается у элементов малых периодов, у которых происходит заполнение электронами внешнего энергетического уровня. В больших

периодах у d - и f -элементов наблюдается более плавное уменьшение радиусов при увеличении заряда ядра атома (d - и f -сжатие). В пределах каждой подгруппы элементов, как правило, радиусы атомов увеличиваются сверху вниз, так как возрастает число энергетических уровней.

Радиусы ионов отличаются от радиусов атомов, т. к. ионы или лишились нескольких электронов (положительные ионы), или присоединили их (отрицательные ионы). Поэтому радиусы положительно заряженных ионов меньше, а радиусы отрицательно заряженных ионов больше радиусов соответствующих атомов. Радиусы ионов также находятся в периодической зависимости от порядкового номера элемента. Например, в пределах одной группы радиусы ионов одинакового заряда с увеличением номера элемента (заряда ядра) возрастают.



Контрольные вопросы по главе 2

- 1) В чем суть планетарной модели атома?
- 2) Дать определение постулатов Бора.
- 3) Почему теория Бора оказалась непригодной для объяснения строения сложных атомов?
- 4) Что собой представляет уравнение де Бройля?
- 5) В чем состоит принцип неопределенности Гейзенберга?
- 6) Каково радиальное распределение плотности вероятности электрона?
- 7) Дать определение термину «орбиталь».
- 8) Что определяет волновое уравнение Шредингера?
- 9) Дать определение главному квантовому числу.
- 10) В чем особенности орбитального квантового числа?
- 11) Что определяет магнитное квантовое число?
- 12) Что такое спиновое квантовое число?
- 13) В чем заключается принцип запрета Паули?
- 14) Что такое замкнутые уровни и подуровни?
- 15) Как формулируется правило Клечковского?
- 16) Что определяет правило Гунда?
- 17) В чем сущность периодического закона Д. И. Менделеева.
- 18) Каковы главные особенности периодической системы элементов Д. И. Менделеева?
- 19) Что такое электронные аналоги?
- 20) Как периодическая система элементов отражает изменение металлических свойств элементов?

- 21) Что такое энергия ионизации и как она изменяется с увеличением порядкового номера элементов?
- 22) Что такое сродство к электрону и как оно изменяется с увеличением порядкового номера элементов?
- 23) Что такое электроотрицательность?
- 24) Как радиусы атомов и ионов изменяются в зависимости от положения элемента в периодической системе?

Глава 3

ХИМИЧЕСКАЯ СВЯЗЬ. СТРОЕНИЕ ВЕЩЕСТВА



.....
Учение о химической связи относится к важнейшим проблемам современной химии. Знание природы взаимодействия атомов в веществе позволяет понять причины многообразия химических соединений, механизм их образования, строение и реакционную способность.
.....

Согласно современным представлениям химическая связь обусловлена электростатическими силами, т. е. силами взаимодействия электрических зарядов, носителями которых являются электроны и ядра атомов.

3.1 Основные виды и характеристики химической связи

Рассмотрим образование химической связи на примере взаимодействия атомов водорода. Атом водорода состоит из ядра и электрона. Электронное облако атома водорода имеет сферическую симметрию. При сближении атомов между ними возникают электростатические силы двух типов: во-первых, силы притяжения между ядром одного атома и электроном другого; во-вторых, силы отталкивания между ядрами и электронами обоих атомов. По мере сближения атомов водорода, электроны которых имеют антипараллельные спины ($\uparrow\downarrow$), вначале преобладают силы притяжения, а в дальнейшем — силы отталкивания (рис. 3.1, кривая 1). Минимум на кривой потенциальной энергии отвечает наиболее устойчивому состоянию системы из двух атомов водорода — равновесному межядерному расстоянию r_0 , равному $0,74 \text{ \AA}$, т. е. образованию молекулы H_2 .

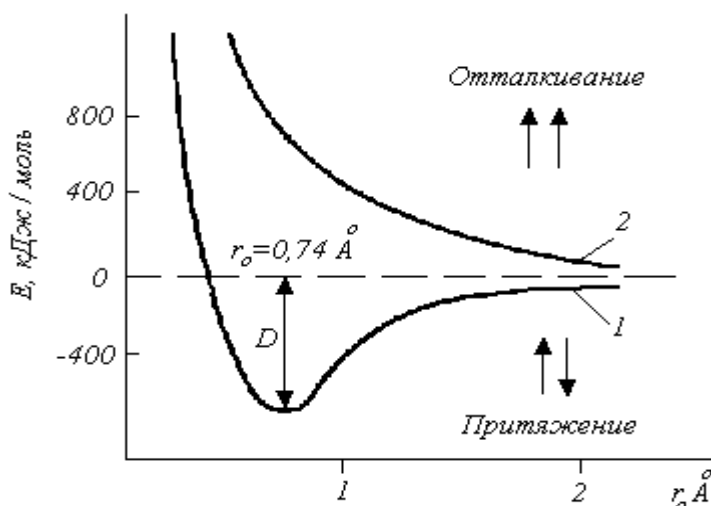


Рис. 3.1 – Изменение потенциальной энергии в системе из двух атомов водорода в зависимости от расстояния между ядрами

При возникновении молекулы H_2 из атомов, имеющих антипараллельные спины электронов, происходит перекрывание атомных электронных облаков с образованием общего молекулярного облака, которое окружает два положительно заряженных ядра. В месте перекрывания электронных облаков (т. е. в пространстве между ядрами) электронная плотность связующего облака максимальна (рис. 3.2, *a*). Благодаря этому возрастают силы притяжения между положительным зарядом ядра и отрицательными зарядами электронов.

Согласно квантомеханическим представлениям взаимодействие атомов может привести к образованию молекулы только при условии, что спины электронов сближающихся атомов антипараллельны. При сближении электронов с параллельными спинами действуют только силы отталкивания и молекула не образуется (рис. 3.1, кривая 2, рис. 3.2, *б*).

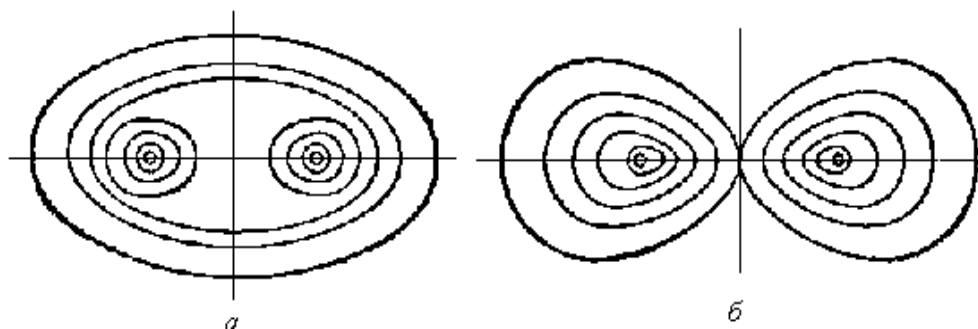


Рис. 3.2 – Распределение электронной плотности в системе из двух атомов водорода: *a* – с противоположными и *б* – с параллельными спинами электронов

Энергия связи. Химическая связь возникает лишь в том случае, если полная энергия взаимодействующих атомов уменьшается, т. е. при образовании химической связи всегда выделяется энергия. Количество энергии, выделяющейся при образовании химической связи, называется *энергией связи*. Этот параметр характеризует прочность связи и выражается в кДж на 1 моль образующегося вещества.

Чем больше энергия связи, тем прочнее связь. Например, связь Н – Cl более прочная, чем связь Н – Br, но менее прочная, чем связь Н – F (табл. 3.1.).

Таблица 3.1 – Энергия и длина связей некоторых молекул

Связь	HF	HCl	H – Br	H – I
Энергия, кДж/моль	536	432	360	299
Длина связи, нм	0,092	0,128	0,142	0,162

Для трех- и многоатомных молекул с одинаковым типом связи рассчитывают среднюю энергию связи, которую определяют делением энергии образования молекулы из атомов на число связей. Например, энергия образования молекулы аммиака NH₃ при 298 К равна 1170 кДж/моль. Соответственно средняя энергия связи N – H равна $1170/3 = 390$ кДж/моль.

Важной геометрической характеристикой химической связи является длина связи.



.....
Длиной химической связи называют расстояние между ядрами атомов в молекуле.

Ее определяют экспериментально с помощью молекулярной спектроскопии, дифракции рентгеновских лучей и др. Длина связей обусловлена размером реагирующих атомов и степенью перекрытия их электронных облаков. В таблице 3.1 приведены значения длин связей для молекул галогеноводородов. Из нее следует, что по мере увеличения атомного номера и соответственно размера атома галогена длина его химической связи с водородом возрастает.

Различают три основных вида химической связи: металлическую, ковалентную и ионную.

3.1.1 Ковалентная связь



.....
*Химическая связь между атомами, осуществляемая парами обобществленных электронов, называется **ковалентной связью**.*

Ковалентная связь существует между атомами как в молекулах, так и в кристаллах. Она возникает как между одинаковыми атомами (например, в молекулах H₂, Cl₂, в кристаллах алмаза), так и между разными атомами (например, в молекулах H₂O, NH₃, в кристаллах SiC). Почти все связи в молекулах органических соединений являются ковалентными (C – C, C – H, C – N и др.).

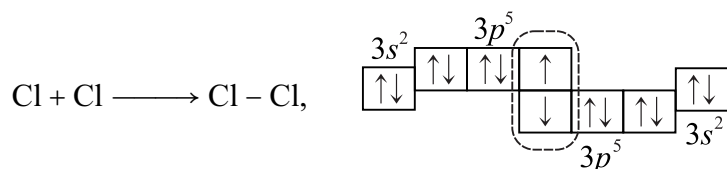


.....
 Характерными особенностями ковалентной связи являются ее **насыщаемость** и **направленность**.

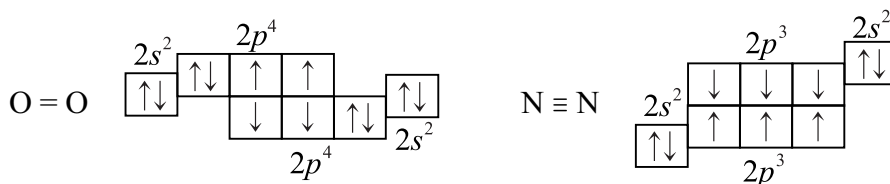
Насыщаемость ковалентных связей обусловлена тем, что в химическом взаимодействии участвуют электроны только внешних энергетических уровней, т. е. ограниченное число электронов.

Поскольку электронные облака атомов имеют определенную пространственную ориентацию, то область их перекрывания находится в определенном направлении по отношению к взаимодействующим атомам. Поэтому ковалентная связь обладает *направленностью*. Характер распределения электронной плотности при образовании связи зависит от вида взаимодействующих атомов. Однако общим, характерным для ковалентной связи является то, что между ядрами атомов создается как бы прослойка из электронного облака повышенной плотности, создаваемая общей парой электронов с антипараллельными спинами.

Рассмотрим, например, образование молекулы Cl_2 . Атом Cl имеет следующую электронную формулу внешнего энергетического уровня: $3s^2 3p^5$. Таким образом, наружная оболочка атомов хлора содержит семь электронов. Когда атомы хлора соединяются в молекулу, то два электрона становятся у них общими:



Благодаря этому каждый атом приобретает устойчивую внешнюю оболочку из восьми электронов, шесть из которых принадлежат только ему, а два находятся в общем владении с другим атомом. Ковалентную связь могут образовывать только неспаренные электроны атома — одна или несколько пар. Например, в молекуле кислорода ковалентную связь осуществляют две пары электронов, в молекуле азота три.



Ковалентная связь за счет каждой пары обобществленных электронов обозначается в структурной формуле черточкой (—).

При образовании ковалентной связи, как правило, не происходит ни потери, ни присоединения электронов к атомам. Поэтому молекулы с ковалентной связью не содержат ионов и их заряд равен нулю. В молекулах, состоящих из атомов одного и того же элемента, одна или несколько пар электронов в равной мере принадлежат обоим атомам. Например, при образовании молекул H_2 , Cl_2 , O_2 и т. п. каждое ядро атома с одинаковой силой притягивает пару связывающих электронов. Такая связь называется *неполярной ковалентной связью*.

Сила притяжения электрона к атому в ковалентной связи характеризуется электроотрицательностью. Если атомы, образующие молекулу, разнородны и характеризуются различной электроотрицательностью, то обобществленная пара электронов смещается к ядру более электроотрицательного атома. Например, электроотрицательность фтора (4,0) больше электроотрицательности водорода (2,1), поэтому

обобществленная пара в молекуле HF смещена в сторону фтора. Если пара электронов, образующих химическую связь, смещена к одному из ядер атомов, то связь называется *полярной ковалентной связью*.

При смещении пары электронов от одного ядра к другому средняя плотность отрицательного заряда у одного из атомов будет выше, чем у другого. Поэтому один из атомов приобретает избыточный отрицательный заряд, другой — избыточный положительный заряд. Эти заряды называют *эффективными зарядами атомов* в молекуле. Например, эффективные заряды атомов в молекуле HCl равны +0,17 и -0,17, т. е. $H^{+0,17} - Cl^{-0,17}$. Количественной мерой полярности химической связи является *электрический момент диполя связи* $p_{св}$. Это произведение эффективного заряда δ на расстояние между центрами тяжести положительных и отрицательных зарядов l : $p_{св} = \delta \cdot l$.

3.1.2 Ионная связь

Ионная связь осуществляется путем электростатического взаимодействия разноименно заряженных ионов, образовавшихся при смещении электрона от одного атома к другому. Ее можно рассматривать как случай наиболее резко выраженной полярной связи, когда валентная пара электронов полностью смещается к более электроотрицательному атому, образуя отрицательный ион. Тот атом, который теряет электрон, превращается в положительный ион.

Так как электрическое поле иона имеет сферическую симметрию, то в отличие от ковалентной ионная связь не обладает направленностью. Каждый ион сохраняет способность взаимодействовать не с одним, а с множеством соседних ионов. Поэтому ионная связь не обладает насыщенностью. Из-за отсутствия у ионной связи направленности и насыщенности каждый ион окружен ионами противоположного знака, число которых определяется размерами и силой отталкивания одноименно заряженных ионов. Соединения с ионной связью представляют собой кристаллические вещества. Весь кристалл можно рассматривать как единую гигантскую молекулу, состоящую из очень большого числа ионов. Структура ионного кристалла показана на рис. 3.3.

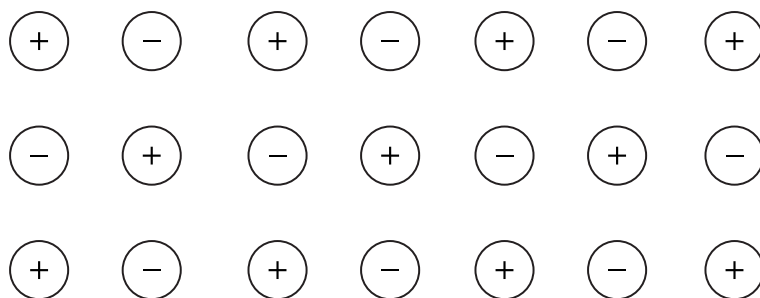


Рис. 3.3 – Структура ионного кристалла

Ионную связь можно рассматривать как предельную полярную ковалентную связь, для которой эффективный заряд атома близок к единице. В то же время для неполярной ковалентной связи эффективный заряд атомов равен нулю. Химическая связь большинства соединений является полярной, т. е. имеет промежуточный характер между неполярной ковалентной и ионной связями. Можно сказать, что

такая ковалентная связь имеет частично ионный характер. Долю ионного характера связи называют *степенью ионности*, которая количественно характеризуется эффективными зарядами атомов в молекуле. Степень ионности связи связана с разностью электроотрицательностей образующих ее атомов следующим образом:

Таблица 3.2

Разность электроотрицательности, ΔX	0	0,5	1,0	1,5	2,0	2,5	3,0	3,3
Степень ионности, %	0	6	18	34	54	71	82	89

Таким образом, разность электроотрицательностей ΔX двух элементов является мерой ионности связи между ними. К типичным соединениям с ионной связью относят галогениды щелочных металлов, например CsF, CsCl, NaCl, у которых разность электроотрицательностей достаточно велика. Например, у CsF $\Delta X = 3,3$. Обычно для соединений, у которых $\Delta X > 2,5$, связь считают ионной, т. е. характер взаимодействия между частицами преимущественно электростатический.

Для понимания структуры и свойств молекул необходимо знать пространственное распределение электронной плотности в поле ядер атомов, а для этого необходимо решить уравнение Шредингера. Однако точное решение этого уравнения известно лишь для атома водорода и водородоподобных частиц (H_2^+ , He^+ , Li^{2+}). Для более сложных систем применяют приближенные методы описания химической связи. Наиболее широко используют метод валентных связей (ВС) и метод молекулярных орбиталей (МО).

3.1.3 Металлическая связь

Более восьмидесяти элементов периодической системы в твердом состоянии проявляют металлические свойства. К ним относятся все *s*-элементы, кроме водорода и гелия, все *d*- и *f*-элементы, часть *p*-элементов. Металлическими свойствами обладают и многочисленные сплавы металлов. К металлическим свойствам обычно относят большую электрическую проводимость, высокую тягучесть и ковкость, металлический блеск и высокую отражательную способность в видимой части спектра. Высокая плотность большинства металлов свидетельствует об очень плотной упаковке атомов в кристаллической решетке металлов. С другой стороны, высокие ковкость, тягучесть и пластичность указывают на отсутствие жесткости в металлических решетках: группы атомов в кристаллических решетках довольно легко сдвигаются одна относительно другой.

Чрезвычайно высокие по сравнению с другими типами кристаллов значения электрической проводимости и теплопроводности металлов указывают на высокую подвижность и большую «свободу» электронов в их пространственной структуре.

С точки зрения строения атомов типичные металлические свойства проявляют элементы, обладающие небольшим числом валентных электронов и, напротив, большим количеством незаконченных орбиталей на внешнем квантовом слое. За счет этого при кристаллизации атомы вещества будут упаковываться в кристаллической решетке с максимально возможной плотностью, так, чтобы их незапол-

ненные орбитали оказались как можно более полно заселены небольшим числом имеющихся валентных электронов соседних атомов.

Таким образом, поскольку при плотной упаковке каждый атом соседствует с восемью или двенадцатью атомами, то валентные электроны каждого атома участвуют в образовании связи сразу с восемью или двенадцатью атомами, каждый из которых, в свою очередь, входит в соседнюю группировку, насчитывающую такое же число атомов. В этих условиях валентный электрон свободно перемещается по доступным орбиталим всех соседних атомов, обеспечивая связь между ними, т. е. является нелокализованным. Такая нелокализованная химическая связь в металлических кристаллах называется *металлической связью*.

Для описания металлической связи часто используют модель «свободного электрона». Согласно этой модели в узлах кристаллической решетки металла находятся положительные ионы металла, «погруженные» в электронный газ из нелокализованных валентных электронов атомов, участвующих в образовании кристалла (рис. 3.4).

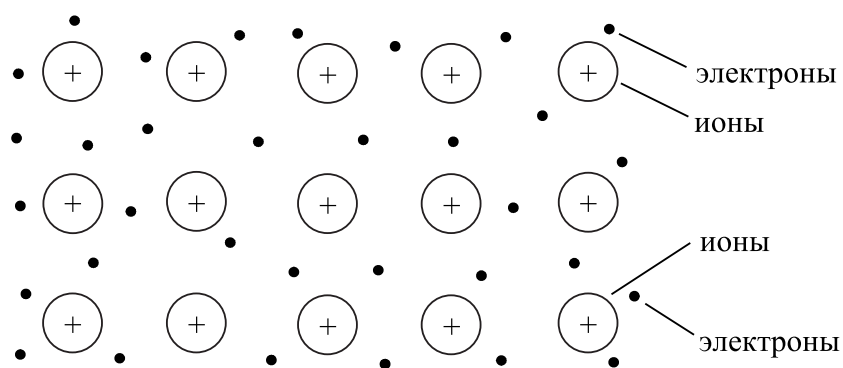


Рис. 3.4 – Структура металлического кристалла

Устойчивость кристалла обеспечивается силами притяжения между положительными ионами и электронным газом. Электроны постоянно переходят от одних атомов к другим и вращаются вокруг ядра то одного, то другого атома. Поскольку электроны не связаны с определенными ионами, то уже под влиянием небольшой разности потенциалов они начинают перемещаться в определенном направлении, т. е. возникает электрический ток.

Высокая теплопроводность металлов также связана с присутствием свободных электронов, которые, находясь в непрерывном движении, обмениваются с ионами энергией. Поэтому колебания ионов, усиливающиеся в данной части металла при нагревании, сейчас же передаются через электроны соседним ионам, от них следующим и т. д. Таким образом, обеспечивается высокая теплопроводность металлов.

3.2 Метод валентных связей

В методе ВС предполагается, что химическая связь образуется двумя неспаренными электронами с антипараллельными спинами. При этом происходит обобществление электронов, т. е. образуется электронная пара, принадлежащая двум атомам.

Рассмотрим образование химической связи в двухатомных молекулах элементов первого и второго периодов периодической системы, пользуясь методом ВС. Электронные формулы этих элементов и строение двухатомных молекул по методу ВС приведены в таблице 3.3.

Таблица 3.3 – Электронные формулы элементов первого и второго периодов и строение двухатомных молекул по методу ВС

Поряд. номер	Элемент	Электронная формула	Заполнение орбиталей					Кол-во неспаренных электронов	Связь в молекуле
			1s	2s	2p _x	2p _y	2p _z		
1	H	1s	↑					1	H – H
2	He	1s ²	↑↓					нет	не образуется
3	Li	1s ² 2s ¹	↑↓	↑				1	Li – Li
4	Be	1s ² 2s ²	↑↓	↑↓				нет	не образуется
5	B	1s ² 2s ² 2p ¹	↑↓	↑↓	↑			1	B – B
6	C	1s ² 2s ² 2p ²	↑↓	↑↓	↑	↑		2	C = C
7	N	1s ² 2s ² 2p ³	↑↓	↑↓	↑	↑	↑	3	N ≡ N
8	O	1s ² 2s ² 2p ⁴	↑↓	↑↓	↑↓	↑	↑	2	O = O
9	F	1s ² 2s ² 2p ⁵	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	↑	1	F – F
10	Ne	1s ² 2s ² 2p ⁶	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	нет	не образуется

Как следует из таблицы 3.3, образование молекул возможно только у тех элементов, которые имеют неспаренные электроны. Атомы, имеющие по два неспаренных электрона (C, O), образуют молекулы с двойными связями (C = C, O = O), а при образовании молекулы азота, имеющего три неспаренных электрона, возникает тройная связь N ≡ N.



.....
Способность атома к образованию химических связей называют валентностью элемента.
.....

Количественную меру валентности определяют числом содержащихся в атоме неспаренных электронов. Для *s*-, *p*- и *d*-элементов — это электроны внешнего уровня.

Спаренные (расположенные по два на атомных орбиталях) электроны при возбуждении атома могут разъединиться при наличии свободных ячеек того же уровня. Например, валентность Be и Mg в основном (невозбужденном) состоянии равна нулю, т. к. на внешнем уровне нет неспаренных электронов:



При возбуждении этих атомов спаренные *s*-электроны разъединяются, один электрон переходит в свободную ячейку *p*-подуровня этого же уровня, и валентность становится равной двум



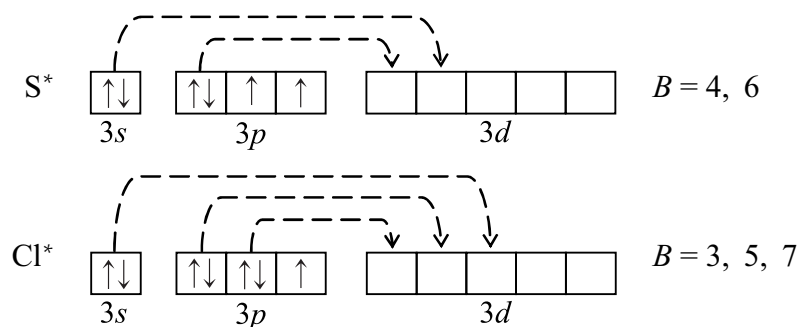
Кислород и фтор во всех соединениях проявляют постоянную валентность, равную двум для кислорода и единице для фтора. Валентные электроны этих элементов находятся на втором энергетическом уровне, где нет более свободных ячеек (d -подуровень отсутствует).



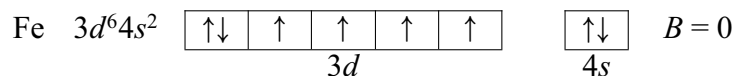
Однако сера — аналог кислорода — проявляет переменную валентность 2, 4, 6; хлор — аналог фтора — проявляет валентность 1, 3, 5, 7. Это объясняется наличием свободных d -ячеек на третьем энергетическом уровне.



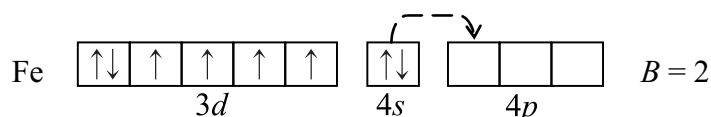
При возбуждении:



Для большинства d -элементов валентность в невозбужденном состоянии равна нулю, т. к. на внешнем уровне нет неспаренных электронов. Например, атом железа на внешнем энергетическом уровне не имеет неспаренных электронов:



При возбуждении атома железа s -электроны разъединяются, один из них переходит на p -подуровень, валентность становится равной двум:

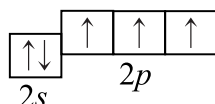


С учетом перехода электронов с $3d$ -подуровня валентность атома железа может быть равной 3, 4, 5 и 6. Хотя у переходных элементов d -электроны попадают в атомы после s -электронов, отрываются они и попадают на более высокий уровень при возбуждении атома после них. Первыми из атомов всегда удаляются s -электроны внешнего уровня, затем d -электроны из ячеек, в которых находятся пары, и после того одиночные электроны d -ячеек.

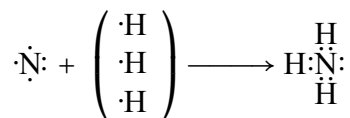
3.3 Донорно-акцепторный механизм образования ковалентной связи

Образование ковалентной связи может происходить также при взаимодействии одного атома или иона с заполненной атомной орбиталью $\boxed{\uparrow\downarrow}$ с другим атомом или ионом, имеющим вакантную (свободную) атомную орбиталь $\boxed{}$. Такой механизм образования ковалентной связи называется *донорно-акцепторным*. Атом или ион, поставляющий пару электронов, называют *донором*, а атом или ион, к которому эта пара электронов перемещается, — *акцептором*.

В качестве примера рассмотрим образование химической связи по донорно-акцепторному механизму при взаимодействии молекулы аммиака NH_3 с ионом водорода H^+ . Атом азота имеет на внешнем энергетическом уровне два спаренных и три неспаренных электрона:



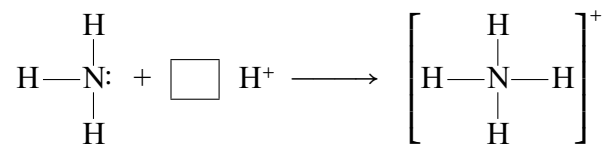
В молекуле аммиака три неспаренные $2p$ -электрона атома азота образуют три электронные пары с электронами атомов водорода:



У атома азота остается неподеленная пара электронов $2s^2$.

При соединении молекулы аммиака и иона водорода происходит взаимодействие неподеленной пары электронов атома азота и вакантной орбитали иона водорода. Неподеленная пара электронов становится общей для атомов азота и водорода, возникает химическая связь по донорно-акцепторному механизму.

Обозначив вакантную орбиталь иона водорода квадратом, а связь — черточками, можно представить образование иона аммония следующей схемой:



Валентность элементов, согласно методу ВС, определяется как числом неспаренных электронов у атома, так и числом связей, которые атом образует по донорно-акцепторному механизму. Атом азота в ионе NH_4^+ имеет валентность, равную четырем.

3.4 Пространственная структура молекул

Наиболее прочные химические связи возникают в направлении максимального перекрытия атомных орбиталей (АО). Поскольку орбитали имеют определенную форму, их максимальное перекрытие возможно при определенной про-

пространственной ориентации. Поэтому ковалентная связь характеризуется *направленностью*. В зависимости от направления перекрывания атомных орбиталей различают σ -, π - и δ -связи.

σ -связь возникает при перекрывании АО вдоль оси, соединяющей ядра взаимодействующих атомов (рис. 3.5).

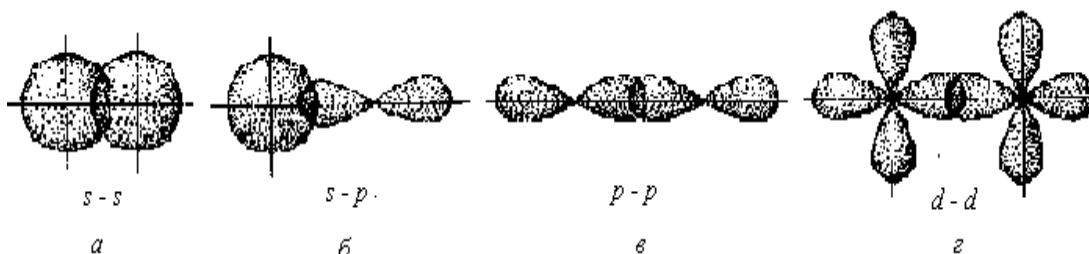


Рис. 3.5 – Перекрывание различных электронных облаков при образовании σ -связи

Вследствие сферической формы s -орбиталей два s -электрона могут образовывать только σ -связь. Такая же связь может возникнуть при перекрывании s - и p -орбиталей (рис. 3.5, б), двух p -орбиталей (рис. 3.5, в), двух d -орбиталей (рис. 3.5, г), а также d - и s -орбиталей, d - и p -орбиталей.

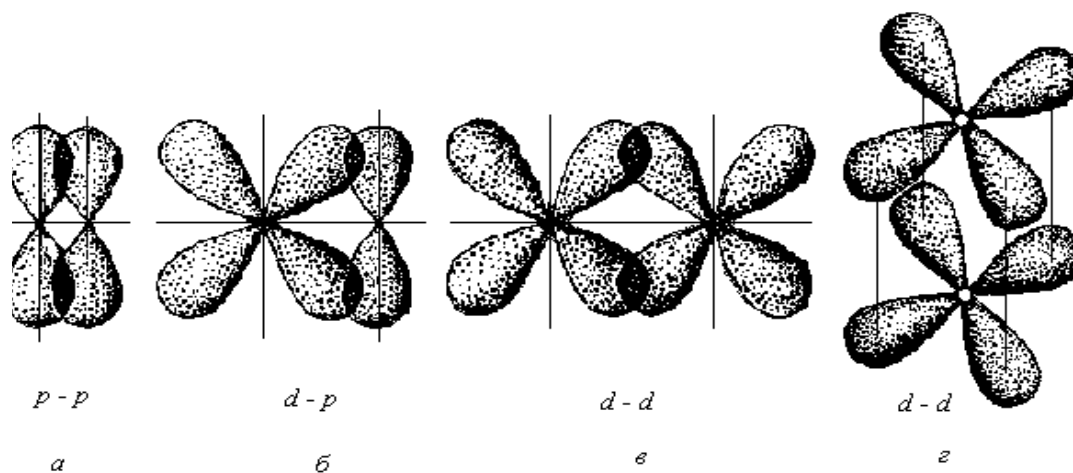


Рис. 3.6 – Перекрывание электронных облаков при образовании π -связи (а, б, в) и δ -связи (г)

π -связь осуществляется при перекрывании АО по обе стороны оси, соединяющей ядра атомов. При взаимодействии двух p -орбиталей (рис. 3.6, а), расположенных перпендикулярно оси, соединяющей ядра атомов, возникают две области перекрывания. π -связь может образоваться также при перекрывании p - и d -орбиталей (рис. 3.6, б) или двух d -орбиталей (рис. 3.6, в).

δ -связь возникает при перекрывании двух d -орбиталей, расположенных в параллельных плоскостях. Таким образом, s -электроны могут участвовать лишь в образовании σ -связи, p -электроны в образовании σ - и π -связей, а d -электроны — в образовании σ -, π -, δ -связей. Еще более разнообразны способы взаимодействия f -электронов.

π - и δ -связи налагаются на σ -связи, вследствие чего образуются двойные и тройные связи.

Например, тройная связь возникает при образовании молекулы азота $N \equiv N$ (рис. 3.7). Здесь можно выделить одну σ - и две π -связи.

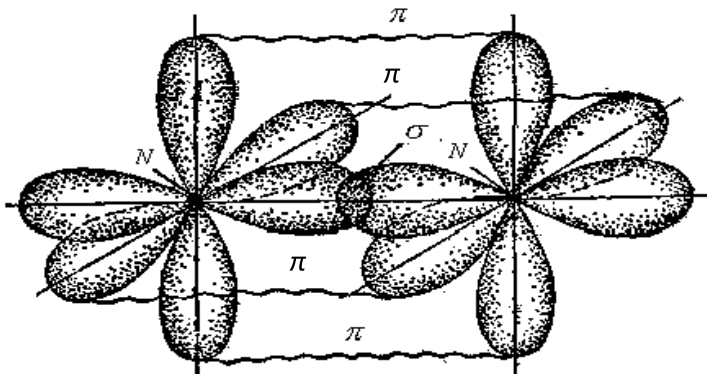


Рис. 3.7 – Схема образования химических связей в молекуле азота



.....
 Число связей, образующихся между атомами, называется **кратностью (порядком) связи**.

С увеличением кратности связи изменяется длина связи и ее энергия. Эта зависимость имеет нелинейный характер, что обусловлено разницей в энергии σ - и π -связей.

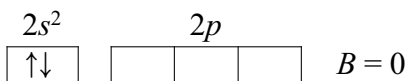
3.5 Гибридизация атомных орбиталей

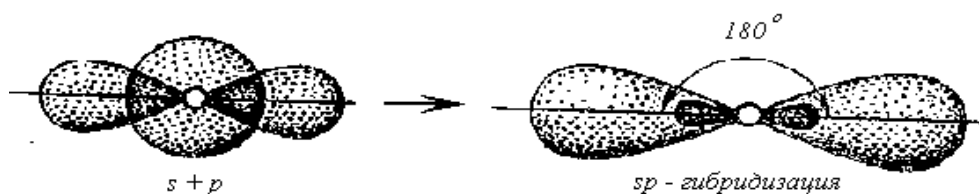
В образовании нескольких химических связей часто участвуют различные АО одного и того же атома. Согласно теории гибридизации АО при образовании молекул происходит изменение формы и энергии АО. Вместо неравноценных, например s - и p -орбиталей, образуются равноценные гибридные орбитали, имеющие одинаковую энергию и форму, т. е. происходит гибридизация (смешение) АО. При этом выделяется больше энергии, чем при образовании связей с участием отдельных s - и p -орбиталей, поэтому гибридизация АО приводит к большему понижению энергии системы и соответственно повышению прочности связи и устойчивости молекулы.

Гибридизация АО обуславливает также и более симметричное распределение электронной плотности в молекуле. Так, при комбинации атомных s - и p -орбиталей (sp -гибридизации) возникают две гибридные орбитали, расположенные относительно друг друга под углом 180° (рис. 3.8).

Например, в молекуле BeH_2 происходит sp -гибридизация АО Be.

В невозбужденном состоянии атом Be имеет электронную формулу Be: $1s^2 2s^2$:



Рис. 3.8 – Схема sp -гибридизации

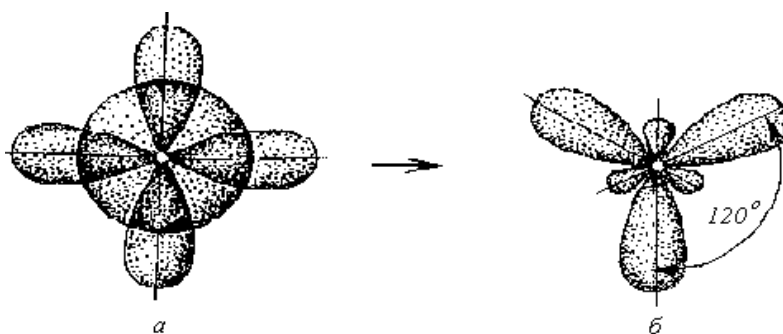
При образовании молекулы атом Be возбуждается.

Два s -электрона разъединяются, и один из них переходит на свободный p -подуровень, его электронная формула становится $Be^*: 1s^2 2s^1 2p^1$.

Происходит sp -гибридизация, и вместо одного s - и одного p -электронов образуются две sp -гибридные орбитали (рис. 3.9), которые соединяются с атомами водорода двумя σ -связями (рис. 3.9).

Рис. 3.9 – Структура молекулы BeH_2

Смешение одной s - и двух p -орбиталей (sp^2 -гибридизация) приводит к образованию трех гибридных орбиталей, расположенных друг к другу под углом 120° (рис. 3.10).

Рис. 3.10 – Схема sp^2 -гибридизации

В качестве примера sp^2 -гибридизации можно привести образование молекулы BH_3 , где атом В при возбуждении дает один s - и два p -электрона.

Взаимодействие одной s - и трех p -орбиталей сопровождается sp^3 -гибридизацией, при которой четыре гибридных орбитали симметрично ориентированы в пространстве к четырем вершинам тетраэдра, т.е. расположены под углом $109^\circ 28'$ (рис. 3.11).

Примером sp^3 -гибридизации может служить молекула CH_4 .

При других видах гибридизации образуются молекулы еще более сложной конфигурации.

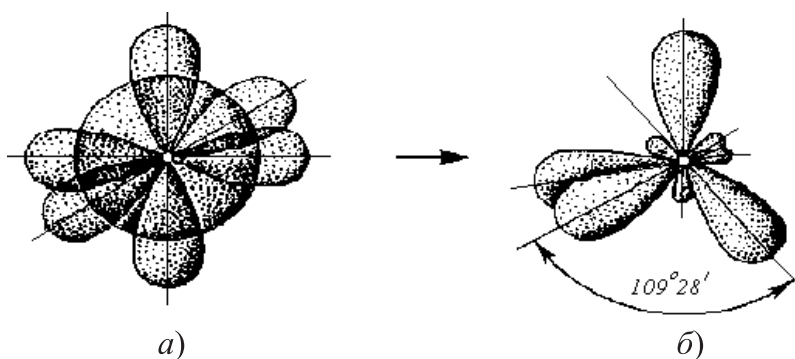


Рис. 3.11 – Схема sp^3 -гибридизации *a* – $(s + p + p + p)$ -орбитали; *б* – четыре sp^3 -орбитали

3.6 Полярные и неполярные молекулы



.....
 В зависимости от характера распределения электронной плотности между ядрами молекулы подразделяются на **полярные** и **неполярные**.

В полярных молекулах в одной их части плотность электронного облака выше и преобладает отрицательный заряд, в другой части преобладает положительный заряд. В неполярных молекулах центры тяжести положительных и отрицательных зарядов совпадают.

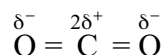
Полярные молекулы являются диполями, т. е. системами, состоящими из двух равных по величине и противоположных по знаку зарядов (δ^+ и δ^-), находящихся на некотором расстоянии l_d друг от друга.



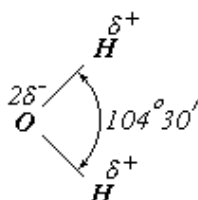
.....
*Расстояние между центрами тяжести положительного и отрицательного зарядов называется **длиной диполя**.*

Для оценки полярности молекул обычно используют электрический момент диполя p , равный произведению длины диполя l_d на электрический заряд δ , т. е. $p = l_d \cdot \delta$.

Таким образом, электрический момент диполя p определяется так же, как и электрический момент связи $p_{св}$. Электрический момент диполя двухатомной молекулы равен электрическому моменту диполя связи. В многоатомных молекулах электрический момент, как векторная величина, равен геометрической сумме электрических моментов диполей входящих в нее связей. Результат сложения зависит от структуры молекулы. Например, молекула CO_2 за счет sp -гибридизации орбиталей атома углерода имеет симметричное линейное строение:



Поэтому хотя связи $C = O$ и имеют сильно полярный характер, вследствие взаимной компенсации их дипольных моментов молекула CO_2 в целом неполярна ($p = 0$). По этой же причине неполярны высокосимметричные тетраэдрические молекулы CH_4 , CF_4 . Напротив, в молекуле H_2O полярные связи $H - O$ располагаются под углом $104^\circ 30'$. Поэтому их электрические моменты диполей взаимно не компенсируются и молекула воды является полярной:



3.7 Метод молекулярных орбиталей

Как отмечалось в разделе 3.2, согласно методу валентных связей (ВС), химическая связь образуется за счет обобществления пары электронов, т. е. электронов, которые предоставляют каждый из взаимодействующих атомов. Однако метод ВС не может объяснить существование соединений, у которых имеется всего один связывающий электрон, например существование молекулярного иона водорода H_2^+ , а также существование свободных радикалов, т. е. частиц, содержащих неспаренные электроны и обладающих высокой реакционной способностью.

Более общим и универсальным методом, с помощью которого удастся объяснить факты, не понятные с позиции метода ВС, оказался метод молекулярных орбиталей (МО).

Согласно методу МО предполагается, что электроны в молекуле находятся на орбиталях, охватывающих все ядра атомов в молекуле, и эти молекулярные орбитали занимают весь объем молекулы. Таким образом, метод МО рассматривает молекулу и другие устойчивые многоатомные системы как «многоатомный атом», в котором электроны располагаются на орбиталях, называемых *молекулярными*.

МО строятся путем линейных комбинаций (суммой) атомных орбиталей (АО). Если волновую функцию изолированного атома A обозначить через Ψ_A , а атома B через Ψ_B , то, согласно методу МО, волновая функция молекулы представляет линейную комбинацию атомных волновых функций:

$$\Psi_{\pm AB} = C_1 \Psi_A \pm C_2 \Psi_B,$$

где C_1 , C_2 — коэффициенты, учитывающие долю участия АО атомов A и B в образовании МО.

Сложение двух АО означает, что два электрона в молекуле охватывают оба ядра (т. е. взаимодействуют с обоими ядрами). Сложение $\Psi_A + \Psi_B$ означает, что оба электрона проводят большую часть времени между двумя ядрами, что способствует связыванию атомов. Такую МО называют *связывающей*. Ее волновая функция описывается уравнением:

$$\Psi_{AB} = C_1 \Psi_A + C_2 \Psi_B.$$

При вычитании функций АО образуется МО, разьединенные области которой направлены в разные стороны от атомов. Следовательно, между атомами электронная плотность равна нулю и ядра атомов отталкиваются друг от друга. Такая МО называется *разрыхляющей* или *антисвязывающей*. Образование МО из АО можно представить энергетической диаграммой (рис. 3.12).

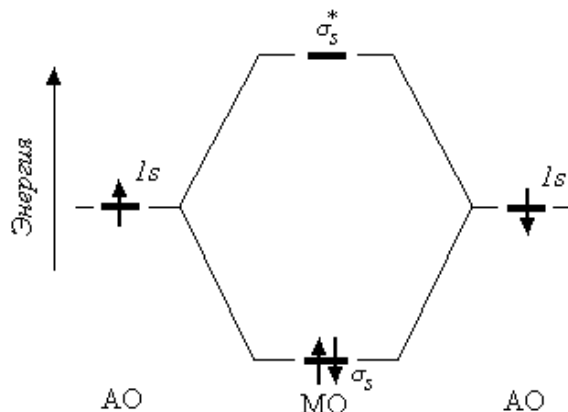


Рис. 3.12 – Энергетическая схема АО и МО в системе из двух атомов водорода

Чтобы из АО образовались МО, необходимо соблюдение следующих условий:

- близкие значения энергии исходных АО;
- значительное перекрытие АО;
- одинаковая симметрия АО относительно оси молекулы (например, p_x -АО может взаимодействовать с p_x -АО, но не может комбинироваться с p_y -АО или p_z -АО).

Атомные орбитали могут взаимодействовать друг с другом с образованием МО по σ -, π -, и δ -типу. По σ -типу могут комбинироваться s -, p - и d -АО. МО, образованные из s -АО, показаны на рис. 3.13.

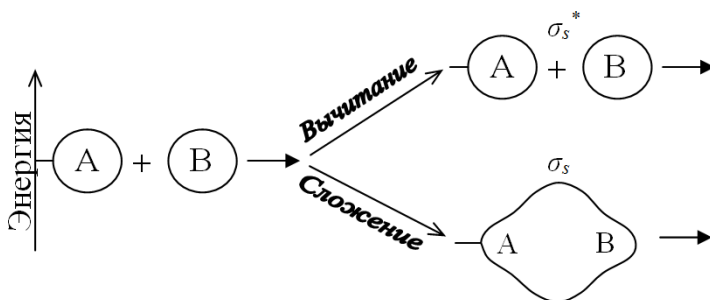


Рис. 3.13 – Схема образования МО из s -АО

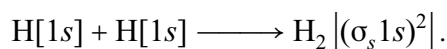
По π -типу могут взаимодействовать лишь p - и d -АО.

По δ -типу могут перекрываться лишь некоторые d -АО с образованием δ -МО сложной формы.

Соответственно связь, образованная электронами, находящимися на σ -МО, называется σ -связью, на π -МО — π -связью и на δ -МО — δ -связью. По уровню энергии МО двухатомных молекул располагаются в следующем порядке:

$$\sigma_s 1s < \sigma_s^* 1s < \sigma_s 2s < \sigma_s^* 2s < \pi_y 2p_y = \pi_x 2p_x < \sigma_x^* 2p_x < \pi_y^* 2p_y = \pi_z^* 2p_z < \sigma_x^* 2p_x.$$

Образование молекулы H_2 из двух атомов водорода, каждый из которых имеет по одному $1s$ -электрону, отражает следующая запись:



Два электрона в молекуле H_2 занимают одну связующую МО, образующуюся из двух $1s$ -АО. Молекула H_2 стабильна, так как оба ее электрона занимают только связывающую σ_s -орбиталь, энергия которой меньше энергии орбиталей отдельных атомов (рис. 3.13).

Молекула He_2 согласно методу МО невозможна, потому что предусматривает заполнение помимо связывающей орбитали σ_s еще и заполнение двумя электронами разрыхляющей орбитали σ_s^* .

Таким образом, связывающее действие двух электронов компенсируется разрыхляющим действием двух других. При этом химическая связь не возникает и молекула не может быть устойчивой.

Рассмотрим заполнение МО на примере кислорода. Электронная формула атома кислорода: $1s^2 2s^2 2p^4$. Молекула кислорода O_2 образуется при объединении АО двух атомов кислорода. АО первого энергетического уровня образуют МО $(\sigma_s 1s)^2$ и $(\sigma_s^* 1s)^2$, создавая остов молекулы. s -электроны второго энергетического уровня перейдут с АО на МО с образованием одной σ_s -связывающей и одной σ_s^* -разрыхляющей орбиталей. p -электроны второго энергетического уровня переходят с трех АО p_x, p_y, p_z на МО с образованием одной σ_s связывающей МО, на которой размещаются два электрона с АО p_x , с образованием двух π -связывающих МО, на которых размещаются четыре электрона с АО (p_y и p_z), и образованием двух π -разрыхляющих орбиталей, на которых в соответствии с правилом Гунда размещаются по одному электрону (рис. 3.14). Электроны первого электронного уровня взаимодействующих атомов в образовании связи участие не принимают.

Таким образом, на шесть электронов, располагающихся на связывающих σ_x -, π_y - и π_z -орбиталях, приходится два электрона, располагающихся на π_y^* - и π_z^* -орбиталях. Поэтому в молекуле O_2 обеспечивается устойчивая химическая связь. Суммарный спин молекулы O_2 равен +1, поэтому кислород относится к парамагнетикам, т. е. обладает магнитной восприимчивостью.

Метод МО позволяет объяснить упрочнение связи при образовании некоторых ионов. Например, при образовании молекулярного иона O_2^+ из молекулы O_2 длина связи уменьшается от 0,121 до 0,112 нм, а энергия связи увеличивается от 494 до 629 кДж/моль. Это связано с удалением электрона с разрыхляющей π^* -орбитали.

Согласно методу МО порядок связи (кратность) оценивается полуразностью числа связывающих и разрыхляющих электронов.

$$\text{Порядок связи} = \frac{\text{число связывающих электронов} - \text{число разрыхляющих электронов}}{2}$$

В методе МО порядок связи играет такую же роль, что и валентность в методе ВС. В этом методе допускается порядок связи, равный $1/2$, $3/2$ и $5/2$. Чем выше порядок, тем прочнее связь. Например, при образовании молекулярного иона O_2^+ из молекулы O_2 с удалением электрона с разрыхляющей π^* -орбитали порядок связи увеличивается с 1 до $3/2$ и связь усиливается.

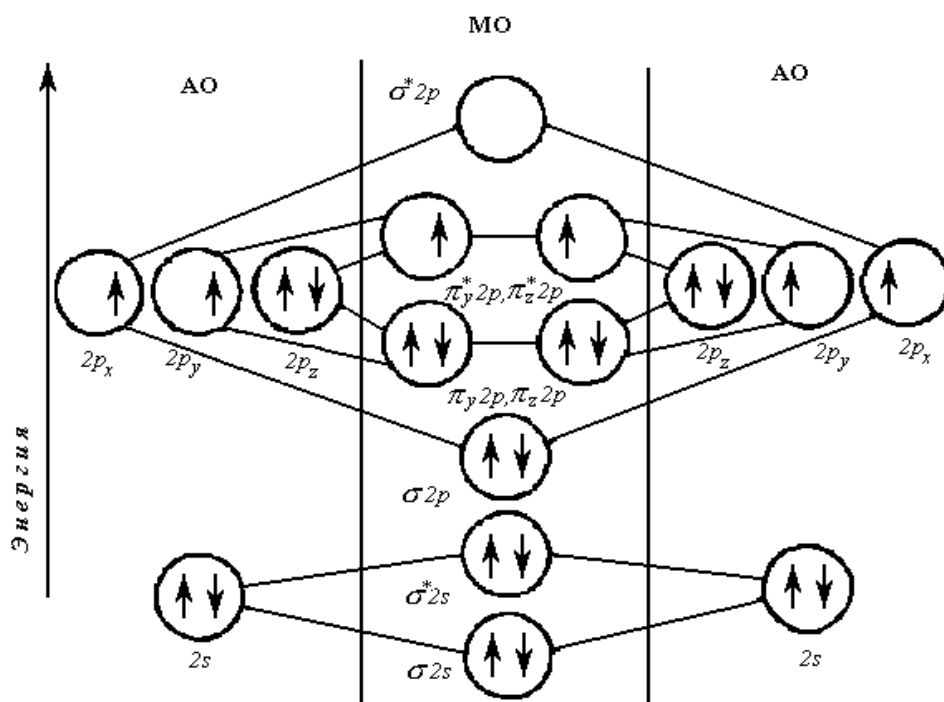


Рис. 3.14 – Энергетическая схема АО и МО в системе из двух атомов кислорода

Таким образом, с помощью метода МО можно объяснить свойства различных молекул. Этот метод не исключает метода валентных связей, оба метода взаимно дополняют друг друга.

3.8 Металлы, полупроводники, диэлектрики в схеме зонной теории

Как отмечалось в п. 3.1.3, наиболее характерное свойство металлов — их высокая электрическая проводимость, обусловленная наличием в кристаллической решетке металлов свободных электронов, способных направленно перемещаться под действием электрического поля. Удельная электрическая проводимость металлов лежит в пределах $10^{-1} \div 10^2$ (Ом·см)⁻¹. С другой стороны, имеется большая группа твердых веществ с молекулярной, ионной и ковалентной решеткой, которые образуют класс диэлектриков с электрической проводимостью $10^{-26} \div 10^{-14}$ (Ом·см)⁻¹.

К диэлектрикам относятся ионные кристаллы, некоторые простые вещества (алмаз), подавляющее большинство органических соединений, керамические материалы, слюда, силикатные стекла и др. Многие из них используются в качестве электроизолирующих материалов.

Промежуточное положение между металлами и диэлектриками по электрической проводимости занимает класс полупроводников. При очень низких температурах полупроводники не проводят электрический ток, т. е. являются типичными диэлектриками. Однако по мере роста температуры отмечается возрастание их электрической проводимости.

Объяснение электрической проводимости металлов, полупроводников и диэлектриков дается на основе квантовой теории строения кристаллических тел — так называемой *зонной теории*.

Энергетическая зона, которую занимают электроны, осуществляющие химическую связь, называется *валентной*. Свободная зона, расположенная выше валентной, называется *зоной проводимости*. В зависимости от структуры атомов и типа кристаллов валентная зона и зона проводимости могут перекрывать или не перекрывать друг друга (рис. 3.15). В последнем случае между зонами существует энергетический разрыв, именуемый *запрещенной зоной*.

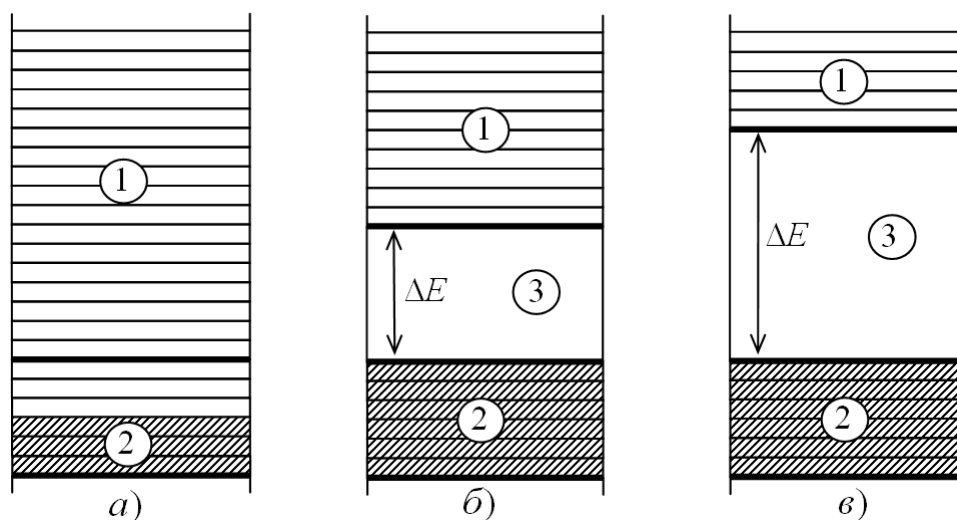


Рис. 3.15 – Энергетические зоны в металлах (а), полупроводниках (б) и диэлектриках (в) 1 — зона проводимости, 2 — валентная зона, 3 — запрещенная зона

У полупроводников и диэлектриков в отличие от металлов валентная зона всегда полностью заполнена электронами (на рис. 3.15 заштрихованный участок снизу), а ближайшая свободная зона (зона проводимости) отделена от валентной зоной запрещенных состояний. Ширина запрещенной зоны ΔE у полупроводников при $T = 298$ К составляет от 0,008 до 3,2 эВ, диэлектриков — от 3,2 до 5 эВ.

Для обеспечения электрической проводимости в полупроводнике необходимо, чтобы электрон, находящийся в заполненной валентной зоне, получил дополнительно энергию, достаточную для преодоления запрещенной зоны. Только при поглощении энергии, не меньшей чем ΔE , электрон перейдет из верхнего края валентной зоны в свободную зону (зону проводимости). Если этот энергетический барьер преодолен, то полупроводник будет иметь электронно-дырочную проводимость (электрон в зоне проводимости, «дырка» — в валентной зоне). Чем меньше ширина запрещенной зоны ΔE , тем больше проводимость при данной температуре. Такие полупроводники называются *собственными*. Их особенность состоит в том, что при переходе части электронов в зону проводимости в валентной зоне появляется эквивалентное им число «дырок», имеющих положительный заряд и способных участвовать в переносе тока.

У диэлектриков ΔE очень велика (энергетический барьер высок), переход электронов из валентной зоны в зону проводимости затруднен, и проводимость их очень мала.

У металлов валентная зона и зона проводимости перекрываются, а зоны запрещенных состояний нет. Поэтому валентные электроны могут свободно переходить в зону проводимости, и для обеспечения электрической проводимости в металлах не требуется никакого другого воздействия, кроме наложения электрического поля.

Большое влияние на проводимость полупроводников оказывает даже ничтожное содержание примесных атомов. Полупроводники, содержащие примеси, называют *примесными*. Примеси в полупроводниках принято делить на *донорные* и *акцепторные*. Первые создают *электронную*, а вторые — *дырочную* проводимость.

Рассмотрим примеры влияния на проводимость полупроводника примесей замещения. Если в кристаллическую решетку, например кремния, ввести атом фосфора или другого элемента V группы, то он, став на место атома кремния в узле решетки, образует ковалентные связи с четырьмя соседними атомами кремния. Так как у элементов V группы во внешней оболочке 5 валентных электронов, то один из них будет избыточным и не примет участия в образовании связей. Он-то и обеспечивает электронную проводимость (*n*-типа), рис. 3.16. Атомы примеси называются *донорной примесью*, и за счет них под «дном» зоны проводимости возникает донорный энергетический уровень E_D с весьма малой энергией активации ΔE_D (0,04 эВ). Это позволяет электрону с донорного уровня легко перейти в зону проводимости.

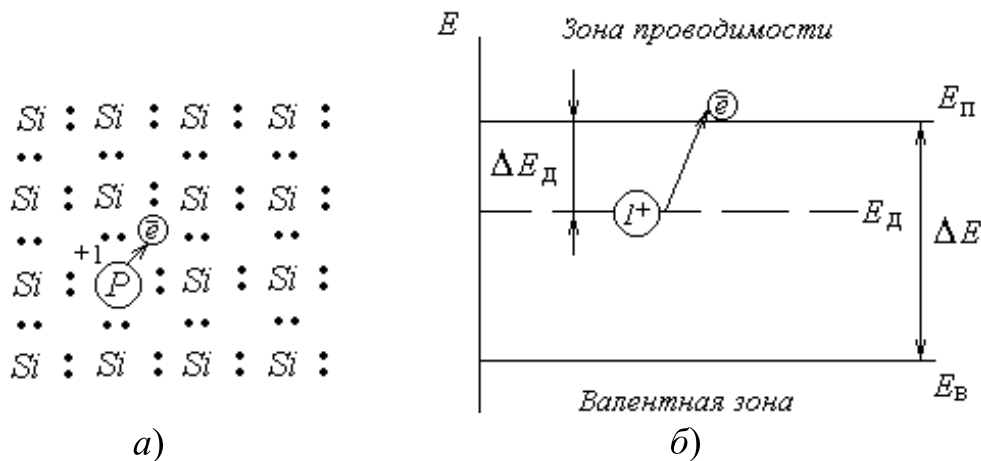


Рис. 3.16 – Модель образования электронной примесной проводимости в кремнии: а) в кристаллической решетке, б) в зонной энергетической диаграмме E_D — донорный уровень, ΔE_D — энергия активизации донора, +1 — заряд иона донора

Если в кристаллическую решетку кремния ввести атом галлия или другого элемента III-A-подгруппы, имеющего во внешней оболочке 3 валентных электрона, то у атома замещающей примеси не хватит одного электрона для осуществления четырех связей с соседними атомами кремния. Одна из связей будет незаполненной. Для ее заполнения используется электрон из соседнего атома кремния, где возникает дырка, обуславливающая дырочную проводимость (*p*-типа), рис. 3.17.

Атомы примеси называются *акцепторной примесью*, и за счет них над «потолком» валентной зоны возникает акцепторный энергетический уровень E_a с весьма малой энергией активации. Это позволяет электрону из валентной зоны легко перейти на акцепторный уровень, оставляя в валентной зоне дырку.

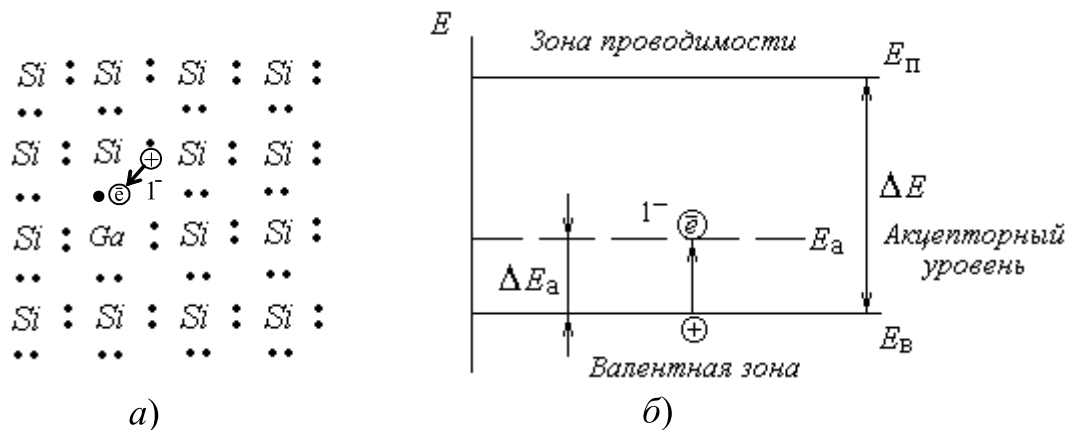


Рис. 3.17 – Модель образования дырочной примесной проводимости в кремнии: а) в кристаллической решетке, б) в зонной энергетической диаграмме E_a – акцепторный уровень, ΔE_a – энергия активизации акцептора, \ominus – электрон, перешедший из места валентной связи между атомами Si и оставивший там дырку \oplus , 1^- – заряд иона донора

Таким образом, зонная теория позволила объяснить многие свойства полупроводниковых материалов, оценить возможность изменения проводимости полупроводников в зависимости от температуры, облучения, наличия примесей и др.



Контрольные вопросы по главе 3

- 1) Дать определение химической связи.
- 2) Что такое энергия связи, длина связи?
- 3) Назвать основные виды химической связи.
- 4) Каков механизм металлической связи?
- 5) Каковы характерные особенности ковалентной связи?
- 6) Дать определение полярной и неполярной ковалентной связи.
- 7) В чем особенности ионной связи?
- 8) Дать определение степени ионности связи.
- 9) В чем сущность метода валентных связей?
- 10) Дать определение валентности элемента.
- 11) Объяснить, почему некоторые элементы (F, O) проявляют постоянную валентность, а у множества других элементов валентность может быть самой различной.
- 12) В чем сущность донорно-акцепторного механизма образования ковалентной связи?

- 13) Охарактеризовать типы ковалентной связи в зависимости от направленности перекрывания атомных орбиталей (σ -, π -, δ -связи).
- 14) Что называется кратностью связи?
- 15) Дать определение sp -, sp^2 -, sp^3 -гибридизации АО.
- 16) В чем особенности полярных и неполярных молекул?
- 17) В чем сущность метода молекулярных орбиталей?
- 18) Что такое порядок связи согласно методу МО?
- 19) Охарактеризовать металлы, полупроводники и диэлектрики, исходя из положений зонной теории.
- 20) Объяснить влияние примесей на проводимость полупроводников.

Глава 4

ХИМИЧЕСКАЯ ТЕРМОДИНАМИКА

4.1 Основные понятия и определения термодинамики

В процессе химической реакции энергия химических связей превращается в теплоту и работу. Важно знать, возможно ли осуществление той или иной реакции, и если реакция пойдет, то каковы условия протекания процесса и каковы равновесные концентрации веществ, т. е. выход конечных продуктов. На эти вопросы отвечает *химическая термодинамика*. Это наука об условиях протекания процессов, сопровождающихся изменением внутренней энергии (ΔU) в форме теплообмена (Q) и совершением работы (A) разного вида.

В термодинамике используют понятия: «система» и «окружающая среда».



.....
Система — это ограниченная часть окружающего нас мира, которая составляет предмет исследований.
.....

Примером системы может служить реактор, в котором проходит химическая реакция. Система может иметь реальную или воображаемую границу. Система называется *открытой*, если она может обмениваться с окружающей средой и веществом, и энергией. Система называется *закрытой*, если она может обмениваться с окружающей средой энергией, но не может обмениваться веществом. Система называется *изолированной*, если нет обмена ни веществом, ни энергией.

В термодинамике состояние системы определяется *набором параметров*: температурой, давлением, энергией, массой веществ и т. д. Набор указанных параметров называют *координатами состояния*. Всякое изменение хотя бы одного из параметров состояния называют *процессом*.



.....
 Различают равновесные, обратимые и необратимые процессы.

Равновесный — это такой процесс, при котором система непрерывно проходит последовательный ряд равновесных состояний.

Обратимый процесс — это равновесный процесс, который можно провести в прямом и обратном направлении так, что во внешней среде не останется никаких изменений в форме работы или тепла.

Необратимый процесс — это процесс, проведение которого связано с передачей системой окружающей среде (или, наоборот, от среды к системе) энергии в форме теплоты, работы и т. д.

Самопроизвольный процесс — это процесс, который может осуществляться в системе без воздействия извне (со стороны окружающей среды).

Важными понятиями химической термодинамики являются внутренняя энергия, теплота, работа, энтальпия.

Внутренняя энергия (U) характеризует общий запас энергии системы. Она включает все виды энергии движения и взаимодействия частиц (атомов, их ядер, электронов, молекул). Абсолютное значение U определить невозможно. Поэтому определяют *изменение* внутренней энергии (ΔU) при переходе из одного состояния (1) в другое (2):

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

Энергия передается от одной системы к другой в форме *работы* и *теплоты*.

Работа (A) в физике определяется как произведение силы (F), против которой совершается работа, на пройденное расстояние (Δl): $A = F\Delta l$. В частности, если химическая реакция протекает с выделением газа, то она может произвести работу расширения:

$$A = F \cdot \Delta l = \frac{F}{S} \Delta l \cdot S = p\Delta V,$$

где $p = F/S$ — давление газа, S — площадь, $\Delta V = \Delta l \cdot S$ — изменение объема.

Теплота (Q) — форма передачи энергии путем теплообмена.

Внутренняя энергия характеризует запас энергии в данном состоянии, т. е. это свойство системы. Однако ни работа, ни теплота свойствами системы не являются, так как они проявляют себя только в процессе взаимодействия системы с окружающей средой.

4.2 Первый закон термодинамики

В любом процессе соблюдается закон сохранения энергии, выражаемый равенством $Q = \Delta U + A$, которое означает, что теплота Q , подведенная к системе, расходуется на увеличение ее внутренней энергии ΔU и на совершение системой работы A над внешней средой. Под работой A подразумевают сумму всех видов работы против сил, действующих на систему со стороны внешней среды. Для химических взаимодействий при постоянном давлении наиболее характерна работа расширения:

$$A = p \cdot \Delta V,$$

где p — давление газа, ΔV — изменение объема газа при расширении.

Тогда математическое выражение первого закона термодинамики при постоянном давлении запишется так: $Q_p = \Delta U + p\Delta V$.

С учетом того, что $\Delta U = U_2 - U_1$, $\Delta V = V_2 - V_1$,

$$Q_p = (U_2 - U_1) + p(V_2 - V_1) = (U_2 + pV_2) - (U_1 + pV_1).$$

Сумму $(U + pV)$ называют энтальпией системы и обозначают буквой H . Тогда $Q_p = H_2 - H_1 = \Delta H$, т. е. теплота, подведенная к системе при постоянном давлении, расходуется на приращение энтальпии системы.

Энтальпию иногда называют теплосодержанием системы.

Для изохорного процесса, когда $V = \text{const}$ и система не совершает работы, в том числе и работы расширения, т. к. $\Delta V = 0$, вся подведенная к системе теплота расходуется на приращение ее внутренней энергии $Q_V = \Delta U$.



.....
Тепловым эффектом реакции называют количество тепла, поглощаемого или выделяющегося в процессе химической реакции.

4.3 Термохимические уравнения



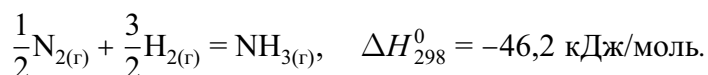
.....
Уравнения химических реакций, в которых указаны их тепловые эффекты, называются термохимическими уравнениями.

Термохимические уравнения имеют ряд особенностей:

- а) Поскольку от агрегатных состояний веществ зависит состояние системы в целом, в термохимических уравнениях с помощью буквенных индексов (к), (ж), (р) и (г) обозначаются состояния веществ (кристаллическое, жидкое, растворенное и газообразное). Например,

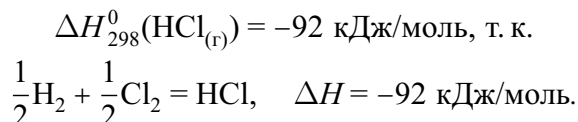


- б) Чтобы тепловой эффект реакции был выражен в кДж/моль одного из исходных веществ или продуктов реакции, в термохимических уравнениях допускаются дробные коэффициенты. Например,



- в) Часто теплота реакции (тепловой эффект) записывается как ΔH_T^0 или ΔH_{298}^0 . Верхний индекс 0 означает стандартную величину теплового эффекта (величину, полученную при стандартных условиях, т. е. при давлении 101 кПа), а нижний — температуру, при которой идет взаимодействие.

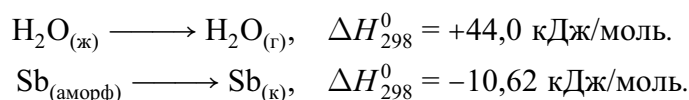
- г) Тепловой эффект реакции записывается рядом с уравнением как изменение энтальпии ΔH . Если $\Delta H < 0$, то реакция идет с выделением теплоты и называется *экзотермической*. Если $\Delta H > 0$, то реакция идет с поглощением теплоты и называется *эндотермической*.
- д) Энтальпией (теплотой) образования любого химического соединения ΔH_T называется изменение энтальпии в процессе получения одного моля этого соединения из простых веществ, устойчивых при данной температуре. Например, теплота образования:



- е) Стандартные энтальпии образования простых веществ принимают равными нулю, если их агрегатные состояния и модификации устойчивы при стандартных условиях. Например,

$$\Delta H_{298}^0(\text{N}_2) = 0, \quad \Delta H_{298}^0(\text{Al}) = 0.$$

- ж) Процессы фазовых превращений веществ, а также перехода веществ из аморфного состояния в кристаллическое записываются как термохимические уравнения с указанием теплового эффекта. Например,



4.4 Закон Гесса

Закон Гесса — основной закон термохимии.



.....

Закон Гесса формулируется следующим образом: тепловой эффект химической реакции не зависит от пути ее протекания, а зависит лишь от природы и физического состояния (энтальпии) исходных веществ и продуктов реакции.

.....

В основе большинства термохимических расчетов лежат два следствия из законов Гесса:



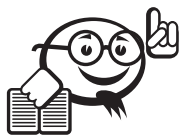
.....

Следствие 1. Тепловой эффект реакции равен разности сумм теплот образования продуктов реакции и теплот образования исходных веществ с учетом их стехиометрических коэффициентов.

.....

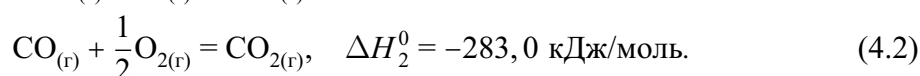
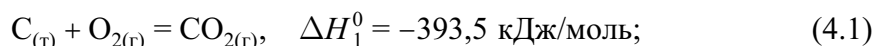
Так, для уравнения реакции $aA + bB = cC + dD$ тепловой эффект ΔH равен:

$$\Delta H = (c\Delta H_C + d\Delta H_D) - (a\Delta H_A + b\Delta H_B).$$

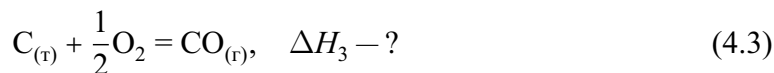


.....
Следствие 2. Если известны тепловые эффекты ряда реакций, то можно определить тепловой эффект другой реакции, в которую входят вещества и соединения, входящие в уравнения, для которых тепловой эффект известен. При этом с термохимическими уравнениями можно производить самые различные арифметические действия (сложение, вычитание, умножение, деление) как с алгебраическими уравнениями.

Например, известны тепловые эффекты реакций:



Требуется определить теплоту реакции:



Уравнение реакции (4.3) можно получить, вычитая выражение (4.2) из выражения (4.1), и, используя закон Гесса, вычислить ΔH_3 :

$$\Delta H_3 = \Delta H_1 - \Delta H_2 = -393,5 - (-283,0) = -110,5 \text{ кДж/моль}.$$

4.5 Зависимость теплового эффекта химической реакции от температуры

Зависимость теплового эффекта реакции от температуры (при постоянном давлении или объеме) определяется уравнением Кирхгофа:

$$\Delta H_T^0 = \Delta H_{298}^0 + \int_{298}^T \Delta C_p dT,$$

где ΔH_T^0 — тепловой эффект при данной температуре, ΔH_{298}^0 — тепловой эффект при $T = 298 \text{ К}$.

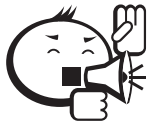
ΔC_p для условного уравнения реакции: $aA + bB = cC + dD$ определяется так:

$$\Delta C_p = [cC_{p(C)} + dC_{p(D)}] - [aC_{p(A)} + bC_{p(B)}],$$

где $C_{p(A)}$, $C_{p(B)}$, $C_{p(C)}$, $C_{p(D)}$ — значения мольных теплоемкостей для веществ; A , B , C , D ; a , b , c , d — стехиометрические коэффициенты для этих веществ.

4.6 Теплоемкость

Количество теплоты, необходимое для нагрева единицы количества вещества на единицу температуры, называется теплоемкостью.



.....
 Различают удельную, мольную, истинную, среднюю теплоемкости.

Удельная теплоемкость определяется количеством теплоты, необходимым для нагрева 1 г вещества на 1 К.

Мольная теплоемкость определяется количеством теплоты, необходимым для нагрева 1 моля вещества на 1 К.

Средняя теплоемкость — количество теплоты, необходимое для нагрева единицы количества вещества от T_1 до T_2 :

$$\bar{C} = \frac{Q}{T_2 - T_1}.$$

Истинная теплоемкость определяется выражением:

$$C_{\text{ист}} = \frac{dQ}{dT},$$

где dQ и dT соответственно бесконечно малые приращения теплоты и температуры.

Связь между средней и истинной теплоемкостью определяется выражением:

$$\bar{C} = \frac{1}{T_2 - T_1} \int_{T_1}^{T_2} C_{\text{ист}} dT.$$

Различают теплоемкости при постоянном давлении C_p и при постоянном объеме C_V .

Поскольку при $p = \text{const}$ $Q_p = \Delta H$, а при $V = \text{const}$ $Q_V = \Delta U$,

$$C_p = \left(\frac{dH}{dT} \right)_p, \quad C_V = \left(\frac{dU}{dT} \right)_V.$$

Связь между C_p и C_V определяется выражением:

$$C_p - C_V = R,$$

где $R = 8,314$ Дж/моль · К.

4.7 Правило Дюлонга—Пти

Атомная теплоемкость элементов в твердом состоянии, т. е. произведение атомной массы (A) элемента на его удельную теплоемкость (C), есть величина приблизительно одинаковая для всех элементов.

$$C_{a(p)} = A \cdot \bar{C}_p = 25,1 \text{ Дж/моль} \cdot \text{К},$$

$$C_{a(V)} = A \cdot \bar{C}_V = 24,85 \text{ Дж/моль} \cdot \text{К}.$$

4.8 Правило аддитивности Неймана—Коппа

Молярная теплоемкость химических соединений в твердом состоянии, т. е. произведение их молярной массы M на удельную теплоемкость, равна сумме атомных теплоемкостей элементов, входящих в данное соединение:

$$C_M = C_{a_1} + C_{a_2} + C_{a_3} \dots$$

Например, молекула Cu_2S состоит из трех атомов, атомная теплоемкость каждого из которых составляет примерно 25,1 Дж/моль · К.

Тогда $C_M = 3C_a = 3 \cdot 25,1 = 75,3$ Дж/моль · К.

4.9 Энтропия

Любым частицам (молекулам, атомам, ионам) присуще стремление к беспорядочному движению, поэтому система стремится перейти из более упорядоченного состояния в менее упорядоченное. Количественной мерой беспорядка является энтропия S . Изменение энтропии ΔS в изолированной системе, переходящей из состояния 1 в состояние 2, можно определить соотношением:

$$\Delta S = R \ln \frac{W_2}{W_1},$$

где R — газовая постоянная; W_1 , W_2 — параметры беспорядка соответственно в состояниях 1 и 2.

W — термодинамическая вероятность состояния системы, определяющая общее число микросостояний частиц в системе (мгновенные координаты каждой частицы — x_i , y_i , z_i и мгновенные скорости перемещения частиц по всем координатам v_{x_i} , v_{y_i} , v_{z_i} , с помощью которых осуществляется данное макросостояние (p , T , U).

Энтропия — термодинамическая функция состояния системы, и ее величина зависит от количества рассматриваемого вещества (массы), температуры, агрегатного состояния.

Проследим изменение энтропии при росте температуры на примере воды (рис. 4.1).

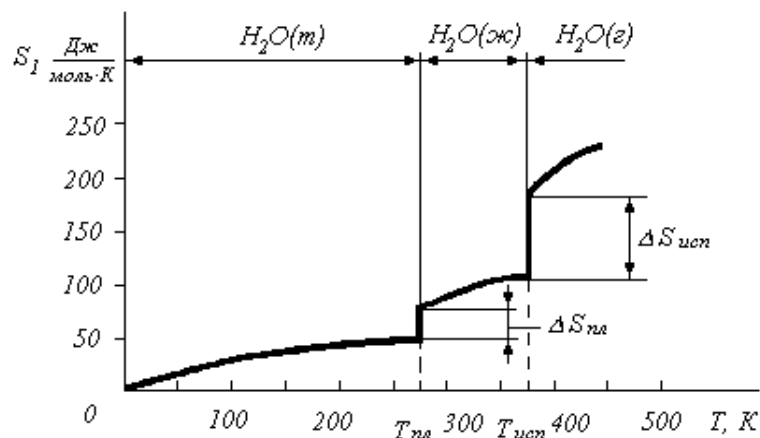


Рис. 4.1 – Изменение энтропии воды с ростом температуры

При температуре ниже $T = 273 \text{ K}$ вода находится в твердом кристаллическом упорядоченном состоянии, характеризующемся низкой энтропией. С ростом температуры возрастают колебания молекул воды в кристаллической решетке льда, увеличивается термодинамическая вероятность системы и, следовательно, энтропия системы. При температуре плавления нарушается кристаллическая структура льда, резко повышается термодинамическая вероятность системы, скачком растет энтропия. При нагреве воды возрастают тепловые скорости молекул, интенсивность их взаимного перемещения, растет энтропия. Наконец, при температуре кипения переход из жидкого в парообразное состояние приводит к резкому скачкообразному возрастанию энтропии. Дальнейшее повышение температуры пара ведет к еще большему росту энтропии.

Таким образом, у газообразных веществ энтропия выше, чем у жидких, у жидких выше, чем у кристаллических. Изменение энтропии при фазовых переходах определяется:

$$\text{при плавлении } \Delta S = \frac{\Delta H_{\text{пл}}}{T_{\text{пл}}}, \quad \text{при испарении } \Delta S = \frac{\Delta H_{\text{исп}}}{T_{\text{исп}}},$$

где $\Delta H_{\text{пл}}$ и $\Delta H_{\text{исп}}$ — соответственно удельные теплоты плавления и испарения.

При нагревании изменение энтропии определяется через удельную теплоемкость по формуле (для 1 моля вещества):

$$\Delta S = \int_{T_1}^{T_2} \frac{C_p}{T} dT.$$

При увеличении объема газа и постоянной температуре энтропия возрастает:

$$\Delta S = R \ln \frac{V_2}{V_1},$$

где $V_2 > V_1$ а при увеличении давления — уменьшается:

$$\Delta S = R \ln \frac{p_1}{p_2}.$$

Если происходит одновременное повышение температуры и возрастание объема, рост энтропии для 1 моля вещества определяется по формуле:

$$\Delta S = \int_{T_1}^{T_2} \frac{C_p}{T} dT + R \ln \frac{V_2}{V_1}.$$

При смешении двух газов, находящихся при одинаковых давлении и температуре:

$$\Delta S = n_1 R \ln \frac{V_1 + V_2}{V_1} + n_2 R \ln \frac{V_1 + V_2}{V_2},$$

где n_1 и n_2 — число молей обоих газов; V_1 и V_2 — объемы соответственно первого и второго газов.

Стандартные значения энтропий различных веществ и соединений S_{298}^0 даются в справочных таблицах. Размерность энтропии Дж/моль · К.

4.10 Второй закон термодинамики

В изолированных системах ($Q = 0$, $A = 0$, $U = \text{const}$) самопроизвольно идут только те процессы, которые сопровождаются ростом энтропии системы, т. е. $S > 0$.

Самопроизвольный процесс заканчивается при достижении максимальной при данных условиях энтропии S^{max} , т. е. когда $\Delta S = 0$.

Таким образом, в изолированных системах критерием самопроизвольного процесса является возрастание энтропии, а пределом такого процесса — $\Delta S = 0$.

4.11 Третий закон термодинамики

Энтропия каждого химического элемента в идеальном кристаллическом состоянии при температуре, близкой к абсолютному нулю, близка к нулю.

$$\lim_{T \rightarrow 0} S = 0.$$

Энтропия неидеальных кристаллов больше нуля, т. к. их можно рассматривать как смеси, обладающие энтропией смешения. Это справедливо также для кристаллов, имеющих дефекты кристаллической структуры. Отсюда следует принцип недостижимости абсолютного нуля температуры. В настоящее время достигнута самая низкая температура 0,00001 К.

4.12 Энтальпийный и энтропийный факторы химических реакций. Энергия Гиббса и энергия Гельмгольца

Движущей силой процесса, протекающего в изобарно-изотермических условиях ($p = \text{const}$, $T = \text{const}$), может быть или стремление системы перейти в состояние с наименьшей энергией, т. е. выделить теплоту в окружающую среду, уменьшить энтальпию ($\Delta H < 0$), или стремление системы перейти в состояние с наибольшей термодинамической вероятностью, т. е. увеличить энтропию ($\Delta S > 0$). В связи с этим можно говорить об энтальпийном ΔH и энтропийном $T\Delta S$ факторах процесса. Наиболее устойчивое состояние системы соответствует равенству:

$$\Delta H = T\Delta S.$$

Вывести систему из равновесного состояния можно только внешним воздействием (изменением температуры и т. п.). При этом $-\Delta H + T\Delta S \neq 0$ и процесс начинает развиваться. Чтобы остановить этот процесс, к системе нужно приложить энергию, равную максимальной работе при постоянном давлении — $A_p^{\text{max}} = -\Delta H + T\Delta S$ или $A_p^{\text{max}} = -(H_2 - H_1) + T(S_2 - S_1) = -[(H_2 - TS_2) - (H_1 - TS_1)]$.

Разность $(H - TS)$ называют энергией Гиббса системы и обозначают буквой G . Таким образом, $A_p^{\text{max}} = -\Delta G$.



.....
 Изменение энергии Гиббса в системе при протекании химической реакции ΔG называют энергией Гиббса химической реакции:

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

.....

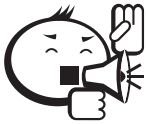
Поскольку максимальной работе A_p^{\max} отвечает отрицательное значение энергии Гиббса ΔG химической реакции, то реакция может протекать самопроизвольно в том направлении, которому отвечает убыль энергии Гиббса системы.



.....
 Поэтому условием самопроизвольного течения химической реакции при заданных p и T является неравенство:

$$\Delta G_{p,T} < 0.$$

.....



.....
 Пределом самопроизвольного течения реакции, т. е. условием равновесия, служит достижение минимального значения функции $\Delta G_{p,T}^{\min}$.

.....

При этом $\Delta G = 0$ и система находится в равновесном состоянии.

Проводя аналогичные рассуждения в отношении системы в условиях изохорно-изотермического процесса ($V = \text{const}$, $T = \text{const}$), получим:

$$A_V^{\max} = -\Delta U + T\Delta S;$$

$$A_V^{\max} = -\left[(U_2 - TS_2) - (U_1 - TS_1)\right].$$

Разность $(U - TS)$ называют энергией Гельмгольца системы и обозначают буквой F . Таким образом,

$$A_V^{\max} = -\Delta F,$$

$$\Delta F = \Delta U - T\Delta S.$$



.....
 Условием самопроизвольного процесса при заданных V и T является неравенство $\Delta F_{V,T} < 0$, пределом такого процесса служит $F_{V,T}^{\min}$. При этом условие равновесного состояния определяется выражением $\Delta F = 0$.

.....

Таким образом, для определения возможности протекания процесса при данных условиях надо найти знак ΔG или ΔF . С этой целью в справочных таблицах находят, например, стандартные значения ΔH и ΔS для веществ, участвующих в реакции, по которым вычисляют ΔG из формулы:

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

4.13 Константа равновесия

Равновесный состав реакционной смеси в системе $A \rightleftharpoons B$ определяется концентрациями газообразных или растворенных веществ A и B . Концентрации веществ A и B в условиях, когда система находится в равновесии, называются *равновесными концентрациями*. Соотношение этих концентраций C_B/C_A выражается константой равновесия:

$$K_C = \frac{C_B}{C_A}.$$

Если реагенты A и B газообразные, то константу равновесия можно выразить через соотношение равновесных парциальных давлений газов:

$$K_P = \frac{p_B}{p_A},$$

где p_A и p_B — парциальные давления газообразных веществ A и B .



.....
Парциальное давление — давление компонента газовой смеси, которое он имел бы при предоставлении ему объема, занимаемого всей смесью газов.

Связь между K_C и K_P устанавливается с помощью уравнения $p = CRT$.

Константа равновесия реакции дает представление о выходе продуктов реакции при заданной температуре. Так, например, если константа равновесия K_C процесса $A \rightleftharpoons B$ при температуре T равна единице ($K_C = C_B/C_A = 1$), то равновесный состав реакционной смеси характеризуется равенством концентраций C_A и C_B , т. е. процесс $A \rightleftharpoons B$ при температуре T идет самопроизвольно до тех пор, пока концентрация вещества B не станет равной концентрации вещества A в смеси этих веществ.

Константа равновесия K_P связана со стандартной энергией Гиббса реакции простым соотношением:

$$\Delta G_T^0 = -RT \ln K_P,$$

или для $T = 298$ К:

$$\Delta G_{298}^0 = -5,71 \lg K_{P,298}.$$

Аналогично для реакций, протекающих в водных растворах ($V = \text{const}, T = \text{const}$), константа равновесия K_C связана со стандартной энергией Гельмгольца реакции соотношением:

$$\Delta F_T^0 = -RT \ln K_C,$$

или для $T = 298$ К:

$$\Delta F_{298}^0 = -5,71 \lg K_{C,298}.$$

В разбавленных растворах изменение энергии Гиббса в реакции практически равно изменению энергии Гельмгольца, и поэтому можно использовать уравнение:

$$\Delta G_T^0 = -RT \ln K_C.$$



Контрольные вопросы по главе 4

- 1) Что называют тепловыми эффектами реакции? В каких случаях уравнения химических реакций называют термохимическими?
- 2) Какие условия состояния системы принимают в термодинамике в качестве стандартных?
- 3) Что называют внутренней энергией системы?
- 4) При каких условиях изменение внутренней энергии равно теплоте, получаемой из окружающей среды?
- 5) Что такое энтальпия системы?
- 6) При каких условиях изменение энтальпии ΔH равно теплоте, получаемой системой из окружающей среды?
- 7) Зависит ли изменение энтальпии от температуры?
- 8) Дать формулировку закона Гесса.
- 9) Назвать следствия, вытекающие из закона Гесса.
- 10) Что такое энтропия системы?
- 11) Формулировка второго закона термодинамики.
- 12) От чего зависит энтропия системы?
- 13) Как на энтропию системы влияет образование газообразных продуктов?
- 14) Чему равна энтропия идеального кристалла при абсолютном нуле?
- 15) Как изменяется энтропия при испарении, конденсации, увеличении давления, фазовых переходах?
- 16) Что называется энергией Гиббса?
- 17) Каково условие возможности или невозможности самопроизвольного протекания процесса?
- 18) При каком соотношении ΔU и $T\Delta S$ а) система находится в равновесии, б) химический процесс направлен в сторону экзотермической или эндотермической реакций?
- 19) Возможно ли самопроизвольное протекание эндотермической реакции а) при $\Delta S > 0$, б) при $\Delta S < 0$.
- 20) Чем определяется предел направленного процесса и каково условие термодинамического равновесия системы?

Глава 5

ХИМИЧЕСКАЯ КИНЕТИКА

5.1 Скорость химической реакции

Для полного описания химической реакции необходимо знать закономерности ее протекания во времени, т. е. ее скорость и механизм. Скорость и механизм химических превращений изучает особый раздел химии — *химическая кинетика*.



.....
Реакции могут быть *гомогенными* и *гетерогенными*.
.....

Гомогенные реакции протекают в однородной среде (например, в газовой фазе или жидком растворе). Гетерогенные реакции протекают в неоднородной среде — между веществами, которые находятся в разных фазах (твердой и жидкой, газовой и жидкой, двумя твердыми и т. д.). Таким образом, гомогенные реакции происходят равномерно во всем объеме, заполненном реагентами, гетерогенные — только на некоторых граничных поверхностях, на границе раздела фаз.



.....
Скоростью химической реакции называется число элементарных актов реакции, происходящих в единицу времени в единице объема (в случае гомогенной реакции).
.....

Скорость реакции обычно характеризуют изменением концентрации какого-либо из исходных или конечных продуктов реакции в единицу времени. Обычно скорость реакции выражают в моль/л · с.

Если в моменты времени τ_1 и τ_2 концентрации одного из исходных веществ равны C_1 и C_2 , то среднюю скорость v в интервале времени τ_1 и τ_2 можно выразить:

$$\bar{v} = \frac{C_2 - C_1}{\tau_2 - \tau_1} = -\frac{\Delta C}{\Delta \tau}.$$

Поскольку в ходе реакции концентрация исходного вещества убывает, изменение концентрации берется со знаком минус.

В ходе химических процессов концентрации веществ меняются непрерывно. Поэтому важно знать величину скорости реакции в данный момент времени, т. е. *мгновенную скорость реакции*. Она выражается производной концентрации по времени:

$$v = \pm \frac{dC}{d\tau}.$$

Если скорость реакции оценивается увеличением концентрации одного из продуктов реакции, то производная берется со знаком плюс.

В гетерогенных реакциях мгновенная или истинная скорость определяется выражением $v = \pm(dC_s)/(d\tau)$, где dC_s — изменение поверхностной концентрации одного из веществ (газа или жидкости), измеряемой количеством молей этих веществ, приходящихся на единицу реакционной поверхности (моль/см²).

Скорость химических реакций зависит от природы реагирующих веществ, их концентраций и внешних условий, определяемых температурой, агрегатным состоянием или степенью измельченности (для гетерогенных систем), наличием катализаторов; воздействия электрической, механической энергии, различных излучений.

5.2 Закон действующих масс

Скорость реакций определяется количеством соударений реагирующих частиц в единицу времени в единице объема. Вероятность одновременного соударения взаимодействующих частиц, в свою очередь, пропорциональна произведению концентраций реагирующих веществ.



.....
 Зависимость скорости реакций от концентраций реагирующих веществ определяется *законом действующих масс*: при постоянной температуре скорость химической реакции прямо пропорциональна произведению концентраций реагирующих веществ, взятых в степенях, равных стехиометрическим коэффициентам в уравнении реакции.

Например, для реакции $aA + bB \longrightarrow cC + dD$ математическое выражение закона действующих масс имеет вид:

$$v = KC_A^a \cdot C_B^b,$$

где v — скорость реакции; C_A и C_B — концентрация реагентов A и B ; a , b — стехиометрические коэффициенты в уравнении реакции; K — коэффициент пропорциональности, называемый *константой скорости реакции*, зависящий от природы реагирующих веществ, температуры, наличия катализатора, но не зависящий от концентрации участвующих в реакции веществ.

Закон действующих масс справедлив только для наиболее простых по своему механизму взаимодействий, протекающих в газах или в разбавленных растворах, и не учитывает наличие веществ в твердой фазе. Например, скорость реакции $\text{Si}(т) + \text{O}_2(г) \longrightarrow \text{SiO}_2(т)$ рассчитывается по уравнению:

$$v = K \cdot C_{\text{O}_2},$$

где v — скорость реакции; K — константа скорости; $C_{(\text{O}_2)}$ — концентрация O_2 в газообразной фазе над реакционной поверхностью.

5.3 Правило Вант-Гоффа

Скорость химической реакции в значительной степени зависит от температуры.



.....
 Эта зависимость определяется *правилом Вант-Гоффа*: скорость большинства реакций при повышении температуры на каждые 10 градусов увеличивается в $2 \div 4$ раза.

Математическое выражение этого правила имеет вид:

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

где v_{T_1} и v_{T_2} — скорости реакций при первоначальной температуре T_1 и конечной температуре T_2 ; γ — температурный коэффициент скорости, значение которого в зависимости от реагирующих веществ имеет значение от 2 до 4.

При концентрациях реагирующих веществ 1 моль/л скорость реакции численно равна константе скорости K . Тогда правило Вант-Гоффа можно записать так:

$$\frac{K_{T_2}}{K_{T_1}} = \gamma^{\frac{T_2 - T_1}{10}}.$$

Константа скорости зависит от температуры, так же как скорость процесса. Правило Вант-Гоффа является эмпирическим и лишь приближенно оценивает зависимость скорости и константы скорости от температуры.

5.4 Уравнение Аррениуса. Энергия активации химической реакции

Функциональную зависимость константы скорости химической реакции K от температуры установил шведский ученый С. Аррениус (1889 г.):

$$K = A \cdot e^{-\frac{E_A}{RT}},$$

где A — предэкспоненциальный множитель; E_A — энергия активации реакции; T — температура; R — универсальная газовая постоянная.

Необходимым условием начала любого химического действия между двумя молекулами должно быть их соединение. Однако не все соединения молекул заканчиваются их химическим взаимодействием, т. е. не все соударения эффективны. Более того, доля эффективных соударений от их общего числа, как правило, незначительна; большая часть столкновений между молекулами не приводит к реакции.

Аррениус высказал гипотезу о том, что химическое соединение осуществляется только между теми соударяющимися молекулами, которые достигли определенного энергетического уровня, характерного для данной реакции, ее *энергетического барьера*. Если считать такие молекулы активными, то эффективные столкновения происходят только между активными молекулами, имеющими запас энергии не ниже энергетического барьера. Переход от исходных веществ A и B к продуктам реакции C и D через активированное состояние A^* и B^* схематично представлен на энергетической диаграмме.

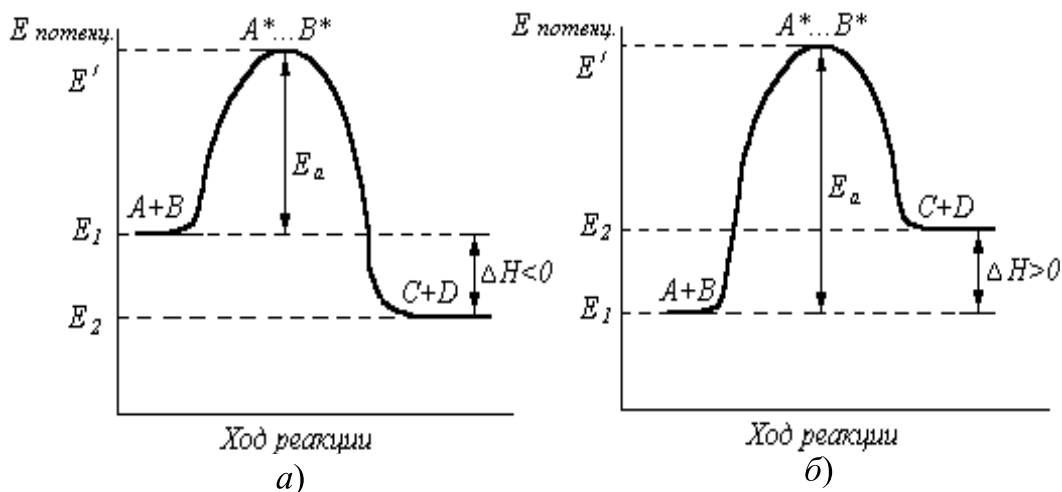


Рис. 5.1 – Энергетические диаграммы: а) для экзотермической реакции; б) для эндотермической реакции

Если принять средний уровень энергии молекул исходных веществ в системе равным E_1 , а среднюю энергию активных молекул E' , то разность $E' - E_1$ будет выражать *энергию активации* данной реакции E_a . Молекулы в активированном состоянии A^* и B^* неустойчивы. При их взаимодействии по ходу реакции они превращаются в продукты реакции C и D . В случае экзотермической реакции (рис. 5.1, а) средний уровень энергии молекул продуктов реакции E_2 ниже среднего уровня энергии молекул исходных веществ E_1 . Процесс протекает с выделением энергии $\Delta H = E_2 - E_1 < 0$. В случае эндотермической реакции (рис. 5.1, б) процесс протекает с поглощением энергии из окружающей среды $\Delta H = E_2 - E_1 > 0$.

Энергия активации процесса зависит от природы реагирующих веществ. Чем больше энергия активации, тем меньше (при прочих равных условиях) скорость реакции.



.....
 Таким образом, **энергия активации** — это та дополнительная энергия, которой должны обладать частицы для ослабления химических связей в исходных веществах и для преодоления сил отталкивания между электронными оболочками при сближении молекул и атомов взаимодействующих веществ.

Предэкспоненциальный множитель A в уравнении Аррениуса можно рассматривать как константу скорости химической реакции при $E_A = 0$, т. е. в случае, когда все молекулы в системе реакционноспособны и все соударения молекул — эффективны.

При повышении температуры возрастает средняя кинетическая энергия молекул, увеличивается и число молекул с энергией, большей энергии активации, и, следовательно, увеличивается число химически взаимодействующих молекул. Возрастает константа скорости и скорость реакции. Источником активации молекул может быть не только теплота, но также лучистая и электрическая энергия, энергия радиоактивных частиц и т. д.

5.5 Зависимость скорости реакции от катализатора. Катализ

Снизить энергию активации и повысить скорость химической реакции возможно при использовании катализаторов. При введении катализатора химический процесс усложняется, разбивается на несколько стадий, каждая из которых имеет более низкую энергию активации, чем стадии процесса в отсутствие катализатора.

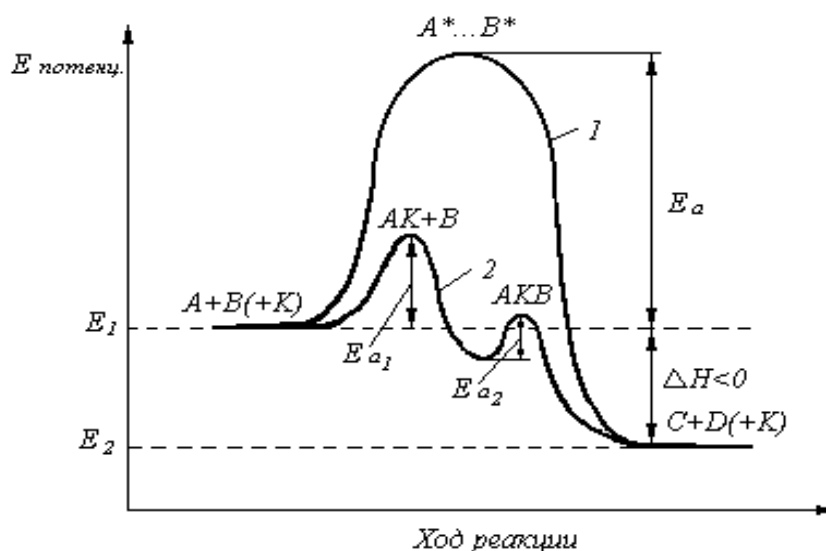


Рис. 5.2 – Энергетическая диаграмма химической реакции: 1) без катализатора; 2) с катализатором

На рис. 5.2 показана энергетическая диаграмма реакции $A + B \longrightarrow C + D$, протекающей в отсутствие (1) и в присутствии (2) катализатора. В присутствии катализатора K появляются новые стадии — реакция взаимодействия исходных веществ с катализатором, сопровождающаяся последовательно образованием и разложением промежуточных соединений AK и AKB с последующим высвобождением катализатора K (в неизменном состоянии) и образованием новых веществ $C + D$.

Из рисунка 5.2 видно, что энергия активации E_a реакции в отсутствие катализатора значительно больше, чем E_{a1} и E_{a2} — энергии активации промежуточных реакций образования «активного комплекса» с катализатором сначала одного из исходных веществ AK и затем обоих реактивов AKB .

Промежуточные соединения, катализирующие процесс, отличаются относительно малым временем жизни, большей скоростью распада, их возникновение не влияет на состав конечных продуктов реакции. Принципиально необходимо, чтобы соединения реагентов с катализатором были непрочными и разрушались, высвобождая катализатор для новых контактов с реагентами, при малой затрате энергии, т. е. с низкой энергией активации.



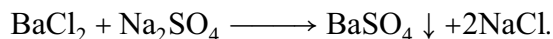
.....
*Явление изменения скорости реакции под действием катализаторов называется **катализом**.*

Различают *гомогенный* и *гетерогенный* катализ. В случае гомогенного катализа катализатор и реагирующие вещества образуют одну фазу (газ или раствор). В случае гетерогенного катализа катализатор находится в системе в виде самостоятельной фазы.

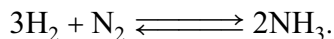
Бывают катализаторы как ускоряющие протекание реакции, так и замедляющие ее. В первом случае катализ называется *положительным*, а во втором — *отрицательным*. Катализаторы, уменьшающие скорость реакции, называются *ингибиторами*.

5.6 Обратимые и необратимые реакции

Если при химическом взаимодействии хотя бы одно из исходных веществ расходуется полностью, реакцию считают *необратимой*, протекающей до конца. К необратимым принято относить взаимодействия между веществами, в результате которых образуются осадки, газы и малодиссоциирующие вещества. Например,



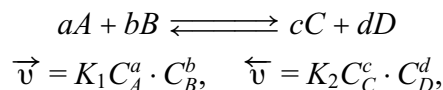
Многие химические реакции протекают *обратимо*. Их особенность состоит в том, что они идут не до конца, в системе всегда остается (в большем или меньшем количестве) каждое из исходных веществ. Например,



Реакцию, протекающую в правую сторону (\longrightarrow), называют прямой, а в левую (\longleftarrow) — обратной. Если в системе скорость прямой реакции \vec{v} равна скорости обратной реакции \overleftarrow{v} , состояние системы называют *химическим равновесием*.

Таким образом, кинетическим условием химического равновесия является равенство: $\vec{v} = \overleftarrow{v}$.

Согласно закону действующих масс скорости прямой и обратной реакций для системы, находящейся в равновесии, будут равны:



где K_1, K_2 — константы скорости для прямой и обратной реакций; C_A, C_B, C_C, C_D — равновесные концентрации соответственно веществ A, B, C, D .

В состоянии химического равновесия $K_1 C_A^a C_B^b = K_2 C_C^c C_D^d$ величина, равная отношению констант прямой и обратной скоростей, $K_C = K_1/K_2$ называется *константой равновесия*. Она может быть представлена через равновесные концентрации всех веществ системы:

$$K_C = \frac{C_C^c \cdot C_D^d}{C_A^a \cdot C_B^b}.$$

Это выражение является математической записью закона действующих масс для обратимой реакции. Оно справедливо только для газообразных веществ или разбавленных растворов, но не применимо для веществ в твердой фазе.

Для газообразных веществ их концентрации могут быть заменены равновесными парциальными давлениями этих веществ:

$$K_P = \frac{P_C^c \cdot P_D^d}{P_A^a \cdot P_B^b}.$$

Если обратимая реакция протекает в гетерогенной системе, например $\text{FeO(т)} + \text{CO(г)} \rightleftharpoons \text{Fe(т)} + \text{CO}_2(\text{г})$, то константа равновесия K_P равна отношению равновесных парциальных давлений газообразных веществ (CO_2 и CO) и не зависит от количеств веществ, находящихся в твердом состоянии (Fe и FeO):

$$K_P = \frac{P_{\text{CO}_2}}{P_{\text{CO}}}.$$

5.7 Принцип Ле Шателье

Химическое равновесие, отвечающее равенству скоростей прямой и обратной реакций ($\vec{v} = \overleftarrow{v}$), является наиболее устойчивым состоянием системы при заданных условиях и остается неизменным до тех пор, пока сохраняются постоянными параметры, при которых равновесие установилось. При изменении условий равновесие нарушается и смещается в правую или левую сторону. Через некоторое время система вновь становится равновесной, т. е. она переходит из одного равновесного состояния в другое. Если при изменении внешних условий химическое равновесие нарушается так, что скорость прямой реакции становится больше скорости обратной реакции ($\vec{v} > \overleftarrow{v}$), то равновесие смещается вправо. Если же равновесие нарушается так, что скорость прямой реакции становится меньше, чем скорость обратной ($\vec{v} < \overleftarrow{v}$), то равновесие смещается влево.



.....
 Направление смещения равновесия в общем случае определяется *принципом Ле Шателье*: если на систему, находящуюся в равновесии, оказывать внешнее воздействие, то равновесие смещается в том направлении, которое ослабляет эффект внешнего воздействия.

Смещение равновесия может быть вызвано изменением температуры, концентрации одного из реагентов, давления. При повышении температуры увеличивается константа равновесия эндотермического процесса ($\Delta H > 0$). Это значит, что при этом *равновесие смещается вправо тогда, когда прямая реакция идет с поглощением теплоты*. Именно в этом проявляется противодействие системы оказанному воздействию. Наоборот, константа равновесия экзотермического процесса ($\Delta H < 0$) при повышении температуры уменьшается. Это значит, что *при повышении температуры равновесие экзотермической реакции смещается влево, т. е. в сторону поглощения теплоты и уменьшения температуры*.

Смещение равновесия может быть вызвано изменением концентрации одного из компонентов: добавлением вещества в равновесную систему или выводом его из системы. По принципу Ле Шателье при изменении концентрации одного из компонентов системы равновесие меняется в сторону, компенсирующую изменение, т. е. при увеличении концентрации одного из исходных веществ — в правую сторону, а при увеличении концентрации одного из продуктов реакции — в левую.

Если в обратимой реакции участвует хотя бы одно газообразное вещество, смещение равновесия может быть вызвано изменением давления. Повышение давления при $T = \text{const}$ равносильно сжатию газа, т. е. увеличению его концентрации. При этом скорость реакции в соответствии с законом действующих масс возрастает, что приводит к смещению равновесия в направлении уменьшения концентрации газообразного компонента. При понижении давления при $T = \text{const}$ газ расширяется, и его концентрация в системе падает. Это вызывает уменьшение скорости реакции, участником которой является газообразный компонент; равновесие смещается в направлении увеличения давления газа. Так, например, при увеличении давления в системе $\text{CaCO}_3(\text{т}) \rightleftharpoons \text{CaO}(\text{т}) + \text{CO}_2(\text{г})$ возрастает скорость обратной реакции $\bar{v} = K_2 C_{\text{CO}_2}$, что приводит к смещению равновесия в левую сторону.

Если в реакции участвуют несколько газообразных веществ, то при изменении давления одновременно и одинаково изменяются все их концентрации.



.....
 В соответствии с принципом Ле Шателье при повышении давления равновесие смещается в сторону образования меньшего количества молей газообразных веществ в газовой смеси и соответственно в сторону уменьшения давления в системе.

Например, при повышении давления в системе: $3\text{H}_2 + \text{N}_2 \rightleftharpoons 2\text{NH}_3$ равновесие будет смещаться вправо, в сторону меньшего числа молей газообразующих веществ. Наоборот, при внешнем воздействии, вызывающем понижение давления, равновесие смещается в сторону образования большего количества молей газа, что противодействует внешнему воздействию и вызывает увеличение давления в системе.



Контрольные вопросы по главе 5

- 1) Что такое скорость химической реакции, в каких единицах она измеряется?
- 2) Какие факторы влияют на скорость химической реакции?
- 3) Сформулировать закон зависимости скорости реакции от концентрации реагирующих веществ.
- 4) Каков физический смысл константы скорости, от чего она зависит?
- 5) Как формулируется правило Вант-Гоффа?
- 6) Что показывает температурный коэффициент скорости?
- 7) Почему скорость химической реакции возрастает с повышением температуры? Уравнение Аррениуса.
- 8) Как изменяется скорость химической реакции при уменьшении энергии активации? От чего зависит энергия активации?
- 9) Что называется химическим равновесием?
- 10) Что такое константа равновесия?
- 11) Каким внешним воздействием можно изменить химическое равновесие? В каком направлении смещается равновесие при изменении температуры, концентрации, давления?
- 12) Как формулируется принцип Ле Шателье?
- 13) Какими способами можно сместить равновесие влево в реакции $A(г) + 2B(г) \rightleftharpoons AB_2(г) - Q$?
- 14) Привести все известные выражения зависимости от температуры:
 - а) скорости реакции;
 - б) константы скорости;
 - в) константы равновесия.

Глава 6

ФАЗОВЫЕ РАВНОВЕСИЯ

6.1 Фаза. Гомогенные и гетерогенные системы



.....
Фазой называется часть системы, одинаковая во всех точках по химическому составу и физическим свойствам и отделенная от других частей системы поверхностями (границами) раздела.
.....

Различают системы одно- и многофазные. Системы, состоящие из одной фазы, называются *гомогенными*, из двух и более фаз — *гетерогенными*. Например, смесь различных газов (воздух) или морская вода (водный раствор множества различных веществ) представляют собой типичные однофазные гомогенные системы. Примерами *гетерогенной* системы может служить насыщенный раствор какой-либо соли с присутствием в нем твердых кристаллов этой соли или, например, смесь угольной пыли и песка. В последнем примере уголь и песок находятся в двух различных твердых фазах, и между каждой песчинкой и крупинкой угля имеется поверхность раздела. Следовательно, такая и подобные ей системы относятся к гетерогенным. К гетерогенным относятся также системы, соответствующие переходу вещества из одного фазового состояния в другое.

Равновесия в гетерогенных системах, связанных с переходом из одной фазы в другую без изменения химического состава, называются *фазовыми*. К их числу можно отнести равновесия в процессе плавления, испарения, конденсации и т. п. Фазовые равновесия, так же как химические равновесия, характеризуются минимальным значением энергии Гиббса системы, отсутствием изменения этой энергии ($\Delta G = 0$) и равенством скоростей прямого и обратного процессов. Так, например, равновесие в системе лед — вода ($\text{H}_2\text{O}_{(к)} \rightleftharpoons \text{H}_2\text{O}_{(ж)}$) характеризуется равенством скоростей плавления льда и кристаллизации воды.

Для всех фазовых равновесий справедлив принцип Ле Шателье. Например, в системе лед — вода равновесие можно сместить в сторону плавления льда, повы-

шая температуру, т. к. переход $\text{H}_2\text{O}_{(к)} \rightleftharpoons \text{H}_2\text{O}_{(ж)}$ сопровождается поглощением энергии ($\Delta H > 0$).

6.2 Правило фаз

Одним из наиболее общих законов гетерогенных (фазовых) равновесий является *правило фаз*, установленное американским физиком Дж. У. Гиббсом.



.....
Согласно этому правилу в равновесной системе число фаз Φ , число независимых компонентов K_n , число степеней свободы C и число внешних факторов, влияющих на равновесие системы n , связаны следующим соотношением:

$$C = K_n - \Phi + n.$$

.....
Число степеней свободы C — это число условий (температура, давление, концентрация), произвольное изменение которых в известных пределах не меняет числа и вида фаз системы. Число степеней свободы иногда называют *вариантностью* системы. По числу степеней свободы системы разделяют на инвариантные ($C = 0$), моновариантные ($C = 1$), поливариантные ($C > 2$).

Компоненты K — это отдельные химически однородные вещества, которые входят в систему, могут быть выделены из нее и существовать независимо длительное время.

При рассмотрении фазовых равновесий, когда в системе не происходит химических превращений, понятия «компонент» и «независимый компонент» совпадают, т. е. $K_n = K$. Однако если в системе одновременно с фазовыми превращениями происходит химическая реакция, эти понятия различаются. В общем случае число независимых компонентов K_n равно общему числу компонентов K за вычетом числа уравнений независимых реакций, связывающих эти компоненты P , т. е. $K_n = K - P$.

К внешним факторам, влияющим на равновесие системы n , чаще всего относят температуру и давление. Если в системе имеются газы, то оба этих параметра могут оказывать влияние на состояние равновесия, т. е. $n = 2$. Если в системе газов нет, то только температура может влиять на равновесие, т. е. $n = 1$.

Любая система может быть классифицирована по числу фаз, числу компонентов, числу степеней свободы. Чаще всего классификация системы проводится по числу компонентов. В связи с этим различают однокомпонентные, двухкомпонентные и многокомпонентные системы.

6.3 Однокомпонентная система. Диаграмма состояния воды

При изучении фазовых равновесий широко применяется графический метод — метод построения диаграмм состояния. Диаграмма состояния может быть постро-

ена на основании опытных данных для любого вещества. Она позволяет судить об устойчивости какой-либо одной фазы системы и об устойчивости равновесия между двумя или тремя фазами при заданных условиях. Рассмотрим диаграмму состояния воды — зависимость давления насыщенного пара от температуры (рис. 6.1).

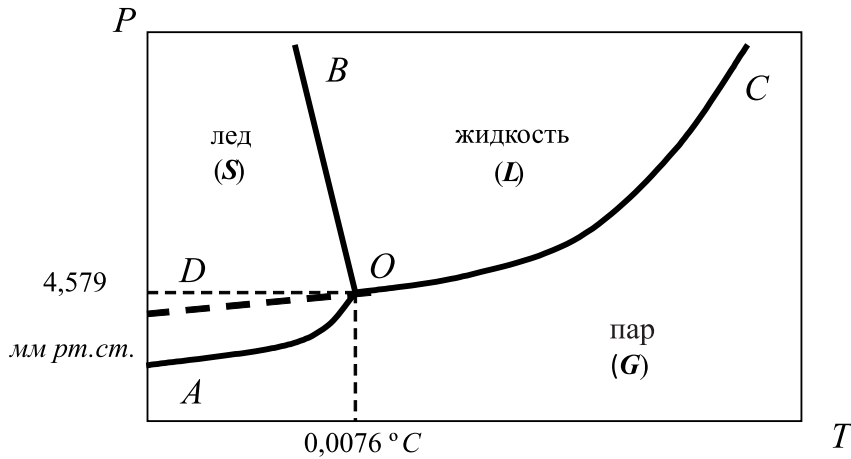


Рис. 6.1 – Диаграмма состояния воды

Давление насыщенного пара — это давление, при котором в данных условиях происходит конденсация паров (в жидкость или твердое тело). На диаграмме кривая OA представляет зависимость давления насыщенного пара льда от температуры, кривая OC — зависимость давления насыщенного пара жидкой воды от температуры, OB — зависимость температуры замерзания воды от внешнего давления. Кривая OD является продолжением кривой OC . Она определяет давление насыщенного пара над переохлажденной водой.

Это метастабильное неустойчивое состояние жидкости. (Переохлаждение — охлаждение жидкости ниже температуры ее кристаллизации, не приводящие к самой кристаллизации. Переохлаждение возможно при очень медленном снижении температуры, отсутствии механических воздействий на жидкость, а также при отсутствии в ней пылинок, ионов и других центров кристаллизации.)

Диаграмма разделена кривыми OA , OB и OC на три области, соответствующие твердому (S), жидкому (L) и газообразному (G) состояниям воды. Определим вариантность системы для однофазного состояния воды (области S , L или G).

Согласно правилу фаз $C = K_{\text{н}} - \Phi + n = 1 - 1 + 2 = 2$.

В этом случае система двухвариантна, т. е. в известных пределах можно изменять два параметра — температуру и давление (независимо один от другого), что не вызывает изменения числа или вида фаз системы.

Двухфазное состояние воды представлено линиями, разграничивающими соответствующие поля диаграммы (OA , OB , OC). Любая точка на этих линиях соответствует равновесию: $S \rightleftharpoons L$, $L \rightleftharpoons G$, $S \rightleftharpoons G$. Число степеней свободы в этих случаях составляет 1 (одновариантная система). Не изменяя числа и вида фаз, можно менять произвольно только один параметр — температуру или давление (с изменением одного параметра изменяется и другой).

Точка O называется *тройной точкой* и отвечает равновесию системы одновременно между всеми тремя фазами: $S \rightleftharpoons L \rightleftharpoons G$.

При этом число степеней свободы системы равно нулю (система инвариантна) $C = K_n - \Phi + 2 = 1 - 3 + 2 = 0$. Существует только одно сочетание температуры и давления, при которых все три фазы могут находиться в равновесии ($T = 0,0076$ °С, $p = 4,579$ мм рт. ст.). Малейшее изменение любой из этих величин приведет к исчезновению одной или двух фаз.

6.4 Диаграммы состояния двухкомпонентных систем

6.4.1 Метод термического анализа

В двухкомпонентных системах переменными являются помимо температуры и давления концентрации обоих компонентов. Построение диаграмм, отражающих все эти параметры, очень сложно. Поэтому на практике пользуются более упрощенными плоскими диаграммами, причем независимыми переменными выступают температура и концентрация одного из компонентов при постоянстве давления.

В основе построения диаграмм состояния двухкомпонентных систем лежит *метод термического анализа*, являющийся одним из частных случаев *физико-химического анализа*, всесторонне развитого и изученного Н. С. Курнаковым. Сущность метода термического анализа состоит в установлении зависимости между изучаемым свойством и составом системы. Чаще всего изучаемым свойством является температура плавления (кристаллизации). При проведении термического анализа строится диаграмма в координатах: температура плавления (кристаллизации) — процентный состав компонентов. Такая диаграмма называется диаграммой плавкости.

Н. С. Курнаков сформулировал два важных принципа, устанавливающих связь геометрических образов диаграммы с химическим состоянием системы.

Принцип непрерывности устанавливает, что при непрерывном изменении параметров (давления, температуры, концентрации) свойства отдельных фаз системы изменяются также непрерывно. Свойства же всей системы в целом изменяются непрерывно лишь до тех пор, пока не изменится число и характер ее фаз. При появлении новых или исчезновении имевшихся фаз, свойства системы в целом меняются скачком.

Принцип соответствия заключается в том, что каждой совокупности фаз, находящихся в равновесии в данной системе, отвечает на диаграмме определенный геометрический образ (точка, линия, участок).

На практике используются две основные методики термического анализа: визуальный метод и метод кривых охлаждения.

Визуальный метод сводится к тому, что прозрачный раствор (расплав) известной концентрации медленно охлаждается. При появлении заметных на глаз первых кристаллов отмечается соответствующая температура. Затем система медленно нагревается и отмечается температура исчезновения кристаллов. При тщательном эксперименте температуры появления и исчезновения кристаллов расходятся менее чем на 0,1 °С.

Метод кривых охлаждения основан на том, что пока в охлаждаемой системе не происходит никаких превращений, температура падает практически с постоянной

скоростью (график зависимости температуры от времени — линейный). Появление в расплаве кристаллов или переход одной кристаллической модификации в другую сопровождается выделением теплоты, вследствие чего падение температуры замедляется или временно прекращается. Таким образом, всякий излом на кривой охлаждения указывает на начало некоторых превращений. Такие изломы на кривых называются *температурными задержками*. На рис. 6.2 показаны типовые кривые охлаждения.

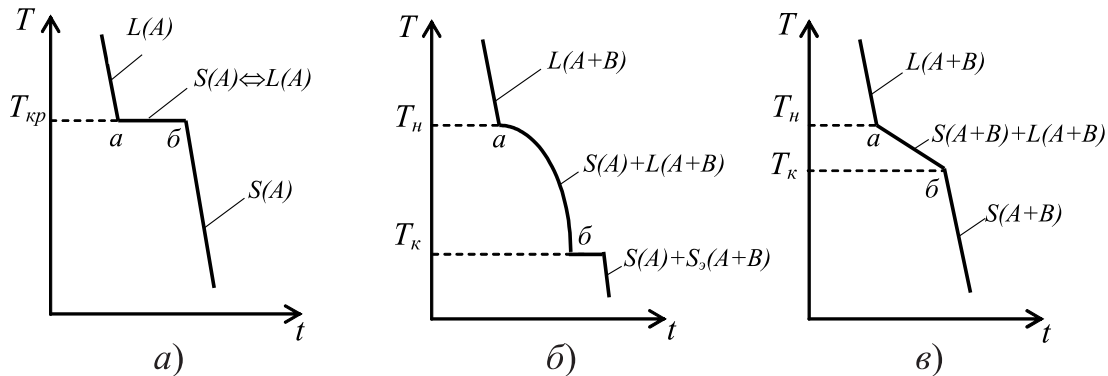


Рис. 6.2 – Кривые охлаждения: а) для чистого вещества (А); б) для механической смеси двух веществ (А + В); в) для твердого раствора двух веществ (А + В)

Точки изгиба кривых (а) и (б) соответствуют началу и концу кристаллизации, а $T_{кр}$, T_n и T_k — соответственно температурам кристаллизации чистого вещества и температурам начала и конца кристаллизации для механических смесей и твердых растворов.

Построив серию кривых охлаждения для сплавов, имеющих различный процентный состав компонентов, можно с достаточной точностью по изломам кривых определить температуры кристаллизации для различных составов, что позволяет построить диаграмму плавкости системы.

6.4.2 Диаграмма плавкости двухкомпонентной механической смеси с простой эвтектикой (эвтектическая диаграмма)

Допустим, взяты вещества А и В, неограниченно растворимые в жидком состоянии друг в друге и не образующие химических соединений друг с другом. Имеется несколько различающихся по составу сплавов (рис. 6.3, а). Кривые охлаждения расплавов разного состава имеют вид линий, изображенных на рис. 6.3, б.

На кривой охлаждения расплава чистого компонента А (кривая 1) в точке кристаллизации, соответствующей температуре T_{H1} , возникает горизонтальная площадка, вызванная выделением *скрытой теплоты плавления* при кристаллизации компонента А. Расплав состава 2 содержит два компонента (А + В). При охлаждении до T_{H2} он становится насыщенным относительно компонента А и из него выделяются кристаллы вещества А. Процесс охлаждения замедляется, и появляется излом на кривой 2. Горизонтального участка здесь не получается, т. к. вследствие выделения вещества А расплав становится обогащенным веществом В, поэтому температура кристаллизации понижается. По мере дальнейшего охлаждения расплава он

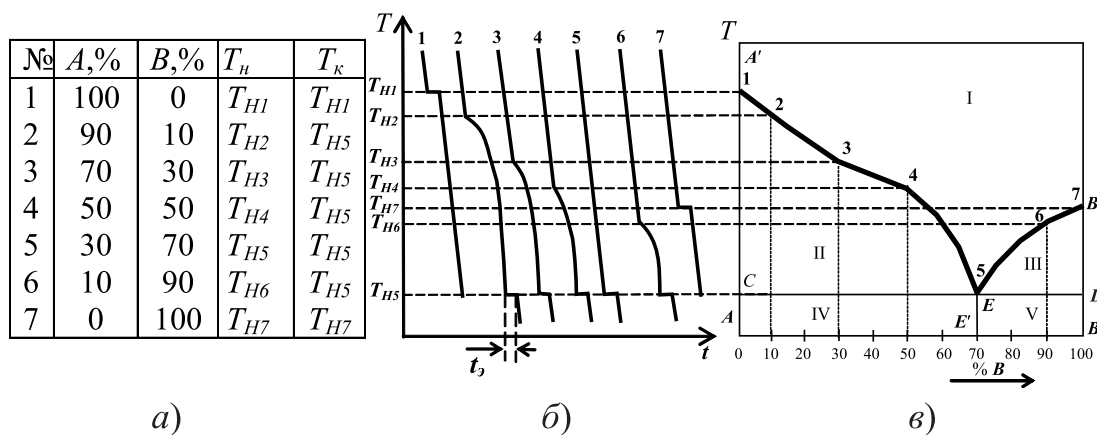


Рис. 6.3 – Построение диаграммы состояния по кривым охлаждения: а) таблица составов; б) кривые охлаждения составов; в) диаграмма состояния

обогащается веществом B и при температуре T_{H5} становится насыщенным и компонентом B . Таким образом, при этой температуре оба компонента выделяются из расплава одновременно в виде мелких кристаллов чистых твердых фаз до тех пор, пока весь расплав не закристаллизуется. Состав жидкой фазы в процессе кристаллизации меняться не будет, т. е. весь состав (смесь) застывает при постоянной температуре (T_{H5}) — кривая охлаждения дает горизонтальный участок, называемый участком *эвтектики*.



.....
Эвтектика — это смесь из двух и более компонентов, имеющая определенную характерную структуру и дающая при температуре своего плавления (кристаллизации) расплав-раствор, насыщенный относительно всех компонентов, входящих в его состав.

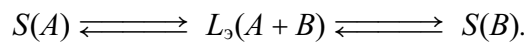
Время, в течение которого выпадает эвтектика (t_s), называется *эвтектическим временем*, а температура, при которой это происходит, *эвтектической температурой*. Составы 3 и 4 кристаллизуются аналогичным образом. Однако температура начала кристаллизации для них становится ниже и составляет соответственно T_{H3} и T_{H4} . Температура конца кристаллизации соответствует кристаллизации эвтектического состава, т. е. одинакова (T_{H5}).

Эвтектический состав 5 кристаллизуется при постоянной температуре T_{H5} и имеет горизонтальный участок на кривой охлаждения, как и чистые компоненты (A и B), потому что и состав расплава, и состав твердой эвтектики остаются одинаковыми до конца кристаллизации.

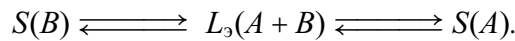
В процессе охлаждения расплава 6 при температуре T_{H6} начинается кристаллизация чистого компонента B . По мере его выделения температура падает, пока не снизится до T_{H5} , опять отвечающей составу эвтектической смеси. На кривой охлаждения расплава чистого компонента B (кривая 7) аналогично кривой 1 в точке кристаллизации соответствующей температуры T_{H7} возникает горизонтальная площадка, вызванная выделением тепла при кристаллизации компонента B .

Определив температуры начала и конца кристаллизации для всех составов, можно построить диаграмму состояния системы (рис. 6.3, в). На диаграмме можно выделить следующие характерные линии, области и точки:

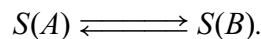
- Линия $A'E$ — линия ликвидуса расплава $L(A+B)$, насыщенного компонентом A , т. е. $L(A+B) \rightleftharpoons S(A)$.
- Линия $B'E$ — линия ликвидуса расплава $L(A+B)$, насыщенного компонентом B , т. е. $L(A+B) \rightleftharpoons S(B)$.
- Линия AA' — линия солидуса компонента A , $S(A)$.
- Линия BB' — линия солидуса компонента B , $S(B)$.
- Линия CE — линия вымораживания эвтектики,



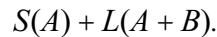
- Линия DE — линия вымораживания эвтектики,



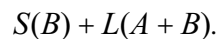
- Линия EE' — линия чистой эвтектики без примесей A или B ,



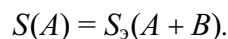
- Область I — область жидкой фазы (расплав компонентов A и B), $L(A+B)$.
- Область II — кристаллы компонента A в жидком расплаве $L(A+B)$,



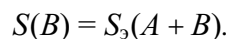
- Область III — кристаллы компонента B в жидком расплаве $L(A+B)$,



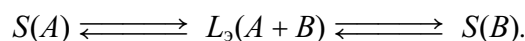
- Область IV — кристаллы компонента A и кристаллы эвтектики



- Область V — кристаллы компонента B и кристаллы эвтектики



- Точка A — точка кристаллизации чистого компонента A , $L(A) \rightleftharpoons S(A)$.
- Точка B — точка кристаллизации чистого компонента B , $L(B) \rightleftharpoons S(B)$.
- Точка E — точка эвтектики, в равновесии находятся три фазы:



Особенностью диаграммы является то, что области I и III характеризуют переходные состояния из жидкой фазы $L(A+B)$ в твердые. Для этих областей характерно наличие для расплава любого состава четко различающихся температур начала и конца кристаллизации. В точке эвтектики такого разрыва температур нет, и кристаллизация происходит при одной температуре (T_{H5}).

6.4.3 Правило рычага

Диаграмма плавкости обладает высокой информативностью и позволяет при заданных температуре и исходном составе расплава определять массу и состав образующихся при этом твердых и жидких фаз. Рассмотрим это на конкретном примере.



Пример

По данной диаграмме плавкости двухкомпонентной системы ($A + B$) (рис. 6.4) определить массу и состав твердой и жидкой фаз, образующихся при охлаждении до температуры 200°C жидкого расплава массой $0,2\text{ кг}$. Первоначальный состав расплава: $30\% B$ и $70\% A$.

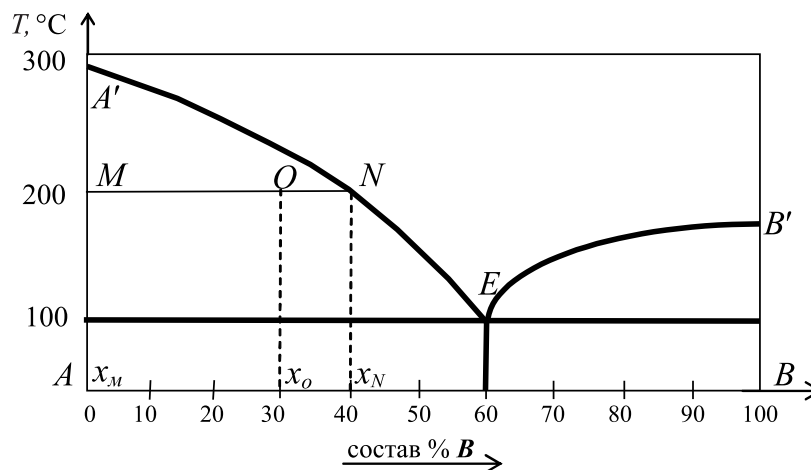
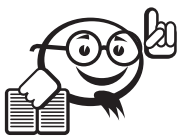


Рис. 6.4 – Диаграмма плавкости двухкомпонентной системы ($A + B$)

Решение:

По заданным температуре и составу строим на диаграмме точку O . Эта точка называется *фигуративной*. Через нее проводим линию, параллельную оси состава. Точки пересечения с линиями солидуса AA' и ликвидуса $A'E$ обозначаются соответственно точками M и N . Эти точки называются *точками соответствия*. Отрезок MN носит название «нода». Точка O делит ноду на два отрезка – MO , отвечающего за твердую фазу (прилежащего к линии солидуса), и NO , отвечающего за жидкую фазу (прилежащего к линии ликвидуса).



Правило рычага: масса твердой выкристаллизовавшейся фазы относится к массе всей системы так же, как на диаграмме отрезок ноды, прилежающий к линии ликвидуса (плечо ON), относится к длине всей ноды MN . Аналогично, масса жидкой фазы относится к массе всей системы так же, как на диаграмме отрезок ноды MN , прилежающий к линии солидуса (плечо MO), относится к длине всей ноды.

Таким образом, если обозначить массу всей системы — m , массу твердой фазы m_T , массу жидкой фазы $m_{ж}$, то получим:

$$\frac{m_T}{m} = \frac{NO}{MN} \quad \text{или} \quad \frac{m_{ж}}{m} = \frac{MO}{MN}.$$

По диаграмме определяем:

$$MN = x_N - x_M = 40,$$

$$MO = x_O - x_M = 30,$$

$$NO = x_N - x_O = 10.$$

Отсюда:

$$m_T = m \frac{NO}{MN} = 0,2 \frac{10}{40} = 0,05 \text{ (кг)},$$

$$m_{ж} = m \frac{MO}{MN} = 0,2 \frac{30}{40} = 0,15 \text{ (кг)},$$

или, поскольку $m = m_T + m_{ж}$,

$$m_{ж} = m - m_T = 0,2 - 0,05 = 0,15 \text{ (кг)}.$$

Поскольку фигуративная точка O находится в области, где происходит кристаллизация компонента A , то выкристаллизовавшаяся фаза будет представлять собой чистый компонент A (т. е. 100% A). Состав жидкой фазы определяется проекцией точки соответствия на линии ликвидуса (N) на ось состава, т. е. 40% B .



.....

 Другая формулировка *правила рычага*: Массы сосуществующих фаз (m_T и $m_{ж}$) относятся между собой обратно пропорционально отношению отрезков ноги соответствующих фаз (S и L).

Поскольку $S = MO$, $L = NO$, то правило рычага выразится следующим соотношением:

$$\frac{m_T}{m_{ж}} = \frac{NO}{MO},$$

отсюда второй вариант расчета:

$$\frac{m_T}{m - m_T} = \frac{10}{30};$$

$$m_T = \frac{m \cdot 10}{40} = \frac{0,2 \cdot 10}{40} = 0,05 \text{ (кг)}.$$

$$m_{ж} = m - m_T = 0,2 - 0,05 = 0,15 \text{ (кг)}.$$

Правило рычага и знание особенностей диаграмм плавкости может быть использовано для получения сплавов заданного состава, а также в технологии получения чистых и сверхчистых материалов, в том числе и полупроводниковых материалов.

6.4.4 Диаграмма плавкости двухкомпонентной системы, образующей устойчивое химическое соединение (дистектическая диаграмма)

Металлы, имеющие различную химическую природу и заметно отличающиеся по электроотрицательности, могут образовывать сплавы, относящиеся к химическим соединениям. Такие системы имеют характерные диаграммы плавкости. На рис. 6.5 показана диаграмма системы Mg – Sb.

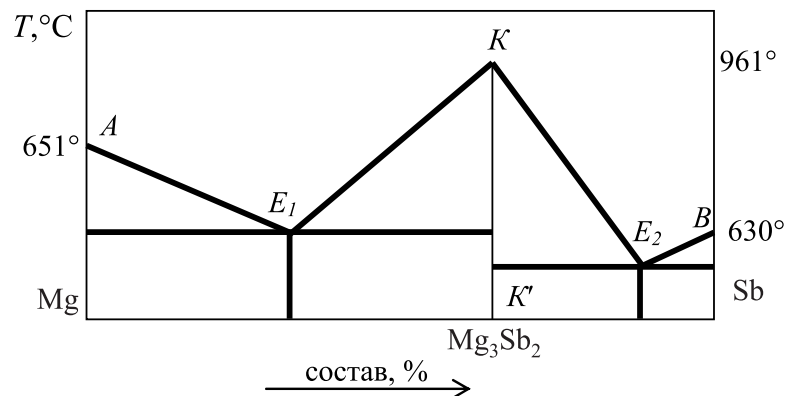


Рис. 6.5 – Дистектическая диаграмма плавкости системы Mg – Sb

Линия ликвидуса на диаграмме плавкости подобной системы AE_1KE_2B имеет не менее одного максимума. Этот максимум (точка K) отвечает температуре плавления образовавшегося химического соединения Mg_3Sb_2 . Точка максимума называется *дистектической* или *сингулярной*. Линия KK' , разделяющая диаграмму на две диаграммы с эвтектическими точками E_1 и E_2 , отвечает составу химического соединения. К каждой из двух частей диаграммы полностью относится сказанное об эвтектической диаграмме (рис. 6.3) с тем отличием, что роль второго компонента A или B играет соединение AB , состав которого отвечает точке K .

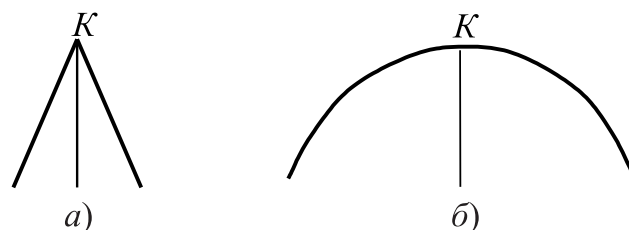
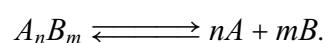


Рис. 6.6 – Форма максимума линии ликвидуса:

а) прочное химическое соединение; б) неустойчивое химическое соединение

Форма линии ликвидуса в точке максимума во многом определяет устойчивость химического соединения. Если форма характеризуется ярко выраженным максимумом, то это химическое соединение прочное и устойчивое и не распадается при плавлении (плавится конгруэнтно, т. е. без разложения) (рис. 6.6, а). Если максимум пологий (рис. 6.6, б), то соединение малоустойчиво и может частично диссоциировать на составные части:



Химические соединения металлов друг с другом часто называют *интерметаллическими соединениями (интерметаллидами)*. Обычно они имеют сложную кристаллическую структуру, отличную от структуры исходных металлов. Они хрупки, обладают низкими электро- и теплопроводностями.

6.5 Твердые растворы



.....
Твердый раствор — это гомогенная, однофазная, однородная система, состоящая из нескольких различных компонентов, одновременно участвующих в образовании кристалла и равномерно (более или менее) распределенных по его объему.

Существует три структурных типа твердых растворов:

- 1) твердые растворы замещения,
- 2) твердые растворы внедрения,
- 3) твердые растворы вычитания.

6.5.1 Твердые растворы замещения

Это такие сплавы, в которых атомы растворенного вещества замещают в кристаллической решетке атомы растворителя и равномерно распределяются среди них. Схему образования элементарной ячейки кристаллической решетки твердого раствора замещения можно проследить на рис. 6.7.

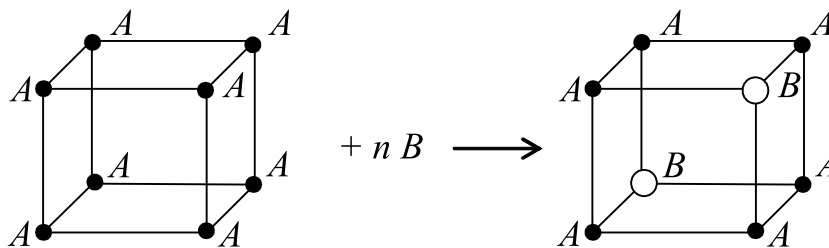


Рис. 6.7 – Схема образования твердого раствора замещения: *A* — атомы растворителя, *B* — атомы растворенного вещества

В твердых растворах замещения возможны самые различные соотношения между процентным содержанием атомов растворителя и растворенного вещества. Как правило, это растворы с неограниченной растворимостью.

Для образования твердых растворов замещения необходимо выполнение следующих условий:

- 1) кристаллические структуры растворенного вещества и растворителя должны быть близкими, т. е. конфигурации кристаллических решеток должны быть примерно одинаковыми (такие вещества называются *изоморфными*);
- 2) размеры атомов или ионов обоих веществ не должны резко отличаться (не более чем на 10–15%);

- 3) Электрохимические свойства сплавляемых веществ должны быть близкими, т. е. сплавляемые элементы должны принадлежать к одной группе Периодической системы элементов или к смежным родственным группам.

Примеры типичных твердых растворов замещения, это сплавы: Au–Pt, Au–Ag, Bi – Sb, Cu – Ni и др.

6.5.2 Твердые растворы внедрения

В твердых растворах внедрения атомы растворенного элемента не замещают атомы растворителя в узлах его кристаллической решетки, а располагаются в межатомных промежутках кристаллической решетки (в междоузлиях) (рис. 6.8).

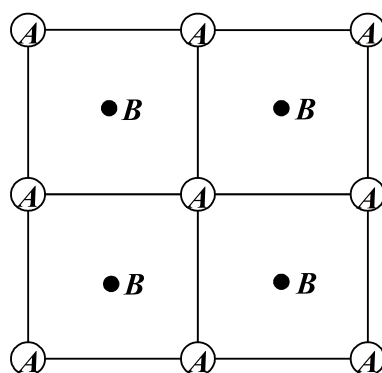


Рис. 6.8 – Схема кристаллической решетки твердого раствора внедрения: *A* – атомы растворителя, *B* – атомы растворенного вещества

Твердые растворы внедрения обычно образуются при растворении элементов с малыми атомными радиусами (например, H, N, C, B) в металлах переходных групп. Важным условием образования твердых растворов внедрения является то, чтобы размеры атомов растворенного вещества были много меньше размеров атомов растворителя, т. е. $r_A \gg r_B$. Типичным примером твердого раствора внедрения является сталь – сплав, содержащий атомы углерода, внедренные в кристаллическую решетку железа. Независимо от типа все твердые растворы имеют атомарный характер: в кристаллической решетке твердого раствора можно обнаружить лишь атомы, а не молекулы растворенного вещества. При образовании твердых растворов металлов наблюдается повышение твердости, прочности и электрического сопротивления. Они составляют основу всех важнейших технических сплавов, многих полупроводниковых и лазерных материалов, керамики, ферритов.

6.5.3 Твердые растворы вычитания

Ряд бинарных соединений (состоящих из двух элементов, например, ZnS, ZnSe, HgS и др.) могут иметь нарушения стехиометрического состава. То есть стехиометрические коэффициенты элементов в соединении могут быть нецелочисленными. Например, $ZnS_{0,96}$. Такие нестехиометрические соединения, являющиеся фазами переменного состава, можно рассматривать как твердые растворы вычитания. В структурах нормального бинарного соединения атомы обоих элементов чередуются друг с другом и равномерно распределены по всему объему сплава (рис. 6.9,

а). В структурах нестехиометрических соединений атомы одного из элементов соединения «выпадают» из узлов кристаллической решетки, оставляя пустоты или *вакансии* (рис. 6.9, б).

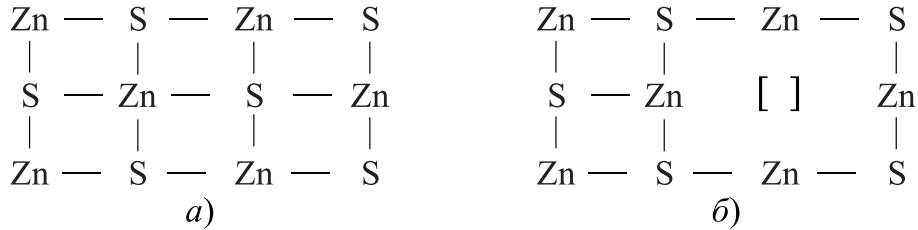


Рис. 6.9 – Схемы кристаллической решетки бинарного соединения ZnS:
 а) без нарушения стехиометрии; б) с нарушением стехиометрического состава;
 [] – вакансия на подрешетке S

Таким образом, если отклонения от стехиометрии обусловлены недостатком одного из атомов (*A*) в бинарном соединении *AB*, то образуется твердый раствор вычитания, обусловленный наличием вакантных узлов на подрешетке *A*.

Наличие вакансий в кристаллической структуре бинарного соединения существенно влияет на его электрофизические свойства, в частности на электропроводность. Так, например, если сухие кристаллы NaCl обладают высокими диэлектрическими свойствами, то после прогрева их в парах Na образуется твердый раствор вычитания $\text{NaCl}_{0,9}$, обладающий полупроводниковыми свойствами (с *n*-типом проводимости).

6.6 Диаграмма плавкости твердых растворов замещения с неограниченной растворимостью

Неограниченной взаимной растворимостью в твердом состоянии обладают вещества, имеющие одинаковый тип и общие параметры кристаллической решетки (*изоморфные вещества*).

При кристаллизации изоморфных смесей образуется лишь одна кристаллическая фаза, состоящая из смешанных кристаллов, содержащих оба компонента — $S_\alpha(A + B)$. То есть при кристаллизации не может быть раздельного выпадения кристаллов отдельных компонентов. Каждый выпадающий кристалл содержит оба компонента.

На рис. 6.10 представлена типичная диаграмма твердого раствора замещения с неограниченной растворимостью.

Характерной особенностью диаграммы является плавность линий, отсутствие резких пиков и изломов. Линия $T_A L T_B$ называется линией *ликвидуса*. Линия $T_A S T_B$ — линией *солидуса*. Эти линии разделяют диаграмму на три области.

Область I — характеризует жидкий расплав обоих компонентов $L(A + B)$.

Область II — характеризует переход жидкого расплава в твердый раствор $L(A + B) + S_\alpha(A + B)$.

Область III — характеризует твердый раствор $S_\alpha(A + B)$.

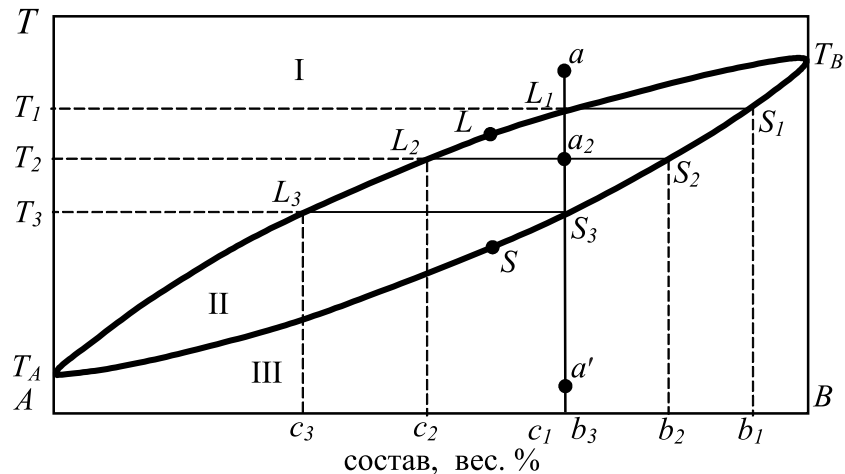


Рис. 6.10 – Диаграмма плавкости твердых растворов замещения с неограниченной растворимостью

Проследим изменение состояния и состава фаз при охлаждении жидкого расплава определенного состава от точки a до точки a' . В точке a оба компонента находятся в жидком состоянии и образуют расплав $L(A+B)$. При охлаждении расплава до температуры T_1 состояние системы характеризуется точкой L_1 , находящейся на линии ликвидуса диаграммы. Здесь начинается кристаллизация, появляются первые кристаллы твердого раствора. Состояние фаз системы будет следующим: $S_\alpha(A+B) \rightleftharpoons L(A+B)$. При этом состав кристаллов определяется проекцией точки соответствия S_1 на линии солидуса, т. е. b_1 , а состав жидкой фазы определяется проекцией точки соответствия L_1 на линии ликвидуса, т. е. c_1 , совпадающей с b_3 .

При дальнейшем понижении температуры до T_2 состояние системы характеризуется точкой a_2 . Состояние фаз будет $S_\alpha(A+B) + L(A+B)$. Массы твердой и жидкой фаз, согласно правилу рычага, соотносятся друг к другу обратно пропорционально соотношению отрезков ноды соответствующих фаз, т. е.

$$\frac{m_{\text{т}}}{m_{\text{ж}}} = \frac{L_2 a_2}{S_2 a_2}.$$

Состав твердой фазы определяется проекцией точки соответствия S_2 , т. е. b_2 , а состав жидкой фазы – проекцией точки соответствия L_2 , т. е. c_2 .

При понижении температуры до T_3 состояние системы характеризуется точкой S_3 , находящейся на линии солидуса. Здесь заканчивается кристаллизация твердого раствора. Состояние фазы системы – $S_\alpha(A+B)$. Жидкой фазы при данной температуре практически не остается, а состав твердой фазы определяется проекцией точки S_3 на ось состава, т. е. b_3 .

При дальнейшем понижении температуры и переходе состояния системы в область III состав твердого раствора не изменяется.

Таким образом, по мере охлаждения расплава состав выделяющихся кристаллов изменяется от b_1 к b_2 и до b_3 , а состав жидкой фазы изменяется от c_1 к c_2 до c_3 . Это явление получило название «ликвация». Если охлаждение идет быстро, то образуется механическая смесь кристаллов твердых растворов разного состава. Выровнять концентрации кристаллов твердых растворов возможно путем диффузии при повышенной температуре.

6.7 Диаграмма плавкости твердых растворов замещения с ограниченной растворимостью

Некоторые вещества способны растворяться друг в друге лишь до некоторого предела концентраций. Эти пределы зависят от природы веществ и температуры. В качестве примера твердых растворов замещения с ограниченной растворимостью можно назвать сплавы Cu – Ag, Sn – Pb. На рис. 6.11 показана типичная диаграмма плавкости таких твердых растворов.

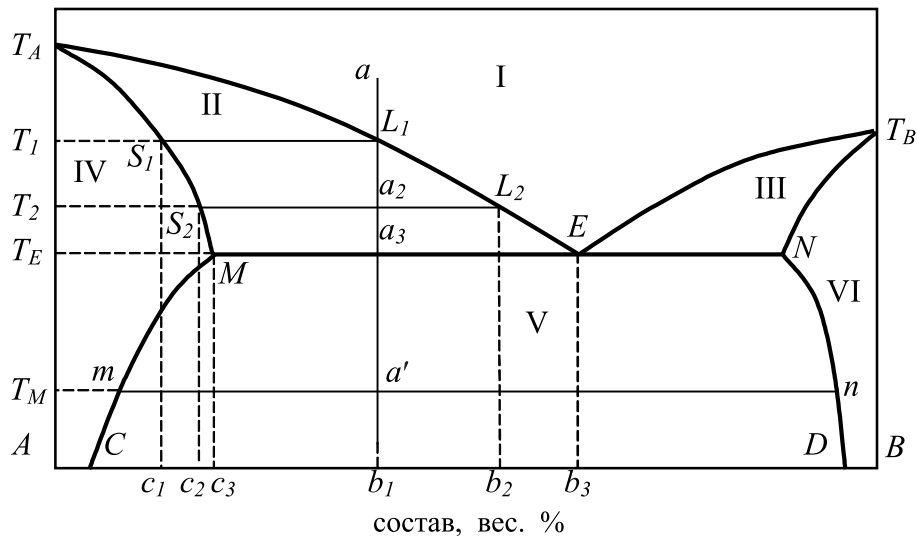


Рис. 6.11 – Диаграмма плавкости твердых растворов замещения с ограниченной растворимостью

Диаграмма состоит из шести областей.

Область I – состояние жидкого расплава двух компонентов A и B , т. е. состояние фазы $L(A + B)$.

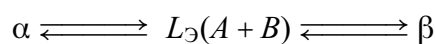
Области IV и VI – представляют собой области существования твердых растворов с преимущественным содержанием компонента $A - S_\alpha(A + B)$, или просто α (область IV), и с преимущественным содержанием компонента $B - S_\beta(A + B)$, или просто β (область VI).

Область II – переходная область образования твердого раствора из жидкого расплава, состояние фаз: $\alpha + L(A + B)$.

Область III – переходная область образования твердого раствора B из жидкого расплава, состояние фаз: $\beta + L(A + B)$.

Область V – область механической смеси двух твердых растворов $\alpha + \beta$.

Области диаграммы разделяются характерными линиями: линия T_AET_B – линия ликвидуса, T_AMC – линия солидуса твердого раствора α , T_BND – линия солидуса твердого раствора β . Линия MEN – линия вымораживания эвтектики двух твердых растворов $\alpha + \beta$, точка E – точка эвтектики твердых растворов.



Рассмотрим изменение расплава по линии $a - a'$ (рис. 6.11). При температуре T_1 , соответствующей точке L_1 , начинается появление кристаллов твердого раствора

α , состав которого определяется проекцией точки S_1 на линии солидуса, т. е. c_1 . Состав жидкой фазы определяется проекцией точки L_1 , т. е. b_1 .

При дальнейшем понижении температуры до T_2 состояние системы характеризуется положением точки a_2 . Состав твердого раствора α определяется проекцией точки S_2 на ось состава, т. е. c_2 , а жидкой фазы — b_2 .

В дальнейшем при понижении температуры жидкость изменяет свой состав по линии L_1L_2E , т. е. изменяется от b_1 к b_2 до b_3 , а кристаллы твердого раствора по линии S_1S_2M , т. е. от c_1 к c_2 до c_3 .

При эвтектической температуре T_E жидкий расплав становится эвтектическим, соответствующим положению точки E , и кристаллизуется с выделением кристаллов твердых растворов α и β одновременно. После окончания кристаллизации происходит охлаждение твердой смеси. Составы кристаллов равновесной смеси при этом изменяются по линиям MC и ND . Сопряженные точки (m и n) кривых MC и ND определяют состав твердых растворов, находящихся в равновесии при данной температуре T_M .



Контрольные вопросы по главе 6

- 1) Дать определение гомогенным и гетерогенным системам.
- 2) Что такое фаза, независимый компонент, число степеней свободы.
- 3) Как формулируется правило фаз?
- 4) Как выглядит диаграмма однокомпонентной системы?
- 5) Что такое тройная точка на диаграмме однокомпонентной системы?
- 6) В чем сущность метода термического анализа?
- 7) Как по кривым охлаждения определить температуру начала и конца кристаллизации?
- 8) Что такое эвтектика, эвтектический состав?
- 9) Как формулируется правило рычага?
- 10) В чем особенности дистектической диаграммы?
- 11) Что такое сингулярная точка?
- 12) Что такое конгруэнтное плавление?
- 13) Что такое интерметаллид?
- 14) Что понимается под твердым раствором?
- 15) Назвать типы твердых растворов, указать их особенности.
- 16) Какие вещества называют изоморфными?
- 17) В чем особенности диаграммы твердых растворов с ограниченной растворимостью?
- 18) Чему равно число степеней свободы при максимальном числе фаз?

Глава 7

РАСТВОРЫ

7.1 Общие понятия о растворах



.....
Растворами называются однофазные гомогенные смеси, образованные не менее чем двумя компонентами.
.....

Компонент раствора, концентрация которого выше других компонентов, является *растворителем*. Растворитель сохраняет свое фазовое состояние при образовании раствора. Различают газовые, жидкие и твердые растворы.

Газовые растворы

В газообразном состоянии частицы взаимодействуют друг с другом слабо, поэтому газовый раствор при обычном давлении можно считать смесью компонентов. Примером газового раствора служит воздух, состоящий из азота, кислорода, углекислого газа, паров воды и других газов.



.....
Общее давление газовой смеси равно сумме парциальных давлений всех компонентов смеси (*закон Дальтона*).
.....

Парциальным называется давление компонента газовой смеси, которое он оказал бы, если бы он один занимал объем всей смеси. При повышении давления растворимость жидких и твердых веществ в газах возрастает.



.....
*Как отмечалось в п. 6.5, **твердый раствор** — это гомогенная одnorodная система, состоящая из нескольких различных элементов, одновременно участвующих в образовании кристалла и равномерно распределенных по его объему.*
.....

Различают твердые растворы замещения, внедрения, вычитания. В *твердых растворах замещения* частицы растворяющегося компонента (атомы, ионы, молекулы) замещают в узлах кристаллической решетки частицы основного компонента. Растворы замещения образуются в том случае, когда размеры частиц растворенного вещества и растворителя примерно одинаковы и кристаллические решетки однотипны, в том числе и по характеру химической связи.

Если частицы компонентов существенно различаются по размерам, то происходит внедрение частиц одного компонента (с меньшим размером атома) в междоузлия решетки другого компонента (с большим размером атома). Таким образом, образуется *твердый раствор внедрения*.

Твердые растворы вычитания представляют собой бинарные соединения (состоящие из двух элементов, например ZnS), имеющие нарушения стехиометрического состава, обусловленные недостатком одного из элементов и наличием вакантных узлов (например, $ZnS_{0,96}$).

Жидкие растворы

К жидким растворам относят растворы газов, жидкостей и твердых веществ в жидких растворителях. В зависимости от природы растворителя различают водные и неводные растворы (спирт, ацетон, трихлорэтилен и др.).

По наличию или отсутствию электролитической диссоциации растворенного вещества на ионы различают растворы *электролитов* и растворы *неэлектролитов*.

Однородность растворов делает их похожими на химические соединения. Выделение тепла при растворении некоторых веществ тоже указывает на известного рода химическое взаимодействие между растворенным веществом и растворителем. Отличие же растворов от химических соединений состоит в том, что состав растворов может изменяться в широких пределах, а состав химических соединений постоянен. Непостоянство состава растворов приближает их к механическим смесям, однако они резко отличаются от них своей однородностью.

7.2 Основные характеристики жидких растворов

Жидкие растворы имеют наибольшее распространение и применение, поэтому рассматриваются более подробно.

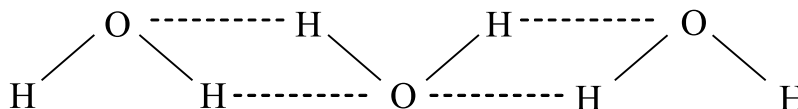
7.2.1 Жидкое состояние вещества

В твердом кристаллическом состоянии все частицы (атомы, ионы, молекулы) находятся в упорядоченном состоянии, в кристаллической решетке. В газах молекулы находятся в хаотическом, разупорядоченном состоянии.



.....
 В жидкостях расстояние между частицами значительно меньше, чем в газах, и между ними возникают силы взаимодействия, обусловленные *водородными связями* или *силами Ван-дер-Ваальса*.

Это приводит их к некоторому упорядочиванию или объединению (ближнему порядку). Относительно небольшие группы частиц, объединенных теми или иными относительно слабыми силами, получили название *кластеров*. В случае одинаковых частиц кластеры в жидкостях называются *ассоциатами*, а процесс такого объединения — *ассоциацией*. Например, ассоциаты, образованные молекулами воды, имеют следующую структуру:



где сплошные линии (—) обозначают ковалентные связи в молекуле, а штриховые линии (---) обозначают водородные силы взаимодействия между молекулами.

Водородные связи, тем более вандерваальсовы силы относительно слабые, непрочные. Поэтому они легко разрушаются, и молекулы в жидком состоянии находятся в непрерывном хаотическом движении. Такое движение частиц в жидкости получило название «броуновское движение».

Скорость движения и энергия отдельных молекул в жидкости различаются, и для них применимо распределение молекул по скоростям и энергиям Максвелла–Больцмана (рис. 7.1).

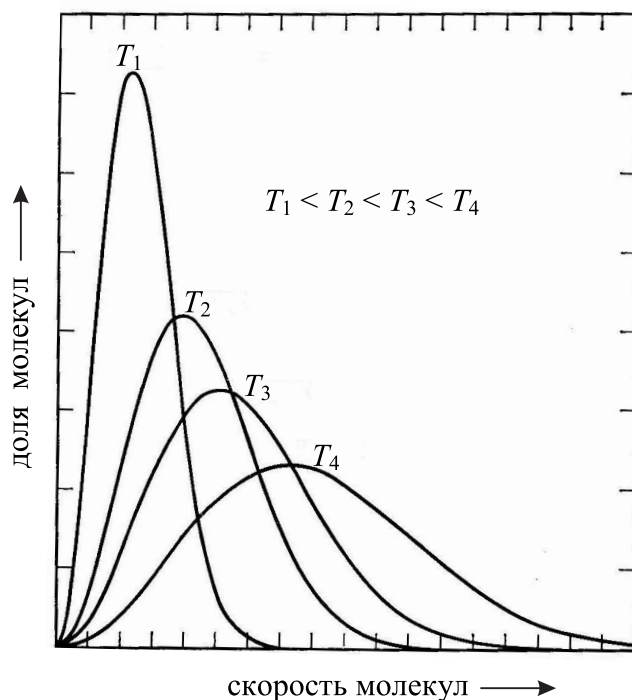


Рис. 7.1 – Распределение молекул по скоростям Максвелла–Больцмана для различных температур

Отдельные молекулы, обладающие относительно высокой энергией, могут вырываться из жидкости и переходить в газообразное состояние. Этот процесс называется *испарением*. Склонность жидкости к испарению называют *летучестью*. Чем меньше силы межмолекулярного взаимодействия, тем выше летучесть жидкости. Вследствие испарения соответственно возрастает парциальное давление пара

над жидкостью. При этом ускоряются обратные процессы — захват молекул пара жидкостью, то есть конденсация пара.

При некотором парциальном давлении пара скорости испарения и конденсации становятся равными и между испаряющимися и конденсируемыми молекулами устанавливается динамическое равновесие. Такое давление получило название *давления насыщенных паров* жидкости. Это давление с ростом температуры возрастает по закону:

$$p = A \cdot \exp\left(-\frac{B}{RT}\right),$$

где A и B — константы, R — универсальная газовая постоянная, T — температура.

В случае, когда давление насыщенных паров жидкости становится равным внешнему атмосферному давлению, в жидкости образуются пузырьки пара и начинается кипение. Температура, при которой достигается это состояние, называется *температурой кипения (точкой кипения)*. Она возрастает с увеличением внешнего давления, и наоборот. На рис. 7.2 показаны зависимости давления насыщенных паров от температуры для различных жидкостей.

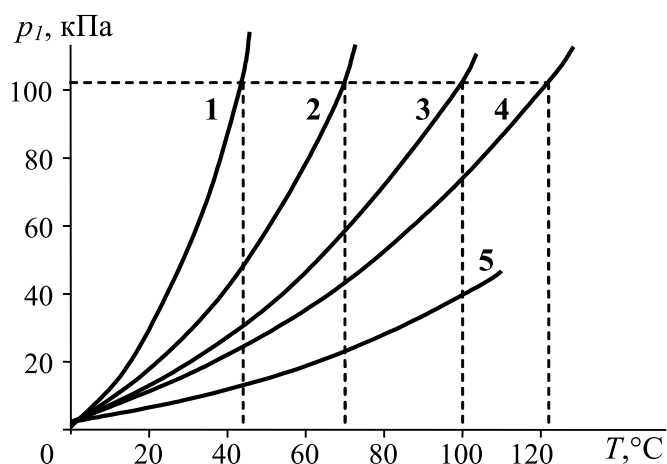


Рис. 7.2 – Зависимость давления насыщенных паров от температуры: 1 — ацетон, 2 — этанол, 3 — вода, 4 — уксусная кислота, 5 — этиленгликоль

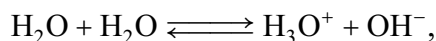
Как видно из рис. 7.2, при одном и том же внешнем давлении, равном давлению насыщенного пара (например, 101 кПа), температура кипения для различных жидкостей различна.

В качестве основного растворителя для приготовления растворов используется вода. Рассмотрим основные характеристики водных растворов.

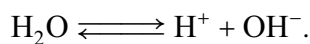
7.2.2 Ионное произведение воды

Тщательно очищенная вода обладает определенной, хотя и незначительной, электрической проводимостью, заметно возрастающей с повышением температуры. Так, при температуре 273 К удельная электрическая проводимость воды составляет $1,5 \cdot 10^{-8}$ 1/(Ом · см), при 289 К — $6,2 \cdot 10^{-8}$ 1/(Ом · см).

Наличие электрической проводимости можно объяснить тем, что молекулы воды частично распадаются на ионы, т. е. вода является слабым электролитом. Процесс диссоциации воды можно представить следующим образом:



где H_3O^+ — ион гидроксония, OH^- — ион гидроксид. Этот процесс называется *самоионизацией* или *автопротолизом*. Процесс диссоциации воды может быть записан в более простом виде:



Исходя из представлений химического равновесия константа диссоциации воды может быть представлена уравнением:

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

Концентрация молекул воды $[\text{H}_2\text{O}]$ или количество молей воды в одном литре могут быть определены из соотношения:

$$[\text{H}_2\text{O}] = \frac{m_B}{M_B \cdot V},$$

где m_B — масса 1 л воды (1000 г), M_B — молярная масса воды (18 г/моль), V — объем 1 л.

Тогда концентрация молекул воды составит:

$$[\text{H}_2\text{O}] = \frac{1000}{18} = 55,5 \text{ моль/л.}$$

Поэтому $[\text{H}^+] \cdot [\text{OH}^-] = K_d \cdot 55,5 = K_B$, где K_B — ионное произведение воды.

При температуре 295 К $K_B = 10^{-14}$. Отсюда:

$$[\text{H}^+] = [\text{OH}^-] = \sqrt{K_B} = 10^{-7} \text{ моль/л.}$$

Константа равновесия K_B не зависит от концентрации ионов H^+ и OH^- в растворе. Так, если в воду добавить кислоты, концентрация H^+ резко возрастет, равновесие процесса сместится влево и концентрация OH^- в растворе уменьшится, но ионное произведение воды $[\text{H}^+] \cdot [\text{OH}^-]$ останется неизменным.

Таким образом, в водных растворах концентрации ионов $[\text{H}^+]$ и $[\text{OH}^-]$ при постоянной температуре связаны между собой. Если известна концентрация одного из них, то можно определить и концентрацию другого.

7.2.3 Водородный показатель pH

Ионы H^+ являются носителями кислотных свойств, а ионы OH^- — носителями основных свойств. Поэтому раствор будет нейтральным, когда $[\text{H}^+] = [\text{OH}^-] = \sqrt{K_B}$, кислотным, когда $[\text{H}^+] > [\text{OH}^-]$, и основным, когда $[\text{H}^+] < [\text{OH}^-]$.

Для характеристики кислотности (щелочности) среды введен специальный параметр — *водородный показатель* pH, который определяется как взятый с обратным знаком десятичный логарифм концентрации ионов водорода в растворе:

$$\text{pH} = -\lg [\text{H}^+].$$

При температуре 295 К реакция раствора нейтральная при $\text{pH} = 7$ ($[\text{H}^+] = 10^{-7}$ моль/л), при $\text{pH} < 7$ ($[\text{H}^+] > 10^{-7}$ моль/л) реакция раствора кислая, при $\text{pH} > 7$ ($[\text{H}^+] < 10^{-7}$ моль/л) — основная.

Водородный показатель pH имеет важное значение для понимания большинства процессов, протекающих в жидкой фазе, т. к. ионы H^+ и OH^- непосредственно участвуют во многих из этих процессов. Величина pH служит критерием силы кислоты или основания. В ряду кислот более сильной будет та кислота, у которой при одинаковой молярной концентрации концентрация ионов H^+ будет выше (pH — ниже). Так, например, pH 0,1 М растворов уксусной и соляной кислот будет 2,87 и 1,088 соответственно.

7.2.4 Процесс растворения

Сам процесс растворения твердого вещества в жидкости протекает следующим образом. Когда твердое вещество вносится в жидкость, от его поверхности в результате взаимодействия с молекулами растворителя постоянно отрываются отдельные молекулы. Благодаря диффузии они равномерно распределяются по всему объему растворителя. Отделение молекул от поверхности вещества вызывается, с одной стороны, их собственным колебательным движением, а с другой — притяжением со стороны молекул растворителя. Одновременно идет и обратный процесс — кристаллизация. Перешедшие в раствор молекулы, ударяясь о поверхность еще не растворившегося вещества, снова притягиваются к нему и входят в состав его кристаллов. Со временем наступает такой момент, когда скорость растворения становится равной скорости кристаллизации.

Тогда устанавливается динамическое равновесие, при котором концентрация раствора перестает увеличиваться, т. е. раствор становится *насыщенным*.



.....
 Таким образом, **насыщенный раствор** — это такой раствор, который может неопределенно долго оставаться в равновесии с избытком растворяемого вещества.

7.2.5 Концентрация растворов



.....
Концентрацией называют отношение количества (моль) или массы (г) вещества, содержащегося в растворе, к объему или массе раствора либо растворителя.

Растворы с большой концентрацией растворенного вещества называются *концентрированными*, с малой — *разбавленными*. Наиболее распространены следующие способы выражения концентрации растворов.

Молярная концентрация (молярность) C_M — отношение количества вещества, содержащегося в растворе (в моль), к объему раствора (в м^3 , дм^3 или л).

$$C_M = \frac{m}{MV},$$

где m — масса растворенного вещества; M — молярная масса вещества; V — объем раствора.

Молярность обычно выражают в моль/л или М. При $C_M = 1$ М — раствор называют одномолярным, при $C_M = 0,01$ М — сантимольным.

Молярная концентрация эквивалента (нормальность) C_H — это отношение числа грамм-эквивалентов вещества, содержащегося в растворе (эквивалентная масса), к объему этого раствора:

$$C_H = \frac{m}{m_3 V},$$

где m — масса растворенного вещества (г); m_3 — эквивалентная масса (г/моль); V — объем раствора (л).

На практике нормальную концентрацию выражают в моль/л или н. При $C_H = 1$ н. раствор называют нормальным, при $C_H = 0,1$ н. — децинормальным.

Связь между молярностью и нормальностью:

$$C_M = \frac{1}{n} C_H,$$

где $1/n$ — эквивалент вещества, n — валентность.

При приготовлении нормальных растворов сложных веществ — кислот, оснований и солей — следует иметь в виду, что эквивалентная масса кислоты равна ее молекулярному весу M , деленному на основность, т. е. на число атомов водорода в молекуле кислоты k . Эквивалентная масса основания равна его молекулярному весу M , деленному на валентность соответствующего металла n . Для нахождения эквивалентной массы соли ее молекулярный вес M делят на число атомов металла в ее молекуле k и на валентность металла n .

Например:

$$m_3(\text{H}_2\text{SO}_4) = \frac{M(\text{H}_2\text{SO}_4)}{k} = \frac{98}{2} = 49 \text{ г/моль};$$

$$m_3(\text{Ba}(\text{OH})_2) = \frac{M(\text{Ba}(\text{OH})_2)}{n} = \frac{171}{2} = 85,5 \text{ г/моль};$$

$$m_3(\text{CuSO}_4) = \frac{M(\text{CuSO}_4)}{n \cdot k} = \frac{160}{2 \cdot 1} = 80 \text{ г/моль}.$$

Пользуясь нормальными растворами, легко заранее рассчитать, в каких объемных отношениях они должны быть смешаны, чтобы растворенные вещества прореагировали без остатка. Так как весовые количества реагирующих веществ пропорциональны их эквивалентным массам, то для реакции всегда нужно брать такие объемы растворов, которые содержали бы одинаковое число грамм-эквивалентов растворенных веществ. При одинаковой нормальности растворов эти объемы, очевидно, будут равны между собой, при различной — обратно пропорциональны нормальностям, т. е.

$$\frac{V_1}{V_2} = \frac{C_2}{C_1},$$

где V_1 и V_2 — объемы затрачиваемых на реакцию растворов, C_1 и C_2 — их нормальности.

Молярность C_M — отношение количества вещества, содержащегося в растворе (моль), к 1000 г растворителя, т. е.

$$C_M = \frac{m \cdot 1000}{M \cdot m_p},$$

где m — масса растворенного вещества (г); M — молярная масса растворенного вещества; m_p — масса растворителя.

Молярная доля N — отношение числа молей вещества одного из компонентов раствора к общему количеству молей всех компонентов в растворе. Молярная доля некоторого компонента в растворе обычно выражается в процентах (%).

Тип раствора T — масса вещества (г), содержащаяся в 1 см³ (1 мл) раствора. Например, $T(\text{HCl}) = 0,02$ г/мл, т. е. в 1 мл раствора содержится 0,02 г HCl.

Массовая доля ω — отношение массы данного компонента в растворе к массе всего раствора. Массовая доля выражается обычно в процентах и показывает, сколько граммов данного компонента содержится в 100 г раствора.

7.2.6 Растворимость



.....
*Способность одного вещества растворяться в другом при заданных условиях называется **растворимостью**.*

Растворимость всегда равна концентрации насыщенного при данных условиях раствора.

Всякий раствор, концентрация которого при заданных условиях меньше растворимости вещества, является *ненасыщенным*.

Растворимость различных веществ в воде колеблется в широких пределах. Если в 100 г воды при комнатной температуре растворяется более 10 г вещества, то такое вещество — хорошо растворимо; если растворяется менее 1 г вещества — малорастворимо, и наконец, практически нерастворимо, если в раствор переходит менее 0,01 г вещества. Абсолютно нерастворимых веществ не существует.

С повышением температуры растворимость большинства твердых веществ увеличивается. На рис. 7.3 приведено несколько характерных кривых растворимости.

Жидкости также могут растворяться в жидкостях. Некоторые из них неограниченно растворимы одна в другой, например спирт и вода, другие — взаимно растворимы лишь до известного предела (например, эфир и вода).

В большинстве случаев с повышением температуры взаимная растворимость жидкостей увеличивается до тех пор, пока не будет достигнута температура, при которой обе жидкости смешиваются в любых пропорциях.

В отличие от твердых веществ и жидкостей растворимость газов с повышением температуры уменьшается. Например, кипячением можно удалить из воды весь растворенный в ней воздух.

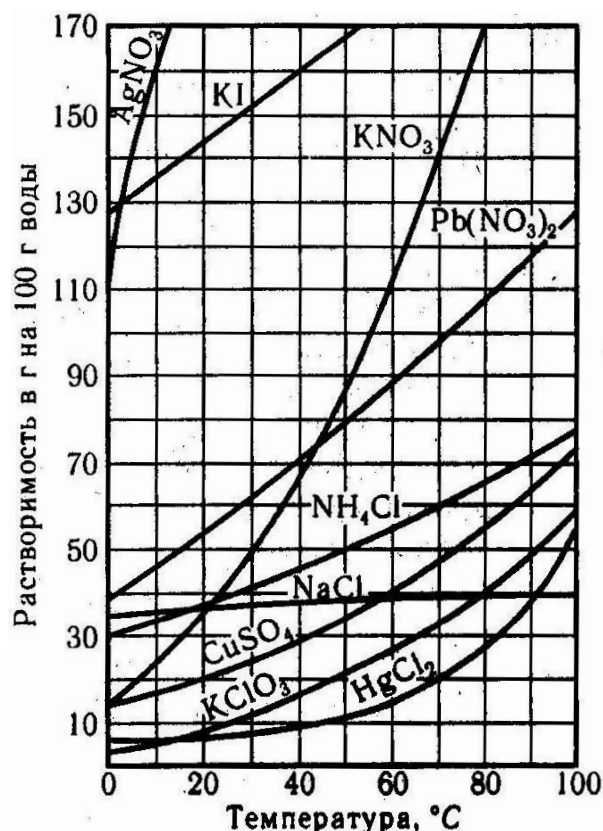
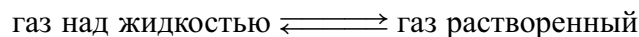


Рис. 7.3 – Кривые растворимости солей

7.2.7 Закон Генри

Кроме температуры, на растворимость газов большое влияние оказывает давление, при котором находится газ. Молекулы газа, находящиеся над жидкостью в закрытом сосуде, бомбардируют поверхность жидкости и растворяются в ней со скоростью, пропорциональной концентрации газа. Перешедшие в раствор молекулы, в свою очередь, время от времени ударяются о поверхность жидкости изнутри и вылетают наружу.

По мере того, как в результате растворения концентрация растворенных молекул газа будет увеличиваться, скорость их выделения, т. е. число молекул, уходящих из раствора в единицу времени, тоже будет расти, пока, наконец, не сравняется со скоростью растворения. Тогда установится состояние равновесия, т. е. жидкость станет насыщенной растворенным в ней газом:



Если теперь увеличить давление газа, например в два раза, то во столько же раз увеличится и концентрация его молекул над жидкостью, а следовательно, и скорость растворения газа. Равновесие нарушится.

Чтобы при новом давлении снова установилось равновесие, концентрация растворенных молекул, очевидно, тоже должна увеличиваться вдвое. Таким образом, можно утверждать, что *масса газа, растворимого в данном объеме жидкости, прямо пропорциональна давлению газа*. Этот вывод известен под названием *закона Генри*:

$$C = z \cdot p,$$

где C — концентрация растворенного газа; p — давление газа; z — постоянная Генри.

Закону Генри строго подчиняются лишь такие газы, растворимость которых сравнительно невелика и которые не вступают в химическое взаимодействие с растворителем. Растворимость газов обычно выражают не в граммах, а в миллилитрах, указывая объем газа, растворяющийся при данной температуре в 100 мл растворителя.

Данные о растворимости некоторых газов в воде при нормальном давлении приведены в таблице 7.1.

Таблица 7.1 – Растворимость газов в воде

Газ	Растворимость газа в 100 мл воды, мл	
	при 0 °С	при 20 °С
Водород	2,14	1,78
Кислород	4,96	3,17
Азот	2,33	1,51
Двуокись углерода	180,0	89,0
Хлор	151,0	230,0
Метан	5,56	3,51

Если над жирностью находится смесь нескольких газов, то растворимость каждого из них определяется не общим давлением смеси, а парциальным давлением каждого растворяющегося газа.

7.2.8 Энергетика растворения

Растворение твердых веществ в жидкостях обычно сопровождается поглощением тепла, температура раствора понижается. Однако некоторые твердые вещества растворяются с выделением тепла. Так, например, при растворении в воде NaOH, K_2CO_3 , $CuSO_4$ происходит заметное повышение температуры. При растворении некоторых жидкостей и всех газов также выделяется тепло.



.....
*Количество тепла, поглощенного (или выделенного) при растворении одного моля вещества, называется **теплотой растворения** этого вещества.*

При растворении твердого вещества происходит разрушение его кристаллической решетки и распределение молекул (или ионов) по всему объему растворителя, требующее затраты энергии. Поэтому растворение сопровождается поглощением тепла. Если же в некоторых случаях наблюдается обратный эффект, то это показывает, что одновременно с растворением происходит какое-то химическое взаимодействие между растворителем и растворяемым веществом, при котором тепла выделяется больше, чем его расходуется на разрушение кристаллической решетки.

7.2.9 Сольваты, гидраты и кристаллогидраты

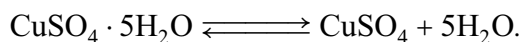
При растворении многих веществ их молекулы связываются с молекулами растворителя, образуя особого рода соединения — *сольваты*. В частном случае, когда растворителем является вода, эти соединения называются *гидратами*, а сам процесс их образования — *гидратацией*.

Образование сольватов обуславливается полярностью молекул растворимого вещества, вследствие которой они притягивают к себе полярные молекулы растворителя.

Сольваты тем устойчивее, чем более полярны те и другие молекулы. Поскольку из обычных растворителей наибольшей полярностью обладают молекулы воды, то наиболее устойчивыми являются, как правило, гидраты. При выпаривании растворов гидраты обычно разлагаются. Но иногда гидратная вода настолько прочно связана с молекулами растворенного вещества, что при выделении его из раствора, она входит в состав его кристаллов. Такие кристаллические образования, в построении которых молекулы воды участвуют как самостоятельные единицы, получили название *кристаллогидратов*, а содержащаяся в них вода — *кристаллизационной водой*. Особенно легко образуются кристаллогидраты различных солей.

Состав кристаллогидратов изображают формулами, показывающими, какое количество кристаллизуемой воды содержит кристаллогидрат. Например, кристаллогидрат сернокислой меди (медный купорос), содержащий одну грамм-молекулу CuSO_4 и пять грамм-молекул воды, изображается формулой $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$; кристаллогидрат сернокислого натрия (глауберова соль) — формулой $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ и т. д.

При нагреве кристаллогидрат разлагается на безводную соль и воду. В замкнутом пространстве создается равновесие:



При каждой температуре состоянию равновесия отвечает определенное равновесие образовавшегося водяного пара, которое называется *давлением пара кристаллогидрата*. С повышением температуры равновесие сдвигается в сторону образования безводной соли; при понижении температуры берет перевес обратная реакция.

При растворении вещества, подвергающегося гидратации, общий тепловой эффект складывается из теплового эффекта собственного растворения и теплового эффекта гидратации. Так как первый из них эндотермический (с поглощением тепла, $\Delta H > 0$), а второй экзотермический (с выделением тепла, $\Delta H < 0$), то общий тепловой эффект процесса растворения должен равняться алгебраической сумме тепловых эффектов отдельных процессов и может быть как положительным, так и отрицательным.

7.2.10 Перенасыщенные растворы

Растворимость большинства веществ с понижением температуры уменьшается, поэтому при охлаждении горячих насыщенных растворов избыток растворимого вещества обычно выделяется в виде кристаллов. Однако если охлаждение происходит очень медленно и осторожно, защитив при этом раствор от возможного попадания в него твердых частиц растворенного вещества извне, то выделение

кристаллов может и не произойти. В этом случае получится раствор, содержащий значительно больше растворенного вещества, чем его требуется для насыщения при данной температуре. Такие растворы называются *перенасыщенными*. В спокойном состоянии они могут годами оставаться без изменения. Но стоит только бросить в раствор кристаллик того вещества, которое в нем растворено, как тотчас же вокруг него начинают расти другие кристаллы и через короткое время весь избыток растворенного вещества выкристаллизовывается. Иногда кристаллизация начинается от простого сотрясения раствора, а также от трения стеклянной палочкой о стенки сосуда, в котором находится раствор. При кристаллизации выделяется значительное количество тепла, сосуд с раствором заметно нагревается.

7.3 Свойства растворов

Основной особенностью разбавленных растворов является то, что молекулы растворенного вещества практически не взаимодействуют друг с другом из-за большого расстояния между ними. Поэтому дальнейшее разбавление такого раствора не изменяет его внутреннюю энергию. В этом есть сходство растворов с идеальными газами. Процесс разбавления такого раствора аналогичен расширению идеального газа. Это отражено в законе Вант-Гоффа. Чтобы его полнее представить, рассмотрим понятия «осмос» и «осмотическое давление».

7.3.1 Осмос. Осмотическое давление

Для наблюдения осмоса используем прибор, состоящий из сосуда, переходящего сверху в узкую трубку. Вместо дна сосуд имеет полупроницаемую перегородку, которая пропускает молекулы растворителя (воды), но не пропускает частицы растворенного вещества. Сосуд заполнен раствором и погружен в стакан с водой (рис. 7.4).

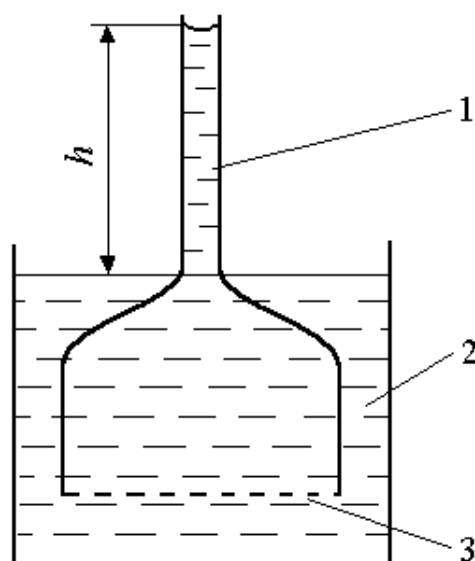


Рис. 7.4 – Схема осмометра: 1 – раствор, 2 – вода, 3 – полупроницаемая перегородка

Вода из стакана проникает через перегородку в сосуд, и уровень раствора в трубке повышается (h). Это явление называется *осмосом*. Вода диффундирует через полупроницаемую пленку из мест большей ее концентрации в места меньшей концентрации. В сосуде с раствором создается давление, под действием которого жидкость в трубке поднимается до тех пор, пока не установится равновесие. В трубке создается избыточное гидростатическое давление, измеряемое разностью уровней раствора и воды и противодействующее дальнейшему проникновению молекул воды в раствор. Сила, обуславливающая осмос, называется *осмотическим давлением* раствора. Его величина определяется давлением столба жидкости в трубке.



.....
 Таким образом, **осмотическое давление** — это давление, которое приходится преодолевать приложением к раствору внешнего давления с тем, чтобы воспрепятствовать проникновению молекул воды через полупроницаемую перегородку.

Измерив высоту столба h и определив плотность раствора, можно таким образом найти осмотическое давление, как давление столба жидкости, препятствующего дальнейшему проникновению молекул воды в раствор.

7.3.2 Закон Вант-Гоффа

Вант-Гофф показал, что законы идеальных газов справедливы для осмотического давления. Это значит, что по уравнению Менделеева—Клапейрона, зная молярную концентрацию растворенного вещества, можно определить осмотическое давление:

$$pV = \frac{m}{M}RT \quad \text{или} \quad p = \frac{m}{MV}RT = CRT,$$

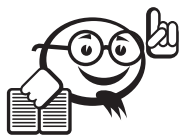
где p — осмотическое давление; V — объем раствора; m — масса растворенного вещества; M — молярная масса растворенного вещества; C — молярная концентрация раствора.

Закон Вант-Гоффа справедлив для разбавленных растворов только неэлектролитов. С помощью него, зная осмотическое давление, можно вычислить молекулярные массы растворенных веществ.

Следует обратить внимание, что осмотическое давление в самом растворе не существует и проявляется только тогда, когда раствор отделяется от растворителя полупроницаемой перегородкой.

7.3.3 Первый закон Рауля

Многочисленные опыты показывают, что при растворении в жидкости какого-либо твердого вещества давление пара жидкости понижается. Таким образом, давление пара над раствором (p) всегда ниже давления пара над чистым растворителем (p^0), т. е. $p < p^0$.



.....
 Рауль установил, что в разбавленных растворах неэлектролитов при постоянной температуре понижение давления пара пропорционально количеству вещества, растворенного в данном количестве растворителя.

$$\frac{p^{\circ} - p}{p^{\circ}} = \frac{n}{n + n^{\circ}},$$

где p° и p — давление насыщенного пара над чистым растворителем и над раствором; n и n° — число молей растворенного вещества и растворителя.

Закон Рауля имеет термодинамическое обоснование и является следствием того, что молекулы растворенного вещества уменьшают концентрацию растворителя, а поэтому понижают скорость его испарения. Вследствие этого давление насыщенных паров растворителя над раствором при данной температуре всегда меньше, чем над чистым растворителем. Для очень разбавленных растворов $n \ll n^{\circ}$ и $\frac{p^{\circ} - p}{p^{\circ}} \approx \frac{n}{n^{\circ}}$. Заменяя $(p^{\circ} - p)$ на Δp , получим приближенное уравнение:

$$\Delta p \approx \frac{p^{\circ}}{n^{\circ}} n.$$

7.3.4 Замерзание и кипение растворов

Все чистые вещества характеризуются строго определенными температурными точками замерзания и кипения. Иначе обстоит дело с растворами. Присутствие растворенного вещества повышает точку (температуру) кипения и понижает точку (температуру) замерзания растворителя, и тем сильнее, чем выше концентрация раствора. Поэтому растворы замерзают при более низких, а кипят при более высоких температурах, чем чистые растворители. Это является прямым следствием понижения давления пара раствора.

Как отмечалось в п. 7.2.1, всякая жидкость начинает кипеть при такой температуре, при которой давление ее насыщенного пара достигает величины внешнего давления. Например, вода под давлением 760 мм рт. ст. (101 кПа) кипит при 100 °С потому, что при этой температуре давление водяного пара как раз равно 760 мм рт. ст. Если же в воде растворить какое-нибудь вещество, то давление ее пара, согласно закону Рауля, понизится. Чтобы довести давление пара полученного раствора до 760 мм рт. ст., очевидно, нужно нагреть раствор выше 100 °С. Отсюда следует, что точка кипения раствора всегда будет выше точки кипения чистого растворителя.

При замерзании чистой воды лед и вода могут неограниченно долго существовать вместе при 0 °С именно потому, что давление пара льда (4,6 мм рт. ст.) равно давлению пара воды. Эта температура и является точкой замерзания чистой воды. Если возьмем не чистую воду, а какой-нибудь раствор, то давление его пара при 0 °С будет меньше 4,6 мм рт. ст., поэтому лед, опущенный в такой раствор, быстро тает. Одновременное существование льда и раствора будет возможно только при температуре ниже 0 °С, именно при такой, при которой давление их паров станет одинаковым. Другими словами, раствор будет замерзать при более низкой температуре, чем чистый растворитель.

Все эти соотношения становятся особенно ясными, если изобразить их графически, начертив кривые изменения давления паров с температурой (рис. 7.5)

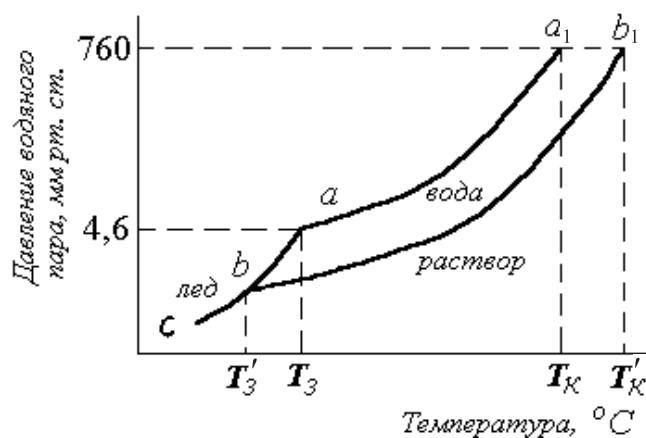


Рис. 7.5 – Кривые изменения давления паров воды, льда и раствора в зависимости от температуры

На рис. 7.5 линия aa_1 изображает кривую давления пара чистой воды, а линия bb_1 — кривую давления пара раствора. Так как при любой температуре давление раствора меньше давления пара чистой воды, то линия bb_1 лежит ниже линии aa_1 . Чтобы определить по этим кривым температуру кипения воды при каком-нибудь давлении, например 760 мм рт. ст., проведем из соответствующей точки от координат прямую, параллельную оси абсцисс. Из точек a_1 и b_1 опустим перпендикуляр на ось абсцисс. Температуры T_k и T'_k будут отвечать точкам кипения воды и раствора, т. к. при этих температурах давление их паров одинаково.

Линия abc изображает кривую давления пара льда. Ранее говорилось, что при температуре замерзания давление паров твердой и жидкой фаз растворителя или твердого растворителя (льда) и раствора должно быть одинаковым. Этому условию отвечают точки a и b . Температуры замерзания воды и раствора определяются как проекции точек a и b на ось абсцисс. Из рисунка видно, что температура замерзания раствора $T'_з$ меньше температуры замерзания воды $T_з$.

Рауль экспериментальным путем установил следующие положения, известные под названием *законов Рауля*:



-
- 1) Понижение точки замерзания пропорционально количеству вещества, растворенного в данном количестве растворителя.
-

Так, например, раствор, содержащий в 100 г воды 5 г сахара, замерзнет при минус 0,270 °С, а содержащий 10 г — при минус 0,540 °С, и т. д.



-
- 2) Равное число грамм-молекул различных веществ, будучи растворенными в одном и том же количестве данного растворителя, понижают его точку замерзания на одно и то же число градусов.
-

Например, при растворении 0,1 грамм-моля сахара (32,2 г) на 1000 г воды точка замерзания понижается на 0,186 °С. Такое же понижение дает 0,1 грамм-моля глюкозы (18 г) или 0,1 грамм-моля перекиси водорода (3,4 г) и т. д.

Понижение точки замерзания, соответствующее растворению 1 грамм-моля вещества в 1000 г растворителя, есть величина постоянная для данного растворителя. Она называется *криоскопической* константой растворителя. Для различных растворителей криоскопические константы различны.

Аналогичные законы были установлены Раулем и в отношении повышения точек кипения. Повышение, вызываемое растворением 1 грамм-моля вещества в 1000 г растворителя, называется *эбулиоскопической* константой растворителя.

Математически законы Рауля могут быть выражены следующим уравнением:

$$\Delta T = KC,$$

где ΔT — понижение точки замерзания или повышение точки кипения растворителя; C — число молей растворенного вещества, приходящихся на 1000 г растворителя (моляльность раствора); K — коэффициент пропорциональности, равный соответственно криоскопической ($K_{\text{зам}}$) или эбулиоскопической ($K_{\text{кип}}$) константам растворителя. Поскольку число молей вещества равно его массе в граммах (m), деленной на молекулярный вес (M), то, заменив моляльную концентрацию C на ее составляющие:

$$C = \frac{m \cdot 1000}{M \cdot m_p},$$

получим:

$$\Delta T = K \frac{m \cdot 1000}{M \cdot m_p},$$

где m_p — масса растворителя.

Это выражение иногда называется *вторым законом Рауля*. Отсюда, зная ΔT и K , легко рассчитать молекулярный вес растворенного вещества.

Метод определения молекулярной массы по понижению точки замерзания растворителя называется *криоскопическим*, а по повышению точки кипения — *эбулиоскопическим*.

Законы Рауля имеют ограничения использования и не применимы по отношению к концентрированным растворам и растворам электролитов.

7.4 Растворы электролитов

7.4.1 Изотонический коэффициент

Все выводы теории растворов Вант-Гоффа хорошо подтверждались результатами экспериментальных исследований, проводившихся с растворами очень многих веществ. Лишь к одной категории растворов — электролитам установленные закономерности оказались неприемлимыми. Это растворы солей, большинства кислот и щелочей. Их осмотические давления неизменно оказывались больше, чем требовала теория, чуть ли не в два раза. Понижение точки замерзания и повышение точки кипения для таких растворов было также почти в 2 раза большим теоретического.

Как известно, величина осмотического давления выражается уравнением: $p = CRT$. Чтобы распространить это уравнение на растворы с «ненормальным» осмотическим давлением, Вант-Гофф ввел в него поправочный коэффициент i , называемый *изотоническим коэффициентом*. Тогда закон Вант-Гоффа для электролитов принимает вид: $p = iCRT$. Коэффициент i определяется для каждого раствора экспериментальным путем — по повышению точки кипения или по понижению точки замерзания.

Коэффициент i можно выразить отношением:

$$i = \frac{p'}{p} = \frac{\Delta T'_{\text{кип}}}{\Delta T_{\text{кип}}} = \frac{\Delta T'_{\text{зам}}}{\Delta T_{\text{зам}}},$$

где p' , $\Delta T'_{\text{кип}}$, $\Delta T'_{\text{зам}}$ — для реальных условий (в эксперименте); p , $\Delta T_{\text{кип}}$, $\Delta T_{\text{зам}}$ — рассчитанные по закону Вант-Гоффа.

Коэффициент i для различных веществ различен. В таблице 7.2 приведены значения i для 0,2 н. растворов некоторых солей.

Таблица 7.2 – Изотонические коэффициенты

Соль	KCl	KNO ₃	MgCl ₃	Ca(NO ₃) ₂
i	1,81	1,78	2,79	2,48

С разбавлением растворов коэффициент i растет, приближаясь к целым числам 2, 3, 4.

7.4.2 Теория электролитов Аррениуса



.....
Электролиты — это вещества, проводимость которых обусловлена движением ионов в электрическом поле.

Электролитами являются водные растворы солей, кислот, оснований. Эти вещества обладают электрической проводимостью и в расплавленном состоянии.

Аррениус объяснил отступление от закона Вант-Гоффа в отношении электролитов тем, что под воздействием растворителя молекулы растворенных веществ распадаются на ионы. Вследствие этого число осмотически деятельных частиц возрастает. Распад на ионы называется *электролитической диссоциацией*. Степень диссоциации — это доля молекул, распавшихся на ионы при установившемся равновесии. Соли диссоциируют на катионы металлов и анионы кислотных остатков, например $\text{NaCl} \rightleftharpoons \text{Na}^+ + \text{Cl}^-$.

Кислоты образуют катионы водорода и кислотные остатки в качестве аниона. Например, $\text{H}_2\text{SO}_4 \rightleftharpoons 2\text{H}^+ + \text{SO}_4^{2-}$.

Основания образуют гидроксильные отрицательные ионы и положительные ионы металлов. Например, $\text{KOH} \rightleftharpoons \text{K}^+ + \text{OH}^-$.

Присутствие ионов в растворах электролитов легко объясняет отклонения от закона Вант-Гоффа для электролитов. По теории Аррениуса, если все перешедшие

в раствор молекулы диссоциируют на ионы, то число ионов будет вдвое больше числа взятых молекул. А так как осмотическое давление зависит не от природы находящихся в растворе частиц, а только от их числа, то оно тоже должно увеличиться вдвое.

7.4.3 Степень диссоциации электролитов

В растворах некоторых электролитов диссоциирует лишь часть молекул.



.....
*Отношение числа молекул, диссоциированных на ионы (M'), к общему числу молекул растворенного электролита (M) называется **степенью диссоциации**:*

$$\alpha = \frac{M'}{M}$$

.....

По степени диссоциации в растворах все электролиты делятся на три группы. К первой относятся электролиты, степень диссоциации которых в растворе близка к единице и почти не зависит от концентрации раствора ($\alpha > 0,3$). Их называют *сильными электролитами*. К ним относятся большинство солей, щелочей, а также некоторые кислоты. Электролиты, степень диссоциации которых в растворах много меньше единицы ($\alpha < 0,1$) и падает с ростом концентрации, называют *слабыми электролитами*. К ним относят воду, ряд кислот, основания *p*-, *d*-, и *f*-элементов. К *средним электролитам* относят те, у которых $0,1 < \alpha < 0,3$. Между этими группами нет четкой границы, поскольку одно и то же вещество в одном растворителе проявляет свойства сильного, а в другом — слабого электролита. В таблице 7.3 приведены данные степени диссоциации ряда водных 0,1 н. растворов электролитов при 18 °С.

Таблица 7.3 – Степень диссоциации электролитов в 0,1 н. раствора при 18 °С (для сильных электролитов приведены их кажущиеся степени диссоциации, числа для многоосновных кислот относятся к первой степени диссоциации)

Кислота	Степень диссоциации, %	Основание, соль	Степень диссоциации, %
HNO ₃	92	КОН	89
HCl	91	NaOH	84
HBr	90	Ba(OH) ₂	80
HI	90	Ca(OH) ₂	78
H ₂ SO ₄	58	NH ₄ OH	1,3
H ₃ PO ₄	36	NaCl	83
H ₂ SO ₃	20	Na ₂ SO ₄	75
CH ₃ COOH	1,3	BaCl ₂	75
H ₂ CO ₃	0,17	Na ₃ PO ₄	65
H ₂ S	0,07	AlCl ₃	65
H ₃ BO ₃	0,01	CuSO ₄	40
HCN	0,007		

По теории Аррениуса величина i тесно связана со степенью диссоциации α . Пусть в раствор введено M молекул электролита. Тогда $M\alpha$ — число молекул, диссоциированных на ионы, а $(M - M\alpha)$ — число недиссоциированных молекул, находящихся в равновесии с ионами. Если каждая молекула распадается на n ионов, то общее число молекул и ионов в растворе будет $(M - M\alpha) + Man$ (где Man — общее число ионов). По Аррениусу, опытное осмотическое давление должно быть пропорционально полному числу частиц:

$$p_{\text{оп}} \sim [(M - M\alpha) + Man],$$

а вычисляемое по закону Вант-Гоффа — пропорционально числу молекул, введенных в раствор $p_{\text{выч}} \sim M$.

Следовательно,

$$i = \frac{p_{\text{оп}}}{p_{\text{выч}}} = \frac{(M - M\alpha) + Man}{M} = 1 + \alpha(n - 1).$$

Таким образом, i приобретает смысл числа, показывающего, во сколько раз в растворе электролита возрастает полное число частиц по сравнению с числом молекул, введенных в раствор. Отсюда следует связь α и i :

$$\alpha = \frac{i - 1}{n - 1}.$$

7.4.4 Роль растворителя в степени диссоциации

Степень диссоциации электролита сильно зависит от рода растворителя. Например, HCl сильно диссоциирует в воде, слабее в этаноле, почти не диссоциирует в бензоле. Это можно объяснить тем, что при растворении в воде (например, соли) происходит процесс распада кристаллов на отдельные ионы. Проследим это на примере растворения KCl в воде. При помещении кристалла соли в воду расположенные на его поверхности ионы начинают притягивать к себе полярные молекулы воды (рис. 7.6).

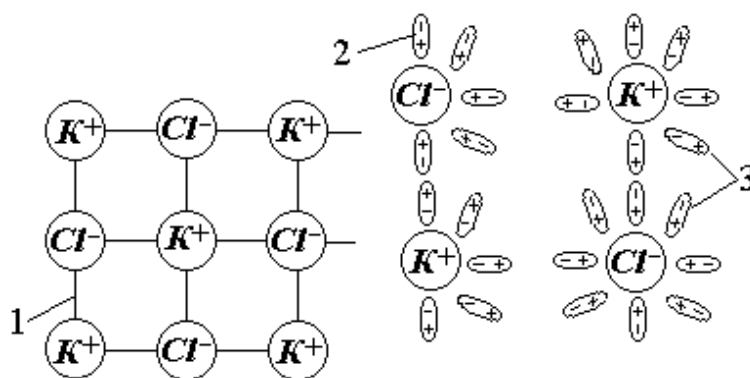


Рис. 7.6 — Схема процесса растворения соли: 1 — кристаллическая решетка соли, 2 — молекулы воды, 3 — гидратированные ионы

Молекулы воды с такой же силой притягивают к себе ионы. Под действием толчков со стороны других молекул, находящихся в постоянном движении, происходит отделение ионов от кристалла и переход их в раствор. Вслед за первым слоем ионов в раствор переходит следующий слой, и таким образом идет постепенное

растворение кристалла. Перешедшие в раствор ионы могут оставаться связанными с молекулами воды, и тогда они образуют так называемые *гидраты ионов*. Таким образом, в результате растворения кристалла и диссоциации образуются не ионы, а соединения ионов с молекулами растворителя (гидраты ионов).

Распаду на ионы в водных растворах подвергаются не только вещества с ионными кристаллическими решетками, но и многие вещества, состоящие из молекул, если они полярны. Например: $\text{H}_2\text{O} + \text{HCl} = \text{H}_3\text{O}^+ + \text{Cl}^-$ (рис. 7.7).

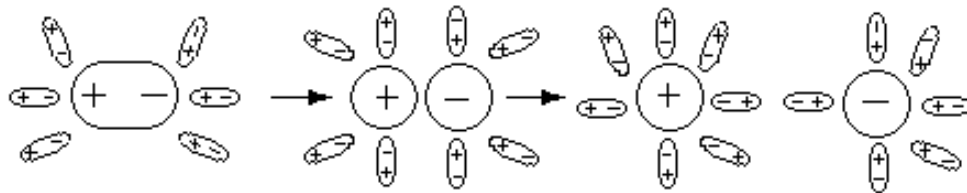


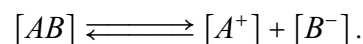
Рис. 7.7 – Схема диссоциации полярных молекул в растворе

Молекулы воды, притянувшиеся к концам полярной молекулы, как бы растягивают последнюю, вызывая расхождение ее полюсов, вследствие чего она распадается на отдельные ионы.

Чем более полярна связь между атомами в молекуле, тем легче образуются гидратированные ионы. Это характерно для полярных растворителей (вода, муравьиная кислота, этанол, ацетон). Такие растворители получили название *ионизирующих*. Наоборот, в неполярных или малополярных растворителях (например, бензол, диэтиловый эфир, сероуглерод и др.) диссоциации на ионы не наблюдается ($\alpha = 0$).

7.4.5 Константа диссоциации слабых электролитов

Электролитическая диссоциация слабых электролитов обратима, и ионы (A^+ и B^-) в таких растворах находятся в динамическом равновесии с недиссоциированными молекулами (AB):



Применяя закон действующих масс для слабого бинарного электролита (AB), можно записать константу равновесия:

$$K = \frac{[A^+] \cdot [B^-]}{[AB]}.$$

Заменяв все концентрации на полную молярную концентрацию C и степень диссоциации α , получим:

$$[A^+] = [B^-] = C\alpha, \quad [AB] = C - C\alpha.$$

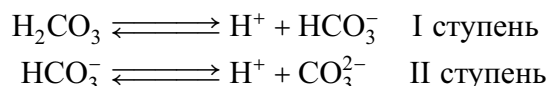
Отсюда:

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

Это уравнение выражает *закон разведения Оствальда*. Для слабых электролитов (если $\alpha \ll 1$):

$$K = C\alpha^2, \quad \alpha = \sqrt{\frac{K}{C}}.$$

Отсюда видно, что с уменьшением концентрации раствора электролита степень диссоциации растет. Слабые электролиты с многозарядными ионами диссоциируют по ступеням, например:



Такие электролиты характеризуются несколькими константами — в зависимости от числа ступеней распада на ионы. Для угольной кислоты:

$$\begin{aligned} K_{\text{I}} &= \frac{[\text{H}^+] \cdot [\text{HCO}_3^-]}{[\text{H}_2\text{CO}_3]} = 4,45 \cdot 10^{-7}, \\ K_{\text{II}} &= \frac{[\text{H}^+] \cdot [\text{CO}_3^{2-}]}{[\text{HCO}_3^-]} = 4,7 \cdot 10^{-11}. \end{aligned}$$

Как видно, распад на ионы угольной кислоты определяется главным образом I стадией, а вторая может проявиться только при очень большом разбавлении.

По отношению к сильным электролитам теория диссоциации Аррениуса оказалась неприменимой. Результаты опыта показали, что для растворов с высокой концентрацией электролитов константа диссоциации оказалась непостоянной. Причина этого в том, что при значительной концентрации ионов среднее расстояние между ними сравнительно мало. Например, в насыщенном растворе NaCl среднее расстояние между ионами всего только в 2 раза больше, чем в кристаллах этой соли. При таких условиях силы межмолекулярного притяжения и отталкивания становятся довольно большими. При этом растет вероятность образования ионных пар — ионных двойников и тройников, отличающихся взаимодействием с молекулами растворителя. Они-то и являются причиной отклонения сильных электролитов от закона действующих масс.

7.4.6 Активность электролитов

Гилберт Льюис показал, что для неидеальных систем, в которых отклонения вызываются действием межмолекулярных и межмолекулярных сил, можно сохранить простые уравнения идеальных систем, если в них вместо концентрации вводить ее функцию, которую он назвал *активностью* (a):

$$a = \gamma \cdot C,$$

где C — концентрация, γ — поправочный множитель, называемый *коэффициентом активности*.

Например, для бинарного электролита AB по Аррениусу:

$$K = \frac{[A^+] \cdot [B^-]}{[AB]},$$

а по Льюису:

$$K = \frac{a_{A^+} \cdot a_{B^-}}{a_{AB}},$$

где $a_{A^+} = \gamma_{A^+} [A^+]$, $a_{B^-} = \gamma_{B^-} [B^-]$, $a_{AB} = \gamma_{AB} [AB]$.

Учитывая, что $a = \gamma \cdot C$, записываем закон разведения:

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

в виде

$$K = \frac{\alpha^2 C}{1 - \alpha} \cdot \frac{\gamma_{A^+} \cdot \gamma_{B^-}}{\gamma_{AB}}.$$

Если никаких других влияний, отклоняющих раствор от идеального состояния, кроме зарядов ионов, нет, то $\gamma_{AB} = 1$, т. к. в этом случае недиссоциированные молекулы ведут себя как идеальные газы. Тогда:

$$K = \frac{\alpha^2 C}{1 - \alpha} \gamma_{A^+} \cdot \gamma_{B^-} = \frac{\alpha^2 C}{1 - \alpha} \gamma^2,$$

где $\gamma = \sqrt{\gamma_{A^+} \cdot \gamma_{B^-}}$ — средний коэффициент активности электролита. Это является истинным выражением закона разведения. При $C \rightarrow 0$ и $\gamma \rightarrow 1$ уравнение переходит к обычному виду:

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

Чем сильнее диссоциирует электролит, тем скорее наступает нарушение классического закона разведения, т. к. тем раньше γ начинает отклоняться от 1.



Контрольные вопросы по главе 7

- 1) Что называется раствором?
- 2) Какие существуют типы растворов?
- 3) Что такое ненасыщенный, насыщенный и пересыщенный растворы?
- 4) Назвать основные способы выражения концентрации растворов.
- 5) Что такое растворимость и от чего она зависит?
- 6) Дать формулировку закона Генри.
- 7) Что называется теплотой растворения?
- 8) Почему при растворении одних веществ в воде температура повышается, а других — понижается?
- 9) Дать определение сольватам, гидратам, кристаллогидратам.
- 10) Что такое гидратация?
- 11) Что такое осмос, осмотическое давление?
- 12) Дать формулировку закона Вант-Гоффа.

- 13) Привести формулу закона Рауля.
- 14) Объяснить, почему присутствие растворенного вещества повышает точку кипения и понижает точку замерзания растворителя.
- 15) Что называется криоскопической и эбулиоскопической константами?
- 16) Чем ограничено применение законов Рауля?
- 17) В чем особенности растворов электролитов?
- 18) Что такое изотонический коэффициент?
- 19) Дать определение электролитической диссоциации.
- 20) Как объяснить отклонение от закона Вант-Гоффа для раствора электролитов?
- 21) Что такое степень диссоциации?
- 22) Привести соотношение, связывающее изотонический коэффициент со степенью диссоциации.
- 23) Объяснить механизм растворения соли в полярном растворителе.
- 24) Как формулируется закон разведения Оствальда для слабых электролитов?
- 25) Что такое активность электролитов?

Глава 8

ОСНОВЫ ЭЛЕКТРОХИМИИ

8.1 Окислительно-восстановительные процессы

Электрохимия изучает процессы, связанные со взаимным превращением химической и электрической энергий.

Преобразование энергии реакции (химической) в электрическую осуществляется в устройствах, называемых химическими источниками тока или *гальваническими элементами*. Химические же превращения за счет внешней электрической энергии происходят в электролитических ваннах и представляют суть *электролиза*.

В этих устройствах протекают окислительно-восстановительные процессы, особенность которых состоит в перемещении электронов от одних частиц к другим.

8.1.1 Степень окисления

Для полярных соединений часто используют понятие *степени окисления*, условно считая, что такие соединения состоят только из ионов. При этом следует помнить, что в полярных соединениях степень окисления означает число электронов, *лишь смещенных* от данного атома к атому, связанному с ним.

Совсем формальным понятие степени окисления становится в том случае, когда оно используется при рассмотрении ковалентного соединения.



.....
Степень окисления в этом случае — это условный (формальный) заряд атома в молекуле, вычисленный исходя из предположения, что молекула состоит только из ионов.
.....

В действительности никаких ионов в ковалентных соединениях нет. Однако полностью отказаться от понятия степени окисления не следует, поскольку оно используется при описании окислительно-восстановительных реакций (определение стехиометрических коэффициентов).

Поэтому в дальнейшем степень окисления будем считать число электронов, отошедших от атома данного элемента или присоединенных к атому данного элемента в соединении.

Положительная степень окисления — это число электронов, которые покидают данный атом. Например, в реакции $\text{Cu} - 2\bar{e} \longrightarrow \text{Cu}^{2+}$ степень окисления +2.

Отрицательная степень окисления — это число электронов, которые присоединяются к данному атому. Например, в реакции $\text{Cl} + \bar{e} \longrightarrow \text{Cl}^-$ степень окисления -1.

Степень окисления в соединениях с неполярными связями равна нулю. Например, в молекулах, состоящих из одинаковых атомов (O_2 , N_2 , H_2). Степень окисления металлов в элементарном состоянии также равна нулю, так как распределение электронной плотности в них равномерно.

В простых ионных соединениях степень окисления входящих в него элементов равна электрическому заряду ионов, на которые соединение может диссоциировать. Например, в соединениях NaCl , MgCl_2 , ZrBr_4 происходит следующее разделение на ионы: Na^+Cl^- , $\text{Mg}^{+2}\text{Cl}_2^-$, $\text{Zr}^{+4}\text{Br}_4^-$. Фтор в соединениях всегда имеет постоянную степень окисления -1. Для кислорода характерна степень окисления -2, в пероксидах -1, в супероксидах (BaO_2) степень окисления кислорода равна -0,5. Щелочные и щелочноземельные элементы всегда имеют положительную степень окисления, равную соответственно +1 и +2. Постоянную степень окисления (+1) в большинстве соединений проявляет водород. Например, H^+Cl^- , $\text{H}_2^+\text{O}^{-2}$. Однако в гидридах металлов степень окисления водорода -1, например Li^+H^{-1} , $\text{Ca}^{+2}\text{H}_2^{-1}$.

Большинство элементов могут проявлять разную степень окисления. Например, азот в различных соединениях имеет самую различную степень окисления: $\text{N}^{-3}\text{H}_3^{+1}$, $\text{N}_2^{-2}\text{H}_4^{+1}$, $\text{N}^{-1}\text{H}_2^{+1}\text{O}^{-2}\text{H}^{+1}$, N_2^0 , $\text{N}_2^{+1}\text{O}^{-2}$, $\text{N}^{+2}\text{O}^{-2}$, $\text{Na}^{+1}\text{N}^{+3}\text{O}_2^{-2}$, $\text{N}^{+4}\text{O}_2^{-2}$, $\text{K}^{+1}\text{N}^{+5}\text{O}_3^{-2}$.

При определении степени окисления элементов пользуются правилом, согласно которому сумма степеней окисления всех элементов в электронейтральных молекулах равна нулю, а в сложных ионах — заряду этих ионов.

8.1.2 Составление уравнений окислительно-восстановительных реакций

Все окислительно-восстановительные реакции условно разделяют на две группы. В первой группе реакций степень окисления всех элементов остается неизменной. Например, в реакции нейтрализации $\text{HCl} + \text{NaOH} = \text{NaCl} + \text{H}_2\text{O}$ степень окисления элементов сохраняется постоянной.

В реакциях второй группы степень окисления одного или нескольких элементов изменяется. Примером таких реакций может служить реакция: $\text{Zn} + 2\text{HCl} = \text{ZnCl}_2 + \text{H}_2$. Здесь степень окисления Zn изменяется от 0 до +2, а водорода от +1 до 0. Такие реакции, в результате которых изменяется степень окисления элементов, называются *окислительно-восстановительными*.

Любая окислительно-восстановительная реакция состоит из процессов окисления и восстановления.

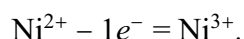
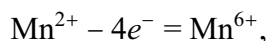
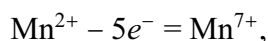


.....
Окисление — это процесс отдачи электронов атомом, молекулой или ионом, то есть повышение степени окисления.

Вещества, отдающие свои электроны в процессе реакции, называют *восстановителями*. Например, в реакции $Zn^0 - 2e^- \longrightarrow Zn^{2+}$, Zn — является восстановителем.

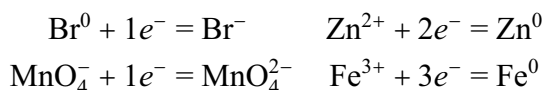
Если отрицательно заряженный ион отдает электрон, то он становится нейтральным атомом. Например, $Cl^- - 1e^- = Cl^0$.

Если положительно заряженный ион отдает электроны, то величина его положительного заряда увеличивается соответственно числу отданных электронов:

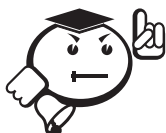


.....
Восстановление — это процесс присоединения электронов атомом, молекулой, ионом или понижение степени окисления элемента.

Вещество, принимающее электроны, называется *окислителем*. Например:



Таким образом, окислитель, принимая электроны, — восстанавливается, а восстановитель, отдавая электроны, — окисляется.



.....
 Следует помнить, что рассмотрение окисления (восстановления) как процесса отдачи (присоединения) электронов атомами или ионами не всегда отражает истинное положение, так как во многих случаях происходит не полный перенос электронов, а только смещение электронного облака от одного атома к другому.

В химических окислительно-восстановительных реакциях процессы окисления и восстановления взаимосвязаны. В ходе этих реакций восстановитель отдаёт свои электроны окислителю. Например, в реакции окисления углерода кислородом электроны перемещаются от углерода к кислороду: $C^0 + O_2^0 = C^{+4}O_2^{-2}$. В электрохимических процессах протекание реакций окисления и восстановления происходит совместно.

При составлении уравнения окислительно-восстановительной реакции необходимо определить восстановитель, окислитель и число отдаваемых и принимаемых электронов, а также возникает задача уравнивания коэффициентов. Обычно для этого используют два метода: метод электронного баланса и метод электронно-ионного баланса (метод полуреакций).

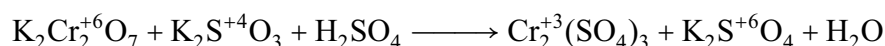
Метод электронного баланса



.....
 Метод электронного баланса заключается в выполнении следующего правила: число электронов, отданных всеми частицами восстановителей, всегда равно числу электронов, присоединенных всеми частицами окислителей в данной реакции.

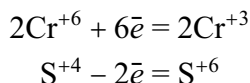
Уравнивание окислительно-восстановительных реакций этим методом проводится в определенной последовательности. Рассмотрим это на примере окисления сульфита калия дихроматом калия в кислой среде.

- 1) Сначала определяют изменяющиеся степени окисления элементов:

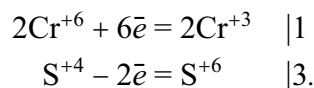


и условно записывают процессы окисления и восстановления в их соединениях:

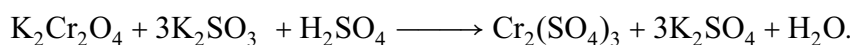
- окислитель $\text{Cr}^{+6} \longrightarrow \text{Cr}^{+3}$ — восстановленная форма (восстановление);
 - восстановитель $\text{S}^{+4} \longrightarrow \text{S}^{+6}$ — окисленная форма (окисление).
- 2) Затем составляется электронный баланс. Для этого подсчитывается число электронов, отдаваемых восстановителем и принимаемых окислителем. Как видно, каждый из двух ионов хрома принимает по 3 электрона, а ион серы отдает 2 электрона. В результате имеем:



Электронный баланс достигается тогда, когда числа электронов в каждой из этих схем, взятых целое число раз, равны друг другу. Молекула окислителя присоединяет в 3 раза больше электронов, чем молекула восстановителя их отдает. Поэтому, чтобы соблюдался электронный баланс, второй процесс — окисление серы — должен проводиться в три раза чаще, чем первый. Это отражается коэффициентами справа от записанных уравнений:

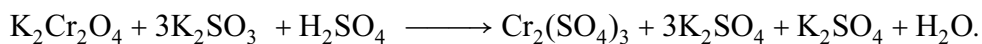


- 3) Полученные коэффициенты ставим перед окислителем и восстановителем в левой части уравнения и перед продуктами их восстановления и окисления — в правой части уравнения:

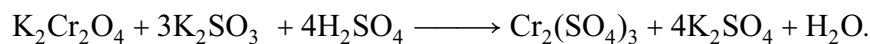


- 4) Уравниваем ионы металла, не изменяющие своей степени окисления, а участвующие лишь в связывании анионов среды. Такими ионами являются ионы K^+ , входившие в состав дихромата калия. После перехода хрома

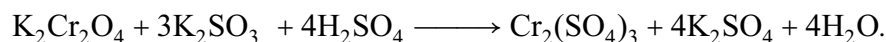
в состав молекулы сульфата хрома они остались несвязанными. За счет среды реакции — серной кислоты — они объединяются с сульфат-ионами. Поэтому для уравнивания этих ионов калия переписываем их в правую часть уравнения в составе новой дополнительной молекулы сульфата калия:



- 5) Определяем коэффициент перед серной кислотой, создающей кислую среду и поставляющую сульфатные группы SO_4^{2-} для связывания катионов в виде солей. В правой части уравнения видно, что в составе солей находится 7 сульфатных групп, причем 3 из них получились в результате окисления сульфита калия. Значит, на солеобразование потребовались оставшиеся 4 сульфатные группы. Поэтому перед формулой серной кислоты в уравнении реакции ставим коэффициент 4:



- 6) Уравниваем число атомов водорода за счет подбора коэффициента в правой части уравнения перед водой (4):

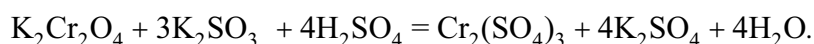


- 7) Проверяем правильность подбора коэффициентов подсчетом числа атомов кислорода слева и справа в уравнении реакции:

$$7 + 9 + 16 = 12 + 16 + 4;$$

$$32 = 32.$$

Равенство соблюдается, значит, в уравнении реакции стрелку \longrightarrow можно заменить знаком равенства, уравнение реакции составлено:

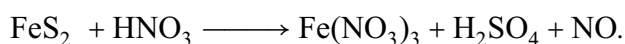


Метод электронно-ионного баланса

Метод электронно-ионного баланса более универсален и имеет неоспоримые преимущества при подборе коэффициентов во многих окислительно-восстановительных реакциях. Рассмотрим пример составления уравнения процесса окисления пирита (FeS_2) концентрированной азотной кислотой:

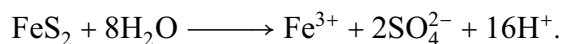


Прежде определим продукты реакции. Азотная кислота — сильный окислитель, поэтому сера будет окисляться до максимальной степени окисления, железо — до Fe^{3+} , сама HNO_3 восстановится до NO :



Используем метод электронно-ионного баланса в виде ряда последовательных действий:

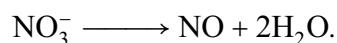
- 1) Запишем полуреакцию окисления молекулы FeS_2 : $\text{FeS}_2 \longrightarrow \text{Fe}^{3+} + 2\text{SO}_4^{2-}$ (Fe^{3+} и SO_4^{2-} — продукты диссоциации $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ и H_2SO_4).
- 2) Для того, чтобы уравнивать кислород, в левую часть добавляем 8 молекул H_2O , а в правую — 16 ионов H^+ (кислая среда):



- 3) Заряд левой части равен 0, заряд правой +15, поэтому FeS_2 должен отдать 15 электронов:



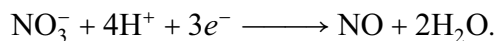
- 4) Рассмотрим теперь полуреакцию восстановления нитрат-иона NO_3^- :



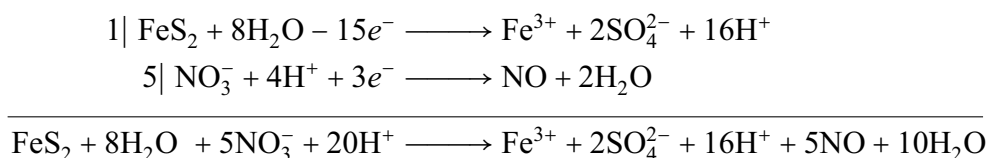
К правой части добавим 2 моля H_2O (чтобы уравнивать кислород), а к левой 4 иона H^+ (кислая среда):



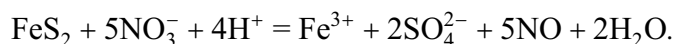
- 5) Для уравнивания заряда (в правой части заряд равен 0) к левой части добавим 3 электрона:



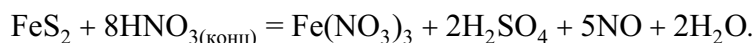
- 6) Суммируем две полученные полуреакции:



- 7) Приводим подобные члены и получаем сокращенное ионно-молекулярное уравнение окислительно-восстановительной реакции:



- 8) Добавляем в обе части уравнения соответствующее количество ионов NO_3^- и H^+ , находим молекулярное уравнение:



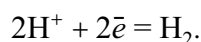
8.1.3 Окислители и восстановители

Как уже отмечалось, окислители содержат в своем составе элементы, понижающие свою степень окисления, а восстановители содержат элементы, повышающие свою степень окисления в ходе реакции.

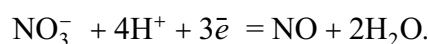
Металлы в своих соединениях проявляют обычно положительную степень окисления. Они способны, хотя и в различной степени, проявлять восстановительные свойства. На практике в качестве восстановителей применяют алюминий, магний, натрий, калий, цинк и другие металлы. Широко используются в промышленности такие восстановители, как водород, углерод (в виде угля или кокса), оксид углерода CO.

К сильным окислителям относятся элементы шестой и седьмой групп периодической системы. Это связано с большой электроотрицательностью их атомов. Самые сильные окислительные свойства выражены у фтора, но чаще всего в качестве окислителей в промышленности используются кислород, хлор, бром.

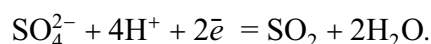
К соединениям, применяемым в качестве окислителей, относятся также кислоты. Наибольшее практическое значение имеют соляная, серная, и азотная кислоты. При этом окислителем в соляной кислоте является водород, в азотной — азот, в разбавленной серной — водород, в концентрированной — сера. Уравнение процесса восстановления соляной и разбавленной серной кислот имеет вид:



Азотная кислота, в зависимости от ее концентрации, температуры и природы восстановителя, может восстанавливаться до различных степеней окисления азота. Обычно продуктом ее восстановления является оксид азота NO:



При восстановлении концентрированной серной кислоты могут образовываться различные продукты, например диоксид серы:



Кроме того, в качестве окислителей используются пероксид водорода и соли кислот, в которых кислотообразующий элемент проявляет высокую степень окисления — хлораты (KClO₃), перхлораты (KClO₄).

8.2 Гальванический элемент

8.2.1 Схемы электрохимических систем

На рис. 8.1, *а* приведена схема гальванического элемента, а на рис. 8.1, *б* схема электролитической ванны.

Обе схемы включают в себя электролит с погруженными в него электродами (внутренний участок цепи). Электроды соединяются проводником (внешний участок цепи). В электролитической ванне ток к электродам подается от внешнего источника. Электрод, у которого происходят процессы восстановления, называется катодом, а у которого происходят окислительные процессы — анодом.

Так как в гальваническом элементе электроны идут по внешнему участку цепи от отрицательного полюса к положительному, то восстановительные процессы происходят у положительного электрода (катада), а окислительные процессы —

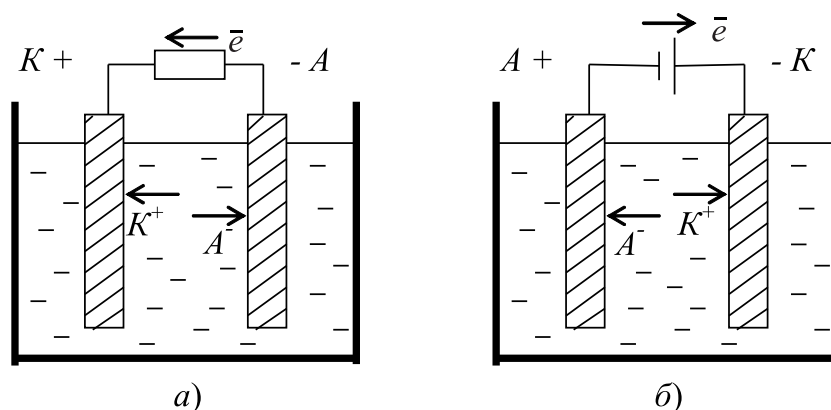
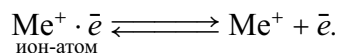


Рис. 8.1 – а) схема гальванического элемента; б) схема электролитической ванны;
 A^- — анион, K^+ — катион

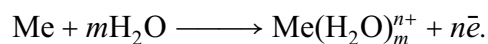
у отрицательного полюса (анода). В электролитической ванне восстановление происходит у электрода, присоединенного к отрицательному полюсу источника (катода), а окислительные процессы — у электрода, присоединенного к положительному полюсу источника тока (анода).

8.2.2 Электродные процессы в гальваническом элементе

Рассмотрим процессы, протекающие при погружении металла в раствор, содержащий собственные ионы. Металлы имеют кристаллическое строение. В узлах кристаллической решетки расположены ион-атомы, находящиеся в равновесии со свободными электронами:



При погружении металла в раствор начинается сложное взаимодействие металла с компонентами раствора. Наиболее важной реакцией является взаимодействие поверхностных ион-атомов металла с полярными молекулами воды, ориентированными у поверхности электрода. В результате взаимодействия происходит окисление металла, и его гидратированные ионы переходят в раствор, оставляя в металле электроны, заряд которых не скомпенсирован положительно заряженными ионами в металле:



Металл становится заряженным отрицательно, а раствор — положительно (рис. 8.2).

Положительно заряженные ионы из раствора притягиваются к отрицательно заряженной поверхности металла. На границе металл — раствор возникает двойной электрический слой (рис. 8.3). Между металлом и раствором возникает разность потенциалов, которая называется *электродным потенциалом*. По мере перехода ионов металла в раствор растет отрицательный заряд поверхности металла и положительный заряд раствора, что препятствует окислению металла. Наряду с этим протекает и обратная реакция — восстановление ионов металла до атомов:



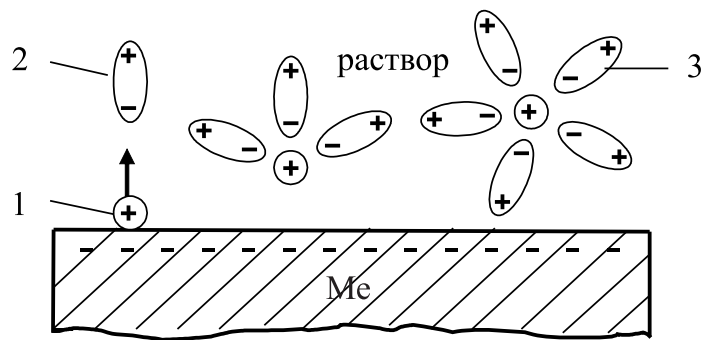
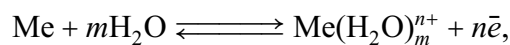
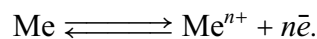


Рис. 8.2 – Схема взаимодействия металла в растворе, где: 1 – ион металла; 2 – молекула воды; 3 – гидратированный ион

С увеличением потенциала между электродом и раствором скорость прямой реакции падает, а обратной – растет. При некотором значении электродного потенциала скорость прямого процесса будет равна скорости обратного процесса, устанавливается равновесие:



или в упрощенном виде:



Потенциал ($-\varphi$), устанавливающийся в условиях равновесия электродной реакции, называют *равновесным электродным потенциалом*.

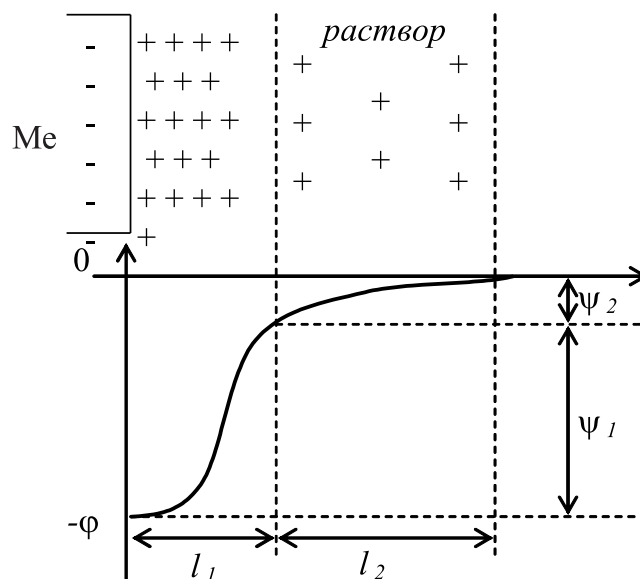
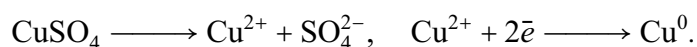


Рис. 8.3 – Двойной электрический слой и распределение потенциала в нем; l_1 – адсорбционный слой; l_2 – диффузионный слой

Рис. 8.3 иллюстрирует изменение потенциала φ в двойном электрическом слое. Его значение определяет сумма потенциала ψ_1 в слое жестко ориентированных гидратированных ионов у поверхности металла (в адсорбционном слое l_1) и потенциала ψ_2 в слое слабо ориентированных ионов (в диффузионном слое l_2).

Способность передавать ионы в раствор у различных металлов выражена неодинаково. Она зависит от энергии ионизации, энергии сублимации и энергии гидратации ионов. (*Энергия ионизации* — энергия, необходимая для отрыва электрона от атома; *энергия сублимации* — энергия, необходимая для отрыва атома от поверхности твердого тела; *энергия гидратации* — энергия, выделяющаяся при соединении иона с молекулами воды, т. е. при образовании гидратированных ионов). Чем меньше энергия ионизации и энергия сублимации и чем больше энергия гидратации, тем выше способность металла отдавать ионы в раствор и тем более низким устанавливается его равновесный потенциал. У пассивных элементов (медь, серебро, золото) выхода ионов в раствор почти не происходит. Например, для медного электрода, погруженного в раствор соли меди, преобладает обратный процесс — адсорбция и восстановление ионов меди на поверхности электрода:



В этом случае поверхность металла заряжается положительно, а прилегающий к ней раствор — отрицательно за счет избытка в нем анионов SO_4^{2-} . В этом случае возле поверхности металла также образуется двойной электрический слой и устанавливается равновесный электродный потенциал ($+\varphi$) (рис. 8.4).

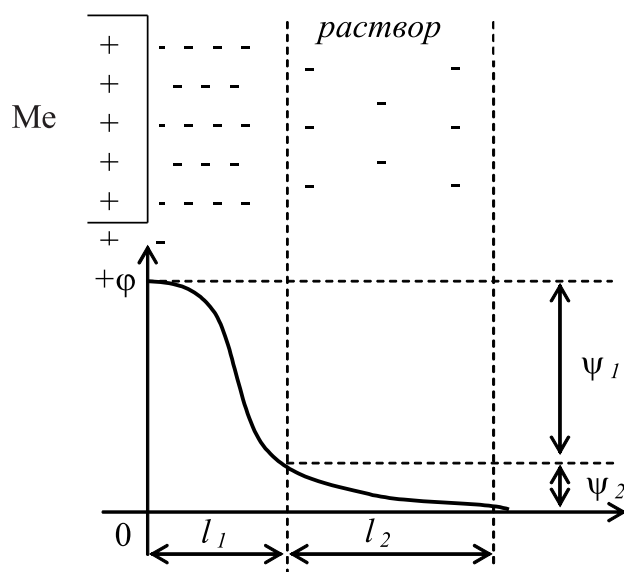


Рис. 8.4 — Двойной электрический слой и распределение потенциала в нем для пассивного металла, погруженного в раствор своей соли: l_1 — адсорбционный слой; l_2 — диффузионный слой

8.2.3 Гальванический элемент Даниэля — Якоби

Схема гальванического элемента Даниэля — Якоби приведена на рис. 8.5.

Он состоит из медной пластины, погруженной в раствор CuSO_4 , и цинковой пластины, погруженной в раствор ZnSO_4 . Для предотвращения смешивания растворов они разделены друг от друга пористой перегородкой.

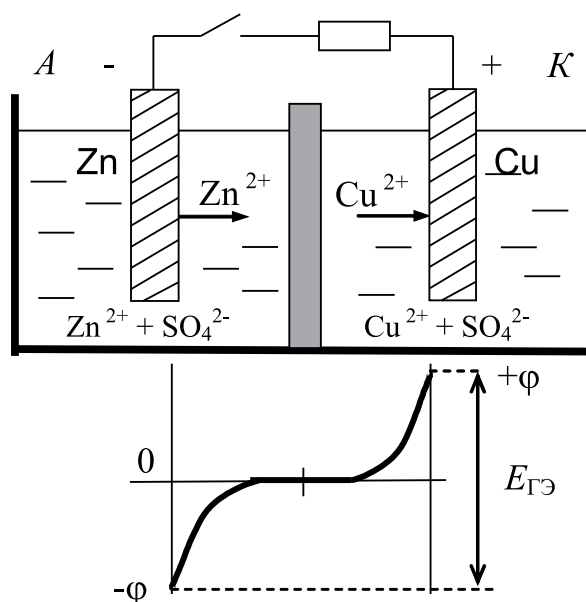
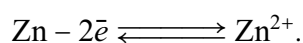
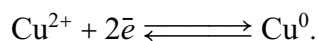


Рис. 8.5 – Схема гальванического элемента Даниэля – Якоби и распределение потенциала в нем

При разомкнутой внешней цепи на поверхности цинковой пластины возникает двойной электрический слой и устанавливается равновесие:

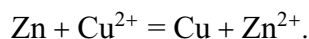


В результате на цинковой пластине возникает равновесный отрицательный потенциал ($-\varphi$). На поверхности медной пластины также возникает двойной электрический слой и устанавливается равновесие:



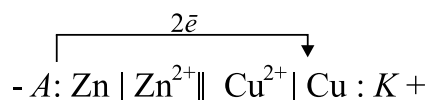
На медной пластине возникает равновесный положительный потенциал ($+\varphi$). При замыкании внешней цепи электроны будут переходить от цинка к меди. В результате равновесие на цинковом электроде сместится вправо, и в раствор перейдет дополнительное количество ионов цинка. В то же время равновесие на медном электроде также сместится вправо и произойдет дополнительное восстановление ионов меди.

Таким образом, при замыкании внешней цепи возникают самопроизвольные процессы растворения цинка на цинковом электроде и выделение меди на медном электроде. Суммируя электронные реакции, получаем:



Вследствие этой химической реакции в гальваническом элементе возникает движение электронов во внешней цепи и ионов внутри элемента, т. е. электрический ток. Поэтому суммарная химическая реакция, протекающая в гальваническом элементе, называется *токообразующей*. Процессы на электродах будут продолжаться до тех пор, пока не выравняются потенциалы электродов или не растворится весь цинк (или не восстановится на медном электроде вся медь).

Схема, заменяющая рисунок гальванического элемента, записывается в виде:



Граница раздела между электродами и раствором обозначается одной чертой, а между двумя растворами — двумя чертами. Внешняя цепь обозначается длинной стрелкой.

Таким образом, внутри гальванического элемента идет химическая реакция, а во внешней цепи протекает электрический ток, т. е. в гальваническом элементе происходит превращение химической энергии в электрическую.

8.2.4 Электродвижущая сила элемента



.....
Максимальная разность потенциалов электродов, которая может быть получена при работе гальванического элемента, называется электродвижущей силой (ЭДС) элемента.

Она равна разности равновесных потенциалов катода и анода элемента:

$$E_{ГЭ} = \varphi_K - \varphi_A.$$

Для гальванического элемента Даниэля—Якоби:

$$E_{ГЭ} = \varphi_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}} - \varphi_{\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}}.$$

Работа химической реакции, лежащей в основе гальванического элемента, равна произведению разности потенциалов между электродами (ЭДС ГЭ) на количество электричества (Q), произведенного элементом при превращении 1 моля вещества на электроде:

$$A = E_{ГЭ} \cdot Q, \quad Q = N_A \cdot n \cdot \bar{e},$$

где N_A — число Авогадро, \bar{e} — заряд электрона, n — зарядовое число иона. Произведение $N_A \cdot \bar{e}$ называется постоянной Фарадея и составляет $F = 96494$ Кл/моль. Выразив значение Q через $n \cdot F$, получим:

$$A = E_{ГЭ} \cdot n \cdot F.$$

С другой стороны, из термодинамики известно, что максимальная полезная работа A , которую может совершить система при протекании реакции и постоянном давлении, равна энергии Гиббса реакции:

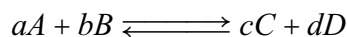
$$A = -\Delta G.$$

Тогда, приравняв оба уравнения, получаем:

$$E_{ГЭ} = -\frac{\Delta G}{n \cdot F}.$$

Это уравнение показывает связь между химической и электрической энергиями. При известных значениях энергии Гиббса реакции ΔG можно рассчитать величину $E_{ГЭ}$, и наоборот.

Из термодинамики известно, что энергия Гиббса реакции зависит от активностей (концентраций C) или парциальных давлений (p) реагентов и продуктов реакции. Например, для реакции:



энергия Гиббса по уравнению Вант-Гоффа равна:

$$\Delta G = \Delta G^0 - R \cdot T \cdot \ln \frac{[A]^a \cdot [B]^b}{[C]^c \cdot [D]^d},$$

где ΔG^0 — стандартная энергия Гиббса реакции.

Подставляя это выражение для $E_{ГЭ}$, получаем:

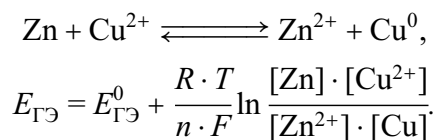
$$E_{ГЭ} = -\frac{\Delta G^0}{n \cdot F} + \frac{R \cdot T}{n \cdot F} \ln \frac{[A]^a \cdot [B]^b}{[C]^c \cdot [D]^d}.$$

При стандартных условиях, т. е. при концентрациях, равных единице, имеем:

$$E_{ГЭ} = -\frac{\Delta G^0}{n \cdot F} = E_{ГЭ}^0,$$

где $E_{ГЭ}^0$ — стандартная ЭДС гальванического элемента.

Стандартной называется такая ЭДС элемента, когда активности (концентрации) исходных веществ и продуктов реакции равны единице. В качестве примера запишем уравнение для расчета ЭДС элемента Даниэля—Якоби:



Твердые медь и цинк, участвующие в реакции, являются практически чистыми индивидуальными веществами, активность которых постоянна и равна единице. Поэтому уравнение упрощается:

$$E_{ГЭ} = E_{ГЭ}^0 + \frac{R \cdot T}{n \cdot F} \ln \frac{[\text{Cu}^{2+}]}{[\text{Zn}^{2+}]}.$$

Поскольку $E_{ГЭ} = \varphi_K - \varphi_A$, а $E_{ГЭ}^0 = \varphi_{\text{Cu}/\text{Cu}^{2+}}^0 - \varphi_{\text{Zn}/\text{Zn}^{2+}}^0$, получим:

$$\varphi_K = \varphi_{\text{Cu}/\text{Cu}^{2+}}^0 + \frac{R \cdot T}{n \cdot F} \ln [\text{Cu}^{2+}];$$

$$\varphi_A = \varphi_{\text{Zn}/\text{Zn}^{2+}}^0 + \frac{R \cdot T}{n \cdot F} \ln [\text{Zn}^{2+}].$$

Таким образом, потенциалы электродов и ЭДС гальванического элемента зависят не только от стандартных электродных потенциалов материала электродов (φ^0), но и от концентраций ионов растворов, в которые погружены электроды.

Если в этих уравнениях сделать подстановку численных значений констант и принять $T = 298 \text{ K}$, а натуральный логарифм заменить на десятичный, то уравнение для потенциала любого металла, погруженного в раствор, содержащий ионы этого металла, будет иметь следующий вид:

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

Уравнения этого типа получили название *уравнения Нернста*.

8.2.5 Стандартный водородный электрод

Как отмечалось выше, ЭДС гальванического элемента равна разности равновесных потенциалов электродов:

$$E_{\text{ГЭ}} = \varphi_{\text{K}} - \varphi_{\text{A}}.$$

Если потенциал одного из электродов принять равным нулю, то по измеренному значению ЭДС элемента можно определить относительный потенциал любого электрода. В настоящее время за нуль принят потенциал стандартного водородного электрода. Такой электрод состоит из платинированной платины (платина, покрытая высокодисперсным платиновым порошком), контактирующей с газообразным водородом, находящимся под давлением 101 кПа, и раствора, в котором активность ионов H^+ равна единице (концентрация 1 моль/л) (рис. 8.6).

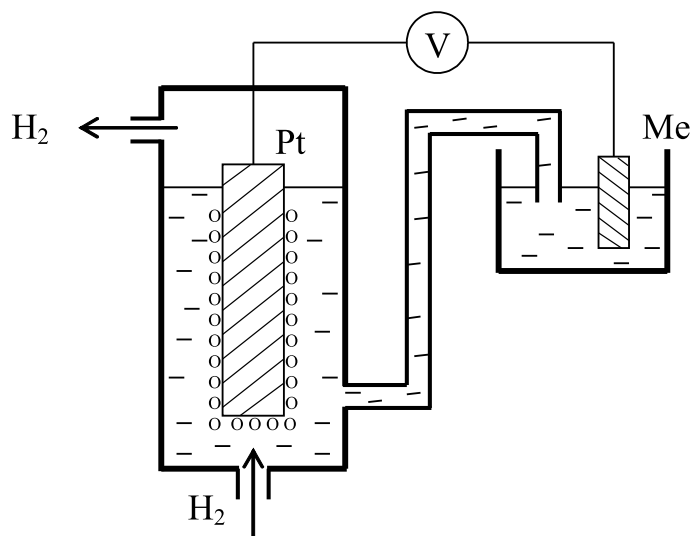
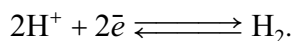
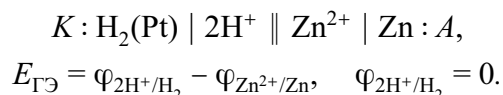


Рис. 8.6 – Схема водородного электрода

При контакте платины с молекулярным водородом происходит адсорбция водорода. Адсорбированный водород, взаимодействуя с молекулами воды, переходит в раствор в виде ионов, оставляя в платине электроны. Одновременно идет обратный процесс восстановления ионов с образованием молекул водорода. Равновесие на водородном электроде можно представить в виде уравнения:



Для определения потенциалов электродов, выполненных из различных металлов, собирают гальванический элемент, одним из электродов которого является измеряемый, а вторым — стандартный водородный электрод. Например, схема гальванического элемента для измерения потенциала цинкового электрода имеет вид:



Тогда потенциал цинкового электрода будет равен:

$$\varphi_{\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}} = -E_{\text{ГЭ}}.$$

Таким же образом можно определить электродный потенциал любого металла. Чем более отрицательное значение имеет потенциал металла, тем более сильной восстановительной способностью он обладает. Например, литий относится к наиболее сильным восстановителям. И наоборот, чем более положителен потенциал металлического электрода, тем более сильной окислительной способностью обладают его ионы (ионы золота, платины, палладия, серебра).

Расположив металлы в порядке возрастания их стандартных электродных потенциалов, получим ряд активности металлов (табл. 8.1)

Таблица 8.1

Электрод	φ^0 , В	Электрод	φ^0 , В
Li ⁺ /Li	-3,045	Fe ²⁺ /Fe	-0,440
Rb ⁺ /Rb	-2,925	Cd ²⁺ /Cd	-0,403
K ⁺ /K	-2,925	Co ²⁺ /Co	-0,277
Cs ⁺ /Cs	-2,923	Ni ²⁺ /Ni	-0,250
Ra ²⁺ /Ra	-2,916	Sn ²⁺ /Sn	-0,136
Ba ²⁺ /Ba	-2,906	Pb ²⁺ /Pb	-0,126
Ca ²⁺ /Ca	-2,866	Fe ³⁺ /Fe	-0,036
Na ⁺ /Na	-2,714	2H ⁺ /H ₂	-0,000
La ³⁺ /La	-2,522	Ge ²⁺ /Ge	+0,010
Mg ²⁺ /Mg	-2,363	Cu ²⁺ /Cu	+0,337
Be ²⁺ /Be	-1,847	Cu ⁺ /Cu	+0,521
Al ³⁺ /Al	-1,662	Ag ⁺ /Ag	+0,799
Ti ²⁺ /Ti	-1,628	Hg ²⁺ /Hg	+0,854
V ²⁺ /V	-1,186	Pd ²⁺ /Pd	+0,987
Mn ²⁺ /Mn	-1,180	Pt ²⁺ /Pt	+1,200
Cr ²⁺ /Cr	-0,913	Au ³⁺ /Au	+1,498
Zn ²⁺ /Zn	-0,763	Au ⁺ /Au	+1,691
Cr ³⁺ /Cr	-0,774		

8.2.6 Концентрационный гальванический элемент



.....
 Гальванический элемент, в котором оба электрода выполнены из одного металла, но погружены в растворы с различной концентрацией ионов этих металлов, называется **концентрационным**.

ЭДС концентрационного элемента вычисляется по формуле:

$$E_{ГЭ} = \frac{0,059}{n} \lg \frac{C_1}{C_2},$$

где C_1 и C_2 — концентрации растворов, причем $C_1 > C_2$.

Работа концентрационного элемента состоит в том, что металл, погруженный в более разбавленный раствор, отдает свои ионы в раствор и, таким образом, растворяется (металл служит анодом); на электроде, опущенном в более концентрированный раствор, ионы из раствора разряжаются (металл служит катодом). Элемент работает до тех пор, пока концентрации ионов не станут одинаковыми у обоих электродов. Электрический ток в концентрационном элементе вырабатывается за счет стремления системы перейти в состояние с равномерным распределением молекул и ионов во всех ее частях, т. е. исходя из термодинамических представлений система стремится перейти в состояние с максимальной энтропией.

8.3 Электролиз

Электролизом называют процессы, происходящие на электродах под действием электрического тока, подаваемого от внешнего источника. При электролизе происходит превращение электрической энергии в энергию химических превращений. Различают электролиз в растворе и расплаве.

8.3.1 Электролиз в растворе

Рассмотрим процессы электролиза в электролизере с медными электродами в растворе CuSO_4 (рис. 8.7).

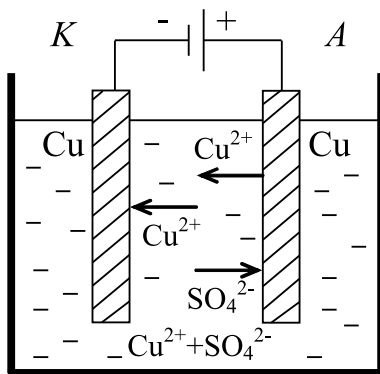
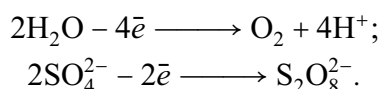


Рис. 8.7 – Схема электролиза

На катоде, подключенном к отрицательному полюсу источника, происходит реакция восстановления. На аноде, подключенном к положительному полюсу источника, происходит реакция окисления. Раствор CuSO_4 диссоциирует на ионы Cu^{2+} и SO_4^{2-} .

Под действием электрического поля на аноде и катоде возможны следующие электродные процессы:

На аноде за счет более высокого потенциала на медном электроде, чем при равновесном состоянии, пойдет окисление меди: $\text{Cu} - 2\bar{e} \longrightarrow \text{Cu}^{2+}$. Кроме того, возможно окисление молекул воды и разряжение ионов SO_4^{2-} .



Потенциалы этих процессов будут соответственно равны:

$$\begin{aligned} \varphi_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}}^0 &= +0,34 \text{ В}, \\ \varphi_{\text{H}_2\text{O}/\text{O}_2+4\text{H}^+}^0 &= +0,814 \text{ В}, \\ \varphi_{\text{SO}_4^{2-}/\text{S}_2\text{O}_8^{2-}}^0 &= +2,01 \text{ В}. \end{aligned}$$

На катоде, помимо восстановления ионов меди $\text{Cu}^{2+} + 2\bar{e} \longrightarrow \text{Cu}^0$, идет восстановление молекул воды $2\text{H}_2\text{O} + 2\bar{e} \longrightarrow \text{H}_2 + 2\text{OH}^-$. Потенциалы этих процессов будут соответственно равны:

$$\begin{aligned} \varphi_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}}^0 &= +0,34 \text{ В}, \\ \varphi_{2\text{H}_2\text{O}/\text{H}_2+2\text{OH}^-}^0 &= +0,814 \text{ В}. \end{aligned}$$

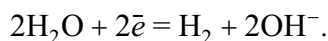
Важно установить, какие из указанных процессов наиболее вероятны. При этом следует учитывать, что в общем случае *на аноде легче окисляются те атомы, молекулы и ионы, потенциалы которых в данных условиях наиболее низкие, а восстанавливаются на катоде легче те ионы, молекулы и атомы, потенциалы которых наиболее высокие*. Исходя из данного правила на аноде будет идти процесс окисления меди, а на катоде — восстановления меди.

8.3.2 Особенности катодных и анодных процессов при электролизе водных растворов

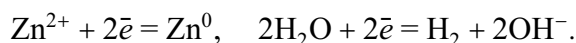
Катодные процессы

При электролизе водных растворов, содержащих катионы металлов, возможны три случая:

- 1) Катионы активных металлов, имеющих низкое значение стандартного электродного потенциала (в ряду активности от Li до Al включительно), не восстанавливаются на катоде, а вместо этого идет восстановление молекул воды:



- 2) Катионы умеренно активных металлов, имеющих стандартный потенциал, меньший, чем у водорода, но больший чем у алюминия (в ряду активностей от Al до H), при электролизе восстанавливаются на катоде одновременно с молекулами воды. Например:



- 3) Катионы пассивных металлов, имеющих стандартный электродный потенциал, больший, чем у водорода (в ряду активностей от H до Au), при электролизе практически полностью восстанавливаются на катоде. Например:



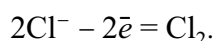
Если же водный раствор содержит катионы различных металлов (например Ag^+ , Cu^{2+} , Fe^{2+}), то при электролизе выделение их на катоде происходит в порядке уменьшения величины стандартного электродного потенциала соответствующего металла: сначала восстанавливается серебро ($\varphi_{\text{Ag}^+/\text{Ag}}^0 = +0,8 \text{ В}$), затем медь ($\varphi_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}}^0 = +0,34 \text{ В}$) и потом железо ($\varphi_{\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}}^0 = -0,44 \text{ В}$).

Анодные процессы

Особенности и характер анодного процесса зависят как от природы аниона, так и от вещества, из которого выполнен анод. В этой связи различают нерастворимые и растворимые аноды.

К материалам нерастворимых (не окисляющихся) анодов относятся: уголь, графит, платина, золото, PbO_2 . При электролизе с нерастворимым анодом возможны следующие случаи:

- 1) При электролизе водных растворов бескислородных кислот и их солей (кроме HF и фторидов) у анода разряжаются анионы этих кислот. Например:



- 2) При электролизе водных растворов щелочей, кислородсодержащих кислот и их солей, а также HF и фторидов происходит электрохимическое окисление воды (в нейтральных и кислых средах) или разрядка гидроксильных ионов (в щелочных средах) с выделением кислорода. Например, в случае гидролиза водного раствора H_2SO_4 на аноде идет окисление воды:



При электролизе раствора щелочи NaOH на аноде идет разряжение гидроксильных ионов:



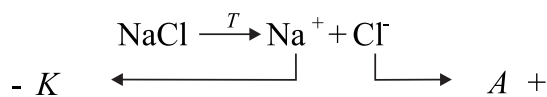
В случае растворимого анода окисляется (растворяется) сам материал анода. Пример электролиза с растворимым анодом рассмотрен на рис. 8.7.

В данном случае процесс сводится к анодному окислению меди и к катодному восстановлению ионов меди, т. е. к переносу меди с анода на катод. При этом состав электролита автоматически регулируется и практически остается постоянным.

При электролизе водных растворов электродные процессы осложняются за счет перенапряжения (поляризации) и вторичных реакций в приэлектродном пространстве.

8.3.3 Электролиз в расплаве

В расплавах различных соединений происходит термическая диссоциация с образованием катионов и анионов, которые под действием приложенного между электродами электрического поля приобретают направленное движение к электродам. Например, электролиз расплава NaCl проходит по следующей схеме:



На катоде идет процесс восстановления ионов Na^+ $K: \text{Na}^+ + \bar{e} \longrightarrow \text{Na}^0$. На аноде — окисление ионов Cl^- до свободного хлора $A: \text{Cl}^- - \bar{e} \longrightarrow 1/2 \text{Cl}_2$.

Таким образом, анодное окисление и катодное восстановление составляют суть электролиза, при этом электрическая энергия переходит в энергию химических превращений.

8.3.4 Напряжение разложения. Поляризация



.....
 Наименьшая разность потенциалов, необходимая для проведения данного процесса электролиза, называется **напряжением разложения**.

Значения потенциалов разложения различных веществ в водных растворах различны. Процессы электролиза обратны процессам работы соответствующих гальванических элементов, и, казалось бы, их термодинамические характеристики должны совпадать, т. е. при обратном процессе напряжение разложения должно быть равно ЭДС гальванического элемента (ГЭ). Однако на практике напряжение разложения значительно больше, чем ЭДС ГЭ, что связано с дополнительными поляризационными и кинетическими явлениями (диффузией ионов к поверхности электродов, их адсорбцией, разрядкой, поляризацией и десорбцией — для газов).



.....
 Разность между напряжением разложения и ЭДС ГЭ, отвечающего обратной реакции, называется **поляризацией**.

$$\Delta E = E_{\text{разл}} - E_{\text{ГЭ}}$$

Понятие поляризации применяется не только по отношению к данному процессу электролиза в целом (поляризация при электролизе), но и к электродным процессам в отдельности (поляризация на электродах).

Поляризация на электроде η равна разности между потенциалом выделения $\varphi_{\text{выд}}$ и равновесным потенциалом данного электрода φ , вычисленного по уравнению Нернста:

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

$$\eta = \varphi_{\text{выд}} - \varphi.$$

В связи с этим определяют катодную и анодную поляризацию. Механизм появления поляризационных явлений связан с особенностью электрохимических реакций в процессе электролиза, при протекании тока через электролит. Любая электрохимическая реакция протекает минимум в три стадии:

- а) подвод реагентов к электроду;
- б) собственно электрохимическая реакция;
- в) отвод продуктов реакции от электрода.

Если бы все эти стадии протекали мгновенно, то потенциал электрода при прохождении тока не изменялся бы и соответственно поляризация была бы равна нулю. Однако все эти стадии протекают с конечными скоростями, причем одна из них лимитирует всю реакцию и для её ускорения необходимо изменение потенциала электрода, т. е. поляризация. Следовательно, возникновение поляризации обусловлено замедленностью отдельных стадий электрохимического процесса. В зависимости от характера замедленной стадии на электроде возникает или концентрационная, или электрохимическая поляризация.

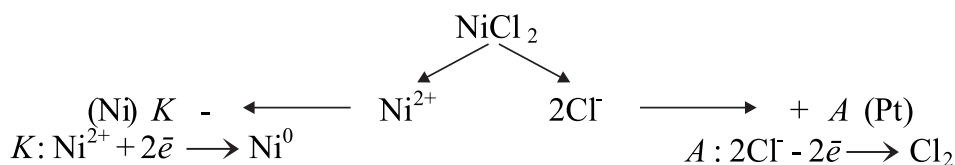
Электрохимическая поляризация

Она возникает в результате того, что выделенные на электродах продукты электролиза образуют гальванический элемент, ЭДС которого противоположна приложенному извне напряжению, необходимому для процесса электролиза.

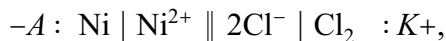


.....
*Изменение потенциала, обусловленное замедленностью собственно электрохимических стадий реакций, называется **электрохимической поляризацией** (перенапряжением).*

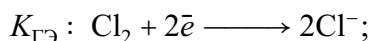
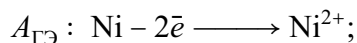
Расчет перенапряжения проводится следующим образом. Пусть, например, требуется определить перенапряжение при электролизе раствора NiCl_2 (катод Ni, анод Pt), $E_{\text{разл}} = 1,85$ В. Процесс электролиза представим в виде следующей схемы:



Таким образом, в процессе электролиза на катоде выделяется никель, на аноде — хлор. За счет продуктов электролиза и обратной реакции образуется гальванический элемент:



а на электродах протекают следующие процессы:



$$E_{\Gamma\text{Э}}^0 = \varphi_K - \varphi_A = \varphi_{\text{Cl}_2/2\text{Cl}}^0 - \varphi_{\text{Ni}/\text{Ni}^{2+}}^0 = 1,36 - (-0,25) = 1,61 \text{ В.}$$

Определим электрохимическую поляризацию (перенапряжение) этого процесса:

$$\Delta E_{\text{эл. хим}} = E_{\text{разл}} - E_{\Gamma\text{Э}}^0 = 1,85 - 1,61 = 0,24 \text{ В.}$$

Электрохимическая поляризация наблюдается при электролизе с нерастворимым анодом.

Концентрационная поляризация



.....
*Изменение потенциала электрода вследствие изменения концентрации реагентов в приэлектродном слое при прохождении тока называется **концентрационной поляризацией**.*

Она наблюдается при электролизе с растворимым анодом. В этом случае по мере проведения электролиза концентрация ионов металла в анодном и катодном пространствах становится различной. Так, например, при электролизе в кислом растворе с серебряными электродами концентрация ионов серебра в катодном пространстве уменьшается (восстановление), а в анодном — возрастает (окисление анода).

Изменение концентрации ионов в анодном и катодном пространствах создает условия для возникновения концентрационного гальванического элемента, ЭДС которого направлена против внешней ЭДС электролиза:

$$E_{\text{конц. ГЭ}} = \frac{R \cdot T}{n \cdot F} \ln \frac{C_2}{C_1},$$

где C_2 — концентрация ионов вблизи анода электролизера (катода ГЭ), C_1 — концентрация ионов вблизи катода электролизера (анода ГЭ).

Концентрационную поляризацию определяют по формуле:

$$\Delta E_{\text{конц}} = E_{\text{разл}} - E_{\text{конц. ГЭ}},$$

где $E_{\text{разл}}$ — ЭДС разложения при электролизе.

8.3.5 Законы электролиза

Между количеством превращенного при электролизе вещества и количеством прошедшего через электролит электричества существует связь, которая находит отражение в следующих законах:



.....
 1 закон Фарадея: Для любого данного электродного процесса количество превращенного вещества (m) пропорционально количеству электричества, прошедшего через электролит (Q):

$$m = K \cdot Q,$$

.....

где K — электрохимический эквивалент вещества, выражающий количество вещества (в граммах), превращенное одним кулоном электричества.

$$Q = I \cdot t,$$

где I — величина тока, t — время.



.....
 2 закон Фарадея: При пропускании равного количества электричества через растворы разных электролитов массы каждого из веществ, претерпевающих превращения, относятся между собой как их эквивалентные массы:

$$\frac{m_1}{m_2} = \frac{m_{Э1}}{m_{Э2}}.$$

.....

Эквивалентная масса чистого вещества определяется по формуле:

$$m_{Э} = \frac{A_m}{n},$$

где A_m — атомная масса вещества, n — его валентность.

Из второго закона Фарадея следует, что для выделения на электроде одного грамм-эквивалента любого вещества необходимо затратить одно и то же количество электричества, называемое числом Фарадея ($F = 96484$ Кл/моль, или 26,8 А час/моль):

$$F = \frac{m_{Э}}{K}, \quad \text{или} \quad K = \frac{m_{Э}}{F}.$$

На основе 1-го и 2-го законов вытекает *объединенный закон Фарадея*:

$$m = \frac{m_{Э} \cdot I \cdot t}{F}.$$

Для определения массы чистого вещества, выделяющегося на электроде, используется выражение:

$$m = \frac{A_m \cdot I \cdot t}{n \cdot F},$$

где A_m — атомная масса элемента, n — его валентность.

На законах Фарадея основаны расчеты всех электрохимических процессов.

8.3.6 Выход по току

При практическом проведении электролиза количество выделившегося при электролизе вещества всегда оказывается меньше его теоретически рассчитанного значения, а действительный расход тока вследствие протекания побочных (поляризационных) процессов обычно превышает его количество, рассчитанное согласно закону Фарадея.



.....
Отношение массы практически полученного вещества ($m_{\text{пр}}$) к массе, вычисленной теоретически ($m_{\text{теор}}$), называется выходом по току η :

$$\eta = \frac{m_{\text{пр}}}{m_{\text{теор}}} \cdot 100\%.$$

Выход по току имеет смысл своеобразного коэффициента полезного действия процесса электролиза и характеризует его эффективность в данных условиях.

8.4 Коррозия и защита металлов



.....
Коррозия — это разрушение металлов в результате его физико-химического взаимодействия с окружающей средой.

Коррозия — самопроизвольный процесс и протекает с уменьшением энергии Гиббса системы. Энергия реакции коррозионного разрушения металлов выделяется в виде теплоты и рассеивается в окружающем пространстве.



.....
 По механизму протекания коррозионного процесса различают химическую и электрохимическую коррозию.

8.4.1 Химическая коррозия

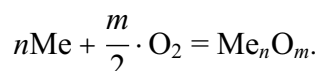


.....
Химическая коррозия — окисление металла, не сопровождающееся возникновением электрического тока в системе.

Такой механизм наблюдается при взаимодействии металлов с агрессивными газами при высокой температуре (газовая коррозия) и с органическими жидкими неэлектролитами (коррозия в неэлектролитах: толуоле, бензине, нефти и т. д.). Сами по себе чистые углеводороды не разрушают металлы, их коррозионное действие

обусловлено наличием примесей, особенно серы и её соединений. При сгорании топлива соединения серы превращаются в SO_2 и SO_3 , являющиеся коррозионно-активными веществами.

Сущность процессов химической коррозии сводится к окислительно-восстановительной реакции, осуществляемой непосредственным переходом электронов металла на окислитель. Например, реакцию окисления металлов кислородом можно записать в следующем виде:



Химической коррозии в атмосфере кислорода могут подвергаться большинство металлов.

Скорость химической коррозии зависит от многих факторов (как скорость любой химической реакции), но в первую очередь — от характера продуктов коррозии. В процессе окисления на поверхности металла образуется твердая плёнка оксидов. Для дальнейшего продолжения коррозии необходимо, чтобы ионы металла или молекулы кислорода (или оба одновременно) диффундировали через эту пленку.

Скорость окисления определяется также сплошностью и защитными свойствами поверхностной пленки, а также наличием в ней трещин. Для щелочных и щелочноземельных металлов скорость роста пленки во времени остается постоянной, и толщина пленки пропорциональна времени окисления:

$$y = K \cdot t,$$

где y — толщина пленки, K — константа, t — время окисления.

При повышении температуры реакция окисления начинает резко ускоряться вследствие плохого отвода теплоты. Рыхлая пленка оксида металла является препятствием для отвода теплоты, выделяющейся в ходе реакции окисления. В результате происходит разогрев металла, скорость его окисления резко возрастает.

Для металлов Fe, Co, Ni, Mn, Ti и др. в результате химической коррозии образуются сплошные пленки, и процесс коррозии тормозится диффузией реагентов через пленку. По мере утолщения пленки рост ее будет все время замедляться. Для таких металлов характерна параболическая зависимость толщины оксидной пленки от времени процесса, и она определяется выражением:

$$y^2 = 2D \cdot C(\text{O}_2) \cdot t,$$

где D — коэффициент диффузии кислорода через оксидную пленку, $C(\text{O}_2)$ — концентрация кислорода.

Для ряда металлов (Zn, Al, Cr) установлена логарифмическая зависимость роста пленки во времени:

$$y = K \ln t,$$

где K — const.

Пленки на таких металлах обладают высокими защитными свойствами, прочностью и упругостью.

Химическая коррозия металлов имеет различную скорость в зависимости от состава коррозионной среды. Помимо кислорода сильными агрессивными свойствами могут обладать такие газы, как фтор, диоксид серы, хлор, сероводород,

особенно при повышенной температуре. Так, например, алюминий и его сплавы, хром и стали с высоким содержанием хрома устойчивы в атмосфере кислорода, но становятся совершенно не устойчивы, если в атмосфере присутствует хлор. Повышенное содержание O_2 увеличивает скорость газовой коррозии низколегированных и углеродистых сталей, и наоборот, повышение содержания CO ослабляет коррозию.

Различная скорость коррозии металлов в разных средах обусловлена прежде всего свойствами образующихся на поверхности металлов пленок. Кроме того, атомы различных реагентов с разной скоростью диффундируют через защитную пленку.

8.4.2 Электрохимическая коррозия



.....
Электрохимическая коррозия — это разрушение металла в среде электролита в результате анодного окисления и катодного восстановления.

На аноде идет окисление $Me - n\bar{e} \longrightarrow Me^{n+}$, на катоде восстановление окислителя (O_x) $O_x + n\bar{e} \longrightarrow Red$, где *Red* — восстановленная форма окислителя. Процесс анодного окисления металла и катодного восстановления составляет суть электрохимической коррозии. Окислителями при коррозии служат молекулы кислорода O_2 , хлора Cl_2 , ионы H^+ , Fe^{3+} , NO_3^- и др. Наиболее часто при коррозии наблюдается ионизация (восстановление) кислорода в присутствии воды: $O_2 + 2H_2O + 4\bar{e} \longrightarrow 4OH^-$ и восстановление ионов водорода: $2H^+ + 2\bar{e} \longrightarrow H_2$. В первом случае процесс называют коррозией с *кислородной*, а во втором — с *водородной деполяризацией*.

Кроме анодных и катодных реакций, при электрохимической коррозии происходит движение электронов в металле и ионов в электролите.

Электролитами могут быть растворы солей, кислот и оснований, морская вода, почвенная вода, вода атмосферы, содержащая CO_2 , SO_2 , O_2 и другие газы.

Процессы электрохимической коррозии, как видно, во многом подобны процессам, протекающим в гальванических элементах. Основным отличием является отсутствие при электрохимической коррозии внешней цепи. Электроны в процессе коррозии не выходят из корродирующего металла, а движутся внутри него. Коррозионно-опасными в конструкциях и изделиях являются места с энергетически неоднородной поверхностью: контакт разнородных металлов с различными потенциалами, контакт в одном изделии участков, подвергшихся различной термической или механической обработке, участки с пятнами оксидов, неоднородные металлические сплавы и т. д. Во всех случаях на поверхности металла самопроизвольно возникают локальные микрогальванические элементы — гальванопары. Из-за малого расстояния между электродами электрическое сопротивление их мало, поэтому даже небольшая удельная электрическая проводимость раствора в состоянии обеспечить деятельность микрогальванопар. Рассмотрим эти процессы на примере схемы коррозии железа с включением меди (рис. 8.8).

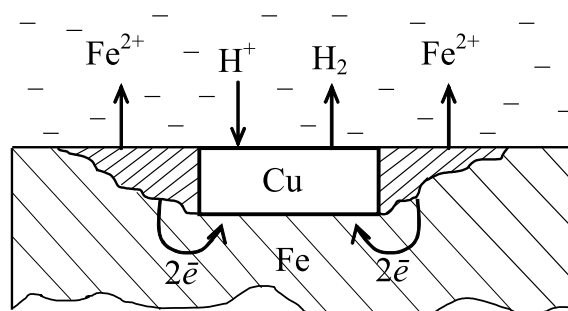
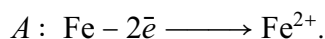
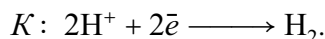


Рис. 8.8 – Схема коррозии железа с включением меди

Пусть в качестве среды используется раствор серной кислоты, которая диссоциирует на ионы $\text{H}_2\text{SO}_4 \longrightarrow 2\text{H}^+ + \text{SO}_4^{2-}$. Поскольку железо имеет более низкий электродный потенциал, т. е. более активно, оно будет выполнять роль анода, т. е. окисляться:

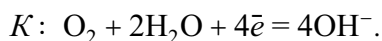
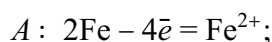


При этом электроны будут переходить на медь, которая имеет более высокий электродный потенциал и будет выполнять роль катода, т. е. на ней будет процесс восстановления:

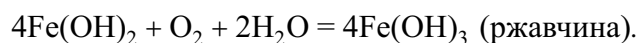
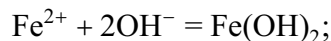


В результате железо разрушается в месте контакта, а на меди выделяется водород. Это пример коррозии с водородной деполяризацией. При кислородной деполяризации большую роль играет различие в толщине жидкой пленки воды на поверхности металла. Кислород воздуха, растворяясь в водной пленке, образует растворы разной концентрации на различных участках поверхности в зависимости от ее микрорельефа и толщины пленки. Участки металла в растворе, насыщенном кислородом, являются катодами по отношению к тем, которые контактируют с раствором, имеющим меньшую концентрацию O_2 .

Они играют роль анодов. Процесс коррозии выражается уравнениями:



В растворе:



8.4.3 Устойчивость металлов к коррозии

Отношение металлов к электрохимической коррозии определяется значениями их нормальных электродных потенциалов, согласно которым все металлы делят на 4 группы:

- А — металлы повышенной активности, от щелочных металлов до кадмия ($\varphi^0 \leq -0,4 \text{ В}$), корродируют даже в нейтральных средах без кислорода и окислителей;

- Б — металлы средней активности, от кадмия до водорода ($\varphi^0 = 0$ В), устойчивы в нейтральных средах при отсутствии кислорода и не устойчивы в кислых средах;
- В — металлы малой активности — Bi, Cu, Sb, As, Ag, Hg, Rh (φ^0 от 0 до +0,8 В), в отсутствие кислорода и других окислителей устойчивы не только в нейтральных, но и в кислых средах;
- Г — благородные металлы — Au, Pt, Pd, Ir — устойчивые во всех средах, кроме кислых, в присутствии сильных окислителей.

Ряд металлов, несмотря на достаточно низкий стандартный электродный потенциал (Al, Zn, Ni, Ti, Ta, Cr), отличаются высокой коррозионной стойкостью благодаря склонности к *пассивации* — образованию на поверхности металла прочных и плотных защитных оксидных и иных слоев.

Некоторые ионы, например ионы Cl^- , наоборот, активизируют металлы, препятствуя их пассивации. Причиной является высокая адсорбирующая способность ионов Cl^- на металле и высокая растворимость хлоридов металла. Ионы Cl^- способствуют растворению пассивирующих пленок и облегчают переход ионов металла в раствор. Поэтому, в присутствии в растворе ионов и других активаторов, у многих металлов способность к пассивации уменьшается или вообще исчезает. Например, коррозия Al даже покрытого пассивирующей пленкой Al_2O_3 значительно ускоряется в водном растворе NaCl.

8.4.4 Защита металлов от коррозии

Все методы защиты от коррозии условно делятся на следующие группы:

- а) легирование металлов;
- б) защитные покрытия;
- в) электрохимическая защита;
- г) изменение свойств коррозионной среды;
- д) рациональное конструирование изделий.

Легирование металлов

Легирование металлов — эффективный (хотя и дорогостоящий) метод повышения коррозионной стойкости металлов. При легировании в состав сплава вводят компоненты, вызывающие пассивацию металла. В качестве таких компонентов применяют хром, никель, вольфрам, кремний, молибден, алюминий. Сталь, легированная такими примесями, обладает повышенной жаростойкостью и жаропрочностью, т. е. стойкостью к газовой коррозии, а также повышенной механической прочностью при высоких температурах. Легирующие добавки при высоких температурах окисляются энергичнее, чем железо, и образуют при этом плотные защитные пленки оксидов.

Защитные покрытия



.....
 Слои, искусственно создаваемые на поверхности металлических изделий и сооружений для предохранения от коррозии, называются **защитными покрытиями**.

Защитные покрытия делятся на *металлические* и *неметаллические*.

Неметаллические могут быть *органическими* и *неорганическими*. Защитное действие их сводится в основном к изоляции металла от окружающей среды. К органическим относятся лакокрасочные покрытия, покрытие смолами, пластмассами, полимерными пленками, резиной.

В качестве неорганических покрытий применяют неорганические эмали, оксиды металлов, соединения хрома, фосфора и др. Неорганические эмали по своему составу являются силикатами, т. е. соединениями кремния. Их основными недостатками являются хрупкость и растрескивание при тепловых и механических ударах.

Образование на поверхности металлических изделий защитных оксидных пленок в технике называют *оксидированием*. Оксидные покрытия на стали можно получить при высокотемпературном окислении на воздухе, или при погружении в горячие концентрированные растворы щелочей, содержащих персульфаты, нитраты или хлораты металлов. Примером химического оксидирования служит *воронение* стальных изделий. Для этого обезжиренные и очищенные изделия кипятят 20–60 мин. в растворе едкого натра, нитрата и нитрита натрия, в результате они приобретают черный цвет с синеватым отливом (цвет вороньего крыла).

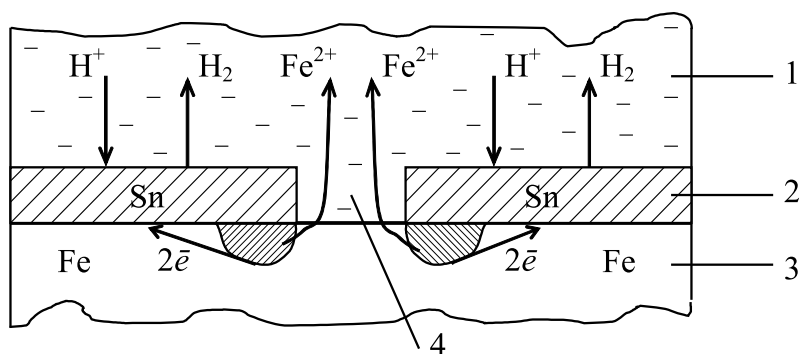


Рис. 8.9 – Схема коррозии металла при нарушении катодного покрытия:

1 — раствор, 2 — покрытие, 3 — основной металл, 4 — пора (царапина)

Металлические защитные покрытия по характеру их поведения при коррозии можно разделить на *катодные* и *анодные*. К *катодным покрытиям* относятся такие, потенциалы которых в данной среде имеют более высокое значение, чем потенциал основного металла. Примером катодных покрытий на стали могут служить Cu, Ni, Ag, Sn. Такие покрытия обеспечивают защиту стали от коррозии только при условии обеспечения целостности покрытия. При его повреждении (или наличии пор) возникает коррозионный гальванический элемент, в котором основной материал (сталь) служит анодом и растворяется, а материал покрытия —

катодом, на котором выделяется водород или поглощается кислород. Примером может служить олово на стали (рис. 8.9).

Анодные покрытия имеют более отрицательный потенциал, чем материал основного металла. Примером может служить цинк на стали (рис. 8.10).

В этом случае основной металл будет катодом коррозионного элемента, поэтому он не корродирует. Анодом служит Zn. Таким образом, покрытие из Zn, окисляясь и разрушаясь, предохраняет основной металл от коррозии.

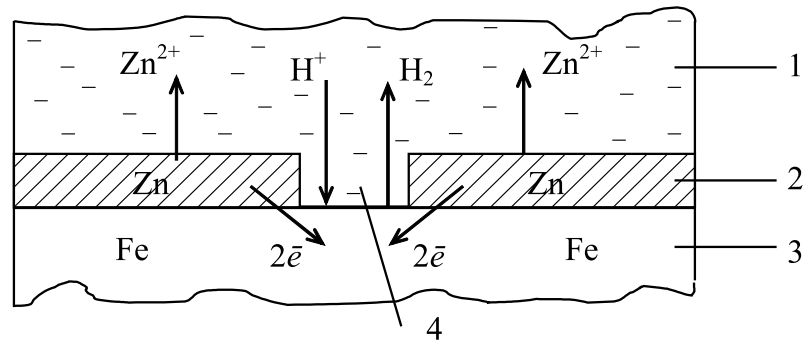


Рис. 8.10 – Схема коррозии металла при нарушении анодного покрытия:
1 — раствор, 2 — покрытие, 3 — основной металл, 4 — пора (царапина)

Электрохимическая защита

Этот метод основан на торможении анодных или катодных реакций коррозионного процесса. Сущность защиты заключается в том, что защищаемое изделие подключается к отрицательному полюсу внешнего источника постоянного тока. Поэтому оно становится катодом, а анодом служит, как правило, заземленный вспомогательный электрод.

Вспомогательный электрод (анод) растворяется, а на защищаемом изделии (катоде) выделяется водород (рис. 8.11).

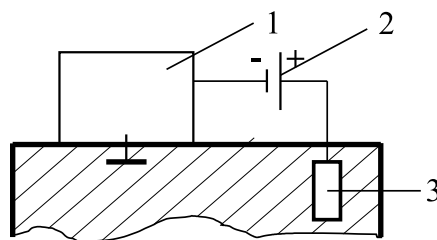


Рис. 8.11 – Схема электрохимической защиты с внешним источником тока:
1 — защищаемое изделие; 2 — внешний источник тока; 3 — вспомогательный электрод

Если вспомогательный электрод, выполненный из металла, имеющего более отрицательный стандартный электродный потенциал, присоединить непосредственно к защищаемому изделию, то возникает гальванический элемент, в котором роль анода выполняет вспомогательный электрод, а роль катода — защищаемое изделие. При этом отпадает необходимость в наложении тока от внешнего источни-

ка. Подобные вспомогательные электроды называют *протекторами*. Для их изготовления большей частью используют магний и его сплавы, цинк, алюминий. На рис. 8.12 представлена схема протекторной защиты.

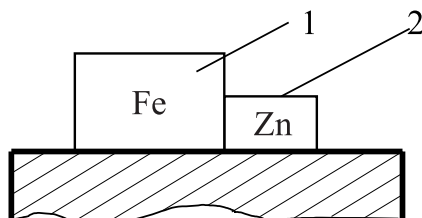


Рис. 8.12 – Схема протекторной защиты: 1 — защищаемое изделие; 2 — протектор

Изменение свойств коррозионной среды

Для снижения агрессивности среды необходимо уменьшить концентрацию компонентов, опасных в коррозионном отношении. Например, в нейтральных средах коррозия протекает с поглощением кислорода. Его удаляют деаэрацией (кипячение, барботаж инертного газа) или восстанавливают с помощью соответствующих восстановителей (сульфиты, гидразин и т. п.). Агрессивность среды можно уменьшить путем снижения концентрации ионов H^+ при подщелачивании.

Для защиты от коррозии широко применяют *ингибиторы*. Ингибиторы — это вещества, при добавлении которых в среду, где находится металл, значительно уменьшается скорость коррозии металла. Механизм действия значительного числа ингибиторов заключается в адсорбции на корродирующей поверхности и последующем торможении катодных и анодных процессов. К анодным ингибиторам нужно отнести замедлители окисляющего действия, например $NaNO_3$, $Na_2Cr_2O_7$. Их воздействие на анодный процесс может привести к установлению пассивности и, следовательно, к замедлению коррозии металла.

Катодные ингибиторы уменьшают скорость коррозии за счет снижения интенсивности катодного процесса или сокращения площади катодных участков. К катодным ингибиторам относятся органические вещества, содержащие азот, серу, кислород, например диэтиламин, формальдегид, уротропин.

Рациональное конструирование изделий

Эта мера защиты должна исключать наличие или сокращать число и размеры особо опасных с точки зрения коррозии участков в изделиях или конструкциях (сварных швов, узких щелей, контактов разнородных по электродным потенциалам металлов и др.), а также предусматривать специальную защиту металлов этих участков от коррозии.

Электрохимия открыла принципиально новые и чрезвычайно перспективные области применения, включая методы получения многих веществ и материалов. Огромное распространение получили химические источники тока (гальванические элементы). Широкое применение в промышленном производстве получил электролиз. Так, в электрометаллургии электролизом расплавов получают щелочные и щелочноземельные металлы, алюминий, бериллий, магний и др. С помощью

электрохимических процессов получают защитные антикоррозионные покрытия на металлах, печатные платы радиосхем, точные металлические копии рельефных поверхностей и проч.



Контрольные вопросы по главе 8

- 1) Дать определение понятиям «электрохимические процессы», «гальванический элемент», «электролиз».
- 2) Что такое степень окисления?
- 3) В чем проявляются особенности окисления и восстановления применительно к электрохимическим процессам?
- 4) Что такое двойной электрический слой? Каковы его особенности?
- 5) Что собой представляет гальванический элемент Даниэля–Якоби?
- 6) Как определить электродвижущую силу гальванического элемента?
- 7) Какое уравнение связывает электрическую и химическую формы энергий?
- 8) Что собой представляет уравнение Нернста?
- 9) Что такое стандартный водородный электрод? Для чего он служит?
- 10) Дать определение концентрационному гальваническому элементу.
- 11) Что такое электролиз? Виды электролиза?
- 12) В чем состоят особенности катодных и анодных процессов при электролизе водных растворов?
- 13) В чем проявляются особенности электролиза в расплавах?
- 14) Что такое напряжение разложения?
- 15) Что такое поляризация? Каков механизм образования поляризации?
- 16) Какие виды поляризации возможны при электролизе растворов и расплавов?
- 17) В чем особенности электрохимической поляризации?
- 18) В чем особенности концентрационной поляризации?
- 19) Сформулировать законы Фарадея.
- 20) Какой физический смысл имеет постоянная Фарадея?
- 21) Что такое электрохимический эквивалент вещества?
- 22) Дать определение понятию «выход по току».
- 23) Что такое коррозия? Каковы виды коррозии?
- 24) От чего зависит скорость химической коррозии?
- 25) В чем особенность электрохимической коррозии?
- 26) Какова роль водородной и кислородной деполяризации для электрохимической коррозии?

- 27) От чего зависит устойчивость металлов к коррозии?
- 28) Каковы виды защиты металлов от коррозии?
- 29) Что такое легирование металлов?
- 30) Каковы виды защитных покрытий?
- 31) В чем особенности анодных и катодных защитных покрытий?
- 32) Каковы принципы электрохимической защиты?
- 33) Что такое протекторная защита?
- 34) Какими способами можно снизить активность коррозионной среды?
- 35) Что такое ингибиторы и каково их действие на замедление коррозионных процессов?
- 36) В чем состоит суть защиты от коррозии путем рационального конструирования изделий?

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Химия как наука о веществе и его превращениях занимает видное место в области естественных знаний. Современная химия — это не только чистая наука, но и мощная химическая индустрия. Она, как живой организм, живет и активно развивается, взаимодействуя со смежными науками — физикой, кристаллографией, биологией, экологией и др. Благодаря успехам химии созданы и активно развиваются новые области промышленности, например полупроводниковая техника, производство интегральных микросхем, плазмохимические и мембранные технологии, нанотехнологии мелкодисперсных сред и др.

Благодаря последним достижениям физико-химических исследований оформились такие новые черты и тенденции развития химической технологии, как упрощение многостадийных и энергоемких процессов, а также разработка и совершенствование технологий получения новых веществ и материалов с ранее недоступными и уникальными свойствами.

Ведущую роль выполняет химия в решении многих важных общечеловеческих проблем, таких, как полная комплексная переработка природного сырья, масштабное использование энергии Солнца, использование сырьевых богатств Мирового океана, решение экологических проблем по защите и сохранению природной среды.

Настоящее учебное пособие рассматривает наиболее общие законы химии, которые необходимы будущему специалисту в областях радиоэлектроники, технологии производства радиоэлектронной, электронновычислительной и электронной техники. Химия является не только общеобразовательной дисциплиной, расширяющей кругозор будущего специалиста, но и является эффективным средством для успешного усвоения таких специальных дисциплин, как «Материаловедение и материалы электронных средств», «Радиоматериалы», «Физико-химические основы технологии электронных средств», «Основы микроэлектроники» и др.

Общетеоретическую основу курса химии составляют: квантомеханическая модель построения атомов, периодический закон элементов Д. И. Менделеева, модели химической связи в молекулах и твердых телах. Значительное место в курсе химии занимают вопросы физической химии: элементы химической термодинамики и кинетики, фазовые равновесия, процессы в растворах и электрохимических системах.

Изучение элементов физической химии особенно важно потому, что ее методы позволяют добиться успехов в разработке, развитии и совершенствовании новых

технологий. Часто оказывается, что наиболее важные открытия совершаются на «стыке» наук. Химию и ее важнейшую составляющую физическую химию можно считать первым проявлением глобальной гибридации наук.

Интересы радиоэлектроники, электронновычислительной техники, технологии производства радиоаппаратуры, интегральных микросхем, приборов автоматики и телемеханики требуют от химической науки и промышленности новых конструкционных материалов, высококачественных диэлектриков и полупроводников, химически чистых реактивов и особо чистых веществ. Требуется расширение ассортимента полупроводниковых материалов, люминофоров, ферромагнетиков, жаростойких и жаропрочных материалов, монокристаллов, лазерных материалов и т. д.

Понимание основных законов химии, постоянное повышение квалификации позволят будущим специалистам находить оптимальные решения стоящих перед ними задач.

ЛИТЕРАТУРА

- [1] Ахметов Н. С. Общая и неорганическая химия / Н. С. Ахметов. — М. : Высшая школа, 2001.
- [2] Глинка Н. Л. Общая химия : учеб. пособие для вузов / Н. Л. Глинка. — М. : Интеграл-Пресс, 2005.
- [3] Даниэльс Ф. Физическая химия / Ф. Даниэльс, Р. Олберти. — М. : Изд-во «Мир», 1978.
- [4] Зайцев О. С. Общая химия / О. С. Зайцев. — М. : Химия, 1990.
- [5] Коровин Н. В. Общая химия / Н. В. Коровин. — М. : Высшая школа, 2006.
- [6] Сеницын В. И. Неорганическая химия : в 2 ч. / В. И. Сеницын, В. И. Мартыненко. — М. : Изд-во МГУ, 1991. — Ч. 1.
- [7] Суворов А. В. Общая химия / А. В. Суворов, А. Б. Никольский. — СПб. : Химия, 1999.
- [8] Угай А. Е. Общая и неорганическая химия / А. Е. Угай. — М. : Высшая школа, 2004.
- [9] Курс химии / А. Н. Харин [и др.]. — М. : Высшая школа, 1983.
- [10] Чикин Е. В. Химия: учеб. пособие / Е. В. Чикин. — Томск: ТУСУР, 2005.

Приложение А

ПЕРИОДИЧЕСКАЯ СИСТЕМА ЭЛЕМЕНТОВ Д. И. МЕНДЕЛЕЕВА

периоды	ряды	г р у п п ы				
		I	II	III	IV	V
1	I	H ¹ 1,00794(7) водород <i>1s¹</i> ₁				
2	II	Li ³ [6,941(2)] литий <i>2s¹</i> _{1 2}	Be ⁴ 9,012182(3) бериллий <i>2s²</i> _{2 2}	B ⁵ 10,811(5) бор <i>2p¹</i> _{2 2 2}	C ⁶ 12,011(1) углерод <i>2p²</i> _{2 2 2}	N ⁷ 14,00674(7) азот <i>2p³</i> _{2 2 2}
3	III	Na ¹¹ 22,989768(6) натрий <i>3s¹</i> _{1 8 2}	Mg ¹² 24,3050(6) магний <i>3s²</i> _{2 2 2}	Al ¹³ 26,981539(5) алюминий <i>3p¹</i> _{2 2 2}	Si ¹⁴ 28,0855(3) кремний <i>3p²</i> _{2 2 2}	P ¹⁵ 30,973762(4) фосфор <i>3p³</i> _{2 2 2}
4	IV	K ¹⁹ 39,0983(1) калий <i>4s¹</i> _{1 8 8 2}	Ca ²⁰ 40,078(4) кальций <i>4s²</i> _{2 8 8 2}	Sc ²¹ 44,955910(9) скандий <i>3d¹4s²</i> _{2 8 8 2}	Ti ²² 47,867(1) титан <i>3d²4s²</i> _{2 8 8 2}	V ²³ 50,9415 ванадий <i>3d³4s²</i> _{2 8 8 2}
	V	Cu ²⁹ 63,546(3) медь <i>3d¹⁰4s¹</i> _{2 18 8 8 2}	Zn ³⁰ 65,39(2) цинк <i>4s²</i> _{2 18 8 8 2}	Ga ³¹ 69,723(1) галлий <i>4p¹</i> _{2 18 8 8 2}	Ge ³² 72,61(2) германий <i>4p²</i> _{2 18 8 8 2}	As ³³ 74,92159(2) мышьяк <i>4p³</i> _{2 18 8 8 2}
5	VI	Rb ³⁷ 85,4678(3) рубидий <i>5s¹</i> _{1 8 18 8 2}	Sr ³⁸ 87,62(1) стронций <i>5s²</i> _{2 18 8 18 2}	Y ³⁹ 88,90585(2) иттрий <i>4d¹5s²</i> _{2 18 8 18 2}	Zr ⁴⁰ 91,224(2) цирконий <i>4d²5s²</i> _{2 18 8 18 2}	Nb ⁴¹ 92,90638(2) ниобий <i>4d⁴5s¹</i> _{2 18 8 18 2}
	VII	Ag ⁴⁷ 107,8682(2) серебро <i>5s¹</i> _{2 18 8 18 8 2}	Cd ⁴⁸ 112,411(8) кадмий <i>5s²</i> _{2 18 8 18 8 2}	In ⁴⁹ 114,818(3) индий <i>5p¹</i> _{2 18 8 18 8 2}	Sn ⁵⁰ 118,710(7) олово <i>5p²</i> _{2 18 8 18 8 2}	Sb ⁵¹ 121,760(1) сурьма <i>5p³</i> _{2 18 8 18 8 2}
6	VIII	Cs ⁵⁵ 132,90543(5) цезий <i>6s¹</i> _{2 18 8 18 18 2}	Ba ⁵⁶ 137,327(7) барий <i>6s²</i> _{2 18 8 18 18 2}	La⁵⁷-Lu⁷¹ * лантаны	Hf ⁷² 178,49(2) гафний <i>5d²6s²</i> _{2 18 8 18 18 2}	Ta ⁷³ 180,9479(1) тантал <i>5d³6s²</i> _{2 18 8 18 18 2}
	IX	Au ⁷⁹ 196,96654(3) золото <i>5d¹⁰6s¹</i> _{2 18 8 18 32 18 8 2}	Hg ⁸⁰ 200,59(2) ртуть <i>6s²</i> _{2 18 8 18 32 18 8 2}	Tl ⁸¹ 204,3833(2) таллий <i>6p¹</i> _{2 18 8 18 32 18 8 2}	Pb ⁸² 207,2(1) свинец <i>6p²</i> _{2 18 8 18 32 18 8 2}	Bi ⁸³ 208,98037(3) висмут <i>6p³</i> _{2 18 8 18 32 18 8 2}
7	X	Fr ⁸⁷ 223,0197 франций <i>7s¹</i> _{2 18 8 18 32 18 8 2}	Ra ⁸⁸ 226,0254 радий <i>7s²</i> _{2 18 8 18 32 18 8 2}	Ac⁸⁹-Lr¹⁰³ ** актиноиды	Rf ¹⁰⁴ 261,11 резерфордий <i>6d²7s²</i> _{2 18 8 18 32 18 8 2}	Db ¹⁰⁵ 262,114 дубний <i>6d³7s²</i> _{2 18 8 18 32 18 8 2}

* ланта

La ⁵⁷ 138,9055(2) лантан <i>5d¹6s²</i> _{2 18 8 18 8 2}	Ce ⁵⁸ 140,115(4) церий <i>4f¹6s²</i> _{2 18 8 18 8 2}	Pr ⁵⁹ 140,90765(3) празеодим <i>4f²6s²</i> _{2 18 8 18 8 2}	Nd ⁶⁰ 144,24(3) неодим <i>4f³6s²</i> _{2 18 8 18 8 2}	Pm ⁶¹ 144,9127* прометий <i>4f⁴6s²</i> _{2 18 8 18 8 2}	Sm ⁶² 150,36(3) самарий <i>4f⁶6s²</i> _{2 18 8 18 8 2}	Eu ⁶³ 151,965(9) европий <i>4f⁷6s²</i> _{2 18 8 18 8 2}	Gd ⁶⁴ 157,25(3) гадолиний <i>4f⁷5d¹6s²</i> _{2 18 8 18 8 2}
--	--	--	--	--	---	--	---

** акти

Ac ⁸⁹ 227,0278 актиний <i>6d¹7s²</i> _{2 18 8 18 32 18 8 2}	Th ⁹⁰ 232,0381* торий <i>6d²7s²</i> _{2 18 8 18 32 18 8 2}	Pa ⁹¹ 231,0359* протактиний <i>5f²6d¹7s²</i> _{2 18 8 18 32 18 8 2}	U ⁹² 238,0508* уран <i>5f³6d¹7s²</i> _{2 18 8 18 32 18 8 2}	Np ⁹³ 237,0482* нептуний <i>5f⁴6d¹7s²</i> _{2 18 8 18 32 18 8 2}	Pu ⁹⁴ 244,0642* плутоний <i>5f⁶7s²</i> _{2 18 8 18 32 18 8 2}	Am ⁹⁵ 243,0614* америций <i>5f⁷7s²</i> _{2 18 8 18 32 18 8 2}	Cm ⁹⁶ 247,0703* кюрий <i>5f⁷6d¹7s²</i> _{2 18 8 18 32 18 8 2}
--	---	---	---	--	--	--	---

Э Л Е М Е Н Т О В									
VI		VII		VIII					
		III		2 He 4,002602(2) 1s ² гелий					
8 O 15,9994(3) 6 2p ⁴ кислород	9 F 18,9984032(9) 7 2p ⁵ фтор	10 Ne 20,17976(6) 8 2p ⁶ неон							
16 S 32,066(6) 6 3p ⁴ сера	17 Cl 35,4527(9) 7 3p ⁵ хлор	18 Ar 39,948(1) 8 3p ⁶ аргон							
Cr 24 51,996(6) 3d ⁵ 4s ¹ хром	Mn 25 54,93805(1) 3d ⁵ 4s ² марганец	Fe 26 55,845(2) 3d ⁶ 4s ² железо	Co 27 58,93320(1) 3d ⁷ 4s ² кобальт	Ni 28 58,6934(2) 3d ⁸ 4s ² никель					
34 Se 78,96(3) 6 4p ⁴ селен	35 Br 79,904(1) 7 4p ⁵ бром	36 Kr 83,80(1) 8 4p ⁶ криптон							
Mo 42 95,94(1) 4d ⁵ 5s ¹ молибден	Tc 43 98,9072* 4d ⁵ 5s ² технеций	Ru 44 101,07(2) 4d ⁷ 5s ¹ рутений	Rh 45 102,90550(3) 4d ⁸ 5s ¹ родий	Pd 46 106,42(1) 4d ¹⁰ 5s ⁰ палладий					
52 Te 127,60(3) 6 5p ⁴ теллур	53 I 126,90447(3) 7 5p ⁵ йод	54 Xe 131,29(2) 8 5p ⁶ ксенон							
W 74 183,84(1) 5d ⁴ 6s ² вольфрам	Re 75 186,207(1) 5d ⁵ 6s ² рений	Os 76 190,23(3) 5d ⁶ 6s ² осмий	Ir 77 192,217(3) 5d ⁷ 6s ² иридий	Pt 78 195,08(3) 5d ⁹ 6s ¹ платина					
84 Po 208,9824* 6p ⁴ полоний	85 At 209,9871* 6p ⁵ астат	86 Rn 222,0176* 6p ⁶ радон							
Sg 106 263,118 6d ⁷ 7s ² сиборгий	Bh 107 262,12 6d ⁷ 7s ² борий	Hs 108 [265] 6d ⁷ 7s ² хассий	Mt 109 [266] 6d ⁷ 7s ² мейтнерий						
НОИДЫ									
Tb 65 158,92534(3)27 4f ⁹ 6s ² тербий	Dy 66 162,52(3)28 4f ¹⁰ 6s ² диспрозий	Ho 67 164,93032(3)29 4f ¹¹ 6s ² гольмий	Er 68 167,26(3)30 4f ¹² 6s ² эрбий	Tm 69 168,934231 4f ¹³ 6s ² тулий	Yb 70 173,04(3)32 4f ¹⁴ 6s ² иттербий	Lu 71 174,967(1)32 5d ¹ 6s ² лютеций			
НОИДЫ									
Bk 97 247,0703*32 5f ⁹ 6d ¹ 7s ² берклий	Cf 98 251,0796*32 5f ¹⁰ 7s ² калифорний	Es 99 252,08332 5f ¹¹ 7s ² эйнштейний	Fm 100 257,095132 5f ¹² 7s ² фермий	Md 101 258,1*32 5f ¹³ 7s ² менделевий	No 102 259,10132 5f ¹⁴ 7s ² нобелий	Lr 103 262,1132 6d ¹ 7s ² лоуренсий			

Атомный номер
92
Атомная масса
238,0508
Распределение электронов по застраиваемым и последующим энергетическим уровням
1s² 2s² 2p⁶ 3s² 3p⁶ 4s² 4p⁶ 5s² 5p⁶ 6s² 6p⁶ 7s² 5f¹⁴ 7d²

Относительные атомные массы приведены по данным IUPAC 1993 г. (В скобках указана точность последней значащей цифры).
Помеченные звездочкой атомные массы относятся к наиболее долгоживущему изотопу.

ГЛОССАРИЙ

Активность электролитов — функция, вводимая в уравнение закона действующих масс вместо концентрации в случае использования растворов электролитов.

Анодное защитное покрытие — это покрытие из металлов, электродный потенциал которых в данной среде имеет более низкое значение, чем потенциал основного металла.

Ассоциаты — небольшие группы одинаковых молекул жидкости.

Атом — мельчайшая частица химического элемента, сохраняющая его свойства.

Атомные орбитали — совокупность положений электрона в атоме, характеризующихся определенными значениями квантовых чисел n , l , m_l .

Бинарные соединения — соединения, состоящие из двух атомов.

Валентность элемента — это способность атома к образованию химических связей за счет содержащихся в атоме неспаренных электронов.

Внутренняя энергия — это общий запас энергии системы, включающий все виды энергии движения и взаимодействия частиц (атомов, их ядер, электронов и молекул).

Водородный показатель pH — это взятый с обратным знаком десятичный логарифм концентрации ионов водорода в растворе.

Восстановление — это присоединение электронов к веществу или понижение степени окисления элемента.

Восстановители — вещества, отдающие свои электроны в процессе химической реакции.

Выход по току — отношение массы практически полученного вещества в процессе электролиза к массе вещества, вычисленной теоретически (по закону Фарадея).

Гальванический элемент — это устройство, осуществляющее преобразование энергии химической реакции в электрическую энергию.

Гетерогенные системы — это системы, состоящие из двух и более фаз.

Гибридизация атомных орбиталей — это изменение формы и энергии нескольких связывающих валентных электронов таким образом, что образуются равноценные гибридные орбитали, имеющие одинаковую энергию и форму.

Гидраты — соединения молекул (ионов) растворенного вещества с молекулами воды.

Гидроксиды (основания) — это соединения с общей формулой $Me(OH)_x$, где Me — металл, OH^- — отрицательно заряженный одновалентный гидроксил-ион, x — число гидроксильных групп, равное степени окисления металла.

Гидроксид амфотерный — это гидроксид, способный в определенных условиях диссоциировать в водных растворах как по типу кислот, так и по типу оснований.

Гетерогенные системы — это системы, состоящие из двух и более фаз.

Гомогенные системы — это системы, состоящие из одной фазы.

Давление насыщенного пара — это давление, при котором в данных условиях происходит конденсация паров (в жидкость или твердое тело).

Диаграмма плавкости — графическое изображение зависимости температуры плавления (кристаллизации) от процентного состава компонентов.

Дистектическая (сингулярная) точка — точка на диаграмме двухкомпонентной системы, образующей устойчивое химическое соединение, соответствующая температуре плавления образовавшегося химического соединения.

Длина химической связи — расстояние между ядрами атомов в молекуле.

Донорно-акцепторная связь — это вид ковалентной химической связи, осуществляемой между одним атомом или ионом с полностью заполненной атомной орбиталью и другим атомом или ионом, имеющим вакантную атомную орбиталь.

Замкнутый энергетический уровень (подуровень) — это уровень (подуровень), который содержит максимально допустимое количество электронов.

Защитные покрытия — это слои, искусственно создаваемые на поверхности металлических изделий и сооружений для предохранения их от коррозии.

Зона валентная — энергетическая зона, которую занимают электроны, осуществляющие химическую связь.

Зона запрещенная — энергетический разрыв между валентной зоной и зоной проводимости.

Зона проводимости — расположенная выше валентной зоны свободная зона, где попадающие в нее электроны обеспечивают электрическую проводимость.

Зонная теория — квантовая теория строения кристаллических тел, объясняющая электрическую проводимость металлов, полупроводников и диэлектриков.

Изоморфные вещества — это вещества с близкими кристаллическими структурами и свойствами.

Изотонический коэффициент — это поправочный коэффициент, вводимый в выражение закона Вант-Гоффа в случае его использования для электролитов.

Ингибиторы — это вещества, при добавлении которых в среду, где находится металл, значительно уменьшается скорость коррозии металла.

Интерметаллические соединения — это химические соединения металлов.

Ионная связь — это химическая связь, осуществляемая путем электростатического взаимодействия разноименно заряженных ионов, образовавшихся при смещении электрона от одного атома к другому.

Испарение — это отделение молекул от поверхности жидкости и переход их в газообразное состояние.

Катализатор — это вещество, при добавлении которого в систему реакция ускоряется, химический процесс усложняется, разбивается на несколько стадий, каждая из которых имеет более низкую энергию активации, чем в процессе при отсутствии катализатора.

Квантовые числа — это числа, характеризующие поведение электрона в атоме:

- *главное число n* определяет энергию электрона и размеры электронных облаков, т. е. энергетический уровень, на котором находится электрон;
- *орбитальное число l* определяет форму электронного облака и энергетический подуровень, на котором находится электрон;
- *магнитное число m_l* определяет ориентацию электронного облака в пространстве.
- *спиновое число m_s* характеризует направление вращения электрона вокруг своей оси.

Катодные защитные покрытия — это покрытия из металлов, электродный потенциал которых в данной среде имеет более высокое значение, чем потенциал основного металла.

Кислоты — это химические соединения, которые, подвергаясь электролитической диссоциации при растворении в воде, образуют раствор, содержащий избыток ионов водорода H^+ или ионов гидроксония H_3O^+ .

Кластеры — это небольшие группы частиц, объединенных относительно слабыми силами.

Ковалентная связь — это химическая связь между атомами, осуществляемая парами обобществленных электронов:

- *полярная* — это химическая связь, когда обобществленная пара электронов смещена к ядру более электроотрицательного атома;
- *неполярная* — это химическая связь, когда каждое ядро входящих в молекулу атомов с одинаковой силой притягивает пару связывающих электронов.

Компоненты — это отдельные химически однородные вещества, которые входят в систему, могут быть выделены из нее и существовать независимо от нее долгое время.

Концентрация раствора — отношение количества (моль) или массы (г) вещества, содержащегося в растворе, к объему или массе раствора, либо растворителя:

- *молярная* — отношение количества молей вещества, содержащегося в растворе, к объему раствора, равному одному литру;
- *нормальная* — отношение количества грамм-эквивалентов вещества, содержащегося в растворе, к объему раствора, равному одному литру;
- *моляльная* — отношение количества молей вещества, содержащегося в растворе, к 1000 г растворителя;
- *в молярных долях* — отношение числа молей вещества одного из компонентов к общему числу молей всех компонентов в растворе;
- *в массовых долях* — отношение массы данного компонента в растворе к массе всего раствора, выраженное в процентах;
- *титр раствора* — это масса вещества в граммах, отнесенная к одному миллилитру раствора;
- *равновесная* — концентрация веществ в системе, находящейся в состоянии химического равновесия.

Концентрационный гальванический элемент — это элемент, в котором оба электрода выполнены из одного металла, но погружены в растворы с различной концентрацией ионов этого металла.

Коррозия — это разрушение металла в результате его физико-химического взаимодействия с окружающей средой.

- *химическая* — окисление металла, не сопровождающееся возникновением электрического тока в системе;
- *электрохимическая* — это разрушение металла в среде электролита в результате анодного окисления и катодного восстановления.

Кратность (порядок) связи — это число связей, образующихся между атомами.

Кристаллогидраты — кристаллические образования, в построении которых участвуют молекулы воды как самостоятельные единицы.

Криоскопическая константа — коэффициент, характеризующий свойство растворителя понижать свою температуру замерзания при растворении 1 моля вещества в 1000 граммах растворителя.

Легирование металлов — дозированное введение в металл примесей, вызывающих пассивацию металла и устойчивость к коррозии.

Летучесть — склонность жидкости к испарению.

Линия ликвидуса — линия на диаграмме плавкости, разделяющая область жидкого состояния веществ от переходной области, где происходит кристаллизация.

Линия солидуса — линия на диаграмме плавкости, соответствующая твердому состоянию вещества.

Металлическая связь — это нелокализованная химическая связь, осуществляемая в металлических кристаллах за счет валентных электронов, свободно перемещающихся по доступным орбиталям всех соседних атомов.

Молекула — это наименьшая часть вещества, способная к самостоятельному существованию и обладающая его основными химическими свойствами:

- *полярная* — это молекула, в одной части которой плотность электронного облака выше и преобладает отрицательный заряд, в другой части преобладает положительный заряд;

- *неполярная* — это молекула, у которой центры тяжести положительных и отрицательных зарядов совпадают.

Моль — количество вещества, которое содержит столько определенных структурных элементов (молекул, атомов, ионов, электронов и т. д.), сколько атомов содержится в 12 граммах углерода-12.

Молярная масса — масса одного моля вещества.

Напряжение разложения — наименьшая разность потенциалов, необходимая для проведения данного процесса электролиза.

Окисление — это отдача электронов веществом, т. е. повышение степени окисления.

Окислитель — это вещество, принимающее электроны в процессе реакции.

Окислительно-восстановительные реакции — это реакции, в которых изменяется степень окисления элементов.

Оксиды — соединения элементов с кислородом:

- *амфотерные* — оксиды, способные в зависимости от условий проявлять свойства как основных, так и кислотных оксидов;

- *кислотные* — оксиды, которые образуют соли при взаимодействии с основаниями или основными оксидами;

- *основные* — оксиды, которые образуют соли при взаимодействии с кислотами или кислотными оксидами;

- *несолеобразующие* — оксиды, которые не взаимодействуют ни с кислотами, ни с основаниями и не образуют с водой гидратных форм.

Оксидирование — образование на поверхности металлических изделий защитных оксидных покрытий.

Осмоз — односторонняя диффузия растворителя через полупроницаемую перегородку (мембрану), отделяющую раствор от чистого растворителя.

Осмотическое давление — это давление, которое приходится преодолевать приложением к раствору внешнего давления с тем, чтобы воспрепятствовать проникновению молекул растворителя через полупроницаемую перегородку.

Парциальное давление — давление компонента газовой смеси, которое он имел бы при предоставлении ему объема, занимаемого всей смесью газов.

Пассивация — образование на поверхности металла прочных и плотных защитных оксидных и иных слоев.

Периодическая система элементов — таблица элементов, выражающая периодический закон Д. И. Менделеева.

Поляризация — разность между напряжением разложения и эдс гальванического элемента, отвечающего обратной реакции:

- *электрохимическая (перенапряжение)* — поляризация, обусловленная замедленностью электрохимических стадий реакций;
- *концентрационная* — изменение потенциала электрода вследствие изменения концентрации реагентов в приэлектродном слое при прохождении тока.

Постоянная Авогадро — количество частиц, содержащееся в одном моле вещества ($N_A = 6,02 \cdot 10^{23}$).

Простое вещество — вещество, состоящее из атомов одного и того же элемента.

Процесс — последовательная смена состояний в развитии химического или физического взаимодействия:

- *необратимый* — это процесс, проведение которого связано с передачей системой окружающей среде энергии в форме теплоты и работы;
- *обратимый* — это равновесный процесс, который можно провести в прямом и обратном направлении;
- *равновесный* — это такой процесс, при котором система непрерывно проходит последовательный ряд равновесных состояний;
- *самопроизвольный* — это процесс, который может осуществляться в системе без воздействия извне.

Протекторная защита — защита металлов от коррозии, обусловленная присоединением защищаемой металлической конструкции к металлическому блоку (вспомогательному электроду), выполненному из металла с более низким электродным потенциалом.

Равновесный электродный потенциал — потенциал, который устанавливается в условиях равновесной электродной реакции.

Раствор — однофазная гомогенная однородная смесь, образованная не менее чем двумя компонентами:

- *насыщенный* — это такой раствор, который может неопределенно долго оставаться в равновесии с избытком растворенного вещества.
- *перенасыщенный* — это раствор, содержащий значительно больше растворенного вещества, чем это требуется для насыщения при данной температуре;
- *твердый* — это гомогенная, однофазная, однородная система, состоящая из нескольких различных компонентов, одновременно участвующих в образовании кристалла и равномерно распределенных по его объему.

Растворимость — это способность одного вещества растворяться в другом при заданных условиях

Самоионизация воды — процесс диссоциации воды на ионы водорода H^+ и ион-гидроксил OH^- .

Система — ограниченная часть окружающего мира, которая составляет предмет исследований.

Скорость химической реакции — это изменение количества вещества в ходе реакции, происходящее за единицу времени в единице реакционного пространства.

Соли — продукты полного или частичного замещения атомов водорода в кислотах на атомы металлов или продукты замещения гидроксильных групп оснований на кислотные остатки:

- *кислые* — продукты неполного замещения водорода кислоты металлом;
- *нормальные (средние)* — продукты полного замещения водорода кислоты металлом или гидроксил-ионов гидроксида кислотным остатком;
- *основные* — продукты неполного замещения гидроксил-ионов OH^- гидроксидов кислотным остатком.

Сольваты — соединения молекул (ионов) растворенного вещества с молекулами растворителя.

Степень диссоциации — отношение числа молекул, продиссоциированных на ионы, к общему числу молекул растворенного электролита.

Степень окисления — число электронов, отошедших от атома данного элемента или присоединенных к атому данного элемента в соединении:

- *положительная* — число электронов, которые покидают данный атом;
- *отрицательная* — число электронов, которые присоединяются к данному атому.

Тепловой эффект реакции — количество тепла, поглощенного или выделенного в процессе химической реакции.

Термохимические уравнения — это уравнения, в которых указаны их тепловые эффекты.

Теплоемкость — это количество теплоты, необходимое для нагрева единицы количества вещества на единицу температуры.

Фаза — это часть системы, одинаковая во всех точках по химическому составу, свойствам и отделенная от других частей системы поверхностями (границами) раздела.

Химия — это наука о веществах и законах их превращений.

Химический элемент — совокупность атомов с одинаковым зарядом ядра.

Химическая кинетика — раздел химии, изучающий скорость и механизм химических превращений.

Химическая термодинамика — это раздел химии, изучающий условия протекания химических процессов и связанные с ними энергетические превращения.

Число степеней свободы — это число условий (температура, давление, концентрация), произвольное изменение которых в известных пределах не меняет числа и вида фаз системы.

Эбулиоскопическая константа — коэффициент, характеризующий свойства растворителя повышать температуру кипения при растворении 1 моля вещества в 1000 г растворителя.

Эвтектика — это смесь из двух и более компонентов, имеющая определенную характерную структуру и дающая при температуре своего плавления (кристаллизации) расплав-раствор, насыщенный относительно всех компонентов, входящих в его состав.

Эвтектическая температура — температура, при которой происходит кристаллизация эвтектического состава.

Эквивалент — это такое количество вещества, которое способно соединиться с одним эквивалентом водорода, принятым за единицу.

Эквивалентная масса — это масса одного эквивалента вещества.

Экзотермическая реакция — химическая реакция, проходящая с выделением теплоты.

Электрический момент диполя связи — это произведение эффективного заряда атома в молекуле на расстояние между центрами тяжести положительных и отрицательных зарядов.

Электродвижущая сила элемента — максимальная разность потенциалов электродов, которая может быть получена при работе гальванического элемента.

Электролитическая диссоциация — распад молекул веществ на ионы при растворении.

Электролиз — это процесс превращения электрической энергии в энергию химических преобразований.

Электрохимическая защита от коррозии — методы, основанные на торможении анодных или катодных реакций коррозионного процесса.

Электролиты — это вещества, проводимость которых обусловлена движением ионов в электрическом поле.

Электроотрицательность — полусумма энергии ионизации и энергии сродства к электрону.

Эндотермическая реакция — химическая реакция, проходящая с поглощением теплоты.

Энергия Гельмгольца — это запас химической энергии системы, определяемый как разность внутренней энергии системы и произведения температуры на энтропию системы при постоянных объеме и температуре.

Энергия Гиббса — это запас химической энергии системы, определяемый как разность энтальпии системы и произведения температуры на энтропию системы при постоянных давлении и температуре.

Энергия гидратации — это энергия, выделяющаяся при соединении иона с молекулой воды, т. е. при образовании гидратированных ионов.

Энергия ионизации — это энергия, которую необходимо затратить для отрыва и удаления электрона от атома, иона или молекулы.

Энергия сродства к электрону — это энергия, которая выделяется при присоединении электрона к атому, молекуле или радикалу.

Энергия сублимации — это энергия, необходимая для отрыва атома от поверхности твердого тела.

Энергия химической связи — количество энергии, выделяющейся при образовании химической связи.

Энтальпия — это теплосодержание системы, выражаемое суммой внутренней энергии и произведения давления газа на его объем.

Энтропия — термодинамическая функция состояния системы, определяющая степень разупорядоченности, хаотичности системы.

Учебное издание
Чикин Евгений Владимирович

ХИМИЯ

Учебное пособие

Корректор Осипова Е. А.
Компьютерная верстка Хомич С. Л.

Подписано в печать 04.06.12. Формат 60x84/8.
Усл. печ. л. 20,00. Тираж 500 экз. Заказ

Издано в ООО «Эль Контент»
634029, г. Томск, ул. Кузнецова д. 11 оф. 17
Отпечатано в Томском государственном университете
систем управления и радиоэлектроники.
634050, г. Томск, пр. Ленина, 40
Тел. (3822) 533018.